

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B32B 25/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800073.0

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354127C

[22] 申请日 2002.1.9 [21] 申请号 02800073.0

[30] 优先权

[32] 2001. 1. 16 [33] JP [31] 008070/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/000022 2002. 1. 9

[87] 国际公布 WO2002/055297 日 2002. 7. 18

[85] 进入国家阶段日期 2002. 9. 12

[73] 专利权人 大赛璐 - 德固萨株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 生田达 驹田肇 六田充辉

[56] 参考文献

JP 4 - 323226A 1992. 11. 12

EP 0601881A 1994. 6. 15

EP 0276790A 1988. 8. 3

EP 0601882A 1994. 6. 15

JP 4 - 1095071A 1998. 4. 14

审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 4 页 说明书 45 页

[54] 发明名称

组合物和其制备方法

[57] 摘要

公开了一种制备包括彼此接触的树脂部件和橡胶部件的复合物的方法，包括把含热塑性树脂的模制树脂材料和模制橡胶材料接触，把这两种模制材料模制在一起，并硫化或交联该模制橡胶材料，其中模制橡胶材料是包括在与模制树脂材料的接触表面呈活性的自由基生成剂并包括未硫化硅氧烷的橡胶组合物或为橡胶组合物的预成型件。通过该方法，在不需要易于粘合的处理下，可得到热塑性树脂模制件和硫化硅橡胶模制件彼此直接且牢固粘合的复合物。

1、一种通过将未硫化的硅橡胶进行硫化而形成的硫化硅橡胶部件与树脂部件的复合物，该树脂部件含有热塑树脂并直接粘合到橡胶部件上，其中在树脂部件不经粘合剂处理的情况下，该树脂部件直接粘合到用自由基生成剂硫化或交联的硫化硅橡胶部件上。

2、权利要求1的复合物，其中该热塑性树脂包括至少一种选自下列的一种热塑性树脂：聚酰胺类树脂、聚酯类树脂、聚(硫)醚类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚砜类树脂、聚烯烃类树脂、含卤素乙烯类树脂、聚氨酯类树脂、和热塑性弹性体。

3、权利要求1的复合物，其中该热塑性树脂包括选自下列的至少一种组分：脂族聚酰胺类树脂、芳香聚酯类树脂、聚缩醛类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚硫化物类树脂、聚醚酮类树脂、芳香聚碳酸酯类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚砜类树脂、聚烯烃类树脂、含卤素乙烯类树脂、聚氨酯类树脂、聚酰胺类弹性体、聚酯类弹性体、聚氨酯类弹性体、聚苯乙烯弹性体、和聚烯烃弹性体。

4、权利要求1的复合物，其中该热塑性树脂平均每分子具有选自氢原子和硫原子的至少两个原子，每个原子具有不小于0.006的轨道相互作用能量系数S，

其中轨道相互作用能量系数S由下式(1)表示：

$$S = (C_{\text{HOMO},n})^2 / |E_c - E_{\text{HOMO},n}| + (C_{\text{LUMO},n})^2 / |E_c - E_{\text{LUMO},n}| \quad (1)$$

其中每个 E_c 、 $C_{\text{HOMO},n}$ 、 $E_{\text{HOMO},n}$ 、 $C_{\text{LUMO},n}$ 和 $E_{\text{LUMO},n}$ 表示由半经验分子轨道法 MOPACPM3 计算的值， E_c 表示自由基生成剂的自由基的轨道能量(eV)， $C_{\text{HOMO},n}$ 表示形成热塑性树脂的构成单元的第 n 个氢原子或硫原子的最高占据分子轨道(HOMO)的分子轨道系数， $E_{\text{HOMO},n}$ 表示 HOMO 的轨道能量(eV)， $C_{\text{LUMO},n}$ 表示形成热塑性树脂的构成单元的第 n 个氢原子或硫原子的最低未占据分子轨道(LUMO)的分子轨道系数，和 $E_{\text{LUMO},n}$ 表示 LUMO 的轨道能量(eV)。

5、权利要求1的复合物，其中选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分包括硫化活化剂，该硫化活化剂含有具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物。

6、权利要求1的复合物，其中该热塑性树脂包括硫化活化剂，该硫化活化剂含有具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物。

7、权利要求1的复合物，其中选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分包括硫化助剂，该硫化助剂包括每个分子平均具有至少两个氢原子的化合物，每个氢原子具有权利要求1所述的不小于0.006的轨道相互作用能量系数S。

8、权利要求1的复合物，其中硫化硅橡胶部件用自由基生成剂和具有多个可聚合基团的多官能可聚合化合物硫化或交联。

9、权利要求1的复合物，其中未硫化硅橡胶平均每分子具有不小于2的不饱和键。

10、权利要求1的复合物，其中该未硫化硅橡胶含有氧化硅作为填料。

11、权利要求10的复合物，其中氧化硅包括干燥的氧化硅。

12、权利要求1的复合物，其中未硫化硅橡胶包括下列(i)-(iii)中任何硅橡胶；

(i)含硫化活化剂的硅橡胶，该硫化活化剂包括具有多个可聚合基、并且每分子平均具有不小于2的不饱和键的多官能可聚合化合物，

(ii)包括氧化硅和每分子平均具有不小于2的不饱和键的硅橡胶，

(iii)含硫化活化剂和氧化硅的硅橡胶，该硫化活化剂包括具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物。

13、权利要求1的复合物，其中自由基生成剂包括有机过氧化物。

14、权利要求1的复合物，其中自由基生成剂的比例为100重量份未硫化橡胶有1-10重量份。

15、权利要求5的复合物，其中多官能可聚合化合物的量是100重量份选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分有0.1-10重量份。

16、权利要求7的复合物，其中硫化助剂的量是100重量份选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分有0.1-30重量份。

17、制备权利要求1的复合体的方法，通过硫化含自由基生成剂和未硫化硅橡胶的橡胶组合物而制造粘合到硫化硅橡胶部件上的含热塑性树脂的树脂部件的复合物，该方法包括在树脂部件和橡胶部件互相接触下模制树脂模制部件和橡胶模制部件，并硫化或交联橡胶模制部件，

其中树脂模制件是树脂组合物或树脂部件，每一种包括热塑性树脂，

以及

所述橡胶模制部件是橡胶组合物或橡胶预模制件，每一种至少包括未硫化橡胶，和在与所述的树脂模制部件相接触的表面被活化的自由基生成剂。

18、权利要求 17 的方法，其中选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分还包括硫化活化剂，该硫化活化剂含有具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物。

19、权利要求 17 的方法，其中选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分还包括硫化助剂，该硫化助剂包括每个分子平均具有至少两个氢原子的化合物，每个氢原子具有权利要求 1 所述的不小于 0.006 的轨道相互作用能量系数 S。

20、权利要求 17 的方法，其包括在树脂部件和橡胶部件之间的界面上插入含多个可聚合基团的可聚合化合物的硫化活化剂下，热模制树脂部件和硫化橡胶部件，从而制备树脂部件粘合到橡胶部件上的复合物。

21、权利要求 17 的方法，其包括在树脂部件和橡胶部件之间的界面上插入涂布剂下，热模制树脂部件和硫化橡胶部件，该涂布剂由下列组成：

含多个可聚合基团的可聚合化合物的硫化活化剂，和

硫化助剂，该硫化助剂由每分子平均具有至少 2 个氢原子的化合物组成，每个氢原子具有如权利要求 1 所述的不小于 0.006 的轨道相互作用能量系数 S；

从而制备树脂部件粘合到橡胶部件上的复合物。

22、制备权利要求 1 的复合物的方法，包括在树脂部件和橡胶部件之间的界面上插入含多个可聚合基团的可聚合化合物的硫化活化剂下，热模制由热塑性树脂组成的树脂部件和硫化橡胶部件，从而制备树脂部件粘合到橡胶部件上的复合物。

23、制备权利要求 1 的复合物的方法，包括在树脂部件和橡胶部件之间的界面上插入涂布剂下，热模制由热塑性树脂组成的树脂部件和硫化橡胶部件，该涂布剂由下列组成：

含具有多个可聚合基团的可聚合化合物的硫化活化剂，和

硫化助剂，该硫化助剂由每分子平均具有至少 2 个氢原子的化合物组成，每个氢原子具有如权利要求 1 所述的不小于 0.006 轨道相互作用能量系数 S；

从而制备树脂部件粘合到橡胶部件上的复合物。

组合物和其制备方法

技术领域

本发明涉及整体粘合到硅橡胶上的热塑性树脂的复合物(或复合物部件),其可用于机器零件或机器元件、汽车部件等,本发明还涉及其制备方法。

背景技术

公知通过粘合剂把树脂模制件粘合到橡胶模制件的粘合方法作为把树脂模制件整体连接橡胶模制件中的方法。然而,使用粘合剂的方法不仅使方法复杂,导致了麻烦的方法控制且增加了成本,而且不必要地产生了很大的粘合强度。

同时,提出了直接粘合到橡胶上的树脂的复合物。例如,日本专利申请公开 25682/1975(JP-50-25682A)公开了制备橡胶塑料复合物的方法,包括摩擦热塑性塑料组分(如聚甲醛和烯烃聚合物)和与该热塑性塑料组分相容的硫化橡胶组分,彼此接触以融化塑料表面,以及在热塑性树脂和硫化橡胶部件接触下固化树脂的融化表面。

关于用热塑性树脂和橡胶之间的相容性来制备复合物的方法,日本专利申请公开 204260/1986(JP-61-204260A)公开了制备复合物的方法,包括在硫化剂的存在下加热聚苯醚类树脂和合成橡胶。日本专利申请公开 124803/1997(JP-9-124803A)公开了制备复合物的方法,包括在彼此紧密接触下加热含丙烯腈的热塑性树脂和含丙烯腈的橡胶。

关于用热塑性树脂和橡胶之间的化学反应来制备复合物的方法,日本专利申请公开 150439/1990(JP-2-150439A)、日本专利申请公开 133631/1991(JP-3-133631A)、和日本专利申请公开 138114/1991(JP-3-138114A)公开了制备复合物的方法,该复合物包括聚酰胺类树脂和含羧基的橡胶部件或含酸酐基的橡胶部件、过氧化物、和硫化活化剂。日本专利申请公开 156188/1996(JP-8-156188A)公开一种制备复合物的方法,包括在紧密接触含环氧基树脂部件下硫化或交联含羧基或酸酐基橡胶部件。

另外，关于用特定的添加剂制备复合物的方法，日本专利申请公开 11013/1995(JP-7-11013A)公开了一种制备复合物的方法，包括在与聚酰胺模制件接触下，硫化由橡胶、过氧化物硫化剂和硅烷化合物，若必要，硫化活化剂组成的橡胶配混料。另外，还公开了用热塑性聚酯作为硬组分，用包括橡胶、过氧化物硫化剂、双或多官能马来酰亚胺、若必要还有硫化活化剂的橡胶部件作为软组分(日本专利申请公开 304880/1995(JP-7-304880A))，以及一种制备复合物的方法，包括使用包括橡胶、过氧化物硫化剂、硅烷化合物、若必要还有硫化活化剂的橡胶部件(日本专利申请公开 166043/1995(JP-7-166043A))。

然而，这些方法局限于热塑性树脂和橡胶的种类。特别是，难以得到反应性差的硅橡胶和热塑性树脂的复合物。

日本专利申请公开 58605/1998(JP-10-58605A)公开了一种制备复合物膜的方法，包括层压基材膜(如聚酯膜)和由多官能甲基丙烯酸酯作为粘合改善剂组成的橡胶膜(如硅橡胶、乙丙类橡胶)，并硫化它们，层压步骤包括层压在基材膜上具有大量粘合改善剂的橡胶膜层，和层压在层压橡胶膜层上具有少量粘合改善剂的橡胶膜层。在该文献中，公开了一个实施例：具有大量粘合改善剂的橡胶溶液和具有少量粘合改善剂的橡胶溶液按此顺序涂布在基材膜的一侧上，该基材膜经电晕放电或粘合处理(易于粘合处理)，以易与橡胶粘合，并把覆盖片材的外表面层压在橡胶膜上，把生成的层压片材经高能电子束辐射。

然而，该方法不仅需要基材表面处理，还为达到高粘合强度在基材表面形成了双层橡胶膜。因此，复合物的结构局限于二维，从而包括热塑性树脂和橡胶模制件的复合物在其应用领域受到限制。另外，由于该方法需要制备橡胶溶液，从而不能提高复合膜的生产效率。再及，由于该方法使用了涂布技术来形成橡胶层，从而难于把该方法用于橡胶模制件和有较厚和/或三维结构的树脂模制件之间的粘合。

因此，本发明要解决的一个技术问题是提供一种在不经热塑性树脂表面处理下热塑性树脂模制件直接且牢固地粘合到硅橡胶模制件上的复合物，以及其制备方法。

本发明要解决的另一个技术问题是提供一种在热塑性树脂模制件和硅橡胶模制件之间粘合强度优良且具有三维结构的复合物，以及其制备方法。

发明内容

本发明人经过深入研究，最终发现：通过接触热塑性树脂模制件和由未硫化硅橡胶和有机过氧化物组成的橡胶组合物，并热模制模制件和橡胶组合物，热塑性树脂模制件可直接粘合到硫化硅橡胶模制件上；以及通过基于特定的参数选择热塑性树脂和选择未硫化硅橡胶的种类或配方，并共存在有机过氧化物和多官能(甲基)丙烯酸酯类单体，热塑性树脂模制件可确保直接牢固地粘合到硫化硅橡胶模制件。

即，本发明的复合物是一种通过将未硫化的硅橡胶进行硫化而形成的硫化硅橡胶部件与树脂部件的复合物，该树脂部件含有热塑料树脂并直接粘合到橡胶部件上，其中在树脂部件不经粘合剂处理的情况下，该树脂部件直接粘合到用自由基生成剂硫化或交联的硫化硅橡胶部件上。该热塑性树脂包括：例如，聚酰胺类树脂、聚酯类树脂、聚硫醚类树脂、聚碳酸酯类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚砜树脂、聚烯烃类树脂、含卤素乙烯类树脂、聚氨酯类树脂、和热塑性弹性体等。该热塑性树脂可为平均每分子具有选自氢原子和硫原子的至少两个原子，每个原子具有不小于 0.006 的轨道相互作用能量系数 S，

其中轨道相互作用能量系数 S 由下式(1)表示：

$$S = (C_{\text{HOMO},n})^2 / |E_{\text{C}} - E_{\text{HOMO},n}| + (C_{\text{LUMO},n})^2 / |E_{\text{C}} - E_{\text{LUMO},n}| \quad (1)$$

其中每个 E_{C} 、 $C_{\text{HOMO},n}$ 、 $E_{\text{HOMO},n}$ 、 $C_{\text{LUMO},n}$ 和 $E_{\text{LUMO},n}$ 表示由半经验分子轨道法 MOPACPM3 计算的值， E_{C} 表示自由基生成剂的自由基的轨道能量(eV)， $C_{\text{HOMO},n}$ 表示形成热塑性树脂的构成单元的第 n 个氢原子或硫原子的最高占据分子轨道(HOMO)的分子轨道系数， $E_{\text{HOMO},n}$ 表示 HOMO 的轨道能量(eV)， $C_{\text{LUMO},n}$ 表示形成热塑性树脂的构成单元的第 n 个氢原子或硫原子的最低未占据分子轨道(HOMO)的分子轨道系数，

$E_{\text{LUMO},n}$ 表示 LUMO 的轨道能量(eV)。

另外，选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分包括硫化活化剂，该硫化活化剂含有具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物。例如，该热塑性树脂包括硫化活化剂，该硫化活化剂含有具有多个可聚合基的多

官能可聚合化合物(例如, 具有如多个(甲基)丙烯酰基的可聚合基团的可聚合单体)。

另外, 选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分包括硫化助剂, 该硫化助剂包括每个分子平均具有至少两个氢的化合物, 每个氢原子的权利要求 1 所述的轨道相互作用能量系数 S 不小于 0.006。

另外, 未硫化硅橡胶可包括下列(i)-(iii)中任何硅橡胶:

(i)含硫化活化剂的硅橡胶, 该硫化活化剂包括具有多个可聚合基、并且每分子平均具有不小于 2 的不饱和键的多官能可聚合化合物,

(ii)包括氧化硅和每分子平均具有不小于 2 的不饱和键的硅橡胶,

(iii)含硫化活化剂和氧化硅的硅橡胶, 该硫化活化剂包括具有多个可聚合基多官能可聚合化合物。

本发明包括一种通过硫化含自由基生成剂和未硫化硅橡胶而制造粘合到硫化硅橡胶上的含热塑性树脂的复合物的方法, 该方法包括在树脂部件和橡胶部件互相接触下模制树脂部件和橡胶部件, 并硫化或交联橡胶部件,

其中所述树脂部件是树脂组合物或树脂部件, 每一种包括热塑性树脂, 以及

所述橡胶部件是橡胶组合物或橡胶预模制件, 每一种至少包括未硫化橡胶, 自由基生成剂在与所述的树脂模制组分相接触的表面上被活化。

另外, 本发明还包括一种制备复合物的方法, 包括在树脂部件和橡胶部件之间在接触表面上插入含多个可聚合基团的可聚合化合物的硫化活化剂(和含硫化助剂的涂布剂)下, 热模制树脂部件和硫化橡胶部件, 从而制备树脂部件粘合到橡胶部件上的复合物。

另外, 本发明还包括一种制备复合物的方法, 包括在树脂部件和橡胶部件之间在接触表面上插入含多个可聚合基团的可聚合化合物的硫化活化剂(和含硫化助剂的涂布剂)下, 热模制由热塑性树脂组成的树脂部件和硫化橡胶部件, 从而制备树脂部件粘合到橡胶部件上的复合物。

发明详述

[树脂部件]

形成树脂部件的热塑性树脂不特别加以限制, 并可使用各种热塑性树脂。具体地, 当组合使用热塑性树脂和硫化活化剂时, 可使用各种热塑性

树脂。

热塑性树脂包括：例如，聚酰胺类树脂、聚酯类树脂、聚硫醚类树脂(如聚缩醛类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚硫类树脂、聚醚酮类树脂)、聚碳酸酯类树脂、聚酰亚胺类树脂、聚砜树脂、聚烯烃类树脂、含卤素乙烯类树脂、苯乙烯树脂、(甲基)丙烯酸酯类树脂、聚氨酯类树脂、和热塑性弹性体。这些热塑性树脂可单独或组合使用。当使用两种或多种热塑性树脂时，树脂组合物可为如聚合物合金的复合树脂组合物。

(1)聚酰胺类树脂

关于聚酰胺类树脂，可提到脂族聚酰胺类树脂、脂环族聚酰胺类树脂和芳香聚酰胺类树脂，实际使用脂族聚酰胺类树脂。脂族聚酰胺类树脂包括脂族二胺组分(如 C4-10 亚烷基二胺如丁二胺、己二胺)和脂族二羧酸(如具有约 4-20 个碳原子的亚烷基二羧酸，如己二酸、癸二酸、和十二烷二酸)的缩合化合物，如聚酰胺 46，聚酰胺 66、聚酰胺 610、聚酰胺 612 等；内酰胺(如具有 4-20 个碳原子的内酰胺，如 ϵ -己内酰胺、 ω -月桂酰胺)或氨基酸(如具有约 4-20 个碳原子的氨基酸，如 ω -氨基十一烷酸)的均聚物或共聚物，例如聚酰胺 6、聚酰胺 11、聚酰胺 12 等；共聚这些聚酰胺组分的共聚酰胺(如聚酰胺 6/11、聚酰胺 6/12、聚酰胺 66/11、聚酰胺 66/12)等。

关于脂环族聚酰胺类树脂，可例举到其中脂环二胺和/或脂环二羧酸用作脂族二胺组分的至少一部分的聚酰胺。脂环族聚酰胺包括：例如，脂族二羧酸和脂环族二胺[如 C5-8 环烷基二胺如环己基二胺；双(氨基环己基)链烷如双(氨基环己基)甲烷和 2,2-双(氨基环己基)丙烷]的缩合化合物。

关于芳香聚酰胺类树脂，可提到其中脂族二胺组分和脂族二羧酸组分中的至少一个组分包括芳香组分的聚酰胺，例如，其中二胺组分包括芳香组分的聚酰胺[如芳香二胺(如间二甲苯二胺)和脂族二羧酸的缩合化合物，如 MXD-6]；其中二羧酸组分包括芳香组分的聚酰胺[如脂族二胺(如三甲基己二胺)和芳香二羧酸(如对苯二甲酸和间苯二甲酸)]的缩合化合物；其中二胺组分和二羧酸组分均包括芳香组分的聚酰胺[如全芳香聚酰胺，如聚(间亚苯基间苯二甲基酰胺(如 Aramid(m)))，等。

聚酰胺类树脂还包括含二聚酸作为二羧酸组分的聚酰胺，通过引入少量多官能多胺和/或多羧酸组分的聚酰胺、和改性聚酰胺(如 N-烷氧甲基聚酰胺)。

(2) 聚酯类树脂

聚酯类树脂可为脂族聚酯类树脂，并通常是芳香聚酯类树脂，例如，聚亚烷基芳基化物类树脂或饱和芳香聚酯类树脂。芳香聚酯类树脂包括：例如，聚亚烷基芳基化物类树脂[如，聚对苯二甲酸 C2-4 亚烷基酯如对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)；相应于聚对苯二甲酸亚烷基酯的聚萘二甲酸 C2-4 烷基酯(如聚萘二甲酸乙二醇酯)；聚对苯二甲酸 1,4-环己基二亚甲基酯(PCT)]；通过缩聚双酚(如双酚 A)和芳香二羧酸(如对苯二甲酸)而得到的聚芳基化物类树脂(如聚芳基化物树脂)；和完全芳香或液晶芳香聚酯(如用对羟基苯甲酸的液晶聚酯)。聚酯类树脂可为包括亚烷基芳基化物单元作为主要组分(如不小于 50%重量)的共聚酯，可共聚的组分可例举 C2-6 亚烷基二醇如乙二醇、丙二醇、丁二醇和己二醇；聚氧 C2-4 亚烷基二醇；不对称芳香二羧酸或其酸酐如对苯二甲酸、间苯二甲酸；和脂族二羧酸如己二酸。另外，通过少量多醇和/或聚羧酸组分的使用或改性，可把支化结构引入线性聚酯中。

(3) 聚硫醚类树脂

聚硫醚类树脂包括聚氧亚烷基类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚硫类树脂(聚硫醚类树脂)、和聚醚酮类树脂。作为聚氧亚烷基类树脂的例子，可提到聚氧 C1-4 亚烷基二醇如聚氧亚甲基二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、和聚氧丁二醇等。聚醚类树脂的优选例子包括聚缩醛类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚硫醚类树脂、和聚醚酮类树脂。

(3a) 聚缩醛类树脂

聚缩醛类树脂可为均聚物(甲醛的均聚物)、或共聚物(如，三噁烷和环氧乙烷和/或 1,3-二氧戊环的共聚物)。另外，可对聚缩醛类树脂的一端进行封端以使其稳定。

(3b) 聚亚苯基醚类树脂

聚亚苯基醚类树脂包括各种含 2,6-二甲基亚苯基氧化物作为主要组分的树脂，例如 2,6-二甲基亚苯基氧化物和苯酚的共聚物，与苯乙烯共混或用苯乙烯接枝的改性树脂等。

(3c) 聚硫类树脂(聚硫醚类树脂)

不特别限制聚硫类树脂，只要该树脂在聚合物主链上具有硫基(-S-)。这种树脂包括：例如，聚亚苯基硫树脂、聚二硫树脂、聚二亚苯基树脂、

聚酮硫树脂、聚硫醚砜树脂等。另外，聚硫类树脂可具有一个取代基如氨基，包括聚(氨基亚苯基硫)。优选的聚硫类树脂包括聚亚苯基硫树脂。

(3d)聚醚酮类树脂

聚醚酮类树脂包括：例如，通过二卤二苯酮(如二氯二苯酮)和二氢二苯酮之间的缩聚而制备的聚醚酮类树脂，和通过二卤二苯酮和氢醌之间的缩聚而制备的聚醚-醚酮类树脂等。

(4)聚碳酸酯类树脂

关于聚碳酸酯类树脂，可使用脂族聚碳酸酯类树脂和芳香聚碳酸酯类树脂，例如，常使用通过芳香二羟基化合物(如双酚化合物如双酚 A 和双酚 S)和光气或碳酸二酯(如碳酸二芳酯如碳酸二苯酯，碳酸二烷酯如碳酸二甲酯)之间的反应而形成的芳香聚碳酸酯等。

(5)聚酰亚胺类树脂

聚酰亚胺类树脂包括热塑性聚酰亚胺类树脂，例如，由芳香四羧酸或其酸酐(如二苯酮四羧酸)和芳香二胺(如二氨基二苯基甲烷)之间反应而制备的聚酰亚胺类树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、和聚酯酰亚胺树脂等。

(6)聚砜类树脂

聚砜类树脂包括：例如，由二卤二苯基砜(如二氯二苯基砜)和双酚(如双酚 A 或其金属盐)缩聚而形成的聚砜树脂、聚醚砜树脂、聚烯丙基砜树脂(如商购产品“RADEL”)等。

(7)聚烯烃类树脂

聚烯烃类树脂包括：例如，烯烃的均聚物或共聚物，如聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯的共聚物、聚(甲基戊烯-1)；烯烃和可共聚单体的共聚物(如乙烯-醋酸乙烯共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物、乙烯-(甲基)丙烯酸甲酯的共聚物)。这些烯烃树脂可单独或组合使用。

聚烯烃类树脂的优选例包括丙烯含量不低于 50%重量(特别是 75-100%重量)的聚丙烯类树脂，例如，聚丙烯、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯共聚物等。另外，优选聚烯烃树脂具有结晶性。

(8)含卤素乙烯类树脂

关于含卤素乙烯类树脂，包括：例如，含氯乙烯类树脂如聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、氯乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物、和偏氯乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物；含氟乙烯类树脂如聚氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氯三氟乙烯、和四

氟乙烯与可共聚单体的共聚物。优选的含卤素乙烯类树脂是含氟乙烯类树脂(如聚氟乙烯、聚偏氟乙烯)。

(9) 苯乙烯树脂

关于苯乙烯树脂,可例举到苯乙烯单体的均聚物或共聚物(如聚苯乙烯、苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯共聚物)、苯乙烯单体与可共聚单体的共聚物[如苯乙烯-丙烯腈共聚物(AS树脂)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、(甲基)丙烯酸酯-苯乙烯共聚物(MS树脂)、苯乙烯-马来酸酐共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物]、高冲击聚苯乙烯(HIPS)等。

(10) (甲基)丙烯酸酯类树脂

(甲基)丙烯酸酯类树脂包括(甲基)丙烯酸酯类单体的均聚物或共聚物、(甲基)丙烯酸酯类单体和可共聚单体的共聚物等。(甲基)丙烯酸酯类单体可包括:例如,(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸C 1-10 烷基酯如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、和(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯;(甲基)丙烯酸C 5-10 环烷基酯如(甲基)丙烯酸环己酯;(甲基)丙烯酸C 6-10 芳基酯如(甲基)丙烯酸苯酯;(甲基)丙烯酸羟 C2-10 烷基酯如(甲基)丙烯酸羟乙酯;(甲基)丙烯酰胺;和(甲基)丙烯腈;和(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。可共聚单体包括乙烯类单体如醋酸乙烯酯和氯乙烯、苯乙烯单体如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯等。

(11) 聚氨酯类树脂

聚氨酯类树脂可由二异氰酸酯、多元醇、和若必要还有扩链剂的反应而制备。关于二异氰酸酯,可例举到脂族二异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯和 2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯;脂环族二异氰酸酯如 1,4-环己烷二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯;芳香二异氰酸酯如亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;芳脂族二异氰酸酯如二甲苯二异氰酸酯等。二异氰酸酯可为具有在主链或环上取代的烷基(如甲基)的化合物。

关于二醇,可提到:聚酯二醇(如衍生于C 4-12 脂族二羧酸组分如己二酸的聚酯二醇;C2-12 脂族二醇组分如乙二醇、丙二醇、丁二醇、和新戊二醇;C4-12 内酯组分如 ϵ -己内酯)、聚醚二醇(如聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物、聚氧四亚甲基二醇、双酚 A-烯化氧的加成物)、聚酯醚二醇(其中把聚醚二醇用作二醇组分的一部分的聚酯二醇)。

关于扩链剂,可使用 C2-10 亚烷基二醇如乙二醇、丙二醇及二胺。二胺包括:例如,脂族二胺如具有约有 2-10 个碳原子的线性或支化亚烷基二胺(如乙二胺、三亚甲基二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、三甲基己二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷)和线性或支化的聚亚烷基多胺(如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二亚丙基三胺);脂环族二胺如异佛尔酮二胺、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、双(氨基甲基)环己烷;和芳香二胺如亚苯基二胺、二甲苯二胺、和二氨基二苯基甲烷。

(12)热塑性弹性体

热塑性弹性体包括:例如,聚酰胺类弹性体(含聚酰胺类作为硬链段和脂族聚醚作为软链段的共聚物)、聚酯类弹性体(含聚亚烷基芳基化物作为硬链段和脂族聚醚作为软链段的共聚物)、聚氨酯类弹性体(如包括含短链二醇的聚氨酯作为硬链段和脂族聚醚或脂族聚酯作为软链段的共聚物,例如聚酯-氨基甲酸酯弹性体等);聚苯乙烯弹性体(如含聚苯乙烯嵌段作为硬链段和乙烯-丙烯橡胶或乙烯-丙烯-二烯橡胶作为软链段的共聚物;含有结晶性不同的硬链段和软链段的烯炔弹性体)、聚氯乙烯类弹性体、含氟热塑性弹性体等。关于脂族聚醚,可使用(聚)氧 C2-4 亚烷基二醇((聚)氧乙二醇、(聚)氧三亚甲基二醇、(聚)氧丙二醇和(聚)氧四亚甲基二醇,特别是聚氧乙二醇),关于脂族聚酯,可使用聚酯二醇和在聚氨酯类树脂中提到的其它聚酯。这些热塑性弹性体可单独或组合使用。

当热塑性弹性体是嵌段共聚物时,不特别限制嵌段结构,并可为三嵌段结构、多嵌段结构、星状结构或其它结构。

热塑性弹性体的优选例子包括聚酰胺类弹性体、聚酯类弹性体、聚氨酯类弹性体、聚苯乙烯弹性体、和聚烯炔弹性体。

另外,在本发明中,作为构成树脂部件的热塑性树脂,可使用具有高度活化成自由基生成剂的多个氢原子(活性氢原子)或硫原子(下面氢原子和硫原子有时称为活性原子)的树脂。这些热塑性树脂可提高硅橡胶部件和树脂部件之间的粘合强度,甚至不使用硫化活化剂也如此。即,热塑性树脂可根除自由基生成剂的种类来选择,并可包括如由下式(1)所示的轨道相互作用能量系数 S 不小于给定值(如 0.006, 优选 0.008)的活性原子。活性原子的轨道相互作用能量系数 S 约为 0.006-0.06, 优选 0.007-0.05(特别是 0.01-0.045)。树脂中的活性原子的数目取决于具有活性原子的官能基的键合位置

或点(如端、支链/或主链), 并且每个热塑性树脂分子上平均可以有如不小于 2(约 2-10000)、优选不低于 2.5(约 2.5-5000), 更优选不低于 3(约 3-1000)。每个热塑性树脂分子的活性原子的数目通常为约 2-100(优选 2.5-50, 更优选约 3-25, 特别是约 3-20)。满足这些条件的热塑性树脂的选择有助于在橡胶部件的硫化或固化中在橡胶部件和热塑性树脂部件之间界面上的交联反应, 从而彼此牢固地粘合在一起。

其中每个 E_C 、 $C_{HOMO,n}$ 、 $E_{HOMO,n}$ 、 $C_{LUMO,n}$ 和 $E_{LUMO,n}$ 表示由半经验分子轨道法 MOPACPM3 计算的值, E_C 表示自由基生成剂的自由基的轨道能量(eV), $C_{HOMO,n}$ 表示形成热塑性树脂的构成单元的第 n 个氢原子或硫原子的最高占据分子轨道(HOMO)的分子轨道系数, $E_{HOMO,n}$ 表示 HOMO 的轨道能量(eV), $C_{LUMO,n}$ 表示形成热塑性树脂的构成单元的第 n 个氢原子或硫原子的最低未占据分子轨道(LUMO)的分子轨道系数, $E_{LUMO,n}$ 表示 LUMO 的轨道能量(eV)。

公式(1)表示的 MOPACPM3 是分子轨道(MO)方法中的一种。分子轨道方法是用于讨论分子电子条件或状态的一种近似方法, 并被分成三种主要方法: 经验方法如休克尔规则、提高休克尔规则近似的半经验方法和仅通过计算严格确定分子轨道函数的非经验方法。近年来, 随着计算机系统的发展, 半经验方法和非经验方法已成为主要方法。分子轨道方法是与分子结构及其化学活性相关的最可信的方法。例如, 当在 JST 在线信息系统(JOIS)中搜索作为关键词的术语“分子轨道方法”时, 可发现约 53000 个登记号(年限: 1980 至 2000 年 5 月)。MOPACPM3 是 NDDO(忽略双原子的重叠微分)的核, 该方法为一种半经验方法。

MOPACPM3 主要用于研究有机化合物, 并在很多文献和出版物中解释[例如“分子轨道方法 MOPAC 手册”(Tsuneo Hirano, Kazutoshi Tanabe; kaibundo, 1991), “量子化学, 第 3 版”(Teijiro Yonezawa 等人, Kagaku Dojin, 1983), “计算化学手册”(由 EiJi Osawa 等人翻译, Tim Clark 撰写, Maruzen, 1985)]。

公式(1)中的构成单元(或基本单元)是指包括聚合物末端和约 1 至 3 重复单元的模型化分子结构。换言之, 难以通过 MOPAC 本身计算聚合物化合物的分子轨道。由于每分子聚合物化合物具有太多的原子数。因此, 可

针对包括聚合物末端和约 2 至 3 个重复单元的模型化分子结构(构成单元或基本单元)进行计算。例如,聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的分子结构(重复单元)通常由化学式 “ $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O})_n-$ ” 表示,计算公式(1)中的分子轨道可对作为构成单元的 “ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{OH}$ ” 进行。

可将公式(1)表示的轨道相互作用能量系数 S 称为反应指数,且在各种出版物中定义并解释。当讨论化学反应性时,将轨道相互作用能量系数 S 用作化学反应性的参数。例如,“前线轨道理论导论”(p. 72, Shinichi Yamabe, Satoshi Inagaki, Kodansha Scientific, 1989)描述,轨道相互作用能量系数 S 表示概念“对于两个轨道之间的相互作用,(a)两个轨道之间的较小能量差和(b)两个轨道之间的较大重叠使相互作用更强”。公式(1)基于超离域性能(S_r)这一观点,此观点由诺贝尔奖得主 Fukui 博士在 1954 年发表(参见“使用分子轨道方法”, p 71, Minoru Imoto, Kagaku Dojin, 1986),在很多出版物和文献上报道了基于 S_r 概念的与公式(1)类似的公式。

综上所述,重要的是在讨论分子结构及其化学反应性中公知分子轨道方法。因此,如下公式(1)定义的轨道相互作用能量系数 $S(1/\text{eV})$ 不指示表示一个概念,而是代表用于定义材料材料参数或性能的一个数值(例如分子量、官能团)。

自由基生成剂的自由基轨道能量 $E_c(\text{eV})$ 优选基于自由基分子结构采用 MOPACPM3 计算,并且可方便地使用基于自由基生成剂物质的预定值。例如,自由基生成剂的 E_c 值对于有机过氧化物可为 -8eV , 对于偶氮化合物可为 -5eV , 和对于含硫的有机化合物(不包括硫)为 -6eV 。

关于在自由基生成剂含有有机过氧化物的情形下轨道相互作用能量系数 S 为给定值(如 0.006)或更高的氢原子(活性氢),可提到:例如,构成下列基团的氢原子:氨基($-\text{NH}_2$)(如端氨基)、亚氨基($-\text{NH}-$)(如主链或端亚氨基、酰胺基的 $-\text{NH}-$)、巯基($-\text{SH}-$)、甲基($-\text{CH}_3$)、亚甲基($-\text{CH}_2-$)(邻接吸电子基团的亚甲基,即活性亚甲基)、和次甲基($-\text{CH}=\text{}$)(主链或端次甲基)等。

关于在自由基生成剂含有有机过氧化物的情形下轨道相互作用能量系数 S 为给定值(如 0.006)或更高的硫原子(活性硫),可提到:例如,构成下列基团的硫原子:巯基($-\text{S}-$)、巯基($-\text{SH}-$)、烷基巯基(如 C1-4 烷基巯基如甲巯基、乙巯基)、亚硫酰基($-\text{SO}-$)等。

甲基包括：例如，结合到亚烷基上、环亚烷基链上、或芳香环上的甲基；结合到氧原子上的甲基(如甲氧基中的甲基)。亚甲基包括：例如，邻接构成(聚)氧亚烷基单元如(聚)氧亚甲基单元和(聚)氧亚乙基单元的氧原子的亚甲基，邻接构成氨基或亚氨基的氮原子的亚甲基。次甲基包括：例如，邻近氨基或亚氨基的 α -位次甲基、氨基环烷基中 α -位氨基的次甲基。

热塑性树脂每分子平均具有多个(如不小于 2)的活性原子是足够的。即，具有活性原子的热塑性树脂通常不由单个分子构成，而包括结构和链长部分不同的多个分子的混合物。因此，热塑性树脂的所有分子没必要都具有多个活性原子，在计算多个可预计的主要构成或基本单元时平均每分子的活性原子数不小于 2。例如，构成具有重复单元 $-(\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O}))_n-$ (聚酰胺 66)的活性氢原子数可基于模型构成单元 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ 来计算，当自由基生成剂含有有机过氧化物时，活性氢原子包括端 NH_2 基的 2 个氢原子(即 S 不小于 0.006)。在这种情形下，每个聚酰胺 66 分子的活性氢原子的平均数 N 可用下式(2)、从聚合物(聚酰胺 66)中端 NH_2 基和端 COOH 基的比例作为整体来计算；

$$N=2xA \quad (2)$$

其中 A 表示每分子中端 NH_2 的平均数。

例如，当树脂中端 NH_2 基/端 COOH 基的比例=1/1(摩尔比)时，每分子中端 NH_2 的数 A 为 1，每分子的活性氢原子数 N 等于 2。另外，当树脂中端 NH_2 基/端 COOH 基的比例=1/2(摩尔比)时，每分子中端 NH_2 的数 A 为 2/3，每分子的活性氢原子数 N 等于 4/3。

在树脂是包括活性原子数不同的多种树脂的树脂混合物的情形下，树脂混合物中活性原子数可由每种树脂中的活性原子的平均数来表示。即，可通过基于构成单元分别计算每种树脂的活性原子的平均数，并根据多种树脂的比例(重量比)来平均活性原子的计算数，从而来评估树脂混合物中明显的活性原子的数。例如，当树脂混合物包括(A)上述了聚酰胺 66(N=2)和(B)上述聚酰胺 66(N=4/3)，且(A)/(B)之比为 1/1 时，平均活性原子数 N 可计算为 5/3。另外，当树脂混合物包括(A)上述了聚酰胺 66(N=2)和(C)上述具有羧基作为所有端基的聚酰胺 66(N=0)，且(A)/(C)之比为 3/1 时，平均活性原子数 N 可计算为 3/2。

具有这种活性原子的热塑性树脂不加以特别限制，只要每分子有多个

活性原子就行，并包括各种树脂，例如，聚酰胺类树脂、聚酯类树脂、聚硫醚类树脂(如聚缩醛类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚硫类树脂)、聚烯烃类树脂、聚氨酯类树脂、和热塑性弹性体。另外，甚至当树脂不具有上述多个活性原子时，通过向该树脂中引入活性原子也可把该树脂改性成能牢固地粘合到橡胶部件上的热塑性树脂。

另外，不特别限制具有活性原子的热塑性树脂的分子量。即使每分子具有多个活性原子的聚合物，在聚合物中活性原子的浓度随着聚合物的分子量的增加而相对降低，从而造成树脂和橡胶之间低的交联速率或密度。结果，有时降低了活性原子相对于粘合组分的贡献。因此，对粘合各组分来讲，具有低分子量的树脂是优选的。在本发明中，树脂的数均分子量通常为约 3000-400000，优选为约 5000-100000，更优选约 5000-50000，例如约 8000-20000。

聚酰胺类树脂包括在(1)聚酰胺类树脂中所提到的树脂等。在该聚酰胺类树脂中，活性氢原子包括：例如，端氨基的氢原子、相对于端氨基结合到 α 位碳原子上的氢原子、结合到邻近酰胺键的-NH-基的碳原子的氢原子(如亚甲基的氢原子、次甲基的氢原子)，特别是端氨基的氢原子。

在聚酰胺类树脂中，端 NH_2 基相对端 COOH 基的比例不特别限制，例如，可以选自于约 10/90-100/0，优选约有 20/80-100/0，更优选约 25/75-100/0，作为端氨基/端羧基的摩尔比，当活性氢原子包括端氨基的氢原子和 α 位碳原子上的氢原子时。另外，在活性氢原子仅包括端氨基的氢原子的情形中，端氨基/端羧基的摩尔比可为约 50/50-100/0，优选 60/40-100/0，更优选约 70/30-100/0。

聚酯类树脂包括在(2)聚酯类树脂的开头所述的树脂，特别是聚亚烷基芳基化物类树脂饱和芳香聚酯类树脂等。

在芳香聚酯类树脂具有相对于预定浓度的低浓度活性原子的情形中，可使用用具有活性原子的改性化合物(如含有选自氨基和氧化烯中的至少一个的芳香聚酯类树脂)改性的聚酯类树脂。关于具有活性原子特别是活性氢原子的化合物，可提到：例如，多胺[如脂族二胺如含约 2-10 个碳原子的线性或支化亚烷基二胺，如乙二胺、三亚甲基二胺、丙二胺、丁二胺、戊二胺、己二胺、三甲基己二胺、1,7-二氨基庚烷、和 1,8-二氨基辛烷；脂环族二胺如异佛尔酮二胺、双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷、和双(氨基甲基)环己

烷；和芳香二胺如亚苯基二胺、二甲苯二胺、和二氨基二苯基甲烷]；和多醇[例如，(聚)氧 C2-4 亚烷基二醇如(聚)氧乙二醇、(聚)氧丙二醇、和(聚)氧四亚甲基二醇]。改性可通过如加热聚酯树脂和改性化合物的混合物来进行，由此产生酰胺化、酯化或转移酯化反应。聚酯类树脂的改性程度取决于化合物中活性氢原子的浓度，并可以为：例如，相对于 1 摩尔聚酯类树脂的官能基(如羟基或羧基)，约 0.1-2mol，优选约 0.2-1.5mol，更优选约 0.3-1mol 的改性化合物。在转移酯化反应中，相对于 100 重量份的聚酯类树脂，(聚)氧 C₂₋₄ 亚烷基二醇的量可为约 1-50 重量份，优选约 5-30 重量份。

在聚酯类树脂中，活性氢原子通常包括邻近(聚)氧乙烯单元的氧原子的亚甲基的氢原子。在改性聚酯类树脂中，活性氢原子通常包括端氨基的氢原子、键合到相对于端氨基的 α 位碳原子上的氢原子、结合到邻近酰胺键的-NH-基的碳原子的氢原子(如亚甲基的氢原子、次甲基的氢原子)，特别是端氨基的氢原子。

关于聚硫醚类树脂，可提到：例如，在(3)聚硫醚类树脂的标题下提到的树脂中的聚氧亚烷基类树脂(特别是，聚缩醛类树脂、聚亚苯基醚类树脂、聚硫类树脂)。

关于聚缩醛类树脂，活性氢原子包括：例如，氧亚甲基单元的氢原子、封端基的烷氧基(特别是甲氧基)的氢原子、特别是氧基亚甲基的氢原子。关于聚亚苯基醚类树脂，活性氢原子包括例如结合到苯环上的甲基的氢原子。关于聚硫类树脂，活性硫原子包括主链上的硫基的硫原子。

关于聚烯烃类树脂，可提到：例如，在(7)聚烯烃类树脂的标题下提到的树脂等。在聚烯烃类树脂中，活性氢原子为例如作为聚烯烃主链上的亚甲基的氢原子、从主链上支化的甲基的氢原子等。

聚氨酯类树脂包括在(11)聚氨酯类树脂的标题下所提到的树脂。在聚氨酯类树脂中，活性氢原子包括：例如，结合到二异氰酸酯的主链或环上的烷基的氢原子(特别是苄基的氢原子)、多醇或聚氧亚烷基二醇的亚烷基的氢原子、扩链剂的氨基上的氢原子等。

热塑性弹性体包括(12)热塑性弹性体中所述的树脂。在热塑性弹性体中，活性氢原子可包括例如软链段中氧基亚烷基单元的氢原子。

关于具有活性原子的热塑性树脂，当热塑性树脂的活性原子的量不足以满足预定浓度时，可使用引入或使用上述活性原子(或氨基、氧基亚烷基、

巯基等)改性的热塑性树脂来制备复合物。关于这种热塑性树脂(热塑性树脂的活性原子的量不足以满足预定浓度),可提到:例如,乙烯聚合类树脂[如(10)(甲基)丙烯酸酯类树脂的标题下所提到的树脂(如聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯的共聚物(MS 树脂))、(9)苯乙烯树脂的标题下的树脂(如聚苯乙烯、苯乙烯共聚物如 AS 树脂和苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物;苯乙烯接枝共聚物如 HIPS 和 ABS 树脂)、含卤素单体的均聚物或共聚物(如在(8)含卤素乙烯类树脂的标题下提到的树脂如聚氯乙烯和聚偏氯乙烯)、乙烯类树脂(聚醋酸乙烯酯、聚乙烯醇)]、缩合类树脂[例如,在(4)聚碳酸酯类树脂标题下提到的树脂(如双酚 A 基聚碳酸酯类树脂)、在(5)聚酰亚胺类树脂中所述的树脂、在(6)聚砜类树脂中所述的树脂(如聚醚砜类树脂)、在(3d)聚醚酮类树脂的标题下提到的树脂(如聚醚酮类树脂、聚醚醚酮类树脂)、在(2)聚酯类树脂的标题下提到的聚芳基化物类树脂等]。

在乙烯聚合类树脂中,改性树脂的制备为:通过共聚乙烯单体和含羧基或酸酐基的单体如(甲基)丙烯酸和马来酸酐以引入羧基或酸酐至乙烯聚合类树脂中,若必要,把生成的树脂与亚硫酸氯反应以引入酰基氯,把生成物与上述的氨、氨基取代的胺(如单烷基胺、单芳基胺)或二胺反应以引入氨基至树脂中。另外,共聚(聚)氧亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯或(聚)氧亚烷基醚单(甲基)丙烯酸酯和乙烯单体,或接枝聚合单(甲基)丙烯酸酯至乙烯聚合类树脂上,可引入活性氢原子来改性乙烯聚合类树脂。

另外,对于缩合类树脂和乙烯聚合类树脂,可如下进行改性:接枝聚合含羧基或酸酐的单体和树脂以引入羧基或酸酐,若必要,把生成的树脂与亚硫酸氯反应以引入酰基氯,和以上述乙烯聚合类树脂中的相同方法,把酰基氯与氨、氨基取代的胺、或二胺反应,来把氨基引入树脂中。

树脂(1)-(12)中的树脂部件可包括具有少量(或不含有)活性原子的树脂,可包括具有预定浓度的活性原子的热塑性树脂,并可包括具有少量活性原子的树脂和具有预定浓度的活性原子的热塑性树脂的组合。

具有活性原子的热塑性树脂的量可为约 30-100%重量,优选约 50-100%重量,更优选约 80-100%重量,以树脂部件的总量计。

用于树脂部件的树脂组合物可包括各种添加剂,例如,填料或增强剂、稳定剂(紫外线吸收剂、抗氧化剂、热稳定剂)、着色剂、增塑剂、润滑剂、阻燃剂、抗静电剂、和其它常规添加剂。

[硅橡胶部件]

本发明的硅橡胶部件可包括硫化或交联硅氧烷类橡胶和自由基生成剂作为硫化剂或交联剂。硅氧烷类橡胶表示含有由式 $\text{RaSiO}(4-a)/2$ 表示的有机聚硅氧烷。在该式中，R表示：例如，C1-10 烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、和己基；卤化的 C1-10 烷基如 3-氯丙基和 3,3,3-三氟丙基；C2-10 链烯基如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、和己烯基；C6-12 芳基如苯基、甲苯基、二甲苯基、和萘基；C3-10 环烷基如环戊基和环己基；C6-12 芳基-C1-4 烷基如苄基和苯乙基等。优选的 R 是甲基、苯基、链烯基(如乙烯基)、和氟 C1-6 烷基。

硅橡胶的分子结构通常是线性的。分子结构可具有部分支化结构，并可是支化的。硅橡胶的主链可包括：例如，聚(二甲基硅氧烷)链、聚(甲基乙烯基硅氧烷)链、聚(甲基苯基硅氧烷)链、上述硅氧烷单体的共聚物链(如二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的共聚合链、二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚合链、二甲基硅氧烷-甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷共聚合链、二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚合链)。硅橡胶的两端可以为如三甲基甲硅烷基、二甲基乙烯基甲硅烷基、甲硅烷醇、三 C1-2 烷氧基甲硅烷基等。

这种硅氧烷类橡胶不仅包括可高温硫化(HTV)硅橡胶的固体橡胶，也包括可室温硫化(RTV)硅橡胶或可低温硫化(LTV)硅橡胶的液态或膏状橡胶。

硅橡胶中的固体橡胶(Q)包括：例如，甲基硅橡胶(MQ)、乙烯基硅橡胶(VMQ)、苯基硅橡胶(PMQ)、苯基乙烯硅橡胶(PVMQ)、氟硅橡胶(FVMQ)等。这些硅橡胶可单独或组合使用。

硅橡胶的选择可根据树脂-硅橡胶复合物的用途来加以选择，并可为平均每分子量未硫化的硅橡胶有 2 个或更多(如约 2-10)的不饱和键，优选约 2.5-7、更优选约 2.5-5 (例如，2.5~4) 的不饱和键，以使复合物的树脂部件和橡胶部件之间有高的粘合强度。太多的不饱和键使橡胶太硬，而低于 2 个不饱和键有时使复合物的粘合强度不足，这取决于热塑性树脂的种类(如活性原子浓度低的树脂)。

关于硅橡胶中的聚有机硅氧烷，可例举双键浓度为约 2-540mmol/kg、优选约 3-300mmol/kg、更优选约 4-100mmol/kg 的聚有机硅氧烷。聚有机硅

氧烷可为单种类的聚有机硅氧烷，也可为多种类的聚有机硅氧烷的混合物(如聚合度不同的多种聚合物的混合物)。

当使用多种聚有机硅氧烷时，双键浓度可通过多种聚有机硅氧烷的每个双键浓度和多种聚有机硅氧烷的组成比等来算出。可适当选择聚有机硅氧烷的平均聚合度。当有机硅氧烷具有低的聚合度时，平均聚合度可为例如约 3-500，优选约 3-200，当聚有机硅氧烷具有高的聚合度时，平均聚合物可为例如约 500-12000，优选约 1000-7000。当使用聚合度不同的多种聚有机硅氧烷时，低聚合度的聚有机硅氧烷与高聚合度的聚有机硅氧烷的比例取决于由硫化所得的固化硅橡胶的性质，且前者/后者(重量比)为约 1/99-50/50，优选约 1/99-10/99，更优选约 2/98-7/93。

另外，硅橡胶组合物经常包括具有直接结合到硅原子上的每分子不小于 2 个的氢原子的聚有机氢二烯硅氧烷。聚有机氢二烯硅氧烷的加入量不大于 4 重量份(例如，0.1~4 重量份)，优选不大于 3 重量份，更优选不大于 2 重量份，相对于 100 重量份作为主要组分的聚有机硅氧烷。

若必要，硅氧烷类橡胶可与其它橡胶组合使用。关于其它橡胶，可提到：例如，二烯类橡胶[如二烯类单体的聚合物，如 NR、IR、IIR、BR、和 CR；丙烯腈-二烯共聚橡胶如 NBR、NCR、和 NIR；苯乙烯-二烯共聚的橡胶如 SBR、SCR 和 SIR]，烯属橡胶(如 EPM，EPDM，聚辛烯橡胶)、丙烯酸酯类橡胶(如由丙烯酸烷基酯作为主要组分组成的橡胶，如丙烯酸烷基酯和含氯交联单体的共聚物 ACM、丙烯酸烷基酯和丙烯腈的共聚物 ANM、丙烯酸烷基酯和含羧基和/或含环氧基单体的共聚物、乙烯-丙烯酸酯类橡胶)、含氟橡胶(如偏氟乙烯和全氟丙烷、若必要还有四氟乙烯的共聚物 FKM；四氟乙烯和丙烯的共聚物；四氟乙烯和全氟甲基乙烯基醚的共聚物 FFKM)、聚氨酯类橡胶(如聚酯基聚氨酯弹性体、聚醚基聚氨酯弹性体)、表氯醇橡胶(如表氯醇的均聚物 CO、表氯醇和环氧乙烷的共聚物 ECO、另外的可共聚烯丙基缩水甘油醚的共聚物)、氯磺化聚乙烯、环氧丙烷橡胶(GPO)、乙烯和醋酸乙烯酯的共聚物 EAM、聚降冰片烯橡胶、上述橡胶的改性橡胶[如含羧基或酸酐基的酸改性橡胶如羧基化的苯乙烯丁二烯橡胶(X-SBR)、羧基化的腈橡胶(X-NBR)、和羧基化乙烯丙烯橡胶(X-EP(D)M)]等。

(自由基生成剂)

自由基生成剂可不仅硫化或交联上述硅橡胶而且把热塑性树脂粘合到

硫化的硅橡胶上。关于自由基生成剂，根据上述热塑性树脂的种类，可使用各种自由基生成剂，并可选自如有机过氧化物、偶氮化合物等。自由基生成剂可单独或组合使用。

有机过氧化物包括：例如，过氧化二酰基(过氧化月桂酰基、过氧化苯甲酰基、过氧化4-氯苯甲酰基、过氧化2,4-二氯苯甲酰基)、过氧化二烷基酯[如过氧化二叔丁酯、2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷；1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷；2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷-3、1,3-双(叔丁基过氧异丙基)苯；过氧化二枯基]、烷基过氧化物(如叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯、2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物、二异丙基苯过氧化氢)、亚烷基过氧化氢[如乙基甲基酮过氧化物、环己酮过氧化物、1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷]、过酸酯(如过乙酸叔丁酯、过戊酸叔丁酯)等。偶氮化合物包括偶氮异丁腈和其它化合物。

关于自由基生成剂，也可使用光聚合引发剂，只要可把光辐射用于树脂部件和橡胶部件之间的粘合。光聚合引发剂或光引发剂可包括：例如，二苯酮或其衍生物(如3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯酮、4,4'-二甲氧基二苯酮)、烷基苯基酮或其衍生物[如苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮、苄二甲基缩酮、1-羟基环己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(吗啉苯基)-丁酮]，蒽醌或其衍生物(如2-甲基蒽醌)、噻吨酮或其衍生物(如2-氯噻吨酮、烷基噻吨酮)、安息香醚或其衍生物(如安息香、安息香烷基醚)、氧化磷或其衍生物、和其它。自由基生成剂也可包括过硫酸盐(如过硫酸铵、过硫酸钾)。在这些自由基生成剂中，优选有机过氧化物。

自由基生成剂的量可在如约0.5-15重量份内选择，并通常约1-10重量份，优选约1-8重量份(如约2-7重量份)，以100重量份未硫化硅橡胶计。

(硫化活化剂)

本发明中，硫化活化剂(下面有时称为硬化剂)可与自由基生成剂一起使用来提高自由基生成剂的粘合效率。硫化活化剂不仅加速了橡胶的硫化，而且加速了橡胶分子和树脂分子之间的交联，从而牢固地结合橡胶部件和树脂部件。例如，当热塑性树脂包括聚亚苯基醚树脂时，组合使用自由基生成剂与硫化活化剂加速了树脂部件和橡胶部件之间的交联反应，从而确保各组分牢固而结实的结合。硫化活化剂的量可为加速橡胶和树脂之间的橡胶硫化和形成交联所需的量，过量的活化剂有害橡胶的性能。因此，可

适当选择硫化活化剂的适宜量。

关于硫化活化剂，可提到：例如，具有碳-碳双键(可聚合的不饱和键)的有机化合物[如乙烯类单体(如二乙烯基苯)、烯丙基类单体(如对苯二甲酸二烯丙基酯、磷酸三烯丙酯、(异)氰尿酸三烯丙酯)、(甲基)丙烯酸单体]、马来酰亚胺类化合物、和其它不饱和化合物。这些硫化活化剂(活化剂)可单独或组合使用。关于硫化活化剂，实际使用具有不小于 2 的可聚合不饱和键的多官能硫化活化剂。

(甲基)丙烯酸单体的例子包括双官能(甲基)丙烯酸酯[如二(甲基)丙烯酸 C 2-10 亚烷基二醇酯如二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸己二醇酯、和二(甲基)丙烯酸新戊基二醇酯；二(甲基)丙烯酸多 C 2-4 亚烷基二醇酯如二(甲基)丙烯酸二甘醇酯、二(甲基)丙烯酸三甘醇酯、二(甲基)丙烯酸一缩二丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸二缩三丙二醇酯、二(甲基)丙烯酸多丙二醇酯、和二(甲基)丙烯酸多四亚甲基二醇酯；二(甲基)丙烯酸甘油酯；二(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷；二(甲基)丙烯酸季戊四醇；和双酚 A-C 2-4 烯化氧加成物的二(甲基)丙烯酸酯]、三或多官能(甲基)丙烯酸酯[如三(甲基)丙烯酸甘油酯、三(甲基)丙烯酸三羟甲基乙烷、三(甲基)丙烯酸三羟甲基丙烷、三(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、四(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯]。

具有多个马来酰亚胺基的马来酰亚胺类化合物可通过聚胺与马来酸酐反应而得到。马来酰亚胺类化合物的例子包括芳香二马来酰亚胺[如 N,N'-1,3-亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-1,4-亚苯基二马来酰亚胺、N,N'-(3-甲基-1,4-亚苯基)二马来酰亚胺、4,4'-双(N,N'-马来酰亚胺)二苯基甲烷、4,4'-双(N,N'-马来酰亚胺)二苯基砵、4,4'-双(N,N'-马来酰亚胺)二苯基醚]、脂族二马来酰亚胺(如 N,N'-1,2-亚乙基双马来酰亚胺、N,N'-1,3-亚丙基双马来酰亚胺、N,N'-1,4-四亚甲基双马来酰亚胺)等。

优选的硫化活化剂包括每分子具有多个(如约 2-6, 特别是 3-6)的碳-碳双键(可聚合不饱和键)的化合物, 例如, (异)氰尿酸三烯丙酯、二或多官能(甲基)丙烯酸酯(特别是三或多官能(甲基)丙烯酸酯)、和芳香马来酰亚胺化合物。

另外, 硫化活化剂通常具有多个可聚合不饱和键(如乙烯基、烯丙基、

(甲基)丙烯酰基)。例如，在聚酯烯树脂和橡胶的组合中，在许多情形中使用具有多个乙烯基、烯丙基或(甲基)丙烯酰基的不饱和化合物，而不使用马来酰亚胺化合物。

在本发明中，加入硫化活化剂是非必要的。例如，根据所使用的热塑性树脂的活性原子的数目和所用的硅橡胶的种类，不要求有硫化活化剂来粘合这两种组分。然而，在实际上情形中，为了确保橡胶部件和树脂部件牢固地粘合，优选加入硫化活化剂。硫化活化剂可加入到选自未硫化硅橡胶(或未硫化橡胶组合物)和热塑性树脂(树脂组合物)中的至少一种组分中，并可加入到两种组分中。通常硫化活化剂加入到至少一种未硫化硅橡胶中。特别是，把硫化活化剂加入到至少一种热塑性树脂(或树脂组合物)中可在橡胶部件和树脂部件的宽范围的组合中达到结实的粘合。硫化活化剂的量可根据硫化活化剂的种类和待加入的组分(未硫化硅橡胶和/或热塑性树脂)的种类而变化，并通常为加速热塑性树脂和橡胶之间的粘合的有效量。例如，为约 0.1-10 重量份、优选为约 0.1-5 重量份、更优选约 0.1-3 重量份，以 100 重量份选自橡胶和树脂的至少一种组分计。例如，在硫化活化剂包括多元醇的甲基丙烯酸酯情形中，硫化活化剂的量为约 0.1-10 重量份、优选为约 0.1-5 重量份、更优选约 0.1-3 重量份，实际约 0.1-1.9 重量份(如 0.5 重量份、0.1 重量份)，以 100 重量份橡胶或树脂计。另外，在硫化活化剂加入到热塑性树脂和橡胶的两种中时，少量的热塑性树脂可加入到树脂中，硫化活化剂的加入量为约 0.1-7 重量份、优选为约 0.1-5 重量份、更优选约 0.1-3 重量份，以 100 重量份树脂计。

根据硫化活化剂的种类，过量的硫化活化剂可显著影响橡胶或树脂的性能。例如，加入过量的硫化活化剂到橡胶部件中造成一些麻烦，如远超过预定值的硫化橡胶过高的硬度，并显著降低了橡胶部件的长期性能如耐气候性。另外，向树脂部件中加入过量的硫化活化剂引起凝胶形成，并伴随着使树脂部件模制困难，并降低了机械强度。另外，加入的硫化活化剂可从树脂部件中迁移。

因此，在向树脂部件和橡胶部件中加入硫化活化剂时，反对超过 10 重量份的过量硫化活化剂，相对于 100 重量份被加入的组分(橡胶或树脂)，并应仔细操作该量不低于 5 重量份，因此，在实际使用前，可检测加到被加入组分中的硫化活化剂的量的结果。在不考虑影响待加入的物体的情形下，

为了在橡胶部件和树脂部件之间得到有效的粘合强度，对含有橡胶的物体，硫化活化剂的量例如为不超过 2 重量份，例如约 0.1-1.9 重量份(如约 0.5-1.9 重量份)，以 100 重量份橡胶计；对于含有树脂的物体，为不超过 5 重量份，例如约 0.1-5 重量份(如约 3-5 重量份)，以 100 重量份树脂计。

当硫化活化剂加入到橡胶中时，自由基生成剂和硫化活化剂的比例(重量比)可为：例如，前者/后者等于约 0.3/1-20/1(如约 0.5/1-20/1)，优选约 0.4/1-15/1(如约 1/1-15/1)，更优选约 0.5/1-10/1(如约 2/1-10/1)。

另外，如后所述，硫化活化剂没必要加入橡胶组合物和/或树脂组合物中，且可施于或涂布在橡胶部件和/或树脂部件的粘合表面或位置上。

(硫化助剂)

在本发明中，为了提高粘合效率，可使用硫化助剂。根据橡胶和树脂的种类，加入硫化助剂使橡胶部件和树脂部件牢固地粘合。硫化助剂可加入到选自未硫化硅橡胶(或未硫化橡胶组合物)和热塑性树脂(或树脂组合物)中的至少一种组分中，并可加入到两种组分中。通常硫化助剂加入到至少一种未硫化硅橡胶中。

硫化助剂可根据树脂和橡胶种类来加以选择，并包括：例如，具有活性氢原子的热塑性树脂的低聚物(如数均分子量为约 100 至 1000 的低聚物如聚酰胺类树脂的低聚物和聚酯类树脂的低聚物)、聚胺[如在具有活性原子的聚酯类树脂的标题下提到的聚胺]、多醇[如具有活性原子的聚酯类树脂的标题下所述的多元醇]、多羧酸或其酸酐、含多个醛基化合物、环氧化合物、含氮树脂(如氨基树脂)、含羟甲基或烷氧甲基的化合物、多异氰酸酯树脂等。这些硫化助剂可单独或组合使用。优选的硫化助剂包括平均每分子的活性氢原子不少于 2 的化合物，每个氢原子具有由式(1)所示的轨道相互作用能量系数 S 预定值，例如，热塑性树脂的低聚物(如上述聚酰亚胺类树脂的低聚物和聚酯类树脂的低聚物)、上述的聚胺等。

硫化助剂的量可为：例如，约 0.1-30 重量份、优选为约 0.5-20 重量份、更优选约 1-15 重量份，以 100 重量份橡胶或树脂计。

另外，如后所述，硫化助剂没必要加入橡胶组合物和/或树脂组合物中，且可施于或涂布在橡胶部件和/或树脂部件的粘合表面或位置上。

(其它添加剂)

若必要，可向上述的硅橡胶组合物中加入各种添加剂，如填料、增塑

剂或软化剂、助硫化剂、抗老化剂(如耐热剂、抗臭氧剂、抗氧化剂紫外线吸收剂)、增粘剂、加工助剂、润滑剂、着色剂、发泡剂、分散剂、阻燃剂、抗静电剂等。

填料(或增强剂)包括:例如,粉状或粒状填料或增塑剂(如云母、滑石、硅酸、氧化硅、碳酸钙、碳酸镁、炭黑、铁氧体)、纤维填料或增强剂(如有机纤维如人造丝、尼龙、维尼龙、芳酰胺;无机纤维如碳纤维和玻璃纤维)、和其它填料。

加入到硅橡胶中作为增强剂的最通用的填料是粉状氧化硅。通用的氧化硅粗分为两类,即湿法制备的湿法氧化硅和干法制备的干法氧化硅。适用于本发明的粉状氧化硅是干法氧化硅。使用干法氧化硅易提高树脂部件和橡胶部件之间的粘合强度。当使用湿法氧化硅时,湿法氧化硅中的水抑制了树脂部件和橡胶部件之间的交联。然而,湿法氧化硅也不决定性抑制树脂部件和橡胶部件之间的粘合,甚至根据所用树脂和所用硅橡胶的种类、硫化活化剂的种类和其量、和模制条件,也可使用湿法氧化硅。可使用干法氧化硅和湿法氧化硅的混合物。

填料的量可为如约 0-300 重量份、优选约 0-200 重量份、更优选约 0-100 重量份,相对于 100 重量份橡胶计。

本发明优选的实施方案如下:

热塑性树脂:

- (1)含硫化活化剂的热塑性树脂,
- (2)具有预定浓度的活性原子的热塑性树脂,其可包括硫化活化剂,

硅橡胶:

- (3)平均每分子具有不小于 2 个不饱和键的硅橡胶,该硅橡胶包括具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物的硫化活化剂,
- (4)平均每分子具有不小于 2 个不饱和键并含有氧化硅的硅橡胶,
- (5)包括具有多个可聚合基的多官能可聚合化合物的硫化活化剂和氧化硅的硅橡胶,

在热塑性树脂和硅橡胶之中,至少一个组分可含有硫化助剂。

[制备复合物的方法]

在本发明中,由于含热塑性树脂的树脂组合物与含未硫化硅橡胶和自由基生成剂的未硫化橡胶组合物合并,含热塑性树脂的树脂部件可确保坚

实地粘合到含硫化硅橡胶的橡胶部件上。特别是，不经过易于粘合的处理(表面活化处理，如电晕放电、形成易于粘合的涂层)，树脂部件可坚实地粘合到橡胶部件上。另外，不局限于二维结构，甚至也可制备三维结构的树脂部件坚实地粘合到橡胶部件上的复合物。

在本发明中，可组合使用含自由基生成剂的热塑性树脂和未硫化硅橡胶，来制备包括热塑性树脂粘合到含硫化硅橡胶的橡胶部件上的树脂部件的复合物。该复合物(或树脂/橡胶复合物)可通过在彼此接触下模制树脂模制品或材料及橡胶模制品或材料并硫化或交联橡胶模制品而制备。

树脂模制品或材料可为包括热塑性树脂、或事先预成形或预模制的树脂(或树脂模制品成形件)。另外，橡胶模制品或材料不特别限制于特定的部件，只要橡胶模制品或制品在与树脂模制品或部件的接触表面具有活性自由基生成剂并至少包括未硫化硅橡胶就行。橡胶模制品或材料可为未硫化硅橡胶组合物，或具有部分硫化或交联橡胶的预成形橡胶或预模制品。

即，该复合物的制备可为：在彼此接触下，模制包括热塑性树脂的树脂组合物(优选至少包括硫化活化剂的树脂组合物)和包括未硫化硅橡胶和自由基生成剂的未硫化橡胶组合物(优选还至少包括硫化助剂的未硫化橡胶的组合物)，并硫化或交联未硫化橡胶组合物，来粘合或结合树脂部件和橡胶部件。

另外，只要自由基生成剂是活化的，可事先模制或成形选自树脂部件(或成形树脂件)和橡胶部件(或成形橡胶件)的至少一个部件。下面示出模制技术的例子。

(1)复合物的制备可为：把含热塑性树脂的树脂部件与未硫化橡胶组合物接触，然后模制未硫化橡胶组合物并硫化或交联未硫化橡胶组合物。

(2)复合物的制备可为：把包括初始硫化或交联的橡胶组合物的预模制橡胶件(前体或中间体)和上述的树脂组合物接触，并模制该树脂组合物成所要的形状。

(3)复合物的制备可为：把含有热塑性树脂的树脂部件与硫化待模制的橡胶组合物而得到的预模制橡胶件(前体)接触。另外，预成形橡胶件至少在与树脂模制品接触的表面具有活化的自由基生成剂，并可具有残余的自由基生成剂。

更具体地，本发明的制备方法包括下列方法：包括把树脂组合物与未

硫化橡胶组合物接触，并分别在金属模具中模制树脂组合物和未硫化橡胶组合物，来直接粘合树脂部件和硫化橡胶部件的方法(一步法)；包括把预模制或预成形的树脂部件与未硫化橡胶组合物接触，并通过硫化或交联未硫化橡胶组合物来模制未硫化橡胶组合物，从而粘合树脂部件和硫化橡胶部件的方法(两步法)；包括把预模制树脂部件与通过模制未硫化橡胶组合物成为中间状态(部分硫化或交联)而制备的预成形橡胶件接触的步骤，和硫化或交联预模制橡胶件来粘合树脂部件和硫化橡胶部件的步骤(三步法)；和其它模制方法。

优选的方法包括一步法和两步法(特别是两步法)。在一步法中，复合物模制件的制备可为：分别熔化或捏合树脂组合物和未硫化橡胶组合物，使用如常规的多模制仪(如多注塑机、多层挤出机)来注塑或挤出熔化或捏合的组合物到具有所要空腔或构型的金属模具中，并在模制时或之后硫化或交联未硫化橡胶。树脂组合物和未硫化橡胶组合物可在这些组合物的接触界面处混合。

在两步法中，常规模制机(如注塑机、挤出机、热压模制机)可用来形成成形树脂部件，常规模制机(如注塑机、压塑机、压铸机、挤出成形机等)可用来形成橡胶部件。在模制过程中，通过把树脂部件放在与复合物的构型一致的模具(或空腔)中，向树脂部件注塑或挤出未硫化橡胶组合物，并硫化或交联未硫化橡胶组合物，可粘合硫化橡胶部件和树脂部件。另外，当复合物的形状为具有二维结构的板状或片材状时，可通过层压板状或片材状未硫化橡胶组合物至成形树脂部件上，并硫化或交联未硫化橡胶组合物，而不需模具或空腔，来制备复合物。另外，当接触(如紧密接触或粘合)树脂部件(或树脂组合物)和未硫化橡胶组合物时，通过使用热压模制或注塑来施以适当的压力来进行加压模制，例如，在减压下以从组合物中除去挥发组分或气体组分。

硫化(或固化)或交联温度(橡胶部件和树脂部件之间的粘合温度)可在下列范围内选择：例如，约 70-250℃、优选约 100-200℃，更优选约 130-170℃。施在橡胶和树脂上的压力例如可为约 0-350MPa、优选约 1-150MPa、更优选约 2-100MPa。

在制备复合物的方法中，选自未硫化硅橡胶和热塑性树脂的至少一种组分可包括硫化活化剂(如具有上述多个可聚合基团的可聚合化合物)和硫化

助剂(如上述提到平均每分子具有不小于2个活性氢原子的化合物)。

另外,如上所述,硫化活化剂通常加入到未硫化橡胶组合物(或橡胶部件)中,本发明的方法还包括树脂模制件粘合到橡胶部件上的复合物的方法,包括:在加热下,在树脂部件和橡胶部件之间在接触表面上至少插入硫化活化剂(若必要,还加入硫化助剂)下,模制树脂模制件和橡胶模制件。

另外,本发明的方法还包括制备复合物的方法,包括:在加热下,在树脂部件和橡胶部件之间在接触表面上至少插入硫化活化剂(若必要,还加入硫化助剂)下,压制或接触含热塑性树脂的成形树脂模制件和硫化橡胶模制件,从而粘合树脂部件和橡胶部件。在优选的方法中,热塑性树脂的成形部件与未硫化橡胶组合物的成形部件组合使用。即,包括热塑性树脂的树脂部件优选与从至少含有自由基生成剂和未硫化橡胶的未硫化橡胶组合物制备的硫化硅橡胶部件组合。

在树脂部件和橡胶部件之间界面上,通过涂布工艺可插入至少包括硫化活化剂(若必要,还有硫化助剂)的涂布剂,涂布剂可以是含有自由基生成剂(若必要,还有硫化助剂)的自由基活化剂。树脂部件和橡胶部件之间界面上涂布剂的量如可为约 $0.1-10\text{g/m}^2$,优选约 $0.5-5\text{g/m}^2$,特别是约 $1-5\text{g/m}^2$ 。

树脂部件粘合到硫化橡胶部件上的复合物可通过加热(特别是热压)树脂部件和硫化橡胶部件并在这些部件之间插入涂布剂而制备。加热温度和压力可在上述类似于硫化或交联温度或压力范围内选择。

由此,通过硫化,所得的复合物在树脂部件和橡胶部件之间具有显著高的粘合强度。因此,可有效地显示出热塑性树脂和橡胶的两种性能,所得的复合物可有利地用于各种领域,如机器零件或机器部件的密封包装、电子零件的开关部件、汽车零件、橡胶振动隔离器、阀、电子栓、眼镜、和其它部件或元件。

工业应用

在本发明中,由于热塑性树脂与含有自由基生成剂的未硫化硅橡胶[特别是平均每分子具有不低于2个不饱和键的硅橡胶、含有粉状或粒状氧化硅(特别是干法氧化硅)的硅橡胶]合并,热塑性模制件可直接坚实地粘合到硅橡胶模制件上,而不需使用粘合剂或处理热塑性树脂的表面。另外,由热塑性树脂组成的模制件和由硅橡胶组成的模制件之间的粘合强度优

异。不仅容易制备二维结构的复合物而且易于制备三维结构的复合物。

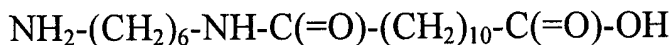
实施例

下面用实施例更详细地介绍本发明，但决不限本发明的范围。在实施例和比较例中，使用下列树脂组合物和橡胶组合物。

[树脂组合物(A)-(J)]

树脂组合物 A1-A6

用聚酰胺 612(己二胺和十二烷二羧酸的缩聚物)作为热塑性树脂来制备下列树脂组合物。对于下列基本构成单元计算 MOPACPM3。



树脂组合物(A1):

聚酰胺 612[端 NH_2 /端 COOH =9/1(摩尔比)]

(制备)

把预定量的己二胺加入到 80% 重量己二胺和十二烷二羧酸的盐的水溶液中，在氮气置换的高压釜中，把混合物在加压($17.5\text{kg}/\text{cm}^2$) 220°C 加热 4 小时，来把反应体系中的水和氮气排除到外部。接着把反应体系的温度在 1 小时内逐渐升到 275°C ，以排除体系内残余的水，并把高压釜的压力降至常压。冷却体系后，得到聚酰胺 612。所得聚合物的数均分子量(M_n)约为 20000，端 NH_2 /端 COOH =9/1(摩尔比)。把该聚合物单独用于树脂组合物(A1)。

树脂组合物(A2):

50% 重量聚酰胺 612[端 NH_2 /端 COOH =9/1(摩尔比)]，50% 重量的碳短纤维

(制备)

用双螺杆挤出机捏合等量的树脂组合物(A1)和碳纤维，并把捏合后的产品用于树脂组合物(A2)。

树脂组合物(A3):

12% 重量聚酰胺 612[端 NH_2 /端 COOH =9/1(摩尔比)]，88% 重量的软铁氧体

(制备)

用捏合机捏合 100 重量分树脂组合物(A1)和 733 重量份软铁氧体，并

把生成物用于树脂组合物(A3)。

树脂组合物(A4):

聚酰胺 612[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

把 80% 重量的己二胺和十二烷二羧酸的盐的水溶液, 把混合物在加压 (17.5kg/cm²)220℃加热 4 小时, 来把反应体系中的水和氮气排除到外部。接着把反应体系的温度在 1 小时内逐渐升到 275℃, 以排除体系内残余的水, 并把高压釜的压力降至常压。冷却体系后, 得到聚酰胺 612。所得聚合物的数均分子量(Mn)约为 20000-25000, 端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)。把该聚合物单独用于树脂组合物(A4)。

树脂组合物(A5):

聚酰胺 612[端 NH₂/端 COOH=3/7(摩尔比)]

(制备)

用双螺杆挤出机捏合树脂组合物(A1)和下面的树脂组合物(A6), 其比例为前者/后者=1/3(重量比), 并把所得的组合物用于树脂组合物(A5)。

树脂组合物(A6):

聚酰胺 612[端 NH₂/端 COOH=1/9(摩尔比)]

(制备)

把预定量的己二胺加入到 80% 重量己二胺和十二烷二羧酸的盐的水溶液中, 把混合物在加压(17.5kg/cm²)220℃加热 4 小时, 来把反应体系中的水和氮气排除到外部。接着把反应体系的温度在 1 小时内逐渐升到 275℃, 以排除体系内残余的水, 并把高压釜的压力降至常压。冷却体系后, 得到聚酰胺 612。所得聚合物的数均分子量(Mn)约为 20000, 端 NH₂/端 COOH=1/9(摩尔比)。把该聚合物单独用于树脂组合物(A6)。

树脂组合物 B1-B2

使用聚酰胺 66[己二胺和己二酸的缩聚物]作为热塑性树脂来制备下列树脂组合物。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。

NH₂-(CH₂)₆-NH-C(=O)-(CH₂)₄-C(=O)-OH

树脂组合物(B1):

聚酰胺 66[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

以与树脂组合物(A4)相同的方法制备树脂组合物，除了用己二胺和己二酸的组合外，得到的聚酰胺的数均分子量(Mn)约为 20000-25000，端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)。把聚酰胺 66 用于树脂组合物(B1)。

树脂组合物(B2):

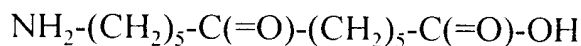
聚酰胺 66[端 NH₂/端 COOH=1/3(摩尔比)]

(制备)

以与树脂组合物(A6)相同的方法制备树脂组合物，除了用己二胺和己二酸的组合外，得到的聚酰胺的数均分子量(Mn)约为 20000，端 NH₂/端 COOH=1/9(摩尔比)。以 62.3/37.5 重量比、用双螺杆挤出机捏合聚酰胺 66 和树脂组合物(B1)，把生成的树脂组合物用于树脂组合物(B2)。

树脂组合物 C1-C3

使用聚酰胺 6[ε-己内酰胺的开环聚合加成物]作为热塑性树脂来制备下列树脂组合物 C1-C3。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



树脂组合物(C1):

聚酰胺 6[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

在氮气置换的高压釜中，在少量磷酸存在下，把 80%重量的含ε-己内酰胺水溶液在 250-260℃下加热 4 小时，把水和氮气从体系内排出到外部。接着把反应体系的温度在 1 小时内逐渐升到 275℃，以排除体系内残余的水。冷却体系后，得到聚酰胺 6。所得聚合物的数均分子量(Mn)约为 20000-25000，端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)。把该聚合物用于树脂组合物(C1)。

树脂组合物(C2):

聚酰胺 6[端 NH₂/端 COOH=1/3(摩尔比)]

(制备)

把预定量的己二胺加入到 80%重量的含ε-己内酰胺的水溶液中，在氮气置换的高压釜中，在少量磷酸存在下，把该混合物在 250-260℃下加热 4 小时，排除体系内的水和氮气。接着把反应体系的温度在 1 小时内逐渐升到 275℃，以排除体系内残余的水。将高压釜施加的压力降至大气压。冷却体系后，得到聚酰胺 6。所得聚合物的数均分子量(Mn)约为 20000，端 NH₂/

端 COOH=9/1(摩尔比)。把该聚合物用于树脂组合(C4)。以树脂组合(C4)/树脂组合(C1)的重量比=37.5/62.5 来捏合这两种树脂组合,把生成的树脂组合用作树脂组合(C2)。

树脂组合(C3):

聚酰胺 6[端 NH₂/端 COOH=1/4(摩尔比)]

(制备)

以树脂组合(C1)/树脂组合(C4)的重量比=25/75 来捏合这两种树脂组合,把生成的树脂组合用作树脂组合(C3)。

树脂组合 D1-D3

使用聚酰胺 46[二氨基丁烷和己二酸的缩聚物]作为热塑性树脂来制备下列树脂组合。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。

NH₂-(CH₂)₄-NH-C(=O)-(CH₂)₄-C(=O)-OH

树脂组合(D1):

聚酰胺 46[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

树脂组合(D2):

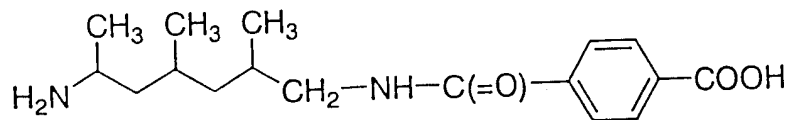
聚酰胺 46[端 NH₂/端 COOH=1/3(摩尔比)]

树脂组合(D3):

聚酰胺 46[端 NH₂/端 COOH=1/4(摩尔比)]

树脂组合 E1-E3

使用对苯二甲酸和三甲基己二胺的缩聚物(芳香聚酰胺 A5)作为热塑性树脂来制备下列树脂组合。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



树脂组合(E1)

芳香聚酰胺 A5[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

以与树脂组合(A4)相同的方法制备树脂组合,除了用己二胺和对苯二甲酸的单体组合外,得到的聚酰胺的数均分子量(Mn)约为 20000-25000,端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)。把该聚合物用于树脂组合(E1)。

树脂组合(E2)

芳香聚酰胺 A5[端 NH₂/端 COOH=1/3(摩尔比)]

(制备)

以与树脂组合物(A6)相同的方法制备树脂组合物,除了用三甲基己二胺和对苯二甲酸的单体组合外,得到的聚酰胺的数均分子量(Mn)约为20000,端 NH₂/端 COOH=1/9(摩尔比)。把该聚合物用于树脂组合物(E4)。用双螺杆挤出机以 62.5/37.5 的重量比捏合树脂组合物(E4)和树脂组合物(E1),把所得的树脂组合物用作树脂组合物(E2)。

树脂组合物(E3)

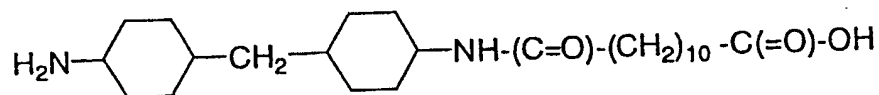
芳香聚酰胺 A5[端 NH₂/端 COOH=1/4(摩尔比)]

(制备)

用双螺杆挤出机以 25/75 的重量比捏合树脂组合物(E1)和树脂组合物(E4),把所得的树脂组合物用作树脂组合物(E3)。

树脂组合物 F1-F3

使用十二烷基二羧酸和双(4-氨基环己基)甲烷的缩聚物(脂环聚酰胺 A6)作为热塑性树脂来制备下列树脂组合物。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



树脂组合物(F1)

脂环族聚酰胺 A6[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

以与树脂组合物(A4)相同的方法制备树脂组合物,除了用十二烷基二羧酸和双(4-氨基环己基)甲烷的单体组合外,得到的聚合物的数均分子量(Mn)约为20000-25000,端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)。把该聚合物用于树脂组合物(F1)。

树脂组合物(F2)

脂环聚酰胺 A6[端 NH₂/端 COOH=1/2(摩尔比)]

(制备)

以与树脂组合物(A6)相同的方法制备树脂组合物,除了用十二烷基二羧酸和双(4-氨基环己基)甲烷的单体组合外,得到的聚合物的数均分子量(Mn)约为 20000,端 NH₂/端 COOH=1/9(摩尔比)。把该聚合物用于树脂组合物(F4)。用双螺杆挤出机以 133.4/66.6 的重量比捏合树脂组合物(F4)和树脂组合物(F1),把所得的树脂组合物用作树脂组合物(F2)。

树脂组合物(F3)

脂环聚酰胺 A6[端 NH₂/端 COOH=1/3(摩尔比)]

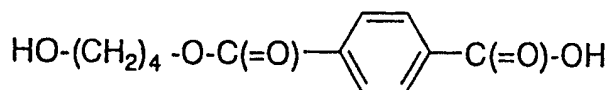
(制备)

用双螺杆挤出机以 62.5/37.5 的重量比捏合树脂组合物(F4)和树脂组合物(F1),把所得的树脂组合物用作树脂组合物(F3)。

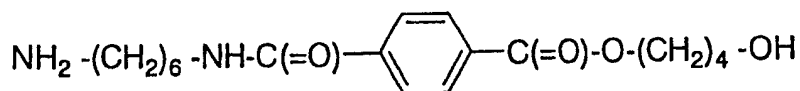
树脂组合物 G1-G2

使用 PBT(对苯二甲酸和 1,4-丁二酸的缩聚产物)或胺改性的 PBT(PBT和己二胺的反应产物)作为热塑性树脂来制备下列树脂组合物。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。

对于 PBT:



对于胺改性 PBT:



树脂组合物(G1)

PBT[端 OH/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

向装有氮气引入装置和蒸馏装置的高压釜中加入 14.587kg 对苯二甲酸二甲酯、6.767kg 的 1,4-丁二醇、30g 乙酸钙、和 60g 氧化锑,把混合物在 180℃下加热并供应氮气。在确认有甲醇脱出时,在减压搅拌下把混合物逐渐加热到 270℃,以达到不大于 100Pa 真空度。确认有乙二醇脱出时,把该混合物在 270℃下加热 3 小时。让生成物静止冷却。把所得的聚合物用于树

脂组合物(G4)。

树脂组合物(G2)

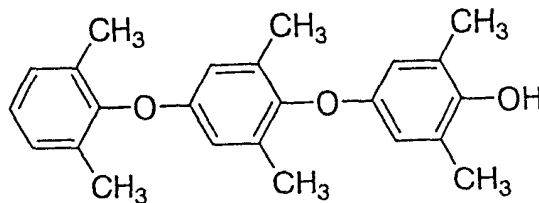
胺改性的 PBT[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)]

(制备)

在 230℃ 下用捏合机，捏合树脂组合物(G1)和等摩尔的亚甲基二胺(相对于树脂组合物(G1)中的羧酸含量)30 分钟来制备树脂组合物(G2)。

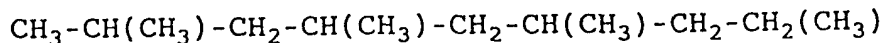
树脂组合物 H

使用聚(2,5-二甲基亚苯基醚)(由 Degussa Co. Ltd.制造, Vestoran 1990)作为树脂组合物 H。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



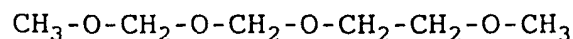
树脂组合物 I

使用聚丙烯作为树脂组合物 I。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



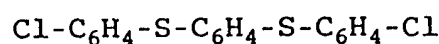
树脂组合物 J

使用聚缩醛(由 Polyplastic Co. Ltd.制造, Juracone M90)作为树脂组合物 J。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



树脂组合物 K

使用聚亚苯基硫化物(由 Polyplastic Co. Ltd.制造 Fortlon 0220A9(非带电))作为树脂组合物 K。对于下列构成单元计算 MOPACPM3。



树脂和硫化活化剂以预定的比例混合或配合成树脂组合物(L-P)。

树脂组合物 L1-L2

树脂组合物 L1

- (i)100 重量份聚酰胺 612[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)], 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯)。

树脂组合物 L2

- (i)100 重量份聚酰胺 612[端 NH₂/端 COOH=1/9(摩尔比)], 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯)。

树脂组合物 M1-M2

树脂组合物 M1

- (i)100 重量份聚酰胺 6[端 NH₂/端 COOH=1/1(摩尔比)], 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(三烯丙基异氰酸酯)。

树脂组合物 M2

- (i)100 重量份聚酰胺 6[端 NH₂/端 COOH=1/4(摩尔比)], 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(三烯丙基异氰酸酯)。

树脂组合物 N

- (i)100 重量份芳香聚酰胺 A5[端 NH₂/端 COOH=1/4(摩尔比)], 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(N,N'-1,3-亚苯基马来酰亚胺)。

树脂组合物 O

- (i)100 重量份 PBT[端 OH/端 COOH=1/1(摩尔比)], 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯)。

树脂组合物 P

- (i)100 重量份聚亚苯基硫化物, 和
- (ii)3 重量份硫化活化剂(氰尿酸三烯丙酯)。

[硅橡胶组合物]

(硅橡胶组合物 R1-R4)

向 100 重量份的硅橡胶 SH851(由 Toray Dow Corning Co., Ltd.制造)中, 加入 5 重量份二枯基过氧化物(由 NOF Corporation 制造的“Percumyl D”), 并将该混合物用辊在室温下捏合 10 分钟, 得到硅橡胶组合物 R1。

以与硅橡胶组合物 R1 相同的方法制备硅橡胶组合物 R2, 除了另外加入 1 重量份三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

以与硅橡胶组合物 R1 相同的方法制备硅橡胶组合物 R3, 除了用硅橡胶 4104U(由 Toray Dow Corning Co., Ltd.制造)来代替硅橡胶 SH851。

以与硅橡胶组合物 R3 相同的方法制备硅橡胶组合物 R4, 除了另外加入 1 重量份三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯。

(硅橡胶 VMQ1-3)

如下制备硅橡胶 VMQ1-3。

在二噁烷中用大量水水解(A)二甲基氯硅烷 $[(CH_3)_2SiCl_2]$ 和(B)甲基乙烯基氯硅烷 $[(CH_3)(CH_2=CH)SiCl_2]$, 用水洗涤生成的氯化氢, 以除去蒸馏生成的环二甲基硅氧烷和线性二甲基硅氧烷的混合物后, 以分离(C)环二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的四聚物, 然后用氢氧化钾作为催化剂在 155°C 下在氮气氛下聚合(C)四聚体, 以制备聚合物。

VMQ1: 以(A):(B)的摩尔比为 99.8/0.02 得到(C1)环二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的四聚物。相对于 100mol 的(C1)四聚体, 向(C1)四聚体中加入 0.0011mol 氢氧化钾, 并聚合。测定生成聚合物(硅氧烷 A)的特性粘度 $[\eta]$ (25°C, cSt), 结果, $\log\eta$ 为 7.7。从上述估算出, 平均分子量和聚合度分别为 290000 和 4000。另外, 对所得的聚合物进行 ^1H-NMR , 来测定其双键数, 平均每 100 个重复单元的双键数为 0.02 乙烯基, 即平均每分子有 0.8 个乙烯基。

另外, 以(A):(B)的摩尔比为 50/50 得到(C2)环二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的四聚物。相对于 100mol 的(C2)四聚体, 向(C2)四聚体中加入 0.45mol 氢氧化钾, 并聚合。对生成聚合物(硅氧烷 B)进行气相色谱[毛细管柱: DURABONDDDB-1701, 由 J&W Co. Ltd.制造, 注射温度: 柱中冷却法](以 50°C/30 秒的速率升温至 270°C), 载气: 氮(30ml/min), 检测器: FID 分析], 聚合度为约 10。另外, 对所得的聚合度进行 ^1H-NMR , 来测定其双键数, 平均每 100 个重复单元的双键数为 50 乙烯基, 即平均每分子有 5 个乙烯基。以硅氧烷 A 和硅氧烷 B 的摩尔比为 47/53 来捏合硅氧烷 A 和 B, 得到平均每分子的双键数为 2.96 的 VMQ1。

VMQ2: 以(A):(B)的摩尔比为 90/10 得到(C3)环二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的四聚体。相对于 100mol 的(C3)四聚体, 向(C3)四聚体中加入 0.044mol 氢氧化钾, 并聚合。测定生成聚合物(硅氧烷 C)的特性粘度 $[\eta]$ (25°C, cSt), 结果, $\log\eta$ 为 2.07。从上述估算出, 平均分子量和聚合度分别为 7400 和 100。另外, 对所得的聚合度进行 ^1H-NMR , 来测定其双键数, 平均每 100 个重复单元的双键数为 11 乙烯基, 即平均每分子有 11 个乙烯基。以硅氧

烷 A 和硅氧烷 C 的摩尔比为 98/2 来捏合硅氧烷 A 和 C, 得到平均每分子的双键数为 1 的 VMQ2。

VMQ3: 以(A):(B)的摩尔比为 99.98/0.02 得到(C1)环二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷的四聚体。相对于 100mol 的(C1)四聚体, 向(C1)四聚体中加入 0.045mol 氢氧化钾, 并聚合。测定生成聚合物(硅氧烷 D)的特性粘度 $[\eta]$ (25°C, cSt), 结果, $\log \eta$ 为 4.3。从上述估算出, 平均分子量和聚合度分别为 74000 和 1000。另外, 对所得的聚合物进行 $^1\text{H-NMR}$, 来测定其双键数, 平均每 100 个重复单元的双键数为 0.02 乙烯基, 即平均每分子有 0.2 个乙烯基。以硅氧烷 C 和硅氧烷 D 的摩尔比为 4/96 来捏合硅氧烷 C 和 D, 得到平均每分子的双键数为 0.65 的 VMQ3。

VMQ4: 把硅氧烷 D 用作 VMQ4。

(硅橡胶组合物 R5-12)

根据表示所列的配方, 向每种硅橡胶 VMQ1-VMQ4 中加入干法粉末氧化硅(“Aerogil 130”, 由 Nihon Aerogil (Degussa)Co., Ltd.制造)或湿法粉末二氧化硅(“Nipseal VN3”, 由 Nihon silican Co. Ltd.制造)、和二枯基过氧化物作为有机过氧化物(“Percumyl D”, 由 NOF Corporation 制造), 若必要, 加入三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯作为硫化活化剂, 在室温下用辊捏合该混合物 10 分钟, 得到硅橡胶组合物 R5-12。

[粘合强度测试]

把上述树脂组合物注塑来制备 100mmx100mmx4mm 的板材。在模子中水平放置该板材后, 把 40g 硅橡胶组合物层压在板材上, 在 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ (30MPa)的压力下在 140°C 的温度下, 用压塑机压制层压板 10 分钟以进行硫化或交联。完成硫化后, 把硅橡胶层压在树脂上的层压板从模具有取出, 对该板材进行剥离或粘合测试, 以测定树脂部件和橡胶部件之间的粘合强度。

把剥离或粘合测试结果分类成下列参数, 来评估粘合强度。

A: 达到显著好的膜粘合, 当强制从橡胶部件上剥离树脂部件时, 样品因内聚破坏而破裂。

B: 达到坚实粘合, 当强制从橡胶部件上剥离树脂部件时, 树脂部件沿着界面从橡胶部件上剥离。

C: 橡胶部件有粘性的粘合到树脂部件的界面上。

D: 橡胶部件在界面上易于从树脂部件上剥离。

[结果]

实施例和比较例的结果示于表 1-4 和 6-13。在表中，术语“每分子的活性原子数”表示由 MOPACPM3 计算的、热塑性树脂的每分子 S 不小于 0.006 的活性原子的数目。另外，在上述计算中，对于含有有机过氧化物的自由基生成剂，Ec 值为-8eV。

从表 1-4 和 6-13 可明显可知，在比较例中，在树脂部件和硅橡胶部件之间的界面出现剥离，而在实施例 1 中，树脂部件和橡胶部件的在其界面上牢固地粘合。

表 1

未硫化硅橡胶组合物 R1			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例1	A1	7.2	B
实施例2	A2	7.2	B
实施例3	A3	7.2	B
实施例4	A4	4	B
实施例5	A5	2.4	B
比较例1	A6	0.8	D
实施例6	B1	2	B
比较例2	B2	1	D
实施例7	C1	7.2	B
实施例8	C2	2	B
比较例3	C3	1.6	D
实施例9	D1	4	B
实施例10	D2	2	B
比较例4	D3	1.6	D
实施例11	E1	5 或更多	B
实施例12	E2	4 或更多	B
实施例13	E3	3.8 或更多	B
实施例14	F1	3	B
实施例15	F2	2	B
比较例5	F3	1.2	D
实施例16	G2	4	B
实施例17	H	6 或更多	B
实施例18	I	9 或更多	B
实施例19	J	6 或更多	B
实施例20	L1	4	A
实施例21	L2	0.8	C

表 2

未硫化硅橡胶组合物 R2			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例22	A1	7.2	A
实施例23	A2	7.2	A
实施例24	A3	7.2	A
实施例25	A4	4	A
实施例26	A5	2.4	A
实施例27	A6	0.8	C
实施例28	B1	2	B
实施例29	B2	1	C
实施例30	C1	7.2	A
实施例31	C2	2	B
实施例32	C3	1.6	C
实施例33	D1	4	B
实施例34	D2	2	B
实施例35	D3	1.6	C
实施例36	E1	5 或更多	A
实施例37	E2	4 或更多	A
实施例38	E3	3.8 或更多	A
实施例39	F1	3	A
实施例40	F2	2	A
实施例41	F3	1.2	C
实施例42	G2	4	A
实施例43	H	6 或更多	A
实施例44	I	9 或更多	B
实施例45	J	6 或更多	A
实施例46	L1	4	A
实施例47	L2	0.8	B

表 3

未硫化硅橡胶组合物 R3			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例48	A1	7.2	A
实施例49	A2	7.2	A
实施例50	A3	7.2	A
实施例51	A4	4	B
实施例52	A5	2.4	B
实施例53	A6	0.8	C
实施例54	B1	2	B
比较例6	B2	1	D
实施例55	C1	7.2	B
实施例56	C2	2	B
比较例7	C3	1.6	D
实施例57	D1	4	B
实施例58	D2	2	B
比较例8	D3	1.6	D
实施例60	E1	5 或更多	B
实施例61	E2	4 或更多	B
实施例62	E3	3.8 或更多	B
实施例63	F1	3	A
实施例64	F2	2	A
比较例9	F3	1.2	D
实施例65	G2	4	B
实施例66	H	6 或更多	A
实施例67	I	9 或更多	B
实施例68	J	6 或更多	B
实施例69	L1	4	A
实施例70	L2	0.8	B

表 4

未硫化硅橡胶组合物 R4			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例71	A1	7.2	A
实施例72	A2	7.2	A
实施例73	A3	7.2	A
实施例74	A4	4	A
实施例75	A5	2.4	A
实施例76	A6	0.8	C
实施例77	B1	2	A
实施例78	B2	1	C
实施例79	C1	7.2	A
实施例80	C2	2	A
实施例81	C3	1.6	C
实施例82	D1	4	A
实施例83	D2	2	B
实施例84	D3	1.6	C
实施例85	E1	5 或更多	A
实施例86	E2	4 或更多	A
实施例87	E3	3.8 或更多	A
实施例88	F1	3	A
实施例89	F2	2	A
实施例90	F3	1.2	C
实施例91	G2	4	A
实施例92	H	6 或更多	A
实施例93	I	9 或更多	B
实施例19	J	6 或更多	A
实施例93	L1	4	A
实施例19	L2	0.8	A

表 5

配方数	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12
	VMQ1	VMQ2	VMQ2	VMQ2	VMQ3	VMQ3	VMQ3	VMQ4
硅橡胶	2.96	1.00	1.00	1.00	0.65	0.65	0.65	0.20
双键量 (mol %)								
橡胶量 (重量份)	60	60	60	60	60	60	60	60
粉末氧化硅	干	干	干	湿	干	干	湿	
粉末二氧化硅 的量	40	40	40	40	40	40	40	40
过氧化物(重量份)	4	4	1	1	4	1	1	4
硫化活化剂 (重量份)	-	-	0.5	0.5	-	0.5	0.5	-

表 6

未硫化硅橡胶组合物 R5			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例97	A1	7.2	A
实施例98	A4	4	A
实施例99	A6	0.8	C
实施例100	B1	2	B
实施例101	C1	7.2	B
实施例102	F1	3	A
实施例103	G1	0	B
实施例104	H	6 或更多	A
实施例105	K	2 或更多	B
实施例106	L1	4	A
实施例107	L2	0.8	A
实施例108	M1	7.2	A
实施例109	M2	1.6	B
实施例110	N	3.8	A
实施例111	O	0	A
实施例112	P	2 或更多	A

表 7

未硫化硅橡胶组合物 R6			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例113	A4	4	B
实施例114	A6	0.8	C
实施例115	B1	2	B
实施例116	C1	7.2	B
实施例117	G1	0	C
实施例118	H	6 或更多	B
实施例119	K	2 或更多	B
实施例120	L1	4	A
实施例121	L2	0.8	B
实施例122	M1	7.2	A
实施例123	M2	1.6	B
实施例124	N	3.8	B
实施例125	O	0	A
实施例126	P	2 或更多	A

表 8

未硫化硅橡胶组合物 R7			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例127	A4	4	A
实施例128	A6	0.8	B
实施例129	B1	2	A
实施例130	C1	7.2	A
实施例131	G1	0	A
实施例132	H	6 或更多	A
实施例133	K	2 或更多	A
实施例134	L1	4	A
实施例135	L2	0.8	A
实施例136	M1	7.2	A
实施例137	M2	1.6	A
实施例138	N	3.8	A
实施例139	O	0	A
实施例140	P	2 或更多	A

表 9

未硫化硅橡胶组合物 R8			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例141	A4	4	B
实施例142	A6	0.8	B
实施例143	B1	2	B
实施例144	C1	7.2	B
实施例145	G1	0	B
实施例146	H	6 或更多	B
实施例147	K	2 或更多	B
实施例148	L1	4	A
实施例149	L2	0.8	C
实施例150	M1	7.2	A
实施例151	M2	1.6	C
实施例152	N	3.8	B
实施例153	O	0	A
实施例154	P	2 或更多	A

表 10

未硫化硅橡胶组合物 R9			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例155	A1	7.2	A
实施例156	A4	4	B
比较例10	A6	0.8	D
实施例157	B1	2	B
实施例158	C1	7.2	B
实施例159	F1	3	A
实施例160	G1	0	C
实施例161	H	6 或更多	B
实施例162	K	2 或更多	C
实施例163	L1	4	A
实施例164	L2	0.8	C
实施例165	M1	7.2	A
实施例166	N	3.8	B
实施例167	O	0	A
实施例168	P	2 或更多	A

表 11

未硫化硅橡胶组合物 R1			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例169	A4	4	A
实施例170	A6	0.8	B
实施例171	B1	2	B
实施例172	C1	7.2	A
实施例173	G1	0	A
实施例174	H	6 或更多	A
实施例175	K	2 或更多	A
实施例176	L1	4	A
实施例177	L2	0.8	B
实施例178	M1	7.2	A
实施例179	M2	1.6	B
实施例180	N	3.8	A
实施例181	O	0	A
实施例182	P	2 或更多	A

表 12

未硫化硅橡胶组合物 R11			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例183	A4	4	B
实施例184	A6	0.8	B
实施例185	B1	2	B
实施例186	C1	7.2	C
实施例186	G1	0	B
实施例188	H	6 或更多	C
实施例189	K	2 或更多	B
实施例190	L1	4	B
实施例191	L2	0.8	C
实施例192	M1	7.2	B
实施例193	M2	1.6	C
实施例194	N	3.8	B
实施例195	O	0	B
实施例196	P	2 或更多	B

表 13

未硫化硅橡胶组合物 R12			
	热塑性树脂 组合物	每分子活性 原子数	粘合强度
实施例197	A1	7.2	C
实施例198	A4	4	C
比较例11	A6	0.8	D
实施例199	B1	2	C
实施例200	C1	7.2	C
实施例201	F1	3	C
实施例202	G1	0	C
实施例203	H	6 或更多	C
实施例204	L1	4	B
实施例205	M1	7.2	B
实施例206	N	3.8	C
实施例207	O	0	A
实施例208	P	2 或更多	B