



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03816963.0

[43] 公开日 2005 年 9 月 14 日

[11] 公开号 CN 1668448A

[22] 申请日 2003.6.17 [21] 申请号 03816963.0

[30] 优先权

[32] 2002.6.17 [33] FR [31] 0207443

[86] 国际申请 PCT/FR2003/050013 2003.6.17

[87] 国际公布 WO2003/106145 法 2003.12.24

[85] 进入国家阶段日期 2005.1.17

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅-比扬古

[72] 发明人 L·迪蒙 A·普谢隆

[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

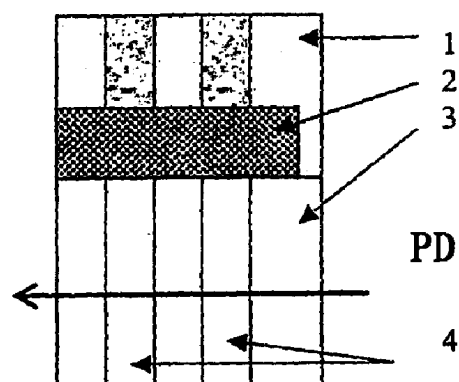
代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 16 页 附图 1 页

[54] 发明名称 含有通过加聚交联的硅酮的制品的
表面处理方法 的粘接。

[57] 摘要

本发明涉及提高由含有一种或多种 α , ω -二甲基乙烯基聚二甲基硅氧烷(PDMS), 一种或多种聚(二甲基)(甲基氢甲硅烷氧基)- α , ω -二甲基氢硅氧烷, 任选的硅酮树脂, 任选的乙炔基环己醇类的交联剂阻滞剂, 任选的粘合促进剂(乙烯基三甲氧基硅烷/3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷/钛酸丁酯)和铂交联催化剂获得的通过加聚交联的硅酮元件的表面张力(“可润湿性”)的方法。为此, 根据本发明提出了借助包括具有相对于旋转轴偏移的一个或多个等离子体喷嘴, 其中每一个能够产生其轴与所述旋转轴平行的等离子体射流的旋转头的等离子体喷射装置用均匀大气等离子体处理硅酮表面。本发明更尤其涉及, 但不意味着限制的制品是柔性基材(例如纺织品)/硅酮涂层的复合材料。应用: 由 $\equiv\text{Si}-\text{H}/\equiv\text{Si}-$ 乙烯基加聚交联的硅酮表面



1、含有交联硅酮，优先选自在硅酮制剂中通过将 $\equiv\text{Si-H}$ 单元加聚到 $\equiv\text{Si-链烯基}$ (优选 $\equiv\text{Si-乙烯基}$)单元上而交联的聚有机基硅氧烷(POS) 的制品的表面处理方法，该硅酮配制剂包括：

- 至少一种具有 $\equiv\text{Si-链烯基}$ (优选 $\equiv\text{Si-乙烯基}$)单元的聚有机基硅氧烷 (POS) A,
- 至少一种具有 $\equiv\text{Si-H}$ 单元的聚有机基硅氧烷 (POS) B,
- 至少一种金属催化剂 C, 优选以铂为基础,
- 任选的至少一种携带 $\equiv\text{Si-链烯基}$ (优选 $\equiv\text{Si-乙烯基}$)单元的 POS 树脂 D,
- 任选的至少一种交联抑制剂 E,
- 任选的至少一种粘合促进剂 F,
- 任选的至少一种矿物填料 G,
- 任选的至少一种用于赋予特定性能的官能化添加剂 H,

特征在于：

- 它主要包括将至少一等离子体射流喷射到所述制品的硅酮表面的至少一部分上,
- 所使用的等离子体是均匀大气等离子体,
- 和它利用包括具有相对于旋转轴偏移的一个或多个等离子体喷嘴, 其中每一个能够产生其轴与所述旋转轴平行的等离子体射流的旋转头的等离子体喷射装置来连续地生产。

2、生产已经用根据权利要求 1 的方法处理的交联硅酮制品的方法，该方法特征在于它包括下列必要步骤：

- (I) 用如权利要求 1 所定义的液体硅酮配制剂形成硅酮元件;
- (II) 使在步骤 (I) 中形成的该液体硅酮配制剂交联;
- (III) 用等离子体处理该交联硅酮表面的至少一部分;
- (IV) 重复步骤 (I) 和 (II) 。

3、根据权利要求 1 或 2 的方法，特征在于由硅酮表面接受的等离

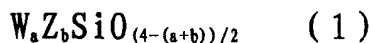
子体的量应致使所述表面的能量高于 30mN/m 和优选为 30 到高于 70mN/m。

4、根据权利要求 1-3 的任一项的方法，特征在于含有硅酮的制品包括优选柔性的基材和形成粘附于该基材的单层或多层涂层的一种或多种交联硅酮元件。

5、根据权利要求 1-4 的任一项的方法，特征在于含有硅酮的制品是硅酮模具或模塑体。

6、组装含有优先选自通过将 $\equiv\text{Si-H}$ 单元加聚到 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基（优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基）单元上而交联的聚有机基硅氧烷（POS）中的交联硅酮的制品的方法，特征在于所要组装的制品的至少一个由根据权利要求 1-4 的任一项的方法获得，以及特征在于所述制品使用施涂于所处理的硅酮表面的至少一部分上的液体粘合剂组装。

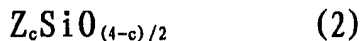
7、根据权利要求 1-6 的任一项的方法，其中所选择的 POS A 具有下式的甲硅烷氧基单元：



其中：

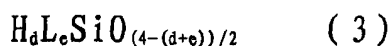
- 符号 W 是相同或不同的，各自是链烯基和优选 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基；
- 符号 Z 是相同或不同的，各自是对催化剂的活性无不利作用的非水解性单价烃基，任选被卤化和优先选自具有 1-8 个碳原子的烷基，包括端值，和芳基；

- a 是 1 或 2，b 是 0，1 或 2 和 $a+b$ 是 1-3；
- 任选至少一些其它单元是以下经验式的单元：



其中 Z 如以上所定义和 c 具有 0-3 的值。

8、根据权利要求 1-7 的任一项的方法，其中所选择的 POS B 具有下式的甲硅烷氧基单元：

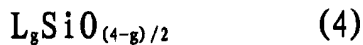


其中：

- 符号 L 是相同或不同的，各自是对催化剂的活性无不利作用的

非水解性单价烃基, 任选被卤化和优先选自具有 1-8 个碳原子的烷基, 包括端值, 和芳基;

- d 是 1 或 2, e 是 0, 1 或 2 和 d+e 是 1-3 的值;
- 任选的属于以下经验式的单元的至少一些其它单元:



其中 L 如以上所定义和 g 具有 0-3 的值。

9、根据权利要求 1-8 的任一项的方法, 特征在于 POS A 和/或 POS 树脂 D 的链烯基 W 是由甲硅烷氧基单元 D 和任选的 M 和/或 T 所携带的乙烯基 Vi。

10、通过根据权利要求 1-4 和 6-9 的任一项的方法可获得的交联硅酮弹性体涂层, 特征在于它具有大于 2.7N/cm, 优选大于或等于 2.8N/cm 和尤其优选 3-10N/cm 的粘合强度, 通过剥离试验 T 测定。

含有通过加聚交联的硅酮的制品的表面处理方法

本发明涉及含有由属于聚有机基硅氧烷 (POS) 的通过将 $\equiv\text{Si-H}$ 单元加聚到 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基 (优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基) 单元上而交联的硅酮弹性体制成的元件的制品的领域。

这些交联元件通过尤其能够是下列这些的液体硅酮配制剂来获得:

- 通过在室温下加聚 (可以在更高温度下活化) 可硫化的 POS 组合物, 它们是双组分 (RTV II) 或单组分 (RTV) 和有利地具有至多 200Pa.s 和优选 10 - 100Pa.s 的 25℃ 粘度;

- 通过在热的作用下的加聚可硫化的 POS 组合物, 它们是双组分或单组分, 被称为 LSR 和有利地具有 100 - 1000Pa.s 的 25℃ 粘度;

- 通过在热的作用下的加聚可硫化的 POS 组合物合 (EVC), 它们有利地具有至少 1000Pa.s 和优选 1000 - 10,000Pa.s 的 25℃ 粘度。

在本发明的框架内特别有意义的是下列类型的硅酮制品:

- 硅酮模具的结构部件,
- 生产大型部件的子配件,
- 具有用于各种柔性基材, 例如纺织或无纺纤维基材的防护或机械增强的单层或多层硅酮涂层的复合材料,
- 通过过度模塑 (overmolding) 获得的非常特定的部件,
- 所有这些制品的组装件。

因为含有硅酮的此类制品必须通过粘接来组装, 所以本领域的技术人员面临着选择适当的粘合剂的问题。

众所周知, 事实上不可能用有机粘合剂粘结硅酮。组装用硅酮粘合剂仅仅在一定程度上是可能的, 但以很多地方不能令人满意的工序为代价。

硅酮的粘接的这种问题归因于它们非常低的表面能, 结果是大部分的粘合剂不能令人满意地润湿硅酮基材。因此, 由所述粘接提供的内聚

力是极其一般的。

对于硅酮的粘接的需要在使用由柔性基材，例如纺织或无纺纤维基材组成，并且具有可用作防护和/或机械加强的多层硅酮弹性体涂层的复合材料制造多组件组装件，比如车辆乘坐者的个体防护用的袋（还称为气袋）中是特别明显的。

粘接对于不能以单次浇铸获得的由硅酮模塑的大型工程部件的组装，或对于模具或损坏部件的修复也是特别有用的。因此，常常需要求助于处理，尽管它们产生了实际的复杂性，但不总是提供了成功的保证。

现在，为了有利于由尤其通过加聚交联的硅酮制成的表面的粘接，重要的是通过提高它们的表面张力来改进此类表面的“可润湿性”。

此外，已知的是，对工程部件或塑料薄膜进行表面处理。这些表面处理（其目的是为这些部件或塑料的薄膜上漆和粘接操作做准备）用来去除表面杂质和改变所述表面的分子结构，以便改进它们的液体比如粘合剂或漆的“可润湿性”。

因此，塑料工程部件用等离子体的表面处理是目前可利用的技术。

可以给出的一个例证是美国专利 US-B-5 837 958，它描述了塑料工程部件用由工作气体产生的等离子体放电进行表面处理的方法，该等离子体放电形成了对所要处理的塑料工程部件的表面起反应的介质的集中的射流。所要处理的工程部件的表面用等离子体射流来刷布。所述专利进一步描述了用于进行所述表面处理的集中射流发生器。

专利 US-B-6 265 690 公开了用于由施涂了由粘合剂或印刷油墨组成的液体的合成树脂组成的材料的等离子体表面处理的装置。由该装置提供的等离子体表面处理的目的是通过改性表面结构以最终提高表面张力来改进所述树脂的表面“可润湿性”。根据所述专利的等离子体喷射装置被介绍为能够快速而有效地连续处理大的表面。该装置包括旋转头，后者具有相对于该头的旋转轴偏移的一个或多个等离子体喷嘴，每一个能产生其轴与所述旋转轴平行的等离子体射流。

以 Plasma Treat®的名称出售的该技术被描述为生产零电位(接地)均匀大气等离子体射流的方法。

该等离子体技术还未曾应用于交联硅酮，或尤其通过 $\equiv\text{Si-H}/\equiv\text{Si-}$ 链烯基（优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基）加聚而交联的聚有机基硅氧烷。

考虑到该目前的工艺水平，本发明的基本目的之一是提出硅酮，尤其由通过将 $\equiv\text{Si-H}$ 单元加聚到 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基单元上而交联的 POS 组成的硅酮的低表面能（“可润湿性”）的问题的有利解决办法。

本发明的另一个基本目的是提供含有交联硅酮的制品的表面处理方法，以便有利于液体，尤其粘合剂施涂于处理的硅酮表面上。

本发明的另一个主要目的是提供生产已经进行处理，以便提高其表面张力，但不减低交联硅酮元件的机械性能和/或疏水性能和/或疏油性能和/或感官质量的交联硅酮制品的方法。

本发明的另一个主要目的是提供已经进行预处理，以便提高硅酮的表面张力和有利于粘合剂的施涂的含有交联硅酮的制品的组裝方法。

本发明的另一个目的是开发由被覆交联硅酮弹性体的多层涂层的柔性基材（尤其纤维基材，例如纺织品或聚合物基材）组成的复合材料，其表面具有高表面张力和因此良好的液体比如粘合剂或漆的可润湿性以及高粘合强度（通过粘接试验 T 测定），所述涂层此外具有良好的内聚力，良好的机械性能，良好的抗皱性，硅酮的通常的疏水/“疏油”性能，以及良好的外观。

这些和其它目的通过本发明来实现，它首先涉及含有交联硅酮，优先选自在硅酮制剂中通过将 $\equiv\text{Si-H}$ 单元加聚到 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基（优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基）单元上而交联的聚有机基硅氧烷（POS）的制品的表面处理方法，该硅酮配制剂包括：

- 至少一种具有 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基（优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基）单元的聚有机基硅氧烷（POS）A，
- 至少一种具有 $\equiv\text{Si-H}$ 单元的聚有机基硅氧烷（POS）B，
- 至少一种金属催化剂 C，优选以铂为基础，
- 任选的至少一种携带 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基（优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基）单元的 POS 树脂 D，
- 任选的至少一种交联抑制剂 E，

- 任选的至少一种粘合促进剂 F,
- 任选的至少一种矿物填料 G,
- 任选的至少一种用于赋予特定性能的官能化添加剂 H,

特征在于:

- 它主要包括将至少一等离子体射流喷射到所述制品的硅酮表面的至少一部分上,
- 所使用的等离子体是均匀大气(atmospheric)等离子体,
- 和它利用包括具有相对于旋转轴偏移的一个或多个等离子体喷嘴,其中每一个能够产生其轴与所述旋转轴平行的等离子体射流的旋转头的等离子体喷射装置来连续地生产。

发明人的贡献是已经发现所要组装的交联硅酮表面的冷等离子体处理可以获得良好的粘合工作特性,尤其通过改进交联硅酮表面的可润湿性,能够使粘合剂充分展开。

该大气冷等离子体由在气体中的放电所导致,它从而被活化和扫射在所要处理的交联硅酮表面上。

“冷等离子体”在本发明中被理解为指在与基材接触的点上的低温,尤其低于 100℃ 的温度和特别是低于 50℃ 的温度。

迄今为止,该技术仅仅用于热塑性材料、热固性材料、弹性体材料、复合材料、陶瓷和金属材料的清洁和表面改性。该表面改性被介绍成可以进行清洁,提高表面张力,静电中和,产生官能团和增加键合部位。

象发明人那样,尤其令人惊奇地发现,当应用于交联硅酮时,这些等离子体表面处理可以改进粘合力,尤其通过增加表面张力(尤其被粘合剂液体的“可润湿性”)。

根据本发明的一个优选的形式,所使用的等离子体是均匀大气等离子体,即时间上连续和在表面上均匀的等离子体。该等离子体此外具有高强度。

根据本发明的一个特别优选的形式,该等离子体表面处理方法连续地利用包括具有相对于旋转轴偏移的一个或多个等离子体喷嘴,其中每一个能够产生其轴与所述旋转轴平行的等离子体射流的旋转头的等离

子体喷射装置来进行。

关于该主题的进一步的细节可以参考美国专利 US-B-6 265 690。

由相同名称的公司出售的 The Plasma Treat®技术可以作为应用以上提到的实施本发明的优选形式的等离子体技术的例子提及。

根据它的另一个特征，本发明涉及生产已经用如上所述的等离子体处理的交联硅酮制品的方法，该方法特征在于它包括下列必要步骤：

- (I) 用如以上定义的液体硅酮配制剂形成硅酮元件；
- (II) 使在步骤 (I) 中形成的该液体硅酮配制剂交联；
- (III) 用等离子体处理该交联硅酮表面的至少一部分；
- (IV) 重复步骤 (I) 和 (II)。

制造等离子体处理的交联硅酮制品的这种方法的一个可能有利的变型是任何基材，例如织物、无纺或聚合物薄膜的单层或多层硅酮涂层的方法。

在这种情况下，含有硅酮的制品包括优选的柔性基材和形成粘附于该基材的单层或多层涂层的一种或多种交联硅酮元件。

在其中包括大量交联硅酮制品的情况下，它们例如能够是硅酮模具 (molds) 或硅酮模塑体。

在模塑体的情况下，步骤 (I) 和 (II) 形成了间歇模塑工艺的一部分。

这些模塑体能够是工程部件，它们可以或不能用来一起连接成较大的组装件。

后者还能够对应于按几个步骤生产的硅酮模具，或需要组装修理部件的用坏模具的修复。

有利的是，进行交联硅酮的等离子体表面处理的方法（无论它是否形成了生产含有交联硅酮的制品的方法的组成部分）以使得由硅酮表面接受的等离子体的量应致使所述表面的能量高于 30mN/m 和优选为 30 到高于 70mN/m 的方式进行。

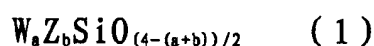
施加于交联硅酮表面的等离子体的强度的调节易被本领域的那些技术人员所掌握，他们能够改变分隔等离子体电弧枪 (torch) 和所要

处理的表面的距离，以及行进速度和/或所要处理的表面的曝露时间。

根据本发明的方法不限于交联硅酮组合物以获得具有仅两层硅酮弹性体层的复合材料(I)的步骤(II)的单一重复(IV)。事实上，很清楚，施涂和交联步骤(I)和(II)能够重复可获得期望的硅酮弹性体层的数目所需的许多次，务必在至少所有中间交联层上，即直至在其上施涂外面顶层的倒数第二层上进行等离子体处理(II)。

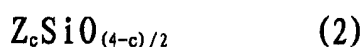
本发明进一步涉及组装含有优选通过将 $\equiv\text{Si-H}$ 单元加聚到 $\equiv\text{Si-}$ 链烯基(优选 $\equiv\text{Si-}$ 乙烯基)单元上而交联的硅酮的制品的方法，特征在于所要组装的制品的至少一种由以上定义的方法之一获得，以及特征在于所述制品使用施涂于所处理的硅酮表面的至少一部分上的液体粘合剂组装。

根据本发明的值得注目的形式，所选择的POS A具有下式的甲硅烷氧基单元：



其中：

- 符号W是相同或不同的，各自是链烯基和优选 $\text{C}_2\text{-C}_6$ 链烯基；
- 符号Z是相同或不同的，各自是对催化剂的活性无不利作用的非水解性单价烃基，任选被卤化和优先选自具有1-8个碳原子(包含端值)的烷基，和芳基；
- a是1或2，b是0，1或2和a+b是1-3；
- 任选至少一些其它单元是以下经验式的单元：



其中Z如以上所定义和c具有0-3的值。

绝大部分的POS A能够由化学式(1)的单元形成，或者它还含有化学式(2)的单元。同样，它们能够具有线性结构。它们的聚合度优选是2-5000。

Z一般选自甲基，乙基和苯基，至少60mol%的基团Z是甲基。

化学式(1)的甲硅烷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。

化学式(2)的甲硅烷氧基单元的实例是 $\text{SiO}_{4/2}$, 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。

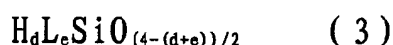
POS A 的实例是具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的二甲基聚硅氧烷, 具有三甲基甲硅烷基末端的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物, 具有二甲基乙烯基甲硅烷基末端的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物, 和环状甲基乙烯基聚硅氧烷。

该 POS A 的动态粘度 η_d 是 0.01 - 500 Pa.s 和优选是 0.01 - 300 Pa.s。

优选地, 该 POS A 包括至少 98wt% 的甲硅烷氧基单元 D: $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$, 其中 R 以与 Z 相同的方式定义, 该百分率对应于每 100 个硅原子的单元的数目。

优选地, 链烯基单元 W 是由甲硅烷氧基单元 D 和任选的 M 和/或 T 携带的乙烯基。

优选的 POS B 选自包括下式的甲硅烷氧基单元的那些:

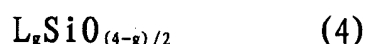


其中:

- 符号 L 是相同或不同的, 各自是对催化剂的活性无不利作用的非水解性单价烃基, 任选被卤化和优先选自具有 1-8 个碳原子 (包含端值) 的烷基, 和芳基;

- d 是 1 或 2, e 是 0, 1 或 2 和 d+e 是 1-3 的值;

- 任选至少一些其它单元是以下经验式的单元:



其中 L 如以上所定义和 g 具有 0-3 的值。

可以提及的 POS B 的实例是聚(二甲基甲硅烷氧基)-(甲基氢化甲硅烷氧基)- α, ω -二甲基氢化硅氧烷。

POS B 能够仅由化学式(1)的单元形成或还含有化学式(2)的单元。

POS B 能够具有线性、支化、环状或网络结构。聚合度大于或等于 2 和更通常小于 100。

该 POS B 的动态粘度 η_d 是 5 - 1000 mPa.s 和优选是 10 - 500 mPa.s。

基团 L 以与上面的基团 Z 相同的方式定义。

化学式(1)的单元的实例是 $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$, $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ 和 $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 。

化学式(2)的单元的实例是与以上对于化学式(2)的单元给出的那些相同。

POS B 的实例是:

- 具有氢化二甲基甲硅烷基末端的二甲基聚硅氧烷,
- 含有具有三甲基甲硅烷基末端的二甲基氢甲基聚硅氧烷单元的共聚物,
- 含有具有氢二甲基甲硅烷基末端的二甲基氢甲基聚硅氧烷单元的共聚物,
- 具有三甲基甲硅烷基末端的氢甲基聚硅氧烷,
- 环状氢甲基聚硅氧烷,
- 含有甲硅烷氧基单元 M: $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$, Q: $\text{SiO}_{4/2}$ 和/或 T: $\text{RSiO}_{3/2}$ 和任选的 D: $-\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 的氢化硅氧烷树脂, 其中 $\text{R} = \text{H}$, 或以与 L 相同的方式定义。

这些基团能够任选被卤化或它们能够选自氰基烷基。

卤素例如是氟, 溴, 和碘, 氟或氟是优选的。

POS A 和 B 能够由不同的硅油的混合物组成。

这些 POS A 和 B 能够是:

- ▶ 如以上定义和在专利 US-B-3, 220, 972; 3, 284, 406; 3, 436, 366; 3, 697, 473 和 4, 340, 709 中的 RTV;
- ▶ 如以上所定义的 LSR;
- ▶ 或如以上所定义的 EVC。

优选地, POS A 和/或 POS 树脂 D 的链烯基 W 是由甲硅烷氧基单元 D 和任选的 M 和/或 T 所携带的乙烯基 Vi。

POS 树脂 D 优先选自在其结构中含有至少一个链烯基的那些, 所述树脂具有 0.1-20wt% 和优选 0.2-10wt% 的链烯基含量。

这些树脂是可以商购的众所周知的支化有机基聚硅氧烷低聚物或聚合物。它们优选采取溶液和优选硅氧烷溶液的形式。它们的结构含有

选自化学式 $R'_3\text{SiO}_{0.5}$ (单元 M), $R'_2\text{SiO}$ (单元 D), $R'\text{SiO}_{1.5}$ (单元 T) 和 SiO_2 (单元 Q) 的那些中的至少两种不同单元, 这些单元的至少一个是单元 T 或 Q。

基团 R' 是相同或不同的, 并且选自线性或支化 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基, $\text{C}_2\text{-C}_4$ 链烯基, 苯基和 3, 3, 3-三氟丙基。可以提及的烷基 R' 的实例是甲基, 乙基, 异丙基, 叔丁基和正己基, 以及可以提及的链烯基 R' 的实例是乙烯基。

必须清楚的是, 在上述类型的 POS 树脂 D 和 D' 中, 基团 R' 的一些是链烯基。

支化有机基聚硅氧烷低聚物或聚合物的可以提及的实例是树脂 MQ, 树脂 MDQ, 树脂 TD 和树脂 MDT, 链烯基可以被单元 M、D 和/或 T 所携带。尤其适合的树脂的可以提及的实例是具有 0.2 到 10wt% 的乙烯基含量的乙烯基化树脂 MDQ 或 MQ, 这些乙烯基被单元 M 和/或 D 所携带。

该结构树脂有利地以 10 - 70wt%, 优选 30 - 60wt% 和尤其优选 40 - 60wt% 的浓度存在, 基于组合物的所有成分。

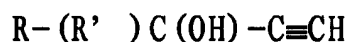
加聚反应对于本领域的那些技术人员来说是公知的。在该反应中还必须使用催化剂。该催化剂尤其能够从铂和铑化合物中选择。尤其, 可以使用在专利 US-A-3 159 601, US-A-3 159 602 和 US-A-3 220 972 和欧洲专利 EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 和 EP-A-0 190 530 中所述的铂和有机产物的配合物, 以及在专利 US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 和 US-A-3 814 730 中所述的铂和乙烯基化有机硅氧烷的配合物。通常优选的催化剂是铂。在该情况下, 按铂金属的重量计算的催化剂 C 的量一般是 1 - 400ppm 和优选 2 - 100ppm, 基于 POS A 和 B 的总重量。

尤其, 在单组分体系中, 硅酮弹性体制剂还包括选自下列化合物中的加成反应的至少一种阻滞剂 E (交联抑制剂):

- 有利地为环状和被至少一个链烯基取代的聚有机基硅氧烷, 四甲基乙烯基四硅氧烷是尤其优选的,
- 吡啶,

- 有机膦类和亚磷酸酯类,
- 不饱和酰胺类,
- 烷基化马来酸酯类,
- 和炔属醇。

属于优选的氢化硅烷化反应的热阻断剂的这些炔属醇(参看 FR-B-1 528 464 和 FR-A-2 372 874) 具有下列化学式:



其中:

- R 是线性或支化烷基或苯基;
- R' 是 H, 线性或支化烷基或苯基;
- 基团 R, R' 和在该三键的 α 位上的碳原子任选可以形成环;
- 存在于 R 和 R' 中的碳原子的总数是至少 5 和优选 9-20。

所述醇优先选自具有在 250°C 以上的沸点的那些。可以提及的实例是:

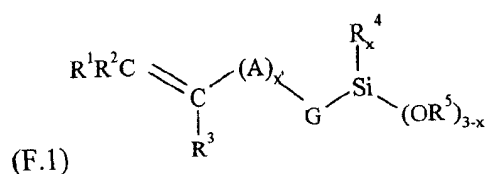
- 1-乙炔基环己-1-醇;
- 3-甲基十二-1-炔-3-醇;
- 3, 7, 11-三甲基十二-1-炔-3-醇;
- 1, 1-二苯基丙-2-炔-1-醇;
- 3-乙基-6-乙基壬-1-炔-3-醇;
- 3-甲基十五-1-炔-3-醇。

这些 α -炔属醇是商品。

这种阻滞剂 E 以至多 3000ppm 的量和优选以 10-2000ppm 的量存在, 以有机聚硅氧烷 A 和 B 的总重量为基准计。

在根据本发明的方法的一个有利的实施方案中, 可以使用粘合促进剂 F。该粘合促进剂 F 能够包括例如:

(F.1) 以下通式的至少一种烷氧基化有机硅烷:



(F. 1)

其中:

- R^1 , R^2 , R^3 是彼此相同或不同的氢化或烃类基团, 并且是氢, 线性或支化 C_1 - C_4 烷基或任选被至少一个 C_1 - C_3 烷基取代的苯基;
- A 是线性或支化 C_1 - C_4 亚烷基;
- G 是价键;
- R^4 和 R^5 是相同或不同的基团, 是线性或支化 C_1 - C_4 烷基;
- $x' = 0$ 或 1 ;
- $x = 0 - 2$,

所述化合物 (F. 1) 优选是乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS);

(F. 2) 包含至少一个环氧基的至少一种有机硅化合物, 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) 通式 $\text{M}(\text{OJ})_n$ 的金属 M 和/或金属醇盐的至少一种螯合物, 其中 $n=\text{M}$ 的化合价和 J =线性或支化 C_1 - C_8 烷基, M 选自包含 Ti、Zr、Ge、Li、Mn、Fe、Al 和 Mg 的组, 所述化合物 (F. 3) 优选是钛酸叔丁基酯。

(F. 1)、(F. 2) 和 (F. 3) 的比例 (按基于三者总和的 wt% 计) 优选如下所示:

(F. 1) ≥ 10 ,

(F. 2) ≥ 10 ,

(F. 3) ≤ 80 。

此外, 该粘合促进剂 F 优选以 0.1-10wt%, 优选 0.5-5wt% 和尤其优选 1-2.5wt% 的量存在, 基于配制剂的所有成分。

在根据本发明的方法中使用的配制剂能够包括填料 G, 它优选是矿物填料。它能够由选自含硅 (或非硅) 材料中的产物组成。

含硅材料能够具有补强或半补强填料的作用。

补强含硅填料选自胶态硅石，粉状燃烧硅石和沉淀硅石，和它们的混合物。

这些粉料具有通常小于 $0.1\mu\text{m}$ 的平均粒度和大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 和优选 $100 - 300\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 比表面积。

还能够使用半补强含硅填料，比如硅藻土或石英粉。

就非硅矿物填料而言，它们能够用作半补强或增量矿物填料。这些非硅填料（能够单独或作为混合物使用）的实例是炭黑，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。这些填料具有通常 $0.01 - 300\mu\text{m}$ 的粒度和小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 的 BET 表面积。

从实用来看，但不意味着限制，所使用的填料是硅石。

该填料能够用适当的相容剂，尤其六甲基二硅氮烷处理。对于该主题的进一步细节，例如可以参考专利 FR-B-2 764 894。

以配制剂的所有成分为基准计，优选以 $5 - 30$ 和优选 $7 - 20\text{wt}\%$ 的量使用填料。

至于能够使用的官能化添加剂 H，它们可以是遮盖产物，例如颜料/着色剂，或稳定剂。

在根据本发明的方法中，还可以使用双组分体系作为配制剂的前体。该双组分体系特征在于：

- 它是在两个单独部分 P1 和 P2 中，它们用于混合以便形成组合物，这些部分 P1 和 P2 之一包括催化剂 C 和单一聚有机基硅氧烷物质 A 或 B；和

- 含有聚有机基聚硅氧烷 B 的部分 P1 或 P2 不含促进剂 F 的组分 (F. 3)。

因此，该组合物例如能够由含有组分 (F. 1) 和 (F. 2) 的部分 A，而部分 P2 含有组分 (F. 3) 组成。

为了获得双组分硅酮弹性体组合物 P1 - P2。

如果使用填料，有利的是，通过混合矿物填料、POS B 的至少一部

分和聚有机基硅氧烷 A 的至少一部分来首先制备原始浆料 (paste)。

该浆料用作一方面获取通过混合所述浆料与聚有机基硅氧烷 B, 任选的交联抑制剂和最后促进剂 F 的组分 (F. 1) 和 (F. 2) 得到的部分 P1 的基料。部分 P2 通过混合上述浆料的一部分与聚有机基硅氧烷 A, 催化剂 (Pt) 和促进剂 F 的组分 (F. 3) 来生产。

部分 P1 和 P2 和它们的混合物的粘度能够通过改变成分的量 and 选择不同粘度的聚有机基硅氧烷来调节。

如果使用一种或多种官能化添加剂 H, 根据它们对 P1 和 P2 的内容物的亲合力, 它们在部分 P1 和 P2 之间被分割。

一旦它们已经彼此混合, 部分 P1 和 P2 形成了备用的硅酮弹性体配制剂 (RTV-2), 后者可通过任何适当的浸渍方式 (例如轧染) 和任选的任何适当的涂布方式 (例如刮刀或滚筒) 施涂于基材上。

本发明还提供了可通过以上定义的方法之一获得的交联弹性体复合材料或涂层, 特征在于它具有大于 2.7N/cm , 优选大于或等于 2.8N/cm 和尤其优选 $3-10\text{N/cm}$ 的粘合强度 (通过剥离试验 T 测量)。

就发明人所知, 这类复合材料的硅酮表面从来未曾获得这种高粘合强度值, 因为等离子体处理以前没有设想用于尤其通过加聚交联的硅酮。

附图简述

→ 图 1 是用于剥离试验的设备的图, 显示了通过用硅酮涂层粘接的两件硅酮涂层的基材的组装件, 在其上, 根据本发明处理的样条和未处理的对照样条接连地放置。

→ 图 2 是显示了所谓的 180° 剥离条件的图。

→ 图 3 显示了在剥离试验中测定的粘合强度的图。

以下给出的实施例例证了根据本发明的方法的性能及其与现有技术相比的优点。

实施例 I:

I.1 硅酮组合物的制备、成形和交联

所述组合物是以薄层沉积在薄纱上的硅酮组合物。

该薄纱是 470dtex 的聚酰胺 66 织物。

它用 50g/m^2 的硅酮刮涂；硅酮部分通过在 160°C 的烘箱中通行 2 分钟来交联。

该硅酮组合物通过在室温下的反应器中按所示比例（重量份）逐步混合下列组分来获得：

- 47.7 份的含有大约 0.6% Vi 的树脂 M M(Vi)D(Vi)DQ,
- 30.6 份的含有大约 0.08% 的 Vi 的粘度 $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的 α, ω -diMeVi-聚二甲基硅氧烷 (PDMS),
- 15 份的含有大约 0.135% 的 Vi 的粘度 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的 α, ω -diMeVi PDMS,
- 5 份的含有 20% 的 $\equiv\text{Si-H}$ 的粘度 $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的聚(diMe) (甲基氢甲硅烷氧基)- α, ω -二甲基氢甲硅烷氧基,
- 0.023 份的乙炔基环己醇,
- 0.91 份的乙烯基三甲氧基硅烷,
- 0.91 份的 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,
- 0.36 份的钛酸丁酯,
- 0.02 份的 Karstedt 铂交联剂。

该复合材料在实验之前预备几天。

符号说明：

→ 以上 POS 的甲硅烷氧基单元 M、D、T 和 Q 如以下所定义：

- 单元 $\text{M} = \text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$
- 单元 $\text{D} = \text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$
- 单元 $\text{T} = \text{RSiO}_{3/2}$
- 单元 $\text{Q} = \text{SiO}_{4/2}$

基团 R 是相同或不同的，是烷基（例如甲基，乙基，异丙基，叔丁基，正己基），羟基或链烯基（例如乙烯基，烯丙基）。

→ Me = 甲基；Vi = 乙烯基。

I.2 表面处理

该处理利用购自 PLASMA TREAT® 的大气等离子体电弧枪 (torch) 进行。这些电弧枪在空气中操作；旋转设备使得可以处理 40mm 样条。

电弧枪位于所要处理的基材以上，它以规定的速度移动。所选择的条件是：

- 条件 1 = 距离 10mm；速度 5m/min。
- 条件 2 = 距离 6mm；速度 4m/min；2 遍。

I.3 表面能的评价

由各种表面张力的油墨的铺展性来估计基材的表面能。

获得了以下结果：

- 初始 <30mN/m (预计 21mN/m)
- 条件 1 立即测量 32 - 36mN/m
- 条件 2 立即测量 ~ 72mN/m
- 条件 2 在 30 分钟之后测量 32 - 36mN/m

I.4 剥离试验

在以下条件下利用定量剥离试验来评价粘接性能。

在第一基材的硅酮涂层面沉积 50g/m² 的均匀的硅酮粘合剂层，然后将第二基材的硅酮涂层面施加于该粘合剂层。如附图 1 那样，仔细确保对应于由等离子体电弧枪进行的处理的样条被适当重叠，其中：

附图标记 1 对应于第一基材。

附图标记 2 对应于粘合剂。

附图标记 3 对应于第二基材。

附图标记 PD 对应于剥离方向。

附图标记 4 对应于处理区。

所使用的粘合剂具有下列配方：

- 49 份的含有大约 0.9% Vi 的树脂 M M(Vi)D(Vi)DQ,
- 14.2 份的含有大约 0.135% 的 Vi 的粘度 10Pa.s 的 α, ω -diMeVi PDMS,
- 31.6 份的平均粒度大约 2 μ m 的硅石粉,

- 2.8 份的含有 20%的 SiH 的粘度 25mPa.s 的聚(diMe)(甲基氢化甲硅烷氧基)- α , ω -二甲基氢化甲硅烷氧基,
- 0.02 份的乙炔基环己醇,
- 0.9 份的乙烯基三甲氧基硅烷,
- 0.9 份的 3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷,
- 0.35 份的钛酸丁酯,
- 0.02 份的铂交联剂。

在等离子体电弧枪下处理基材之后 24 小时生产所测试的复合材料。这样制备的整个复合材料在 160℃ 下在轻微的压力下烘烤 3 分钟。

该组装件使用其十字头以 50mm/min 的恒定速度下移动的拉伸试验仪在 180℃ 下在剥离条件 T 下测试。

附图 2 举例说明了该剥离试验 T。

粘合值按 N/cm 表示。

该试验的重复性被评估为 $\pm 3.5\%$ 。

I.5 剥离试验结果

在附图 3 中复制了剥离实验的记录图。它清楚显示了处理样条具有更高的粘合强度。

由该图获得的粘合强度值在以下表 1 中显示。

表 1

处理表面	处理参数	剥离强度(N)	断裂类型
在 PA 66 织物上的 硅酮	无处理	2.1	EB
	在条件 1 下处理	3.3	EB
	无处理	2.2	EB
	在条件 2 下处理	3.5	EB
	无处理	2.7	EB

处理强度没有明确的效果, 以及断裂处保留了粘合剂; 然而, 假如评价更迟进行, 该结果仍然是极其肯定的。

事实上, 可以看出, 表面改性快速消失; 虽然如此, 24 小时之后, 处理区的剥离强度仍然比未处理区高 50%。

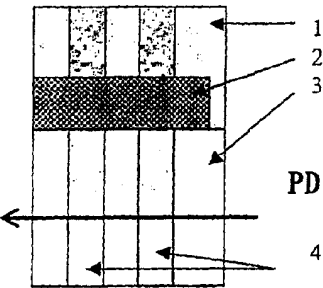


图 1



图 2

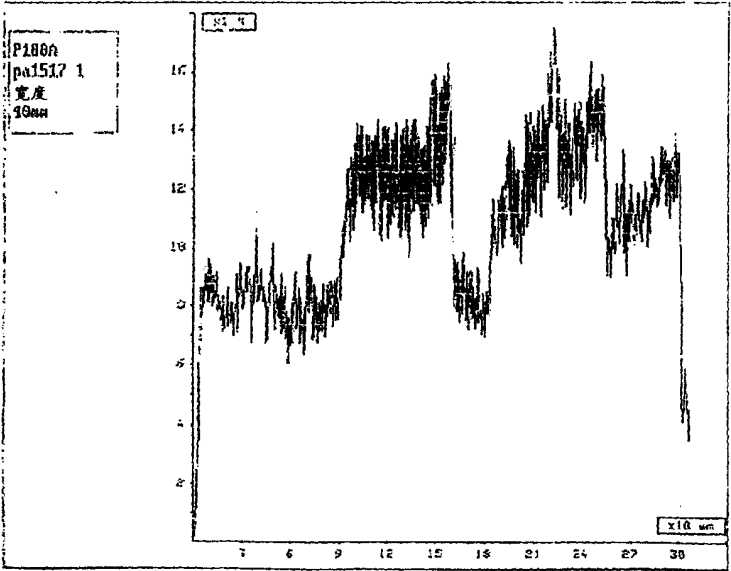


图 3