



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101070428 B

(45) 授权公告日 2010. 10. 06

(21) 申请号 200710103221. 1

最后一段.

(22) 申请日 2007. 05. 10

说明书第 5 页第 3 段至第 17 页第 5 段.

(30) 优先权数据

CN 1389516 A, 说明书第 17 页第 4 — 5 段.

102006022097. 8 2006. 05. 11 DE

US 5438094 A, 1995. 08. 01, 说明书第 2 栏第

49 行至第 9 栏第 42 行, 实施例, 摘要.

(73) 专利权人 瓦克化学股份公司

说明书第 2 页第 2 段至第 14 页第 6 段.

地址 德国慕尼黑

说明书第 3 页第 4 段至第 19 页最后一段.

(72) 发明人 阿明·费恩

审查员 岳瑞娟

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 程大军

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

C08J 5/00 (2006. 01)

C09K 3/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

说明书第 4 页第 4 段至第 14 页第 3 段.

CN 1468908 A, 2004. 01. 21, 说明书第 14 页第 6 段.

CN 1304959 A, 2001. 07. 25, 说明书第 14 页最后一段.

CN 1597819 A, 2005. 03. 23, 说明书第 19 页

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

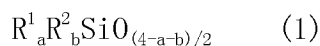
自粘的加成交联的有机硅组合物

(57) 摘要

本发明提供了一种自粘的加成交联的有机硅组合物, 其包括: (A) 至少一种二有机聚硅氧烷, (B) 至少一种含 SiH 的交联剂, 其包含限定部分的基, 条件是有机氢聚硅氧烷 (B) 在 25℃ 下测得的粘度为 5mPa. s-5Pa. s, (C) 至少一种有机氢低聚硅氧烷, 和 (D) 至少一种氢硅烷化催化剂。

1. 一种自粘的加成交联的有机硅组合物,其包括:

(A) 具有以下通式 (1) 的至少一种二有机聚硅氧烷:



其中

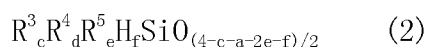
R^1 是羟基或一价的任选卤素取代的烷基,其任选地含有 O、N、S 或 P 原子,具有 1-20 个碳原子,并且不含脂族不饱和基团,

R^2 是一价的脂族不饱和的、任选卤素取代的烷基,其任选地含有 O、N、S 或 P 原子,并且具有 2-10 个碳原子,

b 表示 0.0003-2 的数值,

条件是 $1.5 < (a+b) \leq 3.0$, 每个分子具有平均至少 2 个脂族不饱和基 R^2 , 并且所述二有机聚硅氧烷 (A) 在 25°C 下测得的粘度为 1mPa. s-40000Pa. s,

(B) 具有以下通式 (2) 的至少一种有机氢聚硅氧烷:



其中

R^3 是具有 1-10 个碳原子的一价的脂族饱和烷基,

$R^4(a)$ 是任选卤素取代的、具有 6-20 个碳原子的一价烷基,其含有至少一个芳族的 C_6 环,和 / 或

(b) 是卤素取代的、具有 2-20 个碳原子的饱和的一价烷基,其任选地含有 O 或 N 原子,

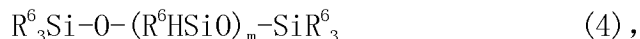
R^5 是任选卤素取代的、任选地含有 O、N、S 或 P 原子、并具有 6-24 个碳原子的烷基,其是二价的,并且在两端都是 Si 键合的,

c 和 f 是正的数值,和

d 和 e 是 0 或正的数值,

条件是 d 和 e 不同时为 0, 并且所述有机氢聚硅氧烷 (B) 在 25°C 下测得的粘度为 5mPa. s-5Pa. s,

(C) 具有以下通式 (3)、(4)、(5)、(6) 或 (7) 中至少一种的有机氢低聚硅氧烷:



其中

R^6 是一价的任选卤素取代的具有 1-10 个碳原子的烷基,

n 是 4、5、6、7、8,

m 是 4、5、6

o 是 3、4 或 5, 和

p 是 3、4 或 5,

条件是 $o \geq p$, 以及

(D) 至少一种氢硅烷化催化剂,

其中, 对于 100 重量份二有机聚硅氧烷 (A) 而言, 使用 0.1-30 重量份的有机氢聚硅氧

烷 (B), 以及 0.02-9 重量份的有机氢低聚硅氧烷 (C)。

2. 权利要求 1 的有机硅组合物, 其还包括另外的成分 (E), 成分 (E) 选自阻聚剂、稳定剂、催化剂、填料、增塑剂、粘合促进剂、可溶性染料、有机和无机颜料、溶剂、杀真菌剂、香味剂、分散助剂、流变添加剂、腐蚀抑制剂、阻燃剂、以及用于影响电性能的试剂。

3. 一种制备加成交联的有机硅弹性体或复合材料的方法, 其包括在 40℃ -250℃ 下加热权利要求 1 或 2 的有机硅组合物。

4. 通过权利要求 3 的方法得到的加成交联的有机硅弹性体或复合材料。

5. 权利要求 1-2 之一的加成交联的有机硅组合物用于制备复合材料、成型制品、用于封装和用于粘性结合电气和电子部件的用途。

自粘的加成交联的有机硅组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及自粘的加成交联的有机硅组合物,涉及制备加成交联的有机硅弹性体及复合材料的方法。

背景技术

[0002] 已知的是,加成交联的有机硅弹性体与众多基材如塑料、金属和玻璃的粘合力较低,甚至频繁地会观察到有机硅与基材的自发脱离。但是,因为牢固和长久持续的有机硅弹性体的基材粘合对众多的应用极为重要,所以已经提出了多种具体的措施,以求实现基材与有机硅弹性体之间的牢固粘结。

[0003] 原则上,可以通过在进行加成交联有机硅弹性体组合物之前恰当地改进所述基材和/或基材表面的化学和/或物理性质来增加有机硅弹性体/基材组合体的粘合。这可以例如通过用粘合促进剂(称为底物)来预处理所述基材表面、通过等离子体处理基材表面、通过混合特殊的加成物至基材中、通过特别调节基材的形态以及通过增加表明粗糙度来进行。所有这些措施的缺点在于另外的加工步骤变为是必须的,或者是对基材的性质必须提出新的特殊要求。

[0004] 此外,加成交联的有机硅弹性体与各种材料的粘合可以通过混入未交联有机硅化合物中的一种或多种添加剂来改进。这种添加剂包括含有高反应性官能团如烷氧基、环氧基、羧基和氨基的化合物,这些基团通常选择为使得粘合促进剂能够与基材和与有机硅弹性体成分反应。虽然在某些情况下可以通过这种粘合促进剂来进行基材的预处理,然而所实现的粘合性经常不能满足所提出的要求。另外,通过较高含量的这些粘合促进剂来增加粘合性可能仅在有限的程度上起作用,因为其包含的高反应性基团对使用性能有越来越多的不利影响,例如储存稳定性、交联特性(抑制性)、毒性可接受性。因此,所进行的努力致力于尽可能地减少粘合促进剂的量。

[0005] 专利 EP 0 875 536 A2 描述了一种自粘型加成交联的硅橡胶共混物,其特征在于 SiH 交联剂(a) 包含至少 20 个 SiH 基团(剩余的基是脂族饱和的),有环氧官能的烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d) 存在,

[0006] 任选存在过氧化物 g)。

[0007] 特别优选的是在该专利说明书中使用缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷(Glymo)。EP 0 875 536 A2 中所描述的硅橡胶共混物尤其适合于制备由有机硅弹性体和有机聚合物构成的复合模制品。但是,这里所描述的组合物的缺点是,只有在使用每个分子具有平均至少 20 个 SiH 基团的非常富含 SiH 的交联剂时,才可以得到足够的粘合。实际上,在这里的实施例中,使用的是每个分子具有 30 个 SiH 基团的交联剂。这种高官能度的交联剂的使用显著降低了加成交联的硅橡胶混合物的储存稳定性;即,流动性受到很大破坏,以至于可能会使化合物硬化,结果是使得化合物的正常加工如注塑不再可能。此外,为了得到高水平的粘合,需要使用相对大量的环氧官能的烷氧基硅烷/-硅氧烷,由此显著降低了交联速度。虽然通过使用过氧化物能够部分补偿这点,但是,正如 EP 0 875 536 A2 中所描

述的,因为所需要的较低的交联温度(有机聚合物的软化),这种情况是只有以下的过氧化物适合于这种目的:具有较低的引发温度的过氧化物,例如所描述的 2,4-二氯过氧化苯甲酰,这种过氧化物一方面在毒性上是非常令人讨厌的,因为所释放的分裂产物和二级产物(PCB 问题),而在另一方面,其还进一步破坏化合物的储存稳定性。因为使用环氧官能的烷氧基硅烷/-硅氧烷而导致的缺点是醇基团的消除、反应性和极性基团的使用、以及在官能烷氧基硅烷的情况下的 effluorescence 和渗出物的问题。醇的消除一方面对于有效粘合是有害的,因为醇在有机硅的表面积聚,并因此向面向基材的表面积聚,由此损害有机硅和表面之间的接触,另一方面,优选的是使用甲氧基硅烷,而甲氧基硅烷释放出甲醇,因此被归类为有毒。而且,挥发性分裂产物(醇的消除)的释放伴随着有机硅弹性体不可忽略的收缩,而这通常是不能令人满意的。

[0008] 由于其极性,反应性环氧和/或烷氧基的使用导致触变性的硅橡胶组合物,其可能不再是流体,并且其次所述反应性基团甚至可能会在储存期间发生反应,因此不再适宜于粘合力发展。如果使用烷氧基硅烷,那么尚未被交联过程中的反应所消耗掉的硅烷分子就会逐渐迁移到有机硅弹性体的表面,并在此进行水解和缩合而形成倍半硅氧烷,这种形成物可以通过表面上的 effluorescence 而得到证明,并且会导致弹性体变混浊。而且,因为其迁移至表面,其导致在注塑过程中的模具沉积物,这会导致注塑装置增加的清洁工作时间和较长的停滞时间。

[0009] 德国专利申请 DE 102 04 893 A1 描述了自粘的加成交联有机硅混合物,特征在于其包括至少一种有机氢硅氧烷交联剂 b),并要求其满足以下条件:i) 有机氢硅氧烷的一种包含多于 7mmol SiH/g,和 ii) 有机氢硅氧烷的一种在分子中包含至少一个芳族基团,iii) i) 和 ii) 可以在相同的有机氢硅氧烷中实现,或在不同的有机氢硅氧烷中实现。尽管有这种特殊的交联剂 b),有效的粘合仍然需要在各种情况下也包含至少一个环氧基团的至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷。因此,这里再次存在已经描述过的使用烷氧基/环氧粘合促进剂相同问题。

[0010] 专利 EP 0 686 671 A2 描述了自粘的加成交联材料,其没有使用特别的粘合促进剂,因为粘合促进成分或者是以下的有机氢聚硅氧烷,其每个分子具有平均至少 2 个 SiH 基团,并且至少 12 摩尔%的一价 Si 键合的基是具有芳族环的烃基(其表示为,如果含有芳族环的有机的量低于 12 摩尔%,则不能实现满意的粘合),或者是具有每个分子平均至少 1 个 SiH 基团、并且含有由两个芳族环组成的基团的化合物,该两个芳族环彼此由 $-R^{13}R^{14}Si-$ 、 $-R^{13}R^{14}SiO-$ 、 $-OR^{13}R^{14}SiO-$ 或 $-R^{13}R^{14}SiOR^{13}R^{14}Si-$ 隔开,而基 R^{13} 、 R^{14} 表示一价的烃基。因此,该粘合促进成分可以与有机硅弹性体化合物的交联剂相同。该组合物产生了与有机聚合物有效的粘合,尤其是与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 共聚物的粘合,但同时又表现出可轻易与金属的脱模。但是,高含量的含有多于 12 摩尔%的含 SiH 粘合促进成分中的芳族环基意味着与加成交联有机硅弹性体化合物的其它成分有相当程度的不相容性。这导致一方面在存储期间的部分分离(渗出物),这使得在使用前需要重复地使含有该成分的组分均化。这种不相容性从部分未交联化合物的乳状混浊已是明显,其也可以从由此制备的有机硅弹性体部件一部分的显著下降的透明性得到证明。如果所述粘合促进成分同时作用为用于有机硅弹性体组合物的交联剂,那么该不相容会导致硫化缺陷,其又导致部分硫化物的不均匀网络形成和不够好的机械性能。为了避免这些硫化缺陷,需要使用除促进粘合的含 Si 成分外含

SiH 的交联剂,该交联剂完全与所述有机硅弹性体化合物相容,虽然这样会导致其它缺点,如增加的压缩永久变形值以及粘合促进成分的增加的渗出倾向。在含 SiH 的粘合促进成分中,多于 12 摩尔%的高水平的含芳族环的基也会导致有机硅弹性体化合物中相当可观的结构粘度和触变性,实例是液体硅橡胶的注塑。专利 EP 0 728 825 B1 描述了自粘的硅橡胶,其包括交联剂 $R_3Si(OSi(R)H)_nOSiR_3$ 、 $-(OSi(R)H)_n-$ 或 $R_{4-1}Si(OSi(R)_2H)_1$,其中 n 是至少 3, $1 = 3$ 或 4,以及特殊的粘合促进剂。该粘合促进剂是包含至少一个脂族不饱和基团和至少两个亚苯基的分子。

[0011] 专利 EP 1 106 665 B1 描述了自粘的加成交联材料,由于特殊的 Si-H 交联剂 (B) 和有机硅化合物 (C) 与环氧化物基团和可水解基团的组合而得到的协同作用,得到了有效的粘合。虽然该专利没有就交联剂提供解决方案,但是就粘合促进添加剂 (C) 而言其还是具有缺点。

[0012] 总之,可以说没有一种传统的加成交联有机硅弹性体组合物满足对以下用途的自粘有机硅弹性体材料所提出的要求,该有机硅弹性体材料特别要用于复合模制品的生产或用于电气 / 电子部件封装,所述要求包括:

[0013] a) 高流动性 (非常低的触变性,如果存在) 和高储存稳定性

[0014] b) 在相对低温下的高的交联速度

[0015] c) 与有机聚合物和金属的高的粘合力

[0016] d) 即使在未交联组分进行储存和随后的加工后仍然具有的高粘合力

[0017] e) 高的复合材料粘合力,即使在其储存后

[0018] f) 用于食物或接近食物的领域中的毒性可接受性和适合性

[0019] g) 高水平的使用性能 (透明性、非腐蚀性、特征机械性能)

[0020] h) 在注塑模具中最少的沉积物,如果存在的话,

[0021] i) 注塑时最小的弹性体部件的收缩。

发明内容

[0022] 因此,本发明的目的是提供加成交联的有机硅弹性体材料,其易于与有机塑料和金属自粘合,没有以上所述的缺点,并且公平处理以上所述要求的各个方面。令人惊奇地,本发明的组合物满足了这些要求。

[0023] 该目的通过本发明的自粘型加成交联的组合物而得以实现,其有效的自粘合质量通过含有 SiH 的交联剂与含有 SiH 的低聚硅氧烷的结合而得以实现。

[0024] 本发明提供了一种自粘的加成交联的有机硅组合物,其包括:

[0025] (A) 具有以下通式 (1) 的至少一种二有机聚硅氧烷:

[0026] $R_a^1 R_b^2 SiO_{(4-a-b)/2}$ (1)

[0027] 其中

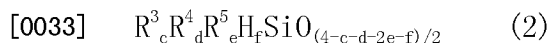
[0028] R^1 是羟基或一价的任选卤素取代的烃基,其任选地含有 O、N、S 或 P 原子,具有 1-20 个碳原子,并且不含脂族不饱和基团,

[0029] R^2 是一价的脂族不饱和的、任选卤素取代的烃基,其任选地含有 O、N、S 或 P 原子,并且具有 2-10 个碳原子,

[0030] b 表示 0.0003-2 的数值,

[0031] 条件是 $1.5 < (a+b) \leq 3.0$, 每个分子具有平均至少 2 个脂族不饱和基 R^2 , 并且所述二有机聚硅氧烷 (A) 在 25°C 下测得的粘度为 1mPa. s-40000Pa. s,

[0032] (B) 具有以下通式 (2) 的至少一种有机氢聚硅氧烷:



[0034] 其中

[0035] R^3 是具有 1-10 个碳原子的一价的脂族饱和烷基,

[0036] $R^4(a)$ 是任选卤素取代的、具有 6-20 个碳原子的一价烷基, 其含有至少一个芳族的 C_6 环, 和 / 或

[0037] (b) 是卤素取代的、具有 2-20 个碳原子的饱和的一价烷基, 其任选地含有 O 或 N 原子,

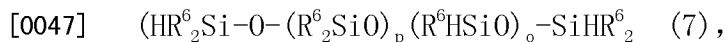
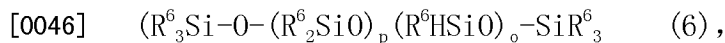
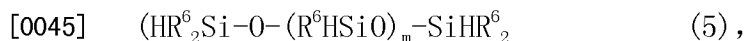
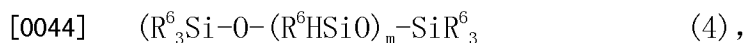
[0038] R^5 是任选卤素取代的、任选地含有 O、N、S 或 P 原子、并具有 6-24 个碳原子的烷基, 其是二价的, 并且在两端都是 Si 键合的,

[0039] c 和 f 是正的数值, 和

[0040] d 和 e 是 0 或正的数值,

[0041] 条件是 d 和 e 不同时为 0, 并且所述有机氢聚硅氧烷 (B) 在 25°C 下测得的粘度为 5mPa. s-5Pa. s,

[0042] (C) 具有以下通式 (3)、(4)、(5)、(6) 或 (7) 中至少一种的有机氢低聚硅氧烷:



[0048] 其中

[0049] R^6 是一价的任选卤素取代的具有 1-10 个碳原子的烷基,

[0050] n 是 4、5、6、7、8,

[0051] m 是 4、5、6

[0052] o 是 3、4 或 5, 和

[0053] p 是 3、4 或 5,

[0054] 条件是 $o \geq p$, 以及

[0055] (D) 至少一种氢硅烷化催化剂。

[0056] 有机氢聚硅氧烷 (B) 和有机氢低聚硅氧烷 (C) 作用为交联剂, 同时, 完全令人惊奇的是, (B) 和 (C) 协同地作用为粘合促进剂。

[0057] 所述有机硅组合物的有利的性质在于以下事实: 在任何情况下, 所述自粘合是通过加成交联材料中的成分而实现的, 即含 SiH 的交联剂 (B) 与化合物 (C) 的组合, 所述 SiH 交联剂 (B) 只需要包含少量的降低其与所述材料剩余成分相容性 (主要是与二有机聚硅氧烷) 的基团。而且, 这些基团是非反应性的官能团, 由此保护了所述材料的毒性可接受性 (例如饮用水批准、BfR/FDA 批准); 没有硫化缺陷, 储存稳定性足够好, 交联的有机硅弹性体的透明性得以保存, 没有除气、渗出或可萃取成分加入。降低了相容性的 SiH 交联剂 (B) 与有机氢低聚硅氧烷 (C) 的组合使得可以将 SiH 交联剂中不相容基团的含量保持得较低。

只有两种成分 (B) 和 (C) 的组合才导致这两种成分的自粘合作用的协同效果。

[0058] 本发明特别基于以下事实而值得注意：

[0059] a) 交联速度没有下降，并且在某些情况下是增加的，

[0060] b) 不需要承受弹性体机械性能不利的改变，

[0061] c) 粘合促进成分 (B) 和 (C) 同时作用为交联剂（不需要额外的 SiH 交联剂）

[0062] d) 即使是在金属上也得到了强的自粘合，不用防止与金属固化模具的脱模（据发现，与金属的粘合允许有机硅弹性体部件在交联后不久脱模；但是，如果将粘结的有机硅弹性体 / 金属组件进行储存，则有机硅弹性体在短时间内牢固且耐久地与金属表面结合在一起），

[0063] e) 未交联材料的流动性几乎完全没有受到不利的影响，

[0064] f) 透明性不因为额外的粘合促进剂而下降，

[0065] g) 没有 - 可能是有毒的 - 分裂产物释放

[0066] h) 没有挥发性成分对收缩有不利的的影响

[0067] i) 得到的弹性体适宜用于接近食品和医疗的应用。

[0068] 尽管本发明的粘合促进成分 (B) 具有与材料其它成分下降的相容性，从混合加料过程的混浊这很明显，但是该混浊在材料为交联进行加热时立刻就消失掉；这表明交联剂分子在交联时在材料中均匀地分布。

[0069] 如果促进粘合的含 SiH 的成分 (B) 在所述基中包含至少 12 摩尔 % 的苯基，则相反，这种混浊即使在典型的交联温度下都会存在，表明不均匀的网络形成，这也可以从光学性能、交联特征及机械性能上得到证明。

[0070] 组分 (A)、(B) 和 (C) 可以包含一种化合物，或不同化合物的混合物。

[0071] 基 R^1 的实例是烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正辛基、2-乙基己基、2,2,4-三甲基戊基、正壬基和十八基；环烷基，例如环戊基、环己基、环庚基、降冰片基、金刚烷基乙基或冰片基；芳基或烷芳基，例如苯基、乙苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基或萘基；芳烷基，例如苯甲基、2-苯丙基或苯乙基，或上述基的卤代和 / 或由有机团官能化的衍生物，例如 3,3,3-三氟丙基、3-碘丙基、3-异氰酸根合丙基、氨基丙基、甲基丙烯酰氧基甲基或氰乙基。优选的基 R^1 包含 1-10 个碳原子，以及任选的卤素取代基。特别优选的基 R^1 是甲基、苯基和 3,3,3-三氟丙基，尤其是甲基。

[0072] 基 R^2 应服从氢硅烷化反应。其实例是烯基和炔基，例如乙烯基、烯丙基、异丙烯基、3-丁烯基、2,4-戊二烯基、丁二烯基、5-己烯基、十一碳烯基、乙炔基、丙炔基和己炔基；环烯基，例如环戊烯基、环己烯基、3-环己烯基乙基、5-双环庚烯基、降冰片烯基、4-环辛烯基或环辛二烯基；烯芳基，例如苯乙烯基或苯乙烯基乙基，以及上述基的卤代的和含杂原子的衍生物，例如 2-溴乙烯基、3-溴-1-丙炔基、1-氯-2-甲基烯丙基、2-(氯甲基)烯丙基、苯乙烯基氧基、烯丙基氧基丙基、1-甲氧基乙烯基、环戊烯基氧基、3-环己烯基氧基、丙烯酰基、丙烯酰氧基、甲基丙烯酰基或甲基丙烯酰氧基。优选的 R^2 是乙烯基、烯丙基和 5-己烯基，尤其是乙烯基。

[0073] 对于通式 (1) 所述二有机聚硅氧烷 (A)，其在 25°C 下测得的粘度优选为 100mPa.s-30000Pa.s。特别优选该粘度范围是 1-30000Pa.s。取决于加成交联组合物的性质，不同的粘度范围是特别优选的。对于称为 RTV-2（室温硫化型硅橡胶）的材料，100-10000mPa.s。

s 的粘度为特别优选 ;对于 LSR(液体硅橡胶), 粘度为 1-100Pa. s ;对于 HTV(高温硫化型硅橡胶), 粘度为 2000-40000Pa. s。

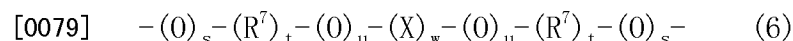
[0074] 基 R^3 的实例是烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正辛基、2- 乙基己基、和十八基 ;以及环烷基, 例如环戊基、环己基、降冰片基、或冰片基。优选的基 R^3 是具有 1-10 个碳原子的烃基。特别优选的基 R^3 是甲基。

[0075] 基 R^4 的实例苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯基、蒽基、茚基、菲基、萘基、苝基、苯乙基或苯丙基, 以及上述基的卤代和 / 或由有机团官能化的衍生物, 例如邻 -、间 - 和对 - 氯苯基、五氟苯基、溴甲苯基、三氟甲苯基、苯氧基、苄氧基、苄氧基乙基、苯甲酰基、苯甲酰氧基、对叔丁基苯氧基丙基、4- 硝基苯基、喹啉基、或五氟苯甲酰氧基。

[0076] 具有 2-20 个碳原子的烃基 R^4 的实例是例如 3- 氯丙基、3- 溴丙基、3,3,3- 三氟丙基、2- 氟乙基、1,1- 二氢全氟十二基或 2- 氰乙基。优选的基 R^4 是苯基和 3,3,3- 三氟丙基。

[0077] 特别优选的基 R^4 是苯基。

[0078] 优选的基 R^5 具有以下通式 (6) :



[0080] 其中

[0081] s 、 t 、 u 和 w 彼此独立地表示 0、1 或 2 的数值,

[0082] R^7 在各种发生的情况下可以是相同或不同的, 并且是二价的、任选卤素取代的烃基, 其任选地含有 O、N、S 或 P 原子, 不含脂族不饱和基团, 并且含有 1-10 个碳原子, 例如 $-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、 $-CF_2-$ 、 $-CH_2-CF_2-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH_2-O-$ 或 $-CF_2-CF_2-O-$,

[0083] $-(X)-$ 是二价的基, 其选自 :

[0084] $-Ph-$ 、 $-Ph-O-Ph-$ 、 $-Ph-S-Ph-$ 、 $-Ph-SO_2-Ph-$ 、 $-Ph-C(CH_3)_2-Ph-$ 、 $-Ph-C(CF_3)_2-Ph-$ 、 $-Ph-C(O)-Ph-$ 、环己烯基或降冰片烯基, $-Ph-$ 表示亚苯基。

[0085] 特别优选的基 R^5 是亚苯基。

[0086] 有机氢聚硅氧烷 (B) 的每个分子包含至少 2 个 SiH 基团, 优选至少 5 个。

[0087] 另一优选的实施方案的每个分子包含 5-18 个 SiH 基团。成分 (B) 的粘度在 25°C 下测量优选为 5mPa. s-1Pa. s。

[0088] 由于 SiH 基团的不稳定性, 成分 (B) 可以因为其制备而包括少量的、典型 < 100ppm 重量的 Si 键合的 OH 基团。

[0089] 烃基 R^6 的实例是烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、正辛基、2- 乙基己基、2,2,4- 三甲基戊基、和正壬基 ;芳基, 例如苯基、乙苯基、甲苯基、二甲苯基、三甲苯基或萘基 ;芳烷基, 例如苯甲基、苯乙基或苯丙基 ;以及上述基的卤素取代或含杂原子的衍生物, 例如 3- 氯丙基、3- 溴丙基、(对 - 氯甲基) 苯基、(对 - 氯甲基) 苯乙基、羟甲基、羟乙基、羟丙基、羟丁基、3,3,3- 三氟丙基、乙酰基、乙酰氧基甲基、乙酰氧基乙基、乙酰氧基丙基、3- 苯氧基丙基、苯甲酰氧基丙基。优选的基 R^6 是甲基、乙基、丙基、丁基、辛基、苯基和 3,3,3- 三氟丙基。特别优选的基 R^6 是甲基和苯基, 其中甲基为尤其优选的基。

[0090] 有机氢低聚硅氧烷 (C) 优选包含式 (3) 和 (5) 的化合物, 更优选包含式 (3) 的化合物。对于式 (3) 的化合物, 数值 n 为 4-6 是优选的, 特别优选的是 5 和 6, 因为由此模具的

粘性比 n 为 4 时低,同时粘合得到优化。在 n 为大于 8 时,粘合性又会受到严重损害,不再能够观察到就粘合性而言的 (B) 和 (C) 的协同效果。

[0091] 对于 100 重量份二有机聚硅氧烷 (A) 而言,使用 0.1-30 重量份、优选 0.5-10 重量份、尤其是 1-5 重量份的有机氢聚硅氧烷 (B)。就有机氢低聚硅氧烷 (C) 而言,典型使用 0.02-9 重量份、优选 0.1-3 重量份,尤其是 0.1-1.0 重量份。在有机氢低聚硅氧烷 (C) 的量低于 0.02 重量份时,观察不到协同效果。完全的效果从 0.1 重量份的水平时开始观察到。在量大于 9 重量份时,取决于 (B) 与 (C) 之比的协同效果基本上再次变得微弱。而且,此时几乎不再能够得到具有相对较高肖氏 A 硬度 (大于 45) 的有机硅弹性体。进而,随着有机氢低聚硅氧烷 (C) 的量的上升,模具粘性增加,这将会不利地影响加工。

[0092] SiH 基团的总量与 Si- 乙烯基的总量之比可以在 0.5-15 之间,优选 1.0-7,特别优选 1.2-4.5。

[0093] 氢硅烷化催化剂 (D) 作用为用于称为氢硅烷化加成反应的催化剂,该反应是二有机聚硅氧烷 (A) 的脂族不饱和烃基 R^2 与有机氢聚硅氧烷 (B) 及有机氢低聚硅氧烷 (C) 的硅键合的氢原子之间进行的反应。多种适宜的氢硅烷化催化剂已描述在文献中。原则上可以使用现有技术中用于加成交联硅橡胶材料的相应的所有氢硅烷化催化剂。

[0094] 氢硅烷化催化剂 (D) 可以使用金属及其化合物,例如铂、铑、钯、钌和铱,优选铂和铑。所述金属可以适宜地固定在细分散的载体材料上,例如活性炭,金属氧化物,例如氧化铝或二氧化硅。优选的是使用铂和铂的化合物。特别优选的是使用可溶解于聚有机硅氧烷中的铂化合物。可以使用的可溶性铂化合物包括例如式 $(PtCl_2 \cdot \text{烯烃})_2$ 和 $H(PtCl_3 \cdot \text{烯烃})$ 的铂-烯烃络合物,优选使用具有 2-8 个碳原子的烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯的异构体和辛烯的异构体,或具有 5-7 个碳原子的环烯烃,例如环戊烯、环己烯和环庚烯。其它可溶性铂催化剂是式 $(PtCl_2C_3H_6)_2$ 的铂-环丙烷的络合物,其是六氯铂酸与醇、醚和醛或其混合物,或者是六氯铂酸与甲基乙烯基环四硅氧烷在碳酸氢钠于乙醇溶液中的存在下的反应产物。也可以使用具有磷配体、硫配体和胺配体的铂催化剂,例如 $(Ph_3P)_2PtCl_2$ 。特别优选的是铂与乙烯基硅氧烷的络合物,例如均二乙烯基四甲基二硅氧烷。

[0095] 氢硅烷化催化剂 (D) 的用量由所需的交联速度以及经济方面的考虑决定。通常,按铂金属计,每 100 重量份二有机聚硅氧烷 (A) 使用 1×10^{-5} - 5×10^{-2} 重量份、优选 1×10^{-4} - 1×10^{-2} 重量份、尤其是 5×10^{-4} - 5×10^{-3} 重量份的铂催化剂。

[0096] 所述自粘合、加成交联的有机硅组合物可以适宜地包含其它成分 (E),其选自阻聚剂、稳定剂、催化剂、填料如增强和非增强填料、增塑剂、粘合促进剂、可溶性染料、有机和无机颜料、溶剂、杀真菌剂、香味剂、分散助剂、流变添加剂、腐蚀抑制剂、氧化抑制剂、光稳定剂、热稳定剂、阻燃剂、以及用于影响电性能的试剂。

[0097] 为了在交联的硅橡胶部件上实现足够高的机械强度,优选引入活性补强填料作为成分 (F) 至加成交联的有机硅组合物中。所用的活性补强填料 (F) 尤其是沉淀法和热解法二氧化硅,以及它们的混合物。经 BET 方法确定的这些活性补强填料的比表面积应为量至少 $50m^2/g$,优选应当在 $150-400m^2/g$ 的范围内。这种活性补强填料在硅橡胶领域是非常著名的材料。

[0098] 自粘合加成交联有机硅组合物的配混通过以任何顺序混合上述组分来进行。

[0099] 自粘型加成交联有机硅组合物的交联形成有机硅弹性体和复合材料优选通过加

热来完成,优选在 40-250℃,更优选至少 50℃,尤其是至少 80℃,优选不超过 200℃,尤其是不超过 180℃。

[0100] 本发明还提供加成交联的有机硅弹性体及复合材料。

[0101] 在制备复合材料的过程中,将有机硅组合物涂敷到基材上,随后优选通过在 40-250℃加热交联以形成复合材料。

[0102] 所述自粘型加成交联有机硅组合物可以特别有利地用于需要在加成交联的有机硅弹性体与基材之间形成有效粘合的领域中,所述基材优选包括有机聚合物、金属或玻璃。基材可以是模制品、薄膜或涂层形式的。自粘合加成交联有机硅组合物适合于通过涂布、粘合剂粘结或封装来制备复合材料,以及用于制备成型制品。所述自粘合加成交联有机硅组合物特别适合于封装和粘合剂粘结电气和电子部件,以及用于制备复合模制品。这里的复合模制品是指整体形状的制品,其包含由有机硅组合物制备的有机硅弹性体部件构成的复合材料,以及至少一种基材,在两个部件之间存在固体的永久的结合。这种类型的复合模制品优选通过加工有机聚合物来形成成型制品,然后将有机硅组合物与所述模制品相结合并进行交联来制备,交联可以例如在注塑过程中通过挤出、或者在称为压模的方法中完成。

[0103] 复合材料以及特别是复合模制品可以用于非常宽广的任何领域中,例如在电子、家用电器、生活消费品、建筑及汽车工业中,在医疗工程及在运动和休闲制品的制造中。

具体实施方式

[0104] 实施例

[0105] 在以下的实施例中,除非说明,否则在任何所给出的情况下,

[0106] 所有的压力都是 0.1MPa(绝对压力),以及

[0107] 所有的温度都是 23℃。

[0108] 基材

[0109] 本发明的粘合性以及非创造性的加成交联的有机硅弹性体在以下基材上进行测试:

[0110] a)PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯);德国 Ludwigshafen BASF AG 的

Ultradur® B4300G6;^{30%的玻纤增强 (GF)}

[0111] b)PBT:德国 Leverkusen 的 BayerAG 的Pocan® B3235; 30% (GF)

[0112] c) 尼龙 6:德国 Leverkusen 的 Bayer AG 的Durethan® BKV30; 30% (GF)

[0113] d) 铝(工业级,未涂底漆)

[0114] e) 钢:VA 钢(工业级)

[0115] 粘合的特征

[0116] 将尺寸为 60×25×2mm 的基材条插入不锈钢的压制模具中,该模具充满了待测试的加成交联有机硅弹性体材料。为了防止有机硅弹性体在拉伸试验中的过度延伸,将织物带(band)通过交联引入有机硅弹性体中。加压硫化在温度为 170℃、压力为 30 吨下进行 3 分钟。在去除层压物和室温下储存至少 16 小时后,将刚性的基材体牢牢夹住,测量剥离试验中将粘附的有机硅弹性体条分开所需的最大分离开的力量。分离力(PF)根据 DIN ISO 813 确定,并且以 N/mm 记录。对每个实施例测量 4 个层压品,分离力(PF)按平均值确定,内

聚破坏的比例按照百分数确定。内聚破坏 (CF) 为 0% 意味着有机硅弹性体经历了与基材表面的完全分离, 基材表面上没有残余物。内聚破坏为 100% 则表示解层叠仅通过在有机硅弹性体内的破裂生长进行。

[0117] 实施例 1 (本发明)

[0118] 基础化合物 1 (BC)

[0119] 在试验室用的混炼机中进料 156g 乙烯基二甲基硅氧烷终止的聚二甲基硅氧烷, 其粘度为 20000mPa·s (25℃), 并将该初始进料加热至 150℃, 再与 116g 疏水性热解法二氧化硅混合, 该二氧化硅的比表面积为 300m²/g, 碳含量为 4.2 重量%。随后用 141g 上述的聚二甲基硅氧烷稀释该高度粘稠的化合物。在 150℃ 下减压 (10 毫巴) 捏合, 在 1 小时的过程中除掉挥发物。

[0120] A 组分的制备:

[0121] 将 100g 基础化合物 1 与 1.0g 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷及 0.2g 催化剂溶液混合, 该聚二甲基硅氧烷具有甲基乙烯基甲硅烷氧基, 乙烯基含量为 2.5mmol/g, 粘度为 350mm²/s, 催化剂溶液的 Pt 含量为 1 重量%, 在有机硅化合物中含有铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物。

[0122] B 组分的制备:

[0123] 将 79.5g 基础化合物 1 与 0.1g 1-乙炔基-1-环己醇、15g 乙烯基二甲基甲硅烷氧基终止的粘度为 20000mPa·s (25℃) 的聚二甲基硅氧烷、4.8g 由二甲基甲硅烷氧基、甲基氢甲硅烷氧基、苯基甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基单元构成的共聚物及 0.5g 四甲基环四硅氧烷混合, 所述共聚物的粘度为 65mm²/s, Si-H 含量为 0.9%。

[0124] 实施例 2 (非本发明)

[0125] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行, 除了在组分 B 中用 0.5g 3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷替换 0.5g 四甲基环四硅氧烷。

[0126] 实施例 3 (非本发明)

[0127] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行, 除了在组分 B 中用 0.5g 由甲基氢甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基单元构成、具有平均 30 个甲基 SiH-O 基团, 并且平均 Si-H 含量为 15mmol/g (相对应的 Si-H 的含量为约 1.5 重量%) 的共聚物替换 0.5g 四甲基环四硅氧烷。

[0128] 实施例 4 (非本发明)

[0129] 按照与实施例 1 相同的方式制备 BC 1、组分 A 和 B, 除了在组分 B 中用实施例 1 中限定的总共 5.8g 共聚物替换 0.5g 四甲基环四硅氧烷。

[0130] 实施例 5 (本发明)

[0131] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行, 除了在组分 B 中使用总共 1.0g 四甲基环四硅氧烷, 而不是 0.5g 四甲基环四硅氧烷。

[0132] 实施例 6 (本发明)

[0133] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行, 除了在组分 B 中使用 1.0g 含有平均 5 个 Si-H 基团的三甲基甲硅烷氧基封端的 Si-H- 硅氧烷替换 0.5g 四甲基环四硅氧烷。

[0134] 实施例 7 (本发明)

[0135] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行,除了在组分 B 中,用 5.2g 由二甲基甲硅烷氧基、甲基氢甲硅烷氧基、甲基苯基甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基端基构成的粘度为 $34\text{mm}^2/\text{s}$, Si-H 含量为 0.79 重量%的共聚物替代 4.8g 由二甲基甲硅烷氧基、甲基氢甲硅烷氧基、苯基甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基端基构成的共聚物。

[0136] 实施例 8(本发明)

[0137] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行,除了在组分 B 中,另外用 5.2g 由甲基氢甲硅烷氧基、二苯基甲硅烷氧基和三甲基甲硅烷氧基端基构成的粘度为 $69\text{mm}^2/\text{s}$, Si-H 含量为 0.8 重量%的共聚物替代 4.8g 原共聚物。

[0138] 实施例 9(本发明)

[0139] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行,除了在组分 B 中,用 5.0g 由甲基氢甲硅烷氧基、 $-\text{OSi}(\text{Me})_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}$ 和三甲基甲硅烷氧基端基构成的粘度为 $73\text{mm}^2/\text{s}$, Si-H 含量为 0.82 重量%的共聚物替代 4.8g 原共聚物。

[0140] 实施例 10(本发明)

[0141] BC1、组分 A 和 B 的制备按照与实施例 1 相同的方式进行,除了在组分 B 中,用 0.5g 氢二甲基甲硅烷氧基封端的含有平均 6 个 Si-H 基团、并且 Si-H 的含量为 1.6 重量的 Si-H 硅氧烷替换 0.5g 四甲基环四硅氧烷。

[0142] 对于粘合性测试,组分 A 和 B 按照 1 : 1 的比例在各个实例中混合,并在以上所述的各基材上交联。实施例 1-10 在各种基材 a) -e) 上以 $[\text{N}/\text{mm}]$ 测量的分离力 (PF) 以及以 $[\%]$ 记录的内聚破坏 (CF) 的结果记录在下表 1 和 2 中。

[0143] 表 1

[0144]

基材→	a)		b)		c)		d)		e)		总
实施例↓	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF
1*	12.5	100	9.9	100	6.7	80	3.5	40	3.3	40	35.9
2	3.4	20	1.9	0	5.0	60	7.0	80	3.9	40	21.2
3	1.5	0	0.9	0	0	0	0	0	0	0	2.4
4	2.3	0	0.6	0	0	0	0	0	0	0	2.9

[0145] 表 2

[0146]

基材→	a)		b)		c)		d)		e)		总
实施例↓	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF
5*	11.6	100	11.1	100	-	-	6.2	40	-	-	28.9
6*	7.2	80	5.4	50	4.2	60	6.0	70	3.8	40	26.6
7*	9.8	100	11.2	100	-	-	3.4	40	3.2	40	27.6
8*	10.0	100	10.5	100	-	-	3.9	40	3.2	40	27.6
9*	12.9	100	10.4	100	6.1	70	4.9	40	4.4	40	38.7
10*	6.0	70	3.9	50	-	-	3.1	40	2.4	30	15.4

[0147] * 本发明

[0148] - 未确定

[0149] 表 1 和 2 中所记录的数值证明的是,就加压硫化的情况而言的由本发明的加成-交联有机硅弹性体(实施例 1)组成的层压材料与有机聚合物或金属的高粘合性。使用本发明的硅橡胶共混物,在所有考察的基材上都得到了没有破坏现象的高粘合力数值。在以 [N/mm] 表示的单个粘合 (PF) 的总和中,本发明的硅橡胶共混物表现出具有某些余量的最好。

[0150] 从实施例 2 可明显看出,唯一存在的成分 (B) 与粘合促进剂(例如缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷)的组合确实给出了总体上良好的粘合数值。但是,这些数值在本质上低于本发明的硅橡胶共混物的粘合数值。而且,与 Pocan b) 的粘合性极为一般。从实施例 3 可明显看出,成分 (B) 与非常富含 Si-H 的长链交联剂的组合只会得到极为一般的粘合数值。从实施例 4 可以看出,唯一存在的成分 (B) 也不会导致高的粘结强度,相反,高的粘结强度只有在与本发明的成分 (C) 共同存在时才会实现。这证明了本发明的粘合促进成分 (B) 和硅橡胶材料 (C) 之间的协同作用。

[0151] 为了考察粘接组合体的稳定性,在 RT 和 80%湿度下储存 4 个组合体试样 4 星期,然后进行如上所述的粘合性考察。结果见表 3 中所示。

[0152] 表 3

基材→	a)		b)		c)		总 PF
实施例↓	PF	CF	PF	CF	PF	CF	
1*	11.9	100	9.7	100	7.1	80	28.7
2	1.2	0	1.3	0	5.2	60	7.7
3	0	0	0	0	0	0	0
4	0.8	0	1.5	0	0	0	2.3

[0154] * 本发明

[0155] 从实施例 1 可以明显看出,在所述组合体进行储存后,实际上粘合性数值没有改变。相反,在非本发明的材料的情况下,在某些基材上的粘合性剧烈下降。

[0156] A 组分和 B 组分的各自稳定性的影响通过储存制备后的所述组合物在 RT 下 4 星期来进行考察,只是在此时根据以上所述的方法制备粘接组合体,并且考察这些组合体的粘合性。这些结果见表 4 中所示。

[0157] 表 4

[0158]

基材→	a)		b)		c)		d)		e)		总
实施例↓	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF	CF	PF
1*	9.4	100	9.0	100	6.3	60	3.4	40	3.5	40	31.6
2	1.9	0	1.4	0	4.6	50	7.2	60	3.5	40	18.6
3	1.9	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0	3.4
4	1.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3

[0159] * 本发明

[0160] 从实施例 1 可以明显看出,即使在未交联的 A 和 B 组分储存后,实际上粘合性数值没有改变。相反,在非本发明的材料的情况下,某些基材上的粘合性剧烈下降。

[0161] 表 5 所示为实施例 1-4 的 B 组分以 [Pa*s] 计的使用流变仪以剪切速度为 D-0.98 时测量的粘度。粘度测量既在混合物制备后立即进行,也在所述组分在室温下储存 2 星期后进行。

[0162] 表 5

[0163]

实施例	立即测量的粘度	2 星期后的粘度	粘度的增加 (%)
1*	911	980	7.5
2	1090	1208	10.8
3	927	1060	14.3
4	991	1160	17.1

[0164] * 本发明

[0165] 从表 5 中可明显看出,本发明实施例 1 的硅橡胶混合物具有最低的粘度和储存后最小的粘度增加。

[0166] 表 6 复制了实施例 1-6 的机械性能。

[0167] 表 6

[0168]

实施例	肖氏 A	断裂伸长率(%)	拉伸强度 (N/mm ²)	耐撕裂增长(N/mm)
1*	39	690	9.5	24
2	43	601	8.7	20.4
3	43	618	10	21
4	43	630	9.3	17.3

[0169] * 本发明

[0170] 从表 6 中可明显看出,本发明的硅橡胶混合物的机械性能非常优良和均衡。尤其是所述材料将高断裂伸长率、高的拉伸强度和高的耐撕裂增长相结合在一起。