[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08K 9/02 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02123133.8

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 100386372C

[22] 申请日 2002.3.1 [21] 申请号 02123133.8

[73] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 F·豪威 J·海尔曼

[56] 参考文献

GB2032936A 1980.5.14

US61721508B1 2001.1.9

CN1034738A 1989.8.16

US5200440A 1993.4.6

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

预处理二氧化硅作为稳定剂的用途

[57] 摘要

本发明涉及能够使构成模具的硅氧烷弹性体对于待模压材料，特别是聚酯树脂稳定的添加剂在改善借助通过缩聚反应交联的硅氧烷弹性体制造的模具的寿命方面的用途。 这种稳定剂是以用硅烷预处理的二氧化硅为主要成分的。 优选地，该稳定剂涉及用烷基化硅烷处理的碎石英。

1. 经过硅烷预处理的二氧化硅在能通过缩聚反应交联的硅氧烷组合物中的用途，该硅氧烷组合物是用来制造用于聚合物材料的模具的弹性体前体，该用途为该经过硅烷预处理的二氧化硅作为改善所述模具使用寿命的所述弹性体稳定剂的用途。

2. 权利要求 1 的用途，其特征在于所述二氧化硅是碎石英。

3. 权利要求 1 或 2 的用途，其特征在于所述硅烷符合下述通式(I)：

$$SiR^1_aR^2_b \qquad (I)$$

式中：

$-R^1$独立地是C_1-C_6饱和或不饱和烷氧基或C_1-C_6饱和或不饱和烷基，

- R^2独立地是氢原子或氯原子；

- a 和 b 是 0-4；以及

- a+b 等于 4。

4. 权利要求 3 的用途，其特征在于R^1独立地是C_1-C_4饱和或不饱和烷氧基或C_1-C_4饱和或不饱和烷基。

5. 权利要求 1 或 2 的用途，其特征在于通过缩聚作用可交联的硅氧烷组合物是含有如下组分的类型：

(A) 至少一种二有机聚硅氧烷油，在其链的每个端部都带有至少两个可缩合或可水解的基团，或只是一个羟基基团；

(B) 当(A)是一种带有羟基端的油时，任选地至少一种含有至少三个可缩合或可水解基团的硅烷；

(C) 催化有效量的缩聚作用催化剂；

(D) 有效量的至少一种稳定剂。

6. 权利要求 5 的用途，其特征在于该组合物还含有：

(E) 任选地一种增强和/或半-增强填料；

(F) 任选地至少一种其它添加剂或辅助剂。

7. 权利要求 2 的用途，其特征在于用于处理石英的硅烷是烷基化的硅烷。

8. 权利要求 7 的用途，其特征在于以采用烷基化硅烷处理的碎石英为主要成分的添加剂(D)由平均尺寸为 3 微米的微粒构成。

9. 权利要求 6-8 中任一项的用途，其特征在于增强填料(E)是沉淀或煅烧二氧化硅。

10. 权利要求 6-8 中任一项的用途，其特征在于半增强填料(E)是选自煅烧粘土和硅藻土的二氧化硅。

11. 权利要求 2 的用途，其特征在于使用以总硅氧烷组合物为基准计 10-30 重量％预处理石英。

12. 权利要求 11 的用途，其特征在于使用以总硅氧烷组合物为基准计 15-25 重量%预处理石英。

13. 权利要求 12 的用途，其特征在于使用以总硅氧烷组合物为基准计 18-22 重量%预处理石英。

14. 权利要求 6 的用途，其特征在于所述添加剂或辅助剂(F)是耐受待模塑材料的添加剂。

15. 权利要求 14 的用途，其特征在于所述添加剂或辅助剂(F)选自：

－(1i) 亚磷酸酯;

－(2i) 空间位阻酚，空间位阻双酚，空间位阻硫代双酚;

－(3i) 芳族胺;

－(4i) N-OR、N-R 和 N-H 类型被称作 HALS 的位阻胺。

16. 权利要求 15 的用途，其特征在于所述亚磷酸酯为亚磷酸烷基酯、混合的芳基和烷基亚磷酸酯、亚磷酸芳基酯或其它不同的亚磷酸酯。

17. 权利要求 1 或 2 的用途，用于稳定模塑聚酯制品的模具的硅氧烷弹性体组分，以便在硅氧烷弹性体中阻止来自聚酯树脂的苯乙烯聚合但不会干扰聚酯表面与核心处聚合反应。

18. 模具的制造方法，其特征在于该方法是在通过缩聚能交联的硅氧烷组合物中使用经过硅烷预处理的二氧化硅，该硅氧烷组合物是构成所述模具的弹性体的前体，该经过硅烷预处理的二氧化硅作为构成模具的弹性体的稳定剂。

19. 权利要求 18 的方法，其特征在于所述模具是用于模塑聚合物材料的模具。

20. 由权利要求 18 或 19 的方法得到的模具。

预处理二氧化硅作为稳定剂的用途

本发明涉及可通过缩聚交联的硅氧烷弹性体组合物．所考虑的聚有机硅氧烷(POS)属于可冷硫化(RTV)、即可以常规方式硫化类型的聚有机硅氧烷，通常呈双组分体系(RTV-2)形式。

这些产品在模塑领域里的用途尤其为人们所熟知，在该领域中它们用于生产模具。

在本发明的范围内，人们关注通过缩聚反应交联的硅氧烷弹性体组合物，这些组合物对用来模塑的组合物所含有的化合物具有改善的敏感性特性。

更确切地，本发明涉及以在减少待模塑组合物含有的化合物的有害作用的同时还能使硅氧烷组合物保持其机械性能为目的选择性处理的硅物料在通过缩聚交联的弹性体硅氧烷组合物中的用途。

有利地呈两组分形式(RTV-2)的可冷硫化的弹性体类硅氧烷组合物特别适合于取印模、复制形状和模塑成形．这可用下述事实予以解释：这些组合物在交联前具有流动性和成膜性，因此能使它们用于取印模，而且还可用于在引起硅氧烷弹性体固化的交联反应后使用这些印模构成适合的模具．交联 RTV 的良好热稳定性能使由这些材料制成的模具耐受某些模塑材料(例如金属)的高熔化温度．与模具是金属时所观察到的情况相反，RTV 硅氧烷弹性体模具的制造过程对于获得制作成本不很昂贵并且制作时间短的各种系列小模具是特别有意义的．

然而，在某些特别的模塑用途中，RTV 硅氧烷组合物的用途呈现局限性．事实上，已证实在使用以 RTV 组合物为主要成分的模具复制聚酯树脂“小塑像”时，这些组合物的机械特性、因此其性能随着它们的用途而严重下降．于是，在经过 40 或 50 次脱模之后，直接与聚酯树脂接触的模具表面变软并且变脆．模具分析结果表明，事实上，该模具已有许多裂纹．因在脱模期间模具受到很大的应力，脱模过程可加重这种现象。

在不饱和聚酯树脂的情况下，这种模具性能恶化的现象可通过这些树脂含有的苯乙烯单体渗透到模具内部而部分地得到印证．这种苯乙烯这时在硅氧烷

基体内部部分地聚合成聚苯乙烯，生成以聚硅氧烷和聚苯乙烯为主要成分相互渗透的网络．这表现在模具的弹性和机械性能变坏，然后在经过一定次数的脱模后出现了可使其不能使用的微裂纹．

由于硅氧烷模具性能更迅速地恶化导致的第二种现象是模塑件的生产者出于对经济效益的考虑而使用质量较低的树脂．因此，这些树脂含有较高比例的粉状填料，因此需要明显地提高树脂的交联温度．这时，模具直接承受到这种温度的提高．这些模具会膨胀，膨胀可明显地缩短它们的寿命．

现有技术提及了不同的用来显著地降低模塑树脂中含有的溶剂的有害作用、从而能够增加模具的使用寿命的探索途径．

于是，文献EP-B-0 404 325描述了一种用来改善硅氧烷弹性体模具的使用寿命的方法，该方法在于在与以胺为主要成分的模塑组合物接触的模具表面上沉积一层以硅烷如氯丙基三甲氧基硅烷为主要成分的保护层．然而，使用这样一层保护层远不能以最佳的方式解决由被用于模塑组合物中的溶剂带来的问题．事实上，构成保护层的硅烷一般呈与适当溶剂如异丙醇混合的形式．然而，业已证实，这样一种溶剂与模塑组合物中含有的溶剂一样，使构成模具的硅氧烷弹性体严重膨胀．因此，为了限制其有害作用，在每次涂布保护层后，需要蒸去溶剂．另一个缺陷是在每个模塑循环后都必需涂布保护层．事实上，一部分保护层在模塑时仍与模压件相连而被带走．另外，这个保护层可能改变模压件的再涂布能力，随着模塑过程的进行，如果在某些地方保护层被带走，由于在其他地方、特别是在角落处依然有保护层，随着涂布新的保护层，其保护层叠加，因此降低了模压精度，于是降低了模塑质量．除了这些技术问题以外，还非常明显地存在生产成本增加的问题．

另外一些方法在于特别是通过研制在聚合物/交联剂含量、填料类型和含量以及催化剂类型和含量下形成模具的可交联硅氧烷组合物的优化配方，提高模具对模塑树脂的耐受力．

于是，文献EP-A-0 586 153描述了一种可交联的硅氧烷组合物，除了在这样一种组合物中通常使用的组分外，还含有共-增强填料，例如以CaO和SiO_2或$CaSiO_3$为主要成分的针状填料；以陶瓷，特别是二氧化硅-氧化铝陶瓷为主要成分的圆形填料．

如果这些方法确实能够在一定程度上改善由硅氧烷弹性体构成的模具对以

树脂为主要成分的模塑组合物的耐受力，然而这些方法所获得的改善还不能达到令人满意的程度，特别是在所造成的过高成本方面。

在文献EP-B-0 787 766中描述过另外一种方法。该文献描述了用于制造模具的在室温下通过缩合作用可交联的硅氧烷组合物，该组合物除了这类组合物中通常使用的组分外，还含有添加剂，它们选自空间位阻酚、空间位阻硫代双酚、二烷基二硫代磷酸锌、二芳基二硫代磷酸锌、芳族胺、空间位阻胺或以这些化合物为主要成分的制剂。不过，由这些结果观察到，按照对有机树脂的耐受力，这些试验的添加剂不是特别令人信服的，因为模具的使用寿命未出现明显地延长。

在其他的用途领域中，可以列举US-A-5 777 002。该文献描述了通过加聚作用可交联的含有大量填料的硅氧烷弹性体组合物的制备方法。这种方法在于在温度低于60℃下混合该组合物的组分，其混合时间足以能用同样被包含在该组合物中的二硅氮烷处理在该组合物中作为填料使用的石英和二氧化硅。如此得到的组合物具有改善的特性，在耐油降解性、抗撕裂性、抗伸长强度和抗拉强度方面尤其如此。该组合物还具有较好的抗膨胀性能。在温度低于60℃下混合这些组分能够得到其流动特性获得改善的可交联的硅氧烷组合物。这些特性因此能提高加入该组合物中的填料量。该组合物中使用的二硅氮烷优选地是六甲基二硅氮烷。

如果该文献有效地描述了在可交联的硅氧烷组合物中用二硅氮烷处理硅填料，但也只是涉及通过加聚作用可交联的硅氧烷组合物。此外，这种处理的作用只是改善该组合物的耐油性。

在这样一种技术背景下，本发明的主要目的是提出一种通过缩聚作用可交联的硅氧烷弹性体组合物，该组合物对被用于模塑组合物中的溶剂具有改善的耐受性质。

本发明的另一个目的是提出一种通过缩聚作用可交联的硅氧烷弹性体组合物，该组合物用于制造其使用寿命得到显著改善的模具。

本发明的另一个目的是提出一种通过缩聚作用可交联的硅氧烷弹性体组合物，该组合物用于制造其机械性能随着时间推移仍然稳定的模具。

本发明的另一个目的是提出一种通过缩聚作用可交联的硅氧烷弹性体组合物，该组合物用于制造不易于膨胀的模具。

本发明的另一个目的是提出一种通过缩聚作用可交联的易于制备、也很经济的硅氧烷弹性体组合物，该组合物用于制造模具.

本申请人的贡献在于以出人意料的方式证明在通过缩聚作用可交联的硅氧烷弹性体组合物中，使用以用硅烷预处理的二氧化硅为主要成分的稳定剂能够达到这些目的.

因此，本发明涉及用硅烷预处理的二氧化硅在通过缩聚反应可交联的硅氧烷组合物中、即用来制造聚合物材料的模具的弹性体前体中作为所述弹性体的稳定剂以便改善所述模具的寿命的用途.

有利地，使用的二氧化硅是碎石英.

根据特别有利的方式，使用符合下述通式(I)的硅烷:

$SiR^1_aR^2_b$(I)

式中:

$-R^1$独立地为 C_1-C_6，优选地 C_1-C_4饱和或不饱和烷氧基，C_1-C_6，优选地 C_1-C_4饱和或不饱和烷基，

- R^2独立地为氢原子或氯原子;

- a和b是0-4; 以及

- a+b等于4.

根据优选实施方式，这种硅烷是烷基化硅烷. 如此处理的石英例如是由比利时Silbelco公司提供的.

非常优选地，使用的经过处理的碎石英由平均尺寸为3微米的微粒构成.

根据显著的特征，通过缩聚作用可交联的硅氧烷组合物属于含有如下组分的类型:

(A) 至少一种二有机聚硅氧烷油，在其链的每个端部都带有至少两个可缩合或可水解的基团，或只是一个羟基基团;

(B) 当(A)是一种带有羟基端的油时，任选地至少一种含有至少三个可缩合或可水解基团的硅烷;

(C) 任选地催化有效量的缩聚作用催化剂;

(D) 有效量的至少一种如前面定义的稳定剂;

有利地，该组合物还可以含有:

(E) 任选地至少一种增强和/或半增强填料;

(F) 任选地至少一种其他添加剂或辅助剂。

优选地，以采用烷基化硅烷处理的碎石英为主要成分的添加剂(D)由平均尺寸为3微米的微粒构成。

在本发明组合物中可使用的二有机硅氧烷油(A)更特别地是符合下式(I)的油:

$Y_nSiR_{3-n}O(SiR_2O)_xSiR_{3-n}Y_n$ (I)

式中:

-R代表相同或不同的一价烃基，Y代表相同或不同的可水解或可缩合的基团(OH除外)或羟基，

-n选自1，2和3，并且Y是羟基时，n=1，以及x是大于1，优选地大于10的整数。

式(I)油的粘度在25℃为50-10^6 mPa·s。

作为R基团的实例，可以列举具有1-8个碳原子的烷基，例如甲基、乙基、正-丙基、丁基、己基和辛基，乙烯基，苯基。

作为取代的R基团的实例，可以列举3,3,3-三氟丙基、氯苯基和β-氰基乙基。

在工业上通常使用的式(I)产品中，R基团数中至少60%，优选地至少80%是甲基，其他基团一般是苯基和/或乙烯基(特别地至多1%)。

作为可水解的Y基团实例，可以列举氨基、酰氨基、胺氧基、酮亚胺氧基、亚胺氧基、烯氧基、烷氧基、烷氧基-亚烷氧基、酰氧基和含磷酸根的基团，以及例如:

- 对于氨基基团Y: 选自正-丁基氨基、仲-丁基氨基和环己基氨基，

- 对于取代的N酰氨基: 选自苯甲酰基氨基，

- 对于胺氧基: 选自二甲基胺氧基、二乙基胺氧基、二辛基胺氧基和二苯基胺氧基，

- 对于亚胺氧基和酮亚胺氧基: 选自由苯乙酮肟衍生得到的基团，丙酮-肟、二苯甲酮-肟、甲-乙酮肟、二异丙基酮肟和氯环己酮-肟，

- 对于烷氧基Y: 选自具有1-8个碳原子的基团，如甲氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、己氧基和辛氧基，

- 对于烷氧基-亚烷氧基Y: 选自甲氧基-亚乙氧基，

-对于酰氧基Y: 选自具有1-8个碳原子的基团，如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基和2-乙基己酰氧基，

- 对于含磷酸根的基团 Y: 选自由磷酸二甲酯、磷酸二乙酯和磷酸二丁酯得到的基团.

作为可缩合的基团Y，可以列举氢原子和卤素原子，优选地氯。

油(A)优选地是式(I)的 α，ω-二羟基化的二有机聚硅氧烷；这时Y＝OH，n=1 和 x 的数值使得粘度在25℃为500-500 000mPa s，优选800-400 000 mPa s.

这些基础油大多数是由硅氧烷生产者销售的．另一方面，它们的生产技术是人们熟知的；例如在法国专利FR-A-1 134 005、FR-A-1 198 749 和FR-A-1 226 745 中已描述过这些技术。

当式(I)中的基团Y是羟基、n等于1时，为了以式(I)所示聚合物为原料制备聚有机硅氧烷弹性体，除了缩合催化剂外，希望使用交联剂(B)，它们是下述通式的硅烷:

$R_{4-a}SiY'_a$(II)

式中:

R 具有在前面式(I)中给出的意义，Y'代表相同或不同的可水解或可缩合的基团，a等于3或4.

所给出的Y基团实例可用于Y'基团.

作为式(II)所示硅烷(B)实例，更具体地可以列举聚酰氧基硅烷、聚烷氧基硅烷、聚酮亚胺氧基硅烷和聚亚胺氧基硅烷。

与式（I）所示 α，ω-二羟基化的二有机聚硅氧烷配合的上述硅烷(B)在隔绝空气的条件下以稳定的双组分组合物形式使用.

与 α，ω-二羟基化的二有机聚硅氧烷配合时，有利地，作为能以双组分组合物形式使用的式(II)单体硅烷实例，可以列举聚烷氧基硅烷。

一般地，每100重量份式(I)聚合物，使用0.1-20重量份式(II)交联剂.

式(II)交联剂(B)是在硅氧烷市场上可购买到的产品；此外，人们了解，它们被用于室温固化组合物中；特别地在FR-A-1 126 411、FR-A-1 179 969、FR-A-1 189 216、FR-A-1 198 749、FR-A-1 248 826、FR-A-1 314 649、FR-A-1 423 477、FR-A-1 432 799 和FR-A-2 067 636 中得到描述。

在交联剂(B)中，优选烷基三烷氧基硅烷、硅酸烷基酯和聚硅酸烷基酯，其中有机基是具有1-4个碳原子的烷基。

在上述类型的弹性体中可交联的聚有机硅氧烷组合物特别地可以含有每

100 重量份式(I)聚硅氧烷为 0.001-10 重量份，优选地 0.05-3 重量份缩聚作用催化剂(C)。

这样一种组合物特别地是可以通过使用锡催化剂冷交联的。

锡催化剂在上述文献中作过大量描述。具体地可以是单羧酸或双羧酸锡盐。这些锡的羧酸盐尤其是在 NOLL 著作(《硅氧烷化学和工艺学》，第 337 页，学术出版社，1968 年，第 2 版)中得到描述。特别地可以列举环烷酸盐、辛酸盐、油酸盐、丁酸盐、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二癸酸二甲基锡。还可以使用锡盐，特别是如在专利 US-A-3 186 963 中描述的二羧酸锡与聚硅酸乙酯的反应产物作为锡的催化化合物。还可以使用二烷基二烷氧基硅烷与羧酸锡的反应产物，如在专利 US-A-3 862 919 中所描述的。还可以使用硅酸烷基酯或烷基三烷氧基硅烷与二乙酸二丁锡的反应产物，如比利时专利 BE-A-842 305 中所描述的。还可以使用苯基三甲氧基硅烷-二癸酸二甲锡这一对反应物。

关于以预处理二氧化硅为主要成分的稳定剂(D)，它的使用量是以总硅氧烷组合物计为 10-30 重量%，优选地是 15-25%，更优选地是 18-22%。

优选地，使用以总硅氧烷组合物为基准计 10-30 重量%，优选地 15-25%，更优选 18-22%预处理石英。

根据另外一个显著的特征，使用增强填料(E)时，它选自沉淀二氧化硅或煅烧二氧化硅。

根据 BET 法测量的增强填料(E)的比表面具体地是至少 50 米^2/克，优选地大于 70 米^2/克，基本微粒的平均尺寸优选地小于 0.1 微米，表观密度优选地小于 200 克/升。

这些二氧化硅可以原样加入，或预先用在这种用途中通常使用的有机硅化合物处理后加入。这些二氧化硅还可以原样和就地处理后加入。

使用半增强填料(E)时，它们的微粒直径优选地大于 0.1 微米，它们特别地选自例如像煅烧粘土和硅藻土之类的二氧化硅。

通常地，每 100 份油(A)可以使用 0-100 份，优选地 5-80 份填料。

作为添加剂或辅助剂(F)，该组合物可以含有至少一种耐受待模塑材料的添加剂。这种添加剂例如选自：

-(1i) 亚磷酸酯，具体地亚磷酸烷基酯、混合的芳基和烷基亚磷酸酯、亚磷酸芳基酯和各种不同的亚磷酸酯；

-(2i) 空间位阻酚，空间位阻双酚，空间位阻硫代双酚，具体地例如在 EP-A-787 766 和 EP-A-854 167 中所描述的；

- (3i) 芳族胺，具体地例如在 EP-A-787 766 中所描述的;

- (4i) N-OR、N-R 和 N-H 类被称作 HALS 的位阻胺(位阻胺光稳定剂-参见《有机材料中的氧化抑制作用》，第 II 卷，第 1 章: 作为光稳定剂的位阻胺，Jiri Sedlar)．还可以参看 EP-A-432 096、EP-A-787 766 和 FR-A-773 165．有代表性的商品胺是由 Ciba Geigy，Novartis 或 Sankyo 以商品名 Tinuvin®销售的胺．

前面一般定义的硅氧烷组合物的基体是本领域技术人员所熟知的．它们在文献中有详细描述，并且大多数都可从市场上购买到．这些组合物可以在室温下，在空气所夹带的水分和/或该组合物含有的水分存在下交联．这些组合物基本上由两组分组合物组成，其中优选地包含 α-ω 二羟基二有机聚硅氧烷油(A)、硅烷(B)和催化剂(C)，该催化剂是金属化合物，优选锡化合物．

在专利 US-A-3 678 002、US-A-3 888 815、US-A-3 933 729、US-A-4 064 096 和 GB-A-2 032 936 中描述过这些组合物的实例．

更确切地，这样的双组分组合物包含:

- (A): 100 份 α-ω 二羟基二有机聚硅氧烷油，其粘度 50-300 000 mPa·s，其中有机基团选自甲基、乙基、乙烯基、苯基和 3,3,3-三氟丙基，在数量上至少 60%，优选地至少 80%是甲基，在数量上直到 20%可以是苯基，至多 2%可以是乙烯基，

- (B): 0.5-15 份聚烷氧基硅烷或聚烷氧基硅氧烷，

- (C): 0.01-1 份(以金属锡的重量计)锡的催化化合物，

- (D): 10-30 重量份以预处理二氧化硅为主要成分的稳定剂，

- (E): 0-100 份，优选地 5-80 份增强和/或半增强含硅无机填料，

- (F): 0-100 份，优选地 5-80 份一种或多种添加剂或辅助剂．

Rhodia Silicones 以商品名 Rhodorsil®RTV 585 和 Rhodorsil®RTV 555 销售的 RTV 组合物是特别适合的，该组合物中添加了稳定剂(D)．

这些缩聚组合物任选地还可以含有每 100 份一种或多种油(A)为 10-130 重量份一种或多种在每个链端用 $(CH_3)_3SiO_{0.5}$ 结构单元阻断的粘度在 25℃为 10-5000 mPa·s 的聚二甲基硅氧烷油作为一种或多种添加剂或辅助剂(F)．

这些组合物任选地还可以含有用于加速或延缓交联反应的本身已知的辅助剂、颜料和/或特定的辅助剂．

本发明的组合物可以成形、挤出、特别地在需要得到压痕的形状上模塑，然后在大气水分下或通过加入水分在室温下固化成弹性体。例如在20-80℃的温度下轻微加热可以加速固化。

如前面定义的以预处理二氧化硅为主要成分的稳定剂特别推荐用于稳定在模塑聚酯制品时所使用模具的硅氧烷弹性体组分，以便在硅氧烷弹性体中阻止来自聚酯树脂的苯乙烯聚合但不会干扰聚酯表面与核心处聚合反应。

本发明另外一个目的涉及模具，特别是聚合物材料模塑用的模具的制造方法，其特征在于该方法是在通过缩聚可交联的硅氧烷组合物，即构成所述模具的弹性体前体中，使用作为构成模具的弹性体稳定剂的硅烷预处理的二氧化硅。

本发明另外一个目的涉及采用上述方法得到的模具。

通过下面说明性的非限制性实施例能更好地理解本发明。

实施例

实施例 1-3：通过缩聚反应制备 RTV-2 交联硅氧烷组合物与测量其机械和流变性质

1) 基体硅氧烷组合物

使用的 RTV 是双组分产品，即 RTV-2，它是由 Rhodia Silicones 销售的 Rhodorsil®RTV 585，其中添加了以经过处理的碎石英为主要成分的稳定添加剂。

2) 在 RTV-2 组合物中使用的稳定添加剂

在 RTV-2 硅氧烷组合物中使用了包括不同类型预处理石英的不同稳定添加剂，并进行了测试，以便评价它们改善这种组合物的机械性能的能力。这些经过预处理的石英被汇集在表 1。这些添加剂由比利时 Sibelco 公司提供。

表 1

	添加剂	处理	处理剂	微粒平均尺寸(D50)，微米
对比	E-600	未处理		2
实施例 1	TST-8000	处理	甲基硅烷	3
实施例 2	TST-600	处理	甲基硅烷	4
实施例 3	RST-600	处理	三甲基硅烷	4

3) 含有不同添加剂的组合物的流变与机械性能的测量

下表 2 汇集了在 24 小时后测量的流变和机械性能值，以及不同试验组合物的组成。

按照下述标准测量了流变和机械性能:

- 粘度测量: NF T 76 102
- techne 胶凝时间的测量: NF T 77 107
- 肖氏硬度 A: DIN 53505 和 ISO 868
- A 类抗撕裂性: ASTM 624 A
- C 类抗撕裂性: ASTM 624 C
- 断裂强度与断裂伸长率: NF T 46 002

表 2

	对比 1	实施例 1	实施例 2	实施例 3
试样	RTV 585+ E-600(18%)	RTV 585+ TST-8000(18%)	RTV 585+ TST-600(18%)	RTV 585+ RST-600(18%)
粘度, mPa·s	34 000	55 400	33 000	33 000
在老化后的粘度, mPa·s	39 800	462 400	36 000	38 000
胶凝时间, 分钟	28	36	28	28
24 小时后的机械性能				
肖氏硬度 A	20	22.8	19.9	19.9
试样 A 抗撕裂性, N/mm	18.4	28.1	20.3	17
试样 C 抗撕裂性, N/mm	16.8	20.2	18.5	19.8

由这些结果可以看到, 含有以用甲基硅烷处理的其微粒平均尺寸为 3 微米的石英为主要成分的添加剂(TST-8000)的 RTV 组合物, 可得到较好的机械和流变性能。

实施例 4: 含有不同量的以处理石英为主要成分的添加剂的 RTV-585 硅氧烷组合物的强度测量

与上述实施例中描述的组合物相当的 RTV-2 硅氧烷组合物由不同量 TST-8000 添加剂制备。如上述实施例一样, 在 24 小时后测量流变和机械性能。表 3 汇集了这些结果:

表 3

	对比 2	实施例 1	实施例 4
试样	RTV 585	RTV 585+ TST-8000(18%)	RTV 585+ TST-8000(9%)
粘度，mPa·s	40 000	55 400	53 400
老化后的粘度，mPa·s	60 000	462 400	141 600
胶凝时间，分钟	40	36	36
24 小时后的机械性能			
肖氏硬度 A	22.0	22.8	21.8
试样 A 抗撕裂性，N/mm	23.1	28.1	25.4
试样 C 抗撕裂性，N/mm	20.1	20.2	22.5

- 耐聚酯树脂性的试验:

根据下述方案评价 RTV-2 组合物的耐聚酯树脂性:

制备两块厚度 2 毫米的 RTV-2 硅氧烷组合物薄膜。

第一块薄膜在交联 24 小时后测量其机械性能。

从第二块薄膜切下试样(抗撕裂性和断裂伸长)。

这些试样浸入苯乙烯浴(2126AP 不饱和聚酯树脂)中达 7 小时。

它们然后进行干燥，再用来测量机械性能。

下表 4 汇集了这些结果:

表4

	对比2	实施例1	实施例4
试样	RTV 585	RTV 585+ TST-8000(18%)	RTV 585+ TST-8000(9%)
肖氏硬度A（浸渍前）	22.0	22.8	21.8
肖氏硬度A（浸渍后）	22.1	22.5	21.0
试样A抗撕裂性(浸渍前)	24.8	28.1	25.4
试样A抗撕裂性(浸渍后)	4.2	15.0	11.2
试样C抗撕裂性(浸渍前)	20.2	20.2	22.5
试样C抗撕裂性(浸渍后)	5.2	8.8	12.9
断裂强度，mPa(浸渍前)	4.3	4.4	4.4
断裂强度，mPa(浸渍后)	2.7	3.6	3.8
伸长率，%(浸渍前)	420	412	423
伸长率，%(浸渍后)	332	318	330

由这些结果可以看出，在RTV-2硅氧烷组合物中使用以预处理石英为主要成分的添加剂，在与聚酯树脂接触后能够保持较好的机械性能，因此能够改善该组合物耐受这种被用于模压的树脂的性质.

第二个试验时，在实施例1-3中使用的不同添加剂在同样实验条件下就它们对模塑组合物的耐受性进行了比较．这些结果汇集于下表5中.

表5

	对比2	实施例1	实施例2	实施例3
试样	RTV 585	RTV 585+ TST-8000(18%)	RTV 585+ TST-600(18%)	RTV 585+ RST-600(18%)
肖氏硬度A (浸渍前)	22.0	22.8	22.5	23.3
肖氏硬度A (浸渍后)	22.1	22.5	22.4	23.0
试样A抗撕裂性(浸渍前)	24.8	28.1	20.3	17.0
试样A抗撕裂性(浸渍后)	4.2	15.0	5.2	3.5
试样C抗撕裂性(浸渍前)	20.2	20.2	18.5	19.8
试样C抗撕裂性(浸渍后)	5.2	8.8	4.5	4.6
断裂强度, mPa(浸渍前)	4.3	4.4	4.2	4.1
断裂强度, mPa(浸渍后)	2.7	3.6	3.3	3.0
伸长率, %(浸渍前)	420	412	435	383
伸长率, %(浸渍后)	332	318	326	310

完全出人意料地，不仅与模塑组合物接触后的机械性能的保持随着添加剂的处理剂而改变，而且对于同样的处理剂，RTV-2硅氧烷组合物的机械性能按照其添加剂微粒的尺寸程度不一地得到保持。因此，根据实施例1-3中得到的结果，观察到正是含有TST-8000添加剂的RTV-2硅氧烷组合物在耐受该试验所使用的2126AP不饱和聚酯树脂方面呈现最佳效果。

实施例5-6: 含有不同量的以经过处理石英为主要成分的添加剂的RTV-555硅氧烷组合物强度测量

为了证实这些结果，使用RTV-555 Rhodorsil®硅氧烷组合物重复进行了实施例4中进行的测量。

表6

	对比3	实施例5	实施例6
试样	RTV 555	RTV 555+ TST-8000(22.1%)	RTV 555+ TST-8000(11.1%)
粘度，mPa·s	66 200	78 000	70 200
老化后的粘度，mPa·s	91 000	508 000	258 400
胶凝时间，分钟	15	17	22
24小时后的机械性能			
肖氏硬度A	20.4	21.8	21.0
试样A抗撕裂性，N/mm	21.9	25.6	27.3
试样C抗撕裂性，N/mm	19.4	22.8	20.5

表7

	对比3	实施例5	实施例6
肖氏硬度A（浸渍前）	20.4	21.8	21.0
肖氏硬度A（浸渍后）	20.0	21.3	21.0
试样A抗撕裂性(浸渍前)	21.9	25.6	27.3
试样A抗撕裂性(浸渍后)	4.8	16.7	10.1
试样C抗撕裂性(浸渍前)	19.4	22.8	20.5
试样C抗撕裂性(浸渍后)	4.0	12.0	5.2
断裂强度，mPa(浸渍前)	3.4	3.6	3.6
断裂强度，mPa(浸渍后)	2.7	3.2	2.8
伸长率，%(浸渍前)	474	452	493
伸长率，%(浸渍后)	258	328	310

根据实施例4得到的结果，观察到使用TST-8000添加剂能大大降低模塑组合物，特别是聚酯对RTV-2硅氧烷组合物的冲击。