[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B05D 1/38 (2006.01)
C08J 5/12 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03814089.6

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 100345638C

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03814089.6
[30] 优先权
[32] 2002. 6.17 [33] FR [31] 02/07445
[86] 国际申请 PCT/FR2003/001831 2003.6.17
[87] 国际公布 WO2003/106054 法 2003.12.24
[85] 进入国家阶段日期 2004.12.17
[73] 专利权人 罗狄亚化学公司
地址 法国布洛涅 - 比扬古
[72] 发明人 F·奥瓦埃 A·普什隆
[56] 参考文献
US4874671A 1989.10.17
CN1354697A 2002.6.19
特开平 10 - 25698A 1998.1.27
CN1250399A 2000.4.12
审查员 陈秀娟

[74] 专利代理机构 北京市金杜律师事务所
代理人 陈文平

权利要求书 5 页 说明书 20 页

[54] 发明名称

用于制备含数个通过加聚交联并相互牢固粘合的有机硅元件的组件的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于制备含数个通过≡Si - H 单元加聚到≡Si - 链烯基(优选为≡Si - 乙烯基)单元进行交联的有机硅元件的组件的方法，所述元件牢固地相互粘合，但不会损坏交联有机硅元件的机械性能。 所述方法包括下述主要步骤：(I)采用含有下述成分的液态有机硅制剂(i)形成(第一涂层)有机硅元件(i)：具有≡Si - 链烯基单元的聚硅氧烷(POS) A. 具有≡Si - H 单元的(POS) B. 铂催化剂 C. 任选地≡Si - 乙烯基 POS 树脂 D. 任选地交联抑制剂 E. 任选地粘合促进剂 F. 任选地无机填料 G. 任选地用于赋予特定性能的功能添加剂 H；(Ⅱ)以这样的方式进行交联，使得(i)表面密度 SD 每平方纳米的未反应残余乙烯基为 0.0100≥SD≥0.0040；(Ⅲ)任选地，重复n次(n = 正整数)步骤(I)和(Ⅱ)，以得到 n 个相互粘合的元件(i)；(Ⅳ)采用与上述相同类型的液态有机硅制剂(ii)形成(第二涂层)有机硅元件(ii)；(V)交联以得到粘合到(i)上的交联(ii)。 用于制备多层有机硅涂层的应用。

1．一种用于制备含数个通过≡Si-H单元加聚到≡Si-链烯基单元进行交联的有机硅元件的组件的方法，所述元件牢固地相互粘合，其特征在于它包括以下主要步骤:

-（I）用含有下述成分的液态有机硅制剂（i）形成有机硅元件（i）:

- 具有≡Si-链烯基单元的聚有机硅氧烷 A，
- 具有≡Si-H 单元的聚有机硅氧烷 B，
- 至少一种金属催化剂 C，
- 任选地至少一种带有≡Si-链烯基单元的聚有机硅氧烷树脂 D”，
- 任选地至少一种交联抑制剂 E，
- 任选地至少一种粘合促进剂 F，
- 任选地至少一种无机填料 G，
- 任选地至少一种用于赋予特定性能的功能添加剂 H，

-（II）交联在步骤（I）形成的液态有机硅制剂（i），这种制剂的组成和交联条件以这样的方式进行选择，使得该交联有机硅元件(i)每平方纳米的未反应残余链烯基的表面密度 SD 限定如下：SD ≥ 0.0015，

-（III）任选地，重复 n 次步骤（I）和（II），n 为正整数，以得到 n 个相互粘合的元件（i），

-（IV）形成有机硅元件（ii），其通过包括使该交联有机硅元件或最终交联有机硅元件（i）与液态有机硅制剂（ii）进行接触的方法进行，该液态有机硅制剂（ii）含有:

- 具有≡Si-链烯基单元的聚有机硅氧烷 A’，
- 具有≡Si-H 单元的聚有机硅氧烷 B’，
- 至少一种金属催化剂 C’，
- 任选地至少一种带有≡Si-链烯基单元 的聚有机硅氧烷树脂 D’，

- 任选地至少一种交联抑制剂 E',
- 任选地至少一种粘合促进剂 F',
- 任选地至少一种无机填料 G',
- 任选地至少一种用于赋予特定性能的功能添加剂 H',

-(V)交联在步骤(IV)形成的液态有机硅制剂(ii),得到粘合到该元件或最终元件(i)上的交联有机硅元件(ii)。

2. 权利要求 1 所述方法,其特征在于交联有机硅元件(i)每平方纳米的未反应残余链烯基的表面密度 SD 限定如下: SD ≥0.0030。

3. 权利要求 1 所述方法,其特征在于在选用的液态有机硅制剂(i)中的≡Si-H 单元与≡Si-链烯基单元的比值 R 限定如下: R≤1。

4. 权利要求 3 所述方法,其特征在于在选用的液态有机硅制剂(i)中的≡Si-H 单元与≡Si-链烯基单元的比值 R 限定如下: 0.80≤R≤0.98。

5. 权利要求 3 所述方法,其特征在于所选用的液态有机硅制剂(i) 含有至少一种过烯基化聚有机硅氧烷 A°,提供≡Si-链烯基单元,其含量以数目计大于或等于至少 2%,该≡Si-链烯基单元主要由硅氧基单元 D: $-R_2SiO_{2/2}-$所携带,其中 R 相同或不同,每个都是对所述催化剂活性不会有不利影响的非可水解的一价烃基,并且任选地是卤代的。

6. 权利要求 5 所述方法,其特征在于≡Si-链烯基单元的含量以数目计大于或等于至少 3%。

7. 权利要求 5 所述方法,其特征在于过烯基化聚有机硅氧烷 A°为过乙烯基化聚有机硅氧烷 A°。

8. 权利要求 1-6 任一所述方法,其特征在于≡Si-链烯基单元为≡Si-乙烯基单元。

9. 权利要求 1 所述方法,其特征在于:

- 该制得的组件含有基底和数个形成粘合到该基底上的多层涂层的交联有机硅元件;

- 和:

● 步骤（I）包括涂覆该液态有机硅制剂（i）到该基底上，以形成交联有机硅层（i），

● 和步骤（IV）包括涂覆该液态有机硅制剂（ii）到其表面上带有残余反应性基团的该交联有机硅层或最终交联有机硅层（i）上，以形成交联有机硅层（ii）。

10. 权利要求 9 所述方法，其特征在于制得的组件含有柔性基底。

11. 权利要求 1 所述方法，其特征在于所制得的组件是一种有机硅模件或模制物体。

12. 权利要求 1 所述方法，其特征在于步骤（IV）和（V）仅在该方法长时间中断之后进行。

13. 权利要求 9 所述方法，其特征在于所述液态有机硅制剂（ii）相同于或不同于液态有机硅制剂（i）。

14. 权利要求 9 所述方法，其特征在于所述液态有机硅制剂(ii)没有过烯基化的聚有机硅氧烷 A° 。

15. 权利要求 1 所述方法，其中所选用的聚有机硅氧烷 A 和 A’ 具有下述通式的硅氧基单元:

$$W_aZ_bSiO_{(4-(a+b))/2} \qquad (1)$$

其中:

- 各基团 W 相同或不同，每个都是链烯基;

- 各基团 Z 相同或不同，每个都是对所述催化剂活性不会有不利影响的非可水解的一价烃基，并且任选地是卤代的;

- a 为 1 或 2，b 为 0、1 或 2，且 a + b 是在 1-3 之间;

- 任选地至少一些其它单元是具有下述经验式的单元:

$$Z_cSiO_{(4-c)/2} \qquad (2)$$

其中，Z 表示的含义同上，c 是在 0-3 之间的数值。

16. 权利要求 1 所述方法，其中，所选用的聚有机硅氧烷 B 和 B’ 具有下述通式的硅氧基单元:

$$H_dL_eSiO_{(4-(d+e))/2} \qquad (3)$$

其中:

- 各基团 L 相同或不同，每个都是对所述催化剂活性不会有不利影响的非可水解的一价烃基，并且任选地是卤代的；

- d 为 1 或 2，e 为 0、1 或 2，且 d + e 是在 1-3 之间；

- 任选地至少一些其它单元是具有下述经验式的单元：

$$L_gSiO_{(4-g)/2} \qquad (4)$$

其中，L 表示的含义同上，g 是在 0 -3 之间的数值。

17. 权利要求 15 所述方法，其特征在于所述聚有机硅氧烷 A 和 A '的链烯基基团 W 是由硅氧基单元 D 和任选 M 和／或 T 所携带的乙烯基 Vi。

18.用作权利要求 3－7 任一所述方法中液态有机硅制剂（i）的液态有机硅制剂，它含有下述成分：

- 具有≡Si-链烯基单元的聚有机硅氧烷 A,
- 具有≡Si-H 单元的聚有机硅氧烷 B,
- 至少一种金属催化剂 C,
- 任选地至少一种带有≡Si-链烯基单元的聚有机硅氧烷树脂 D"，
- 任选地至少一种交联抑制剂 E,
- 任选地至少一种粘合促进剂 F,
- 任选地至少一种无机填料 G,
- 任选地至少一种用于赋予特定性能的功能添加剂 H,

其特征在于≡Si-H 单元与≡Si-链烯基单元的比值 R 限定如下：R≤1。

19. 权利要求 18 所述制剂，其特征在于在≡Si-H 单元与≡Si-链烯基单元的比值 R 限定如下：$0.80 \leq R \leq 0.98$。

20. 权利要求 18 所述制剂，其特征在于≡Si-链烯基单元的含量以数目计大于或等于至少 2%，该≡Si-链烯基单元主要由硅氧基单元 D：$-R_2SiO_{2/2}-$所携带，其中 R 如权利要求 5 中所定义。

21. 权利要求 20 所述制剂，其特征在于≡Si-链烯基单元的含量以数目计大于或等于至少 3％。

22. 权利要求 18－21 任一所述制剂，其特征在于≡Si-链烯基单元为≡Si-乙烯基单元。

23. 可由权利要求 1-17 中任一项所述方法制得的多层交联有机硅弹性体涂层，其特征在于由试验 T 测得的它的耐分层性大于 1 N/cm。

24.权利要求 23 的多层交联有机硅弹性体涂层，其特征在于由试验 T 测得的它的耐分层性大于 2 N / cm。

用于制备含数个通过加聚交联并相互牢固粘合的有机硅元件的组件的方法

技术领域

本发明涉及由有机硅弹性体制成的制品领域，该有机硅弹性体通过≡Si-H 单元加聚到属于聚有机硅氧烷（POS）的≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）上而进行交联。

背景技术

这些交联元件可从其获得的液态有机硅制剂尤其是:

o 在室温通过加聚可硫化（可能需要较高温度的活化）的 POS 组合物，它们是两成分（RTV II）或呈单成分（RTV）形式，有利地其 25°C 时粘度至多为 200000 mPa.s，优选是在 10-50000 mPa.s 之间;

o 在加热作用下通过加聚可硫化的 POS 组合物（两成分或单成分）（LSR），有利地其 25°C 时粘度是在 100-500000 mPa.s 之间;

o 在加热作用下通过加聚可硫化的 POS 组合物（EVC），它们具有橡胶态稠度，其 25°C 时粘度显著地高于 1 百万 mPa.s。

在本发明框架内，特别感兴趣的是用于制备包括数个成形有机硅元件（它们以不同方式交联并相互牢固地固定）的制品的组合物。

这类制品存在的主要问题是有机硅/有机硅粘合问题。实际上，有机硅弹性体固有地是抗粘合的，所以，要牢固地固定两层或两块交联有机硅弹性体到一起是困难的。

这种有机硅/有机硅粘合的问题对于有机硅弹性体作为多层涂层的应用尤其严重，例如，用于各种柔性基底如纺织或无纺基底的保护或机械增强。

实际上，尽管有机硅涂层因为明显的经济原因通常是单层的，但是，存在着需要它们在非常长使用期限内能耐非常高的应力因而需要多层有机硅涂层的应用。

对于涉及用于汽车拥有者的个人保护气袋、或安全气袋制造的应用尤其是如此。

传统地，后者由合成纤维制成的布形成，例如，聚酰胺(Nylon®)，在这些表面的至少一个之上覆盖有保护层或涂层（复合物），这由发生撞击时由气体发生器释放的气体极热并含有能够破坏聚酰胺气袋的炽热颗粒的事实决定。

由弹性体制成的内保护层因此必须特别耐高温和耐机械应力。

这种弹性体涂层能够呈薄且均匀薄膜形式极好地粘合到合成纤维基底上形成该安全气袋的袋壁也是很重要的。

弹性体涂层的另外必要性质是其耐老化性质，即热、机械和粘合性质随着时间的保持性。因此，该组合物必须在该安全气袋的整个使用寿命时间内（即约 15 年内能够提供非常良好的疲劳强度。这种疲劳强度通过擦洗试验进行专业判断，在该试验中，织物反复地被摩擦；该织物通常应该能承受约 1000 次摩擦而在有机硅和织物之间没有粘合缺陷，或者，如果合适的话，在各有机硅层之间没有粘合缺陷。该最后的性能一般需要复杂和精巧的配制和加工技术。

在另一个领域，即大工程部件的模制品，两个固体有机硅体之间的粘合也是难以获得的性能。例如，这对应于不能以单一铸件获得的大模制品的情形，或对应于损坏模件或部件的修复。因此，经常需要求助于加工处理，尽管它们复杂，从来没有提供成功的保证。

发明内容

基于本领域这种现状，本发明一个重要目的是为含多个由交联有机硅弹性体制成元件的组件中缺乏有机硅/有机硅粘合性的问题提出一种有利且有效的解决方案，这些组件可以是柔性基底(例如织物、网或塑料薄膜）/多层有机硅弹性体涂层的复合物，或含交联的 RTV、EVC 或 LSR 有机硅弹性体的第一块体（它被更长或更短时间地粘合到与此第一块体具有相同性质的一层或多层或部件（例如模制品或模件）上）的更厚重的制品（例如模制品或模件）。

本发明另一个重要目的是提供一种用于制备含数个通过≡Si-H单元加聚到≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元进行交联的有机硅元件的组件的方法，这些元件牢固地相互粘合且不会损坏该交联有机硅元件的机械性能。

本发明另一个重要目的是提供一种用于制备含数个通过≡Si-H单元加聚到≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元进行交联的有机硅元件的组件的方法，这些元件牢固地相互粘合且不会损坏用于一些应用中该交联有机硅元件的疏水性和/或疏油性。

本发明另一个重要目的是提供一种用于制备含数个通过≡Si-H单元加聚到≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元进行交联的有机硅元件的组件的方法，这些元件牢固地相互粘合且不会损坏用于一些应用中该交联有机硅元件的美学质量。

本发明另一个重要目的是提供一种前述段落所述方法的变体，它包括一种用于采用可交联有机硅弹性体组合物涂覆柔性基底（尤其纤维或聚合物基底，例如织物基底）的多层涂层的方法，可用来制造这样的复合物，其中，该多层极好地粘合到该柔性基底上，且具有均匀和粘合的结构，它仅轻微地存在（如果存在的话）有机硅弹性体层（它们很好地相互粘合）的分层。

本发明另一个重要目的是提供一种前述段落所述方法的变体，它包括一种用于模制有机硅部件的间歇方法，该有机硅部件极好地相互粘合达到这样的程度，使得最终形成的组件从物理角度来看是粘合且均匀的。

本发明人的另一个目的是开发适合用于制备一种由覆盖有交联有机硅弹性体的多层涂层的柔性基底（尤其纤维或聚合物基底，例如织物基底）的复合物的有机硅组合物，所述多层涂层极好地粘合到该基底上并含有也极好地相互粘合因而仅轻微存在（如果存在的话）分层的交联有机硅层。

本发明人的另一个目的是开发适合用于制备一种由覆盖有交联有机硅弹性体的多层涂层的柔性基底（尤其纤维或聚合物基底，例如织物基底）的复合物的有机硅组合物，其特征在于具有良好的粘合性、良好的机械性能、良好的耐皱性（擦洗试验）、良好的疏水性/疏油性、吸引人的外观和其外表面的抗粘合性。

具体实施方式

这些和其它目的可由本发明实现，本发明首先涉及一种用于制备

含数个通过≡Si-H单元加聚到≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元进行交联的有机硅元件的组件的方法，所述元件牢固地相互粘合，其特征在于它包括以下主要步骤:

- （I）用含有下述成分的液态有机硅制剂（i）形成有机硅元件（i）:

• 具有≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元的聚有机硅氧烷（POS） A,

• 具有≡Si-H单元的聚有机硅氧烷（POS） B,

• 至少一种金属催化剂C，优选基于铂,

• 任选地至少一种带有≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元的POS树脂D”，

• 任选地至少一种交联抑制剂E,

• 任选地至少一种粘合促进剂F,

• 任选地至少一种无机填料G,

• 任选地至少一种用于赋予特定性能的功能添加剂H,

- （II）交联在步骤（I）形成的液态有机硅制剂（i），这种制剂的组成和交联条件以这样的方式进行选择，使得该交联有机硅元件（i）每平方纳米的未反应的残余链烯基（优选乙烯基）或氢的表面密度SD，限定如下： SD≥0.0015，优选 SD≥0.0030，和特别优选地， 0.0100≥SD≥0.0040,

- （III）任选地，重复n次（n=正整数）步骤（I）和（II），以得到n个相互粘合的元件（i），

- （IV）通过一种包括使该交联有机硅元件或最终交联有机硅元件（i）与含有下述成分的液态有机硅制剂（ii）进行接触的方法形成有机硅元件（ii），该液态有机硅制剂（ii）含有:

• 具有≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元的聚有机硅氧烷（POS） A’,

• 具有≡Si-H单元的聚有机硅氧烷（POS）B’,

• 至少一种金属催化剂C’，优选基于铂,

- 任选地至少一种带有≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元的POS树脂D'，
- 任选地至少一种交联抑制剂E'，
- 任选地至少一种粘合促进剂F'，
- 任选地至少一种无机填料G'，
- 任选地至少一种用于赋予特定性能的功能添加剂H'，

- （V）交联在步骤（III）形成的液态有机硅制剂（ii），得到粘合到该元件或最终元件（i）上的交联有机硅元件（ii）。

本发明人，在顺序成形/交联工艺中使用特定且仔细选择的液态POS制剂配方，通过加聚（氢化硅烷化）可交联得到有机硅弹性体并能够赋予（它们能够制得的）交联有机硅元件（i）表面性能，这种表面性能使得可以与采用可交联液态POS制剂（ii）（它本质上相同或不同于制剂（i））以该元件（i）相同方式得到的另一种交联有机硅元件良好地粘结。

步骤（I）中含有成分ABC（和任选的DEFG）的POS组合物（i）决定了与该交联有机硅元件（i）或（ii）的粘结强度，元件（ii）随后与由这种含有成分ABC（和任选的DEFG）的POS组合物（i）制得的元件（i）进行接触。

本发明使得制备有差异的（differential）有机硅弹性体元件的组件成为可能，特别是层压制品，它们是粘合的并且具有优异的机械、疏水/疏油和表面抗粘合性能和常规有机硅组合物的外观。

这没有损害到经济方面利益。

即使是对于交联有机硅组件的外部元件（ii）含有能够促进有机硅/有机硅粘合性的组合物（i）情形，对于其它材料的抗粘合性也得到保存。

残余活性基团的表面密度SD定义为所讨论的材料的外表面层的每单位表面积上的这些基团的数目。对于有机硅来说，单分子层的厚度为0.75 nm。

表面密度SD因此可通过称量所讨论的厚度按比例体积分析的结果

而得到。此内容因此可表示如下：基团数目/nm^2。参考的 SD 测量方法将在下文给出。

根据本发明所述方法的一个优选特征，在选用的液态有机硅制剂（i）中的≡Si-H 单元与≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元的比值 R 规定如下：R≤1，优选地，0.80≤R≤0.98。

控制≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元被≡Si-H 单元的氢化硅烷化反应的化学计量比以产生残余产生性单元，尤其在表面上，是既困难又有利的。这正说明了本发明所述方法的创造性。

优选地，该残余单元是≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元。

可以设想多种富集步骤（I）的含成分 ABC（和任选 DEFG）的液态 POS 制剂（i）的方法。在本发明一种有利的变体中，这种制剂（i）是烯基化（优选乙烯基化）POS 的混合物，并含有至少一种过烯基化（优选过乙烯基化）POS A°，该 POS A°提供其含量以数目计大于或等于至少 2%，优选大于或等于至少 3%，特别优选是在 3-10%的≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元，该≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元有利地主要由硅氧基单元 D：$-R_2SiO_{2/2}-$[其中，R 的定义与下文对于通式（1）、（2）、（3）和（4）配体中 Z 的定义相同]所携带。

根据本发明所述方法的一种有利变体，是一种用于层压涂覆有机硅到任意基底上的方法，例如织物、无纺物、聚合物薄膜等。这类方法其特征在于：

o 该制得的组件含有优选的柔性基底和数个形成粘合到该基底上的多层涂层的交联有机硅元件；

o 和：

• 步骤（I）包括涂敷该液态有机硅制剂（i）到该基底上，以形成交联有机硅层（i），

• 和步骤（IV）包括涂覆该液态有机硅制剂（ii）到其表面上携带有残余反应性基团的交联有机硅层或最终交联有机硅层（i）上，以形成交联有机硅层（ii）。

对于涉及大量交联有机硅元件的情形，它们不再作为重叠层，而

是作为相互结合的片段（piece）。在一种变体中，所述方法可为间歇模制工艺（例如对于大的制品）。在这种情形中，所制得的组件是模制有机硅物体。在另一种变体中，所述方法可为一种用于以多步骤制备有机硅模件（或用于修复磨损模件）的方法。

在本发明技术的一些变体中，步骤（IV）和（V）仅在该方法长时间中断之后进行。事实上，因而在步骤（I）和（II）、或（III）结束时获得的交联有机硅弹性体（例如层）的元件或最终元件（i）在其表的面上存在反应性残余基团。它能以这种状态保持长时间，这使得可以延迟与该元件（例如层）（ii）（步骤（IV）和（V））或任何附加元件（i）的随后粘结。“长时间”表示例如多达一周时间。

根据本发明的一个有利特征，最终液态有机硅制剂（ii）相同于或不同于液态有机硅制剂（i）或最终这类制剂；特别优选地，它没有过烯基化的 POS A°。

实际上，外部交联有机硅元件（ii）具有最佳的抗粘合性是有价值的，它不是含成分 ABC（DEFG）的液态 POS 制剂制得的元件（例如层）（i）的首要目的。

根据本发明一种值得注意的形式，所选用的 POS (A 和 A')具有下述通式的硅氧基单元:

$$W_aZ_bSiO_{(4-(a+b))/2} \qquad (1)$$

其中:

- 符号 W 相同或不同，每个都是链烯基，优选为 C_2-C_6 链烯基;
- 符号 Z 相同或不同，每个都是对所述催化剂活性不会有不利影响的非可水解的一价烃基，它任选地卤代且优选选自具有 1-8 个碳原子（包括端值）的烷基、和芳基;
- a 为 1 或 2，b 为 0、1 或 2，且 a+b 是在 1-3 之间;
- 任选地至少一些其它单元具有下述经验式:

$$Z_cSiO_{(4-c)/2} \qquad (2)$$

其中，Z 表示的含义同上，c 是在 0-3 之间的数值。

该 POS (A 和 A')的绝大部分可由通式（1）单元形成，或者，它们

还含有一些通式（2）单元。同样，它们具有线形结构。它们的聚合程度优选在2-5000之间。

Z一般选自甲基、乙基和苯基，所述基团Z的至少60 mol%是甲基。

通式（1）的硅氧基单元的实例是乙烯基二甲基硅氧烷单元、乙烯基苯基甲基硅氧烷单元和乙烯基硅氧烷单元。

通式（2）的硅氧基单元的实例是$SiO_{4/2}$、二甲基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基硅氧烷和苯基硅氧烷单元。

POS (A和A')的实例是带有二甲基乙烯基甲硅烷基端基的二甲基聚硅氧烷、带有三甲基甲硅烷基端基的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物、带有二甲基乙烯基甲硅烷基端基的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物、和环状甲基乙烯基聚硅氧烷。

这种POS (A和A')的动态粘度η_d是在0.01-500 Pa.s之间，优选是在0.01-300 Pa.s之间。

优选地，这种POS (A和A')含有至少95%硅氧基单元D: $-R_2SiO_{2/2}$，其中，R的定义与Z或W相同，这种百分数对应于相对每100硅原子的该单元数目。

优选地，链烯基单元W是由硅氧基单元D和任选M和/或T携带的乙烯基。

优选的POS (B和B')选自那些含具有下述通式的硅氧基单元的那些:

$$H_dL_eSiO_{(4-(d+e)/2} \qquad (3)$$

其中:

- 符号L相同或不同的，每个都是对所述催化剂活性不会有不利影响的非可水解的一价烃基，它任选地卤代且优选选自具有1-8个碳原子（包括端值）的烷基、和芳基;
- d为1或2，e为0、1或2，且d+e值是在1-3之间;
- 任选地至少一些其它单元具有下述经验式:

$$L_gSiO_{(4-g)/2} \qquad (4)$$

其中，L表示的意思同上，g是在0-3之间的数值。

可以提及的 POS (B 和 B')的实例是聚二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧基-α,ω-二甲基氢硅氧烷。

该 POS (B 和 B')可仅由通式(1)单元形成，或者，还含有通式(2)单元。

该 POS (B 和 B')可具有线形、支化、环状或网状结构。聚合程度大于或等于 2，更一般地小于 100。

这种 POS (B 和 B')的动态粘度η_d是在 5-1000 Pa.s 之间，优选是在 10-500 Pa.s 之间。

基团 L 的定义与上述基团 Z 相同。

通式(1)的单元实例是 $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$、$HCH_3SiO_{2/2}$和 $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$。

通式(2)的单元与上述为通式(2)给出的实例相同。

POS (B 和 B')实例是:

- 带有氢二甲基甲硅烷基端基的二甲基聚硅氧烷，
- 含带有三甲基甲硅烷基端基的二甲基氢甲基聚硅氧烷的共聚物，
- 含带有氢二甲基甲硅烷基端基的二甲基氢甲基聚硅氧烷的共聚物，
- 带有三甲基甲硅烷基端基的氢甲基聚硅氧烷，
- 环状氢甲基聚硅氧烷，
- 含有硅氧基单元 M: $R_3SiO_{1/2}$、Q: $SiO_{4/2}$和/或 T: $RSiO_{3/2}$、和任选 D: $-R_2SiO_{2/2}$的氢硅氧烷树脂，其中，R = H 或定义与 L 相同。

可以提及的作为一价烃基 Z 或 L(它们可存在于如上所述的 POS (A 和 A')/(B 和 B')中)的其它实例有: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、氯甲基、二氯甲基、α-氯乙基、α,β-二氯乙基、氟甲基、二氟甲基、α,β-二氟乙基、3,3,3-三氟丙基、三氟环丙基、4,4,4-三氟丁基、3,3,5,5,5,5- 六氟戊基、β-氰乙基、γ-氰丙基、苯基、对氯苯基、间氯苯基、3,5-二氯苯基、三氯苯基、四氯苯基、邻-、对-或间-甲苯基、α,α,α,-三氟甲苯基、二甲苯基如 2,3-二甲基苯基和 3,4-二甲基苯基。

这些基团任选被卤代，或者，它们可选自氟烷基。

卤素例如是氟、氯、溴和碘，氯或氟是优选的。

所述 POS (A 和 A')/(B 和 B')可由不同硅油混合物组成。

这些 POS (A 和 A')/(B 和 B') 可为:

o 如上定义和 US-B-3220972、US3284406、US3436366、US3697473 和 US4340709 所述的 RTV;

o 如上定义的 LSR;

o 或如上定义的 EVC。

优选地，所述 POS (A 和 A')和/或所述 POS 树脂(D 和 D')的链烯基 W，是由硅氧基单元 D 和任选 M 和/或 T 携带的乙烯基 Vi。

该 POS 树脂(D 和 D')优选选自那些在其结构中含至少一个链烯基的物质，所述树脂具有的链烯基含量是在 0.1-20 重量%之间，优选是在 0.2-10 重量%之间。

这些树脂是公知的支化有机聚硅氧烷低聚物或聚合物，它们是商业可得的。它们呈溶液形式，优选呈硅氧烷溶液形式。它们的结构含有至少两种选自通式 $R_3SiO_{0.5}$（单元 M）、R'_2SiO（单元 D）、$R'SiO_{1.5}$（单元 T）和 SiO_2（单元 Q）的不同单元，这些单元中的至少一种是单元 T 或 Q。

基团 R'相同或不同，它们选自线形或支化 C_1-C_6烷基、C_2-C_4链烯基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。可以提及的烷基 R'实例是甲基、乙基、异丙基、叔丁基和正己基，可以提及的烯基 R'实例是乙烯基。

必须清楚的是，在前述类型的 POS 树脂（D 和 D'）中，一些 R'基团是链烯基。

可以提及的支化有机聚硅氧烷低聚物或聚合物实例是树脂 MQ、树脂 MDQ、树脂 TD 和树脂 MDT，可能地该链烯基由单元 M、D 和/或 T 携带。可以提及的特别合适树脂实例是乙烯基化树脂 MDQ 或 MQ,具有的乙烯基含量是在 0.2-10 重量%之间，这些乙烯基由所述单元 M 和/或 D 所携带。

这种结构的树脂有利地存在的浓度，以所述组合物所有成分为基

准，在 10-90 重量%之间，优选是在 20-70 重量%之间，特别优选是在 25-60 重量%之间。

加聚反应是本领域技术人员公知的技术。催化剂也可用于此反应之中。这种催化剂尤其可选自铂和铑化合物。特别地，可以使用铂和有机产物的配合物（如 US-A-3159601、US-A-3159602 和 US-A-3220972 和 EP-A-0057459、EP-A-0188978 和 EP-A-0190530 所述）、和铂和乙烯化有机硅氧烷的配合物（如 US-A-3419593、US-A-3715334、US-A-3377432 和 US-A-3814730 所述）。通常优选的催化剂是铂。在这种情形中，催化剂（C）的量，以铂金属重量计，通常为所述 POS (A 和 A')、(B 和 B') 总重量的 2-400 ppm，优选是在 5-100 ppm 之间。

在单成分体系中，该有机硅弹性体制剂还含有至少一种该加成反应的阻滞剂 E（交联抑制剂），选自下述化合物：

- 聚有机硅氧烷，它有利地是环状的和被至少一个链烯基所取代，四甲基乙烯基四硅氧烷是特别优选的，
- 吡啶，
- 有机膦和亚磷酸酯，
- 不饱和酰胺，
- 烷基化马来酸酯，
- 和炔属醇。

这些炔属醇（参见 FR-B-1528464 和 FR-A-2372874），它们是优选的氢化硅烷化反应的热阻断剂，具有下述通式：

$$R-(R')C(OH)-C\equiv CH,$$

其中：

- R 是直链或支链烷基或苯基；
- R'是 H、直链或支链烷基或苯基；
- 任选地，基团 R、R'和该三键的α-位碳原子形成一个环；
- 存在于 R 和 R'中碳原子总数至少为 5，优选为 9-20。

所述醇优选选自那些沸点大于 250°C 的醇。可以提及的实例是：

- 1-乙炔基环己-1-醇;

- 3-甲基十二碳-1-炔-3-醇;

- 3,7,11-三甲基十二碳-1-炔-3-醇;

- 1,1-二苯基丙-2-炔-1-醇;

- 3-乙基-6-乙基壬-1-炔-3-醇;

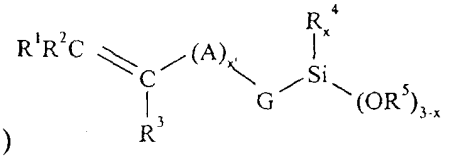
- 3-甲基十五碳-1-炔-3-醇。

这些α-炔属醇是商业可得产品。

这类阻滞剂E存在的量占该有机聚硅氧烷POS (A和A')和(B和B')总重量的至多3000 ppm，优选量为100-2000 ppm。

在本发明所述方法的一种有利实施方式中，可以使用粘合促进剂F。这种粘合促进剂F例如包括:

（F.1） 至少一种具有下述通式的烷氧基化有机硅烷:



(F.1)

其中:

- R^1、R^2、R^3被氢化或相互相同或不同的烃基，为氢、直链或支链C_1-C_4烷基或任选地被至少一个C_1-C_3烷基取代的苯基;

- A是直链或支链C_1-C_4亚烷基;

- G是价键;

- R^4和R^5是相同或不同基团，为直链或支链C_1-C_4烷基;

- x' = 0或1;

- x = 0至2,

所述化合物（F.1）优选是乙烯基三甲氧基硅烷（VTMS）;

（F.2） 至少一种含有至少一个环氧基团的有机硅化合物，所述化合物（F.2）优选是3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷（GLYMO）;

（F.3） 至少一种金属M螯合物和/或具有通式$M(OJ)_n$的金属烷氧化物，其中，n=M的化合价，J=直链或支链C_1-C_8烷基，M选自Ti、Zr、

Ge、Li、Mn、Fe、Al 和 Mg，所述化合物（F.3）优选是叔丁基钛酸酯。

（F.1）、（F.2）和（F.3）的比例，以这三者总量的重量%计，优选如下：

（F.1）≥10，

（F.2）≥10，

（F.3）≤80。

而且，这种粘合促进剂 F 优选存在的量，占该制剂所有成分的 0.1-10 重量%，优选为 0.5-5 重量%，特别优选为 1-2.5 重量%。

用于本发明所述方法的制剂可包括填料（G 和 G'），它们优选是无机填料。它可由选自含硅（或非含硅）物质组成。

含硅物质可起增强或半增强填料的角色。

增强含硅填料选自硅胶、粉末煅制氧化硅和沉淀氧化硅、或它们的混合物。

这些粉末具有的平均颗粒尺寸通常小于 0.1 μm，其 BET 比表面积大于 50 m^2/g，优选是在 100-300 m^2/g 之间。

半增强含硅填料如硅藻土或石英粉也可采用。

至于非含硅无机物质，它们可用作半增强或增量矿物填料。这些非含硅填料的实例（它们可单独或以混合物进行使用），有炭黑、二氧化钛、氧化铝、水合氧化铝、膨胀蛭石、氧化锆、锆酸盐、非膨胀蛭石、碳酸钙、氧化锌、云母、滑石、氧化铁、硫酸钡和熟石灰。这些填料具有的颗粒尺寸通常是在 0.1 - 300 μm 之间，其 BET 比表面积小于 100 m^2/g。

为了实践目的，但不意味着限制，所采用填料是氧化硅。

所述填料可采用任意合适相容试剂进行处理，尤其是六甲基二硅氮烷。关于这个主题的详细内容，可以参见 FR-B-2764894。

优选地，相对于该制剂的所有成分，使用的增强填料的量在 5-35 重量%之间，优选是在 7-30 重量%之间。使用非增强填料的含量可以更大。

至于可使用的功能添加剂 H，它们可为遮盖产品，例如，颜料/染

料、或稳定剂。

在本发明所述方法中，也可使用两成分体系作为该制剂的前体。这种两成分体系其特征在于：

- 它呈两个单独的部分 P1 和 P2，它们用来进行混合以形成该组合物；

- 这些部分 P1 和 P2 中之一含有催化剂 C 和单一聚有机硅氧烷物质（A 或 A'）或（B 或 B'）；和

- 含有聚有机硅氧烷（B 或 B'）的部分 P1 或 P2 不含促进剂 F 的成分（F.3）。

因此，该组合物例如可由含成分（F.1）和（F.2）的部分 A 组成，而部分 P2 含有成分（F.3）。

为了获得该两成分有机硅弹性体组合物 P1-P2。

对于使用填料的情形，有利地首先通过混合无机填料、至少部分 POS （B 或 B'）和至少部分聚有机硅氧烷（A 或 A'）制得第一浆料。

一方面，这种浆料用作制备部分 A 的基料，该部分 A 由所述浆料与聚硅氧烷（B 或 B'）、任选交联抑制剂和最后的促进剂 F 的成分（F.1）和（F.2）的混合而制得。部分 P1 通过混合部分前述浆料与聚有机硅氧烷（A 或 A'）、催化剂（Pt）和促进剂 F 的成分（F.3）而制得。

部分 P1 和 P2 和它们的混合物的粘度可通过改变组分的量和选用不同粘度的聚有机硅氧烷而进行调节。

对于使用一种或多种功能添加剂 H 的情形，它们是根据它们对于 P1 和 P2 内容物的亲合性在部分 P1 和 P2 之间进行划分。

一旦它们相互混合在一起，则部分 P1 和 P2 就会形成易于使用的有机硅弹性体制剂（RTV-2），例如，它可通过任意合适的浸渍方法（例如轧染）和任选任意合适的涂敷方法（例如刮涂法或滚涂法）被涂敷到基底上。

涂敷到将要涂敷基底上的液态（流体）有机硅组合物的交联一般例如通过加热该经浸渍或经涂敷的基底到 50-200°C 之间温度而被活化的，该基底的最大耐热性显然是需要考虑的。

根据其另外特征，本发明还涉及一种液态有机硅配方制剂，它尤其可用作如上所述方法中的液态有机硅制剂（i），它含有：

- 具有≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元的聚有机硅氧烷（POS）A，
- 具有≡Si-H 单元的聚有机硅氧烷（POS）B，
- 至少一种金属催化剂 C，优选基于铂，
- 任选地至少一种带有≡Si-链烯基（优选为≡Si-乙烯基）单元的 POS 树脂 D，
- 任选地至少一种交联抑制剂 E，
- 任选地至少一种粘合促进剂 F，
- 任选地至少一种无机填料 G，
- 任选地至少一种用于赋予特定性能的功能添加剂 H，其特征在于≡Si-H 单元与≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元的比值 R 如下所述：$R \leq 1$，优选地，$0.80 \leq R \leq 0.98$。

有利地，这种配方制剂具有的≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元含量，以数目计大于或等于至少 2%，优选大于或等于至少 3%，特别优选是在 3-10%，该≡Si-链烯基（优选≡Si-乙烯基）单元有利地主要由硅氧基单元 D：$-R_2SiO_{2/2}-$所携带。

这种配方制剂的成分 A 至 H 的定义如上述对于本发明所述方法中所用液态有机硅制剂（i）进行说明时所述。

本发明还提供一种由上述方法制得的多层交联有机硅弹性体复合物或涂层，其特征在于它具有耐分层性（由试验 T 测得）大于 1 N/cm，优选大于 2 N/cm，特别优选大于 3 N/cm。

据本发明人所知，如此高的耐分层性对于这类复合物来说，还从来未曾获得过。

本发明所述方法并不限于两步骤涂敷和交联有机硅组合物以得到仅具有两个有机硅弹性体层的复合物。实际上，应该理解，涂敷和交联步骤（III）和(IV)可以根据需要重复多次，以获得所需数目的有机硅弹性体层。

本专利申请中提及的所有粘度都对应于 25°C 时的动态粘度数值，即动态粘度是以原本已知的方式在充分低的剪切速度梯度下（该测得粘度不依赖于该速度梯度）测得的动态粘度。

下述实施例的目的是为了例证说明本发明的特定实施方式，但不是由此限制本发明范围仅仅于这些实施方式之中。

实施例 I:

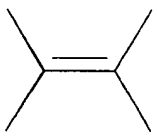
参比有机硅组合物的制备

在一个反应器中于室温下以下述比例（重量份）逐步混合下述成分:

- 47.7 份含约 0.6% Vi 的树脂 M M(Vi) D(Vi) DQ;
- 30.6 份粘度为 100 Pa.s、含有约 0.08% Vi 的α,ω-diMeVi PDMS;
- 15 份粘度为 10 Pa.s、含有约 0.135% Vi 的α,ω-diMeVi PDMS;
- 5 份粘度为 25 mPa.s、含有 20% SiH 的 poly(diMe)(Me 氢硅氧基)-α,ω-diMe 氢硅氧基;
- 0.023 份乙炔基环己醇;
- 0.91 份乙烯基三甲氧基硅烷;
- 0.91 份 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷;
- 0.36 份丁基钛酸酯;
- 0.02 份 Karstedt 铂交联催化剂。

在上述组合物中:

- Vi 是乙烯基，它在本领域中是用来表示具有下式的 C_2链烯基



- Me 表示甲基。

实施例 II:

本发明有机硅组合物的制备和对这些组合物的测试

在一个反应器中于室温下以下述比例（重量份）逐步混合下述成分:

本发明制剂 1

1. 58.6 份含约 0.6% Vi 的树脂 M M(Vi) D(Vi) DQ;

2. 23.3 份粘度为 100 Pa.s、含有约 0.08% Vi 的α,ω-diMeVi PDMS;

3. 1.3 份粘度为 10 Pa.s、含有约 0.135% Vi 的α,ω-diMeVi PDMS;

4. 7.3 份粘度为 400 mPa.s、含 2.5% Vi 的具有 MeVi 单元的 PDMS;

5. 7.3 份粘度为 25 mPa.s、含有 20% SiH 的 poly(diMe)(Me 氢硅氧基)-α,ω-diMe 氢硅氧基;

6. 0.023 份乙炔基环己醇;

7. 0.91 份乙烯基三甲氧基硅烷;

8. 0.91 份 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷;

9. 0.36 份丁基钛酸酯;

10. 0.02 份 Karstedt 铂交联催化剂。

本发明制剂 2

除了成分“5.”是仅以 4.6 份数量引入之外，它与制剂 1 相同。

本发明制剂 3

除了成分“5.”是仅以 3.7 份数量引入之外，它与制剂 1 相同。

本发明制剂 4

除了成分“5.”是仅以 3.2 份数量引入之外，它与制剂 1 相同。

参比制剂和制剂 1-4 的机械性能的测试

交联上述制剂。按照本领域技术人员常用的已知测试方法和标准测得肖氏 A 硬度和极限拉伸特性。结果如下述表 1 所示。

表 1

	参比	1	2	3	4
肖氏 A 硬度	23	38	30	20	12
断裂伸长率（%）	195	145	155	125	165
拉伸强度	1.5	4.5	3.6	0.9	0.7

测量制剂 1-4 的表面密度

残余反应性基团的表面密度定义为所讨论的材料的外表面层的每单位表面积上的这些基团的数目。对于有机硅来说，单分子层的厚度为 0.75 nm。

表面密度因此可通过称量所讨论的厚度按比例体积分析的结果而得到。此内容因此可表示如下：基团数目/nm^2。

任何适当的分析方法-化学及光谱方法-都适合用来表达该结果。

实践中，从沉积在聚酯薄膜上的第一交联涂层上切割 1 cm^2 小片，根据下述步骤对这些小片进行化学分析：

- 在回流下采用硅酸乙酯进行攻击，
- 采用气相色谱对得到的碎片进行识别和分析。

得到的结果如下述表 2 所示：

表 2

	参比制剂	制剂 1	制剂 4
样品乙烯基（μg；摩尔质量：27）	1.5	3.1	1.06
表面密度（基团数/nm^2）	0.005	0.010	0.035

剥离试验

为了获得涂敷的有机硅层之间粘合性测量的更一般特性，进行定量剥离试验。

选用的测试在具有 2 个负载涂层的复合物上进行的：

- 第一涂层涂敷到聚酯（PET）薄膜上，即没有粗糙效应的非常平

坦的薄膜。第一涂层接着进行热交联。

- 接着，由聚酰胺织物负载的第二粗涂层与该第一涂层接触。该组件经过合适的温度以保证第二层的交联。

涂敷条件是:

- 第一有机硅组合物涂层以 50 g/m^2 的比值存在于聚酯薄膜上;
- 在 140°C 交联 1 分钟;
- 第二有机硅组合物涂层以 100 g/m^2 的比值涂覆在聚酰胺 6.6 织物上;
- 层压到该第一层之上;
- 在 160°C 于压力下（2 T）交联 1 分钟;
- 测量 180°几何结构的剥离强度。

剥离强度的测量数值以 N/cm 表示。

剥离试验结果:

参比试验

在所述剥离试验条件下涂敷该参比制剂。

测得剥离强度是: 1.0 N/cm。

试验 1

在所述剥离试验条件下涂敷制剂 1。

测得剥离强度是: 0.7 N/cm。

试验 2

在所述剥离试验条件下涂敷制剂 2。

测得剥离强度是: 0.9 N/cm。

试验 3

在所述剥离试验条件下涂敷制剂 3。

测得剥离强度是：1.3 N/cm。

试验 4

在所述剥离试验条件下涂敷制剂 4。

测得剥离强度是：3.1 N/cm。

试验 4 之二

与试验 4 对比，该复合物第一层（即沉积在该聚酯薄膜上的层）是该参比制剂，而第二层（即沉积在该聚酰胺织物上的层）仍然是制剂 4。

测得剥离强度是：1.4 N/cm。

试验 4 之三

与试验 4 对比，该复合物第一层（即沉积在该聚酯薄膜上的层）仍然是制剂 4，但第二层（即沉积在该聚酰胺织物上的层）是该参比制剂。

测得剥离强度是：3.3 N/cm。