

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03807690. X

[51] Int. Cl.

C08L 83/07 (2006.01)
C09D 183/07 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354373C

[22] 申请日 2003.2.3 [21] 申请号 03807690. X

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 6 [33] DE [31] 10204893.2

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001030 2003. 2. 3

[87] 国际公布 WO2003/066736 德 2003. 8. 14

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 30

[73] 专利权人 GE 拜尔硅股份有限公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 S·波斯哈默

[56] 参考文献

CN1304959A 2001. 7. 25

审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 马崇德

权利要求书 5 页 说明书 24 页

[54] 发明名称

自粘性助交联的硅橡胶混合物和其制备方法
以及复合模制件的制备方法及其应用

[57] 摘要

本发明涉及一种自粘性助交联硅橡胶混合物和其制备方法以及复合模制件的制备方法及其应用。

1. 一种助交联的硅橡胶混合物，它包含：

a) 至少一种含至少 2 个链烯基的线性或分支的有机聚硅氧烷，其粘度为 0.01-30000 Pa·s，

b1) 至少一种其每个分子含至少 2 个 SiH 单元含量大于 7 毫摩尔 SiH/g 的有机氢硅氧烷，它不含芳基，具有每分子 30-200 个 MeHSiO-单元，

b2) 至少一种其每个分子含至少 2 个 SiH-单元和至少一个在分子中所含的芳基的有机氢硅氧烷，

和需要时

b3) 至少一种其每个分子含至少 2 个 SiH-单元且 SiH 含量小于 7 毫摩尔 SiH/g 的有机氢硅氧烷，它不含芳基；

c) 至少一种 Pt-催化剂、Ru-催化剂和/或 Rh-催化剂，

d) 至少一种各具有至少一个环氧基的烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷，

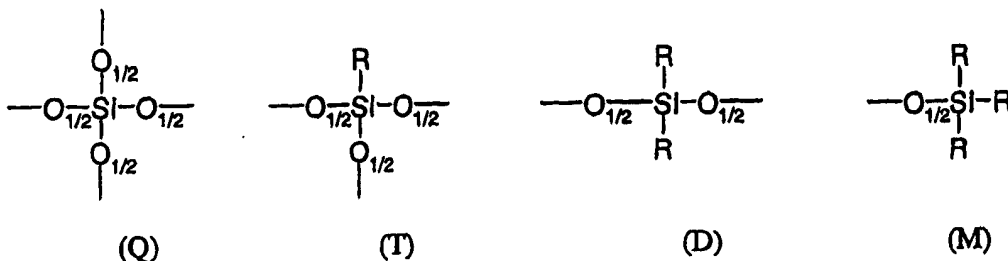
e) 需要时至少一种抑制剂，

f) 需要时至少一种任意的表面改性填料，和

g) 需要时至少一种助剂，

其中，SiH-基总量对在混合物中所有组分的 Si-键合的链烯基的总量的摩尔比至少为 0.7。

2. 权利要求 1 的助交联硅橡胶混合物，其特征在于，该有机聚硅氧烷 a) 是线性的或分支的聚硅氧烷，它可含下列甲硅烷氧基单元：



其中，取代基 R 可是相同的或不同的，并且选自：

- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基，需要时可以是

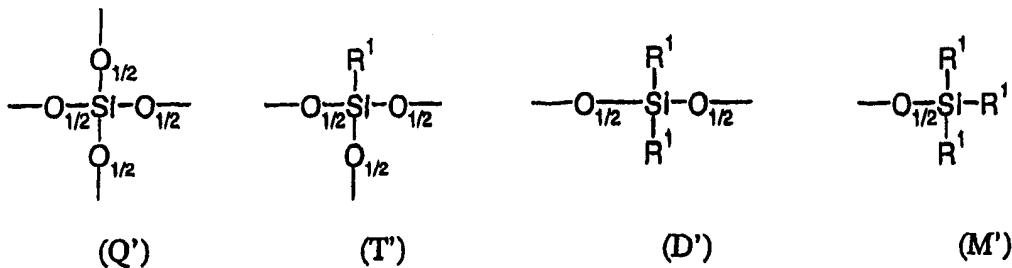
以至少一个取代基取代，取代基选自苯基和卤素，特别是氟，

- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的链烯基，
- 苯基，
- 羟基，和
- 含最多 6 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基，

或来自不同的甲硅烷氧基单元的两个取代基 R 共同形成在两个硅原子之间的 2-12 碳原子的直链、支链或环状的链烷二基 (Alkandiylrest)，

其条件是，在每个分子上至少两个取代基 R 有所述的链烯基，其可是相同的或不同的。

3. 权利要求 1 或 2 的助交联的硅橡胶混合物，其特征在于，该组分 b) 选自线性的、分支的或环状的聚硅氧烷，它可含下列甲硅烷氧基单元：



其中 R' 可以是相同或不同的，并且选自：

- 氢，
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基，该烷基需要时可用芳基取代，

- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的链烯基，
- 羟基，
- 芳基，和

- 含最多 6 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基，
或来自不同的甲硅烷氧基单元的两个取代基 R' 共同形成在两个硅原子之间的含 2-12 碳原子的直链、支链或环状的链烷二基。

4. 权利要求 1 的助交联硅橡胶混合物，其特征在于，组分 d) 的烷氧基硅烷选自环氧丙氧丙基三烷氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三烷氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷。

5. 一种制备权利要求 1 的助交联硅橡胶混合物的方法，其特征在于，它包括组合 a)-d)，和选择性的组分 e)-g) 的混合物。

6. 权利要求 5 的方法，其特征在于，它包括制备至少一种部分混合物，该部分混合物包含多于一种但非所有的组分 a)-g)。

7. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征在于，第一部分混合物由下列组分制备：

- 至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种助剂 g)，
- 至少一种催化剂 c)，和
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，

第二种部分混合物由下列组分制备：

- 需要时的有机聚硅氧烷 a)，
- 至少一种有机氢硅氧烷 b1)，
- 至少一种有机氢聚硅氧烷 b2)，
- 需要时至少一种有机硅氧烷 b3)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，
- 需要时至少一种抑制剂 e)，和
- 需要时至少一种助剂 g)，

并且该两种部分混合物接着被混合。

8. 权利要求 5 或 6 的方法，其特征在于，第一部分混合物由下列组分制备：

- 至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种助剂 g)，
- 至少一种催化剂 c)，和
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，只要其不包含在第二或第三部分混合物中，

第二部分混合物由下列组分制备：

- 至少一种有机氢硅氧烷 b1)，
- 需要时至少一种含芳基的有机氢硅氧烷 b2)，只要其不包含在第

三部分混合物中，

- 需要时至少一种有机硅氧烷 b3)，
- 需要时至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，只要在第一或第三部分混合物中不包含它们，
- 需要时至少一种抑制剂 e)，和
- 需要时至少一种助剂 g)，

第三部分混合剂由下列组分制备：

- 至少一种含芳基的有机氢硅氧烷 b2)，和/或
- 至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，只要组分 b2) 或 d) 各不包含在第一或第二部分混合物中，
- 需要时至少一种有机氢硅氧烷 b1)，只要其不包含在第二部分混合物中，

接着混合该三种部分混合物，

- 需要时至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，和
- 需要时至少一种助剂 g)，

接着混合该三种部分混合物。

9. 一种通过权利要求 1 的混合物的交联所得的助交联硅橡胶混合物。

10. 一种制备复合模制件的方法，其特征在于，权利要求 1 的至少一种助交联硅橡胶混合物在基底上发生交联。

11. 权利要求 10 的方法，其特征在于，该基底选自无机的、金属的、热固性的和/或热塑性的基底。

12. 权利要求 10 或 11 的方法，其特征在于，将硅橡胶混合物施加到事先制备的热固性或热塑性模制件的表面上，需要时经涂布、浇注、压延、刮涂以及辊压，接着在 0-300℃ 进行交联，并产生粘附。

13. 权利要求 11 的方法，其特征在于，使硅橡胶混合物在事先在浇注工具中浇注的热固性或热塑性模制件的表面上于 50-300℃ 下硫化，并产生粘附。

14. 权利要求 11 的方法，其特征在于，热塑性材料选自聚对苯二甲酸丁二酯、聚酰胺或聚苯硫。

15. 权利要求 11 的方法，其特征在于，通过混合如在权利要求 6-8 之一中所述的部分混合物来制备助交联的硅橡胶混合物。

16. 一种由无机的、金属的、热固性的和/或热塑性的基底和权利要求 9 的助交联硅橡胶混合物构成的复合模制件。

17. 权利要求 16 的复合模制件，其中包括密封文件和/或减震文件、手柄、键盘、开关、喷淋头、灯支架或其它紧固件。

自粘性助交联的硅橡胶混合物和其制备方法 以及复合模制件的制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及一种助交联的硅橡胶混合物和其制备方法，以及复合模制件的制备方法及其应用。

本发明的自粘性助交联的硅橡胶混合物的特征在于其在基底上的优良粘附性，同时无需对制备模制件用的模具进行使助交联的硅橡胶混合物能脱模的特殊处理。此外，通常不需对复合模制件进行后热处理。

背景技术

提出过一系列的方法以达到助交联的硅弹性体与各种基底间的粘附结合。一种可能性是应用预处理基底表面的底漆。在处理时需要附加的工序以及具有溶剂的环境。这两者均为缺点。另一种可能性在于将一种或多种添加剂加到未交联的硅橡胶混合物中，以达到助交联的硅弹性体在基底上的粘附。

另一方案是制备热塑性-硅氧烷混合物，其中在成形前将不同的硅氧烷混入热塑性基体中，使得由热塑性混合物制成的模制件的表面具有用于粘附的助交联的硅橡胶。US 5366806 要求保护一种在热塑料基体中的含附加链烯基的氢硅氧烷，它可以与助交联的聚有机硅氧烷橡胶，优选可含其它有机官能的 SiH-粘附媒介物的助交联的聚有机硅氧烷橡胶粘附性的结合。

US 5366 805 公开了一种聚碳酸酯，它含有带环氧基或芳基的含氢硅氧烷的硅氧烷共聚物和三聚物。US 5418065 提出用聚丙烯三聚物代替含硅氧烷的热塑性塑料，该聚丙烯三聚物含有助交联的聚有机硅氧烷橡胶和含环氧的 SiH-硅氧烷。该橡胶在交联时起粘附作用。这种粘附作用例如在 120℃ 下 8 分钟达到。这时在施加硅橡胶前直接喷备热塑性塑料成分。该系统可使复合模制件从金属模中脱模。

另一解决途径是制备助交联的聚有机硅氧烷橡胶，其按照热塑性塑料基底的种类含有一种或多种添加剂，并在不同条件下于交联过程中产生在这种热塑性塑料上的粘附作用。特别希望具有高软化温度的

热塑性塑料与硅橡胶产生粘附，并相反要尽可能小的保持在金属模具材料，即通常的钢上的粘附。

按 US 4087585，通过加入两种添加剂可达到在铝上的优良粘附，一种是带有至少一种 SiOH-基的短链聚硅氧烷，一种是带有至少一种环氧基和以硅键合的烷氧基的硅烷。按 J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 3, No. 6 pp 463-473(1989)，在与均聚物交联剂的组合中加入环氧硅烷可达到在各种金属和塑料上的粘附。在 EP-A 875536 中，通过应用具有环氧基的烷氧硅烷以及每分子含至少 20 个 Si-H 基的氢硅烷可改进在各种塑料上的粘附，其中这种混合物的特征是改进的反应性。

EP 350951 描述了丙烯酰基硅烷或甲基丙烯酰基烷氧基硅烷与环氧官能化的硅烷和多价醇的部分烯丙醚的组合作为添加剂在达到助交联的硅弹性体在玻璃和金属上的长期粘附中的应用。

这种混合物的缺点在于，其在金属上也有良好的粘附，由此在用未涂敷过的金属模具加工时会引起问题。

DE19943666.5 公开了通过加入环氧丙氧(Gycidoxy)丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的组合经复合部件的后热处理在从未经涂敷的钢模具易可脱模性情况下可达到优良的对聚酰胺和聚对苯二甲酸丁二酯的粘附性。但是，要使用较高的硅烷管，并且为达到优良的最终粘附性通常要进行后热处理，这意味着要有附加的工序。

US 4082726 中公开了三元共聚物，即由至少 3 种不同的硅氧基组成的硅氧烷的应用。除 Si-环氧基外还含有 Si-苯基单元、SiH-单元以及其它硅氧基单元。除几乎任意的链烯基硅氧烷 A) 以及氢硅氧烷 B) 外，这种环氧硅氧烷可应用的在热塑性塑料基底和助交联的聚有机硅氧烷橡胶之间产生粘附性。它未公开在硅上的有机官能的单元的优选浓度。含环氧基的三元共聚物的存在不仅导致热塑性塑料的粘附性也导致金属的粘附性。

US 5405896 公开了用具有至少一个含氧的苯基以及至少一个 Si-H 基的共聚物或三元共聚物来代替含环氧基的硅氧烷三元共聚物。该硅橡胶例如在 120°C 下 8 分钟可在热塑性塑料表面上粘附性地硬化。在未涂敷过的金属模中能成功脱模。

US 6127503 中提出用含至少一个苯基或亚苯基单元、一个含氮单元以及一个 SiH-基的三元共聚物代替含氧的硅氧硅共聚物或三元共聚物。这些硅橡胶例如在 120°C 下 10 分钟可在热塑性塑料表面粘附性硬化。

EP 686671 (US 5536803) 中描述了有机氢聚硅氧烷作为添加剂的应用, 其中至少 12 摩%的单价 Si-键合的有机基是芳基。这里尽管已证实对 ABS 的粘附性(未经定量)和从金属表面的易可脱模性, 却未对典型的工业用热塑性塑料如聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二酯或聚苯硫作出评价。未见对这种热塑性塑料的作为特殊的课题提出。同样也未公开相应的硅氧烷组分的 SiH-含量的优选范围。该硅橡胶例如在交联过程中在 60-100°C 下经 100 秒-8 分钟可在热塑性塑料表面上引起粘附。

发明内容

本发明的目的在于提供一种在各种基底上具有优良粘附性的助交联的硅橡胶混合物, 特别是在具有高软化温度的工业用热塑性塑料如聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二酯或聚苯硫上具有优良粘附性, 无需以注塑自动机加工时涂敷工具以防工具粘附或无需采用脱模剂处理, 并且也无需对复合部件进行通常的后热处理。为此寻找用于硅橡胶的可简单和廉价制备的附加组分, 这里组分也可作为独立的组分分别加到市售已知的优选 2-组分橡胶中。

现已发现一种助交联的混合物可达此目的, 该混合物除含通常的组分外还含作为交联剂的富 SiH 的有机氢聚硅氧烷、含苯基的有机氢聚硅氧烷和至少一种含至少一种环氧基的烷氧基硅烷或烷氧基硅氧烷, 并且在这组合中苯基的含量可最少。

因此本发明的目的就是提供一种助交联的硅橡胶混合物, 它含有:

a) 至少一种含至少 2 个链烯基的线性或分支的有机聚硅氧烷, 其粘度为 0.01-30000 Pa·s,

b) 至少一种其每个分子各含至少 2 个 SiH-单元的有机氢硅氧硅, 其条件是:

i) 其中至少一种有机氢硅氧硅的 SiH 的含量大于 7 毫摩尔 SiH/g,

ii) 其中至少一种有机氢硅氧硅在分子中含至少一个芳基, 和

iii) 在同一有机氢硅氧烷中或在不同的有机氢硅氧烷中可实现特征 i) 和 ii),

c) 至少一种 Pt-催化剂、Ru-催化剂和/或 Rh-催化剂,

d) 至少一种各具有至少一个环氧基的烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷,

e) 需要时至少一种抑制剂,

f) 需要时至少一种任意的表面改性填料, 和

g) 需要时至少一种助剂,

其中 SiH-基的总量和 Si-键合的链烯基的总量的摩尔比至少为 0.7, 优选大于 1, 不大于 7。即组分 b) 的量以这种方式与组分 a) 的链烯基 (优选乙烯基) 含量相协调, 以使该条件得到满足。

尽管 SiH 与 Si-链烯基的比有这种限制, 但组分 a) 和组分 b) 的用量比原则上仍可在宽范围内变化。

本发明的助交联的硅橡胶混合物优选有下列组成 (份数为重量份):

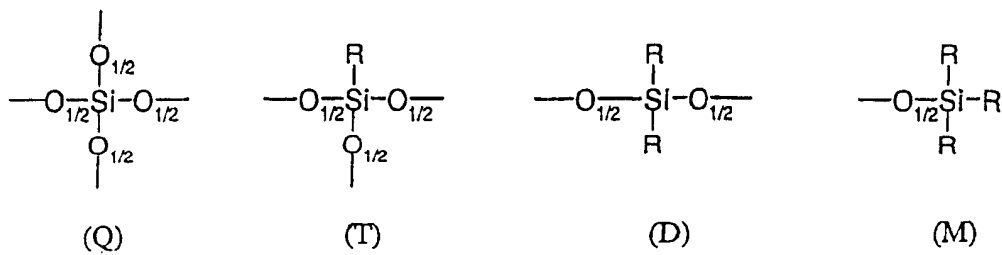
100 重量份	聚有机硅氧烷 a)
0.2-60 重量份	有机氢硅氧烷 b)
1-1000ppm	按催化剂 c) 的金属含量和硅橡胶混合物的总量计
0.01-10 重量份	环氧烷氧基硅烷或环氧烷氧基硅氧烷 d)
0-2 重量份	抑制剂 e)
0-300 重量份	需要时的表面改性填料 f)
0-15 重量份	助剂 g)。

本发明的助交联的硅橡胶混合物含有 a) 至少一种含至少两个链烯基的线性或分支的有机聚硅氧烷, 其粘度为 0.01-30000Pa·s。

该有机聚硅氧烷 a) 可以是分支的聚硅氧烷。概念“分支的聚硅氧烷”也包括大环结构或螺旋结构, 即在 90℃ 以下是熔化的固体, 其熔体的粘度在所述范围内, 或是在通常的溶剂或硅氧烷聚合物中是可溶的固体。

该组分 a) 基本上不含 Si-H-基。

该有机聚硅氧烷 a) 优选是线性或分支的聚硅氧烷, 它可含有下列的甲硅烷氧基-单元:



其中，取代基 R 可是相同的或不同的，并且选自：

- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基，需要时可以是至少一个取代基取代，取代基选自苯基和卤素，特别是氟，
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的链烯基，
- 苯基，
- 羟基，
- 含最多 6 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基，

来自不同的甲硅烷氧基单元的两个取代基 R，共同形成在两个硅原子之间的含 2-12 碳原子的直链、支链或环状的链烷二基 (Alkandiylrest)，其条件是，在每个分子上至少两个取代基 R 有所述的链烯基，其可是相同的或不同的。

所述的甲硅烷氧单元可以互相按统计分布或以嵌段排列存在。

优选的含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基是甲基。

优选是以苯基取代的烷基包括例如苯乙烯基 (苯乙基)。

优选的以卤素取代的烷基包括例如具有至少一个氟原子的氟烷基，例如全氟烷基乙基如优选 3, 3, 3-三氟丙基或全氟烷基醚或环氧-全氟烷基醚。

含 2-8 碳原子的直链或支链的链烯基包括例如乙烯基、烯丙基、己烯基、辛烯基、乙烯基苯基乙基、环己烯基乙基、亚乙基降冰片烯基 (norbornyl) 或降冰片烯基乙基或苧烯基。特别优选是乙烯基。

含最多 6 个碳原子的优选的直链、支链或环状的烷氧基例如是甲氧基和乙氧基。

由此，优选的基 R 为甲基、苯基、乙烯基和 3, 3, 3-三氟丙基。

优选的甲硅烷氧基单元例如是链烯基单元如二甲基乙烯基甲硅烷氧基单元、甲基乙烯基甲硅烷氧基单元、乙烯基甲硅烷氧基单元；烷基单元如三甲基甲硅烷氧基单元、二甲基甲硅烷氧基单元和甲基甲硅

烷氧基单元；苯基甲硅烷氧基单元如三苯基甲硅烷氧基单元、二甲基苯基甲硅烷氧基单元、二苯基甲硅烷氧基单元、苯基甲基甲硅烷氧基单元和苯基甲硅烷氧基单元；苯基取代的烷基甲硅烷氧基单元如（甲基）（苯乙烯基）甲硅烷氧基单元。

有机聚硅氧烷 a) 具有的甲硅烷氧基单元数优选为 100-10000，特别优选为 300-1000。

有机聚硅氧烷 a) 的链烯基含量优选为 0.003-11.6 毫摩尔/g。

有机聚硅氧烷 a) 的粘度为 0.001-30 kPa·s，特别优选为 5-200 Pa·s。该粘度按 DIN 53019 在 20℃ 下测定。

在本发明的优选实施方案中，该有机聚硅氧烷 a) 包括含不同链烯基含量（优选乙烯基含量）的各种有机聚硅氧烷的混合物，其链烯基含量或乙烯基含量优选至少有 2 个数量级（Factor）的不同。

该有机聚硅氧烷 a) 的优选混合物是包含一种富链烯基（优选富乙烯基）的有机聚硅氧烷和至少一种、优选至少二种，特别优选二种贫链烯基（优选贫乙烯基）的有机聚硅氧烷的混合物。

富链烯基（优选富乙烯基）的有机聚硅氧烷的链烯基的含量优选大于 0.4-11.6 毫摩尔/g。

这种硅氧烷聚合物可优选是分支聚硅氧烷，如先前所定义的即在 90℃ 以下是可熔化的固体或是在通常的溶剂或硅氧烷聚合物中是可熔性的固体。

贫链烯基（优选贫乙烯基）的有机聚硅氧烷的链烯基的含量宜小于 0.4 毫摩尔/g，优选 0.02-0.4 毫摩尔/g。

链烯基含量通过 $^1\text{H-NMR}$ 测定，参看 A. L. Smith (Ed): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991 Vol. 112 S, 356 ff in Chemical Analysis ed. by J. D. Winefordner.

链烯基的含量优选通过链烯基二甲基甲硅烷氧基单元来调节。由此除不同的链烯基含量外，还产生不同的链长和由此而来的不同粘度。

通过应用上述的含不同链烯基（优选乙烯基）含量的混合物可使本发明的交联硅橡胶的机械特性如伸长性和拉伸耐裂强度最佳化。

富链烯基的有机聚硅氧烷 a) 的混合比例按有机聚硅氧烷 a) 的总量计优选为 0.5-30 重量%。含不同链烯基（优选乙烯基）含量的各有

机聚硅氧烷的混合物的总链烯基含量优选应小于 0.9 毫摩尔/g。

该有机聚硅氧烷 a) 可按已知的方法制备, 如采用碱性催化剂或酸性催化剂, 如描述于 US 5536803 的第 4 列。

有机聚硅氧烷 a) 按硅橡胶混合物总量计优选为约 20.5-99.8 重量%。

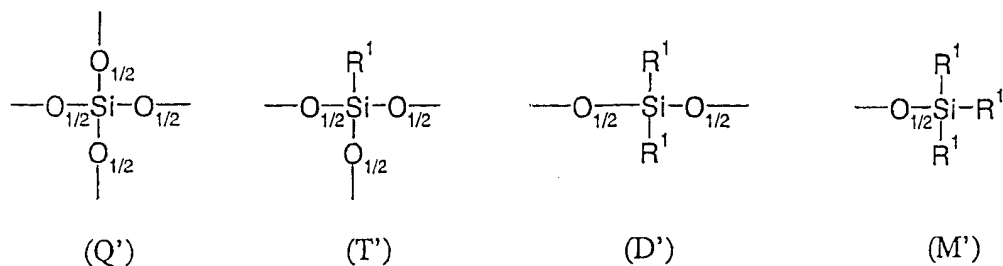
富链烯基的有机聚硅氧烷特别包括在溶剂中可溶的固体树脂或液体树脂, 其优选由三烷基甲硅烷氧基 (M-单元) 和硅酸盐单元 (Q-单元) 组成, 而且乙烯基二甲基甲硅烷氧基单元的含量优选乙烯基的含量至少为 2 毫摩尔/g。此外, 这种树脂在 Si-原子上还可含最大 10 摩尔%的烷氧基或 OH-基。

本发明的助交联的硅橡胶混合物的组分 b) 是至少一种其每分子各含至少 2 个 SiH-单元的有机氢硅氧烷, 其条件是,

- i) 其中至少一种有机氢硅氧烷的 SiH 的含量大于 7 毫摩尔 SiH/g,
- ii) 其中至少一种有机氢硅氧烷在分子中含至少一个芳基, 和
- iii) 在同一有机氢硅氧烷中或在不同的有机氢硅氧烷中可实现特征 i) 和 ii)。

按此, 对本发明的助交联硅橡胶混合物重要的是, 它包含至少一种其 SiH 含量大于 7 毫摩尔/g 的有机氢硅氧烷和至少一种其分子中含至少一个芳基的有机氢硅氧烷。这种特征例如可如此实现, 即本发明的助交联硅橡胶混合物包含一种其 SiH 含量大于 7 毫摩尔/g 和其分子中含至少一个芳基的有机氢硅氧烷, 或混合物中可有两种不同的有机氢硅氧烷, 其中一种的 SiH 含量大于 7 毫摩尔/g, 且在分子中不含芳基, 而另一种在分子中含有至少一个芳基, 且有任意的 SiH 含量, 其中除所述的主要的有机氢硅氧烷外, 还可存在任意其它的有机氢硅氧烷。

组分 b) 的有机氢硅氧烷优选选自线性的、支化的, 或环状的聚硅氧烷, 它可具有下列甲硅烷氧基单元:



其中 R¹ 可以是相同或不同的, 它选自:

- 氢,
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基, 该烷基需要时可用芳基取代,
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的链烯基,
- 羟基,
- 芳基, 和
- 含最多 6 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基, 或者来自不同的甲硅烷氧基单元的两个基团 R^1 共同形成在两个硅原子之间的具有 2-12 个碳原子的直链、支化或环状链烷二基,

或来自不同的甲硅烷氧基单元两个取代基 R^1 , 共同形成在两个硅原子之间的含 2-12 个碳原子的直链、支链或环状的链烷二基。

该有机氢硅氧烷 b) 优选是由至少一个单元 Q'、T'、D'、和 M' 组成的线性、环状或支化的有机聚硅氧烷, 它除含任选其它的有机甲硅烷氧基单元, 优选二甲基甲硅烷氧基单元外, 还可优选含 MeHSiO-单元或 Me₂HSiO_{0.5}-单元。

鉴于特征 i), 该有机氢硅氧烷的 SiH-含量限于 >7 毫摩尔 SiH/g, 优选为 10-16.7 毫摩尔/g。这种硅氧烷聚合物也可是 4 价的聚硅氧烷, 如前述定义的, 即是在 90°C 下呈熔化的固体或在通常的溶剂或硅氧烷聚合物中可溶的固体。

这种硅氧烷优选在室温下是液态或是硅氧烷可溶的, 即它优选含小于 1000 甲硅烷氧基单元。这种主要由 MeHSiO-单元组成的硅氧烷的链长优选为 3-200, 特别优选 15-60。

该 SiH-含量是通过 ¹H-NMR 测定的, 参看 A. L. Smith (Ed.): The Analytical Chemistry of Silicones, J. Wiley & Sons 1991 Vol. 112 S. 356 ff. in Chemical Analysis ed. by J. D. Winefordner.

鉴于特征 ii), 该芳基需要时可被取代。依选择可存在 1-3 个取代基, 其选自例如烷基、烷氧基、亚烷基、亚烷氧基和卤素。为满足特征 ii), 该芳基可直接键合在硅原子上或作为键合在硅原子上的烷基的取代基存在。作为取代基 R^1 的优选芳基单元例如包括: 芳基直接键合在硅原子上的芳基单元如苯基、C₁-C₁₀-烷基苯基、C₂-C₁₀-亚烷基苯基、C₁-C₁₀-烷氧基苯基、C₂-C₁₀-亚烷氧基苯基、卤代苯基和萘基, 以及芳基经由烷基与硅原子键合的芳基单元如苯基 (C₁-C₁₂) 烷基。直接

键合在硅原子上的芳基，特别是苯基是优选的。

只要基 R^1 不含芳基，则它优选包括对 R 的所述定义。关于有机氢硅氧烷 b) 的其它优选定义以及可能的制备方法，可以参阅对下列描述的组分 b1)、b2)、b3) 的说明，这些组分均视为有机氢硅氧烷 b)。

该有机氢硅氧烷 b) 的优选量按组分 a) 的 100 重量份为基准为 0.2-60 重量份。

在本发明的一个优选实施方案中，组分 b) 包含组分 b1)、b2) 和需要时的 b3)，其中：

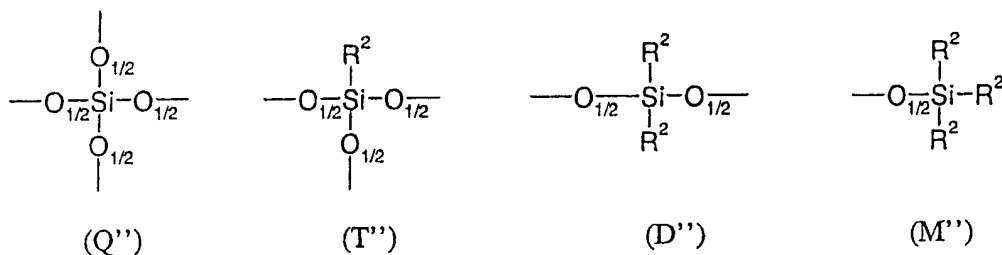
b1) 是至少一种其每个分子含至少 2 个 SiH 含量大于 7 毫摩尔 SiH/g 的 SiH-单元的有机氢硅氧烷，它不含芳基，

b2) 是至少一种其每个分子含至少 2 个 SiH-单元和至少一个在分子中所含的芳基的有机氢硅氧烷，

和需要时存在的组分

b3) 是至少一种其每个分子含至少 2 个 SiH-单元且 SiH 含量小于 7 毫摩尔 SiH/g 的有机氢硅氧烷，它不含芳基。

该有机氢硅氧烷 b1) 优选是线性、分支或环状的聚硅氧烷，它具有下列的甲硅烷氧基-单元：



其中取代基 R^2 可以是相同的或不同的，它选自：

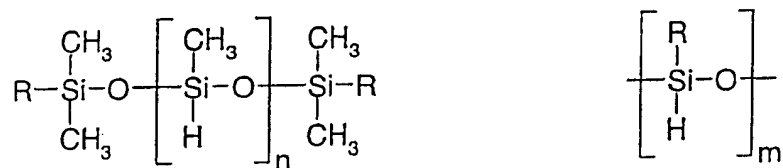
- 氢，
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基，
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的链烯基，
- 羟基，
- 含最多 6 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基，

或来自不同的甲硅烷氧基单元的两个取代基 R^1 共同形成在两个硅原子之间的含 2-12 碳原子的直链、支链或环状的链烷二基。

只要 R² 不含芳基, 则它优选包含对 R 所述的定义, 其条件为 SiH-含量大于 7 毫摩尔/g。

该有机氢硅氧烷 b1), 在本发明中优选是由单元 Q''、T''、D''、M'' 中至少之一组成的线性、环状或分支的有机聚硅氧烷, 除其它有机甲硅烷氧基单元优选二甲基甲硅烷氧基单元外, 它多数(大于 50 摩尔%) 可含 MeHSiO 单元或 Me₂HSiO_{0.5} 单元。该有机氢硅氧烷的 SiH 含量限制在 >7 毫摩尔 SiH/g, 优选为 10-16.7 毫摩尔/g。这种硅氧烷优选在室温下是液态的或硅氧烷可溶的, 即它优选含小于 1000 甲硅烷氧基单元。MeHSiO-单元数优选为 3-200, 特别优选为 15-60。

有机氢硅氧烷 b1) 的优选实施方案包括下式的线性和或环状的有机氢硅氧烷:



其中 n=1-1000 和 m=3-10。

在一个特别优选的实施方案中, 该有机氢硅氧烷 b1) 也可以是 [(Me₂HSiO_{0.5})₄ OSiO] 或 [(Me₂HSiO_{0.5})_{0.2-4} OSiO]₁₋₅₀₀。

该有机氢硅氧烷 b1) 可按已知方法如酸平衡或缩合法制备(如 US 5536803 中行列 43-58)。

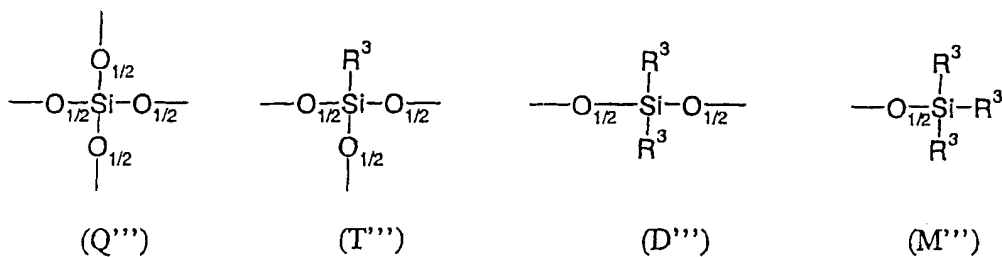
该有机氢硅氧烷 b1) 还可以是在催化剂 c) 存在下用含链烯基的硅氧烷使有机氢硅氧烷进行氢化硅烷化制得的反应产物, 其中产生的 SiH-含量需在上述定义范围即大于 7 毫摩尔/g 内。这时形成由链烷二基桥联的有机氢硅氧烷。

该有机氢硅氧烷 b1) 还可以是如有机氢烷氧基硅氧烷和组分 d) 的缩合导致 US 4082726 中如行 5 和 6 所述结构的反应产物, 其中所形成的 SiH 含量需在上述定义的大于 7 毫摩尔/g 的范围内。

有机氢硅氧烷 b1) 的优选含量按组分 a) 为 100 重量份计为 0.1-10 重量份。

有机氢硅氧烷 b2) 优选是线性、环状或分支的有机聚硅氧烷, 它可

含下列 Q'''、T'''、D'''、M'''-甲硅烷氧基单元中的至少一种，其多数（大于 50 摩尔%）含无 SiH-基如 MeHSiO 基或 Me₂HSiO_{0.5} 基的有机甲硅烷氧基单元。除其它有机甲硅烷氧基单元外，它代之优选含有二甲基甲硅烷氧基单元、三甲基甲硅烷氧基单元、甲基甲硅烷氧基单元、硅酸盐单元、二苯基甲硅烷氧基单元、苯基甲基甲硅烷氧基单元或乙烯基甲基甲硅烷氧基单元。这种有机氢硅氧烷的 SiH 含量限制为 <7 毫摩尔 SiH/g:



有机氢硅氧烷 b2) 的取代基 R³ 可以是相同的或不同的，并选自：

- 氢，
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的烷基，需要时该烷基可由芳基取代，
- 含最多 12 个碳原子的直链、支链或环状的链烯基或其环氧化的衍生物，
- 芳基，
- 羟基，和
- 含最多 5 个碳原子的直链、支链或环状的烷氧基，

或来自不同的甲硅烷氧基单元的两个基团 R³ 共同形成在两个硅原子之间的含 2-12 碳原子的直链、支链或环状的链烷二基，其条件是该有机氢硅氧烷 b2) 每个分子含至少一个芳基。

该芳基需要时可呈取代的。依选择可优选存在 1-3 个取代基，例如选自各最多含 12 个碳原子的烷基、烷氧基、亚烷基、亚烷氧基和卤素，优选是氟。该芳基可直接键合在硅原子上或作为键合在硅原子上的烷基的取代基。作为取代基 R³ 的优选芳基单元包括例如：芳基直接键合在硅原子上的芳基单元如苯基、C₁-C₁₀-烷基苯基、C₂-C₁₀-亚烷基苯基、C₁-C₁₀-烷氧基苯基、C₂-C₁₀ 亚烷氧基苯基、卤代苯基和萘基，以

及芳基经由烷基与硅原子键合的芳基单元如苯基 (C_1-C_{12}) 烷基。优选是直接键合在硅原子上的苯基。

只要基 R^1 不含芳基, 则它优选包含对 R 的所述定义。

该甲硅烷氧基单元可互相以统计方式分布或以嵌段方式以任意顺序排列存在。

该有机氢硅氧烷 b2) 在 20°C 下宜具有的粘度为 $1-50000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 优选该粘度为 $10-5000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 或其是在 90°C 以下是熔化的固体, 其熔体粘度在此范围内, 或其是在通常的溶剂或硅氧烷聚合物中是可溶的固体。

该芳基甲硅烷氧基单元优选是二芳基甲硅烷氧基单元、甲基芳基甲硅烷氧基单元或三官能的芳基甲硅烷氧基单元, 特别优选是二苯基甲硅烷氧基单元和 2-苯基亚乙基甲基甲硅烷氧基单元/(苯乙烯基)(甲基)甲硅烷氧基单元。

该芳基含量按在 Si 上键合的有机基计宜为 $1-67$ 摩尔%, 优选为 $2-20$ 摩尔%, 特别优 $2-11.8$ 摩尔%, 其中 SiH 不按有机基计。

此外, 除其它有机甲硅烷氧基单元外, 还可存在 MeHSiO -单元或 $\text{Me}_2\text{HSiO}_{0.5}$ -单元, 优选二甲基甲硅烷氧基单元。

该 SiH -单元宜为约 $0.1-16.7$ 毫摩尔 SiH/g , 优选为 $3-15$ 毫摩尔 SiH/g 。

从经济角度看, 芳族甲硅烷氧基单元的含量要最小, 并选择价格可行的这种单元。

该有机氢硅氧烷 b2) 可按已知的方法制备(如线性或环状的硅氧烷的酸平衡或缩合, 见 US 5536 803 所述, 它可分别包含的相应的有机甲硅烷氧基单元或通过相应的有机氯硅烷的共水解和接着的酸平衡或缩合)。

该有机氢硅氧烷 b2) 的优选含量按组分 a) 的 100 重量份计为 $0.1-20$ 重量份。

本发明意义中的有机氢硅氧烷 b3) 是按前述组分 b1) 的定义的有机氢硅氧烷, 其条件为其 SiH 的含量小于 7 毫摩尔 SiH/g , 每分子上至少有 2 个 SiH -单元。该有机氢硅氧烷 b3) 可任选采用。当需使橡胶的机械特性如拉伸耐裂强度或老化特性如抗热空气性能最佳时, 特别可应用有机氢硅氧烷 b3)。

b3)的特征是其 SiH 含量低于 7 毫尔 SiH/g, 优选 0.2-6.9 毫摩尔/g。在有机氢硅氧烷 b3) 情况下, 甲硅烷氧基单元的数目优选为 3-1000, 较优选为 10-200, 更优选为 20-50。

在 b3) 中的甲硅烷氧基单元优选如此调配, 其液态或硅氧烷可溶的氢硅氧烷在 20°C 的粘度为 0.5-50000 mPa·s。该硅氧烷 b3) 也包括在 90°C 以下熔化的其熔体粘度在此范围的固体或在通常溶剂或硅氧烷聚合物中是可溶的固体。

其优选的代表是三甲基封端的或氢二甲基甲硅烷氧基封端的聚甲基氢二有机硅氧烷。

如 b1) 所述, 它还可以采用经用 a) 氢化硅烷化产生的反应产物或经用 a) 或 d) 缩合产生的反应产物。

有机氢硅氧烷 b3) 的制备可以已知方法进行, 如 US 5536803 所述, 其中 SiH-含量通过选用氢有机甲硅烷氧基单元和有机甲硅烷氧基单元的合适重量比来引入。

有机氢硅氧烷 b3) 的优选量按组分 a) 为 100 重量份计为 0-30 重量份。

本发明的助交联硅橡胶混合物含 c) 至少一种用于交联或氢化硅烷化的 Pt-催化剂、Ru-催化剂和/或 Rh-催化剂。铂-催化剂是优选的。特别优选的催化剂 c) 是与配位体的 pt(0) 络合物、Pt(II) 络合物或其盐或 Pt(IV) 络合物或其盐, 如链烯基硅氧烷、环烷基二烯、烯、卤素或拟卤素、含羧基、含 S 基、含 N 基或含 P 基的配位体作为络合形成剂, 其催化量按金属计为 1-1000ppm, 优选 1-100ppm, 特别优选 1-20ppm。Ru-催化剂和/或 Rh-催化剂例如包括 Rh-络合物或 Ru-络合物或盐, 如二- μ , μ' -二氯-二(1,5-环辛二烯)二铑。作为 Rh-化合物也可用在 J. Appl. Polym. Sci 30, 1837-1846 (1985) 中所述的化合物。

该本发明的助交联硅橡胶混合物选择性含有至少一种抑制剂。本发明意义的抑制剂是所有至今用于延迟或抑制氢化硅烷化的那些化合物。例如优选的抑制剂是乙烯基甲基硅氧烷如 1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四乙烯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷; 炔醇如 2-甲基丁炔醇-(2) 或 1-乙炔基环己醇 (US 3445420), 其量为 50-10000ppm 以及所有其它已知的含 S、含 N 或含 P 的引发剂 (DE-A3635236), 它可抑制通过组分 C) 的纯 Pt-催化剂、Ru-催化剂或 Rh-

催化剂引起的氯化硅烷化的反应。

本发明的助交联硅橡胶混合物还含至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，其具有至少一个环氧基。该环氧基合适的是一种通过链烷一基在 Si 上键合的环氧基（环氧基- $(\text{CH}_2)_n\text{-Si}$ ）。优选是这样的环氧基，即在烷氧官能团上最大有 5 个 C-原子，并且每个分子带有通常 2 个，优选 3 个烷氧基。如在 EP 691364 中所述的环氧基硅烷和环氧基硅氧烷也属此类。

烷氧基硅烷 d) 也包括环氧丙基三烷氧基硅烷以及二烷氧基硅烷或 2-(3,4-环氧环己基)乙基三烷氧基硅烷、环氧苧烯基三烷氧基硅烷、环氧化的降冰片烯基乙基三烷氧基硅烷或亚乙基降冰片基三烷氧基硅烷、以及其它的 $\text{C}_3\text{-C}_{14}$ 的环氧化的链烯基-或链烯基芳基三烷氧基硅烷、环氧化的三烷氧基甲硅烷基丙基烯丙基氰脲酸酯或三烷氧基甲硅烷基丙基烯丙基异氰脲酸酯以及其各二烷氧基衍生物、丙烯酰基-或甲基丙烯酰氧丙基三烷氧基硅烷以及其与水、醇、或硅烷醇或硅氧烷二醇反应后的缩合产物。

优选是单(环氧有机)三烷氧基硅烷，如环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三烷氧基硅烷、或甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷和/或其硅氧烷，特别优选是环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷和甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷的混合物，其量按组分 a) 为 100 重量份计为 0.01-10 重量份，或按助交联硅橡胶混合物总量计约为 0.002-9.1 重量%。

如组分 b1) 情况所述也可采用通过用 a) 和 b) 氯化硅烷化 d) 产生的反应产物或通过用 b) 缩合 d) 产生的反应产物。

此外，本发明的助交联硅橡胶混合物还可选性地含有一种或多种需要时的表面改性填料 f)。例如包括：所有的细粒填料，即颗粒小于 $100\mu\text{m}$ 的填料，它不会干扰 Pt-催化的交联反应，以产生弹性体涂层，模制件或挤出型材。

它可以是矿物质填料如硅酸盐、碳酸盐、氮化物、氧化物、炭黑或二氧化硅。优选是能增强橡胶机械特性的这种填料，如 BET-表面积为 $50\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$ 的热解二氧化硅或沉淀二氧化硅，其表面也可经处理，其用量按组分 a) 为 100 重量份计为 0-300 重量份，优选 10-50 重量份。

BET-表面积超过 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 的填料可制备具有改进橡胶机械特性的

硅弹性体。在例如热能二氧化硅如高度分散的硅胶、HDK、Cab-0-Sil 情况下，橡胶机械强度和透明性随二氧化硅的表面而增加。

此外，还可应用其它或取代性的所谓增光剂填料，如石英粉、硅藻土、方英石粉、云母、氧化铝、氧化钛、氧化铁、氧化锌、白垩、或炭黑，其 BET-表面积为 $1-50 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

概念填料 f) 意指包括其在表面上结合的疏水剂或分散剂或过程助剂的填料，它们能影响填料与聚合物的相互作用，例如增稠作用。在填料的表面处理中，优选有用硅烷或硅氧烷的疏水化处理。它可例如“就地”通过加硅氮烷，如六甲基硅氮烷和/或二乙烯基四甲基二硅氮烷，和水来进行，该“就地”疏水化是优选的。它也可用其它合适的填料处理剂如乙烯基烷氧基硅烷例如乙烯基三甲氧基硅烷、链长为 2-50 的有机硅氧烷二醇以提供交联反应的反应性位置，以及用脂肪酸衍生物或脂肪醇衍生物来实现。

此外，本发明的助交联硅橡胶混合物还选择性含有至少一种助剂 (g)，如苯基硅氧烷-油提供自润滑硫化橡胶，如二甲基甲硅烷氧基和二苯基甲硅烷氧基或甲基苯基甲硅烷氧基的共聚物以及含甲基苯基甲硅烷氧基的粘度优选为 $0.1-10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 的聚硅氧烷或色剂或色颜料作为着色膏，附加的脱模剂如脂肪酸或脂肪醇衍生物、挤压助剂如硼酸或 PTFE-膏、杀虫剂如杀真菌剂、高温空气稳定剂如 Fe-、Ti-、Ce-、Ni-、Co-、化合物。助剂的用量按组分 a) 为 100 重量份计为 0-15 重量份，按橡胶混合物的总重量计优选小于 13 重量%。

此外，本发明的目的还在于提供一种制备助交联的硅橡胶混合物的方法，该方法包括混合组分 a)-d) 和选择性的组分 e)-g)。

该混合优选用于高粘性膏状物的混合器，如捏和器、溶解器或行星式混合器，均在惰性气氛下进行。

在一个优选实施方案中，混合所谓的增强填料，其 BET-表面大于 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ，借此在混合过程中实现“就地”疏水化。

这时优选将有机聚硅氧烷 a)、填料和疏水化剂，优选六甲基二硅氮烷和/或二乙烯基四甲基二硅氮烷和水在有二氧化硅组分 f) 存在下在适用于高粘度材料的混合设备如捏和器、溶解器或行星式混合器中优选在 $90-100^\circ\text{C}$ 下搅拌至少 20 分钟，接着在 $150-160^\circ\text{C}$ 下经常压蒸发然后在压力为 $100-20 \text{ mbar}$ 的真空下蒸发以去除多余的疏水化剂和

水。其余组分接着适当地在 10-30 分钟内混入。

在制备该助交联的硅橡胶混合物的方法的一个优选实施方案中，首先制备至少一种部分混合物，它包含大于一种但非所有的组分 a)-g)。

分成部分混合物有助于较好地操作组分 a)-d) 及需要时的 e)-g) 的反应性混合物。特别是组分 b1)、b2) 和 b3) 在存放时优选要与催化剂 c) 分开保管。组分 d) 和抑制剂 e) 或多或少有利地在每个组分中保持，只要不同时出现反应性组分 a)、b) 和 c) 互相在一起。

在制备助交联的硅橡胶混合物的本发明方法的一个优选实施方案中，首先第一部分混合物由下列组分制备：

- 至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种助剂 g)，
- 至少一种催化剂 c)，和
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，

第二种部分混合物由下列组分制备：

- 需要时的一种有机聚硅烷 a)，
- 至少一种有机氢硅氧烷 b1)，
- 至少一种有机氢聚硅氧烷 b2)，
- 需要时至少一种有机硅氧烷 b3)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，
- 需要时至少一种抑制剂 e)，和
- 需要时至少一种助剂 g)，

接着混合该两个部分混合物。在制备助剂交联的硅橡胶混合物的本发明方法的另一优选实施方案中，首先第一部分混合物由下列组分制备：

- 至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种助剂 g)，
- 至少一种催化剂 c)，和
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，只要其不包

含在第二或第三部分混合物中，
第二部分混合物由下列组分制备：

- 至少一种有机氢硅烷 b1)，
- 需要时至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种含芳基的有机氢硅氧烷 b2)，只要其在第三部分混

合物中不包含，

- 需要时至少一种有机硅氧烷 b3)，
- 需要时至少一种填料 f)，
- 需要时至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，只要其在第

一
或第三部分混合物中不包含，

- 需要时至少一种抑制剂 e)，和
- 需要时至少一种助剂 g)，

第三部分混合剂由下列组分制备：

- 至少一种含芳基的有机氢硅氧烷 b2)，和/或
- 至少一种烷氧基硅烷和/或烷氧基硅氧烷 d)，只要组分 b2) 或 d) 各不包含在第一或第二部分混合物中，
- 需要时至少一种有机氢硅氧烷 b1)，只要其不包含在第二部分混

合
物中，

- 需要时至少一种有机氢硅氧烷 b3)，只要其不包含在第二部分混

合
物中，

- 需要时至少一种有机聚硅氧烷 a)，
- 需要时至少一种填料 f)，和
- 需要时至少一种助剂 g)，

接着混合该三种部分混合物。

术语，“部分混合物”或“反应性组分”也包括部分混合物仅包含一种组分的情况。

此外，本发明的目的还提供一种通过本发明的助交联的硅橡胶混合物的交联或硫化得到的助交联的硅橡胶混合物。该交联或硫化按该

助交联的硅橡胶混合物的反应性在 0-300℃ 温度下完成。

该交联可任选在常压、20 mbar 的真空或高压下在有环境空气存在下进行。在有环境空气存在下的高压闭合了在喷涂条件下在基底表面上的注塑和硫化，即按模制体的单位面积计达 300 bar。

该助交联的硅橡胶混合物通常混及一种弹性体模制体。

此外，本发明的目的是提供一种制备复合模制件的方法，其特征在于，使至少一种本发明的助交联的硅橡胶混合物在无机的、金属的、热固性的和/或热塑性的基底上交联。

优选的基底是热塑性基底，特别优选是由聚对苯二甲酸丁二酯、聚酰胺或聚苯硫构成的基底。

在制备复合模制件的本发明的方法的一个优选实施方案中，将本发明的助交联的硅橡胶混合物施加到事先制备的热塑性模制件的表面上，需要时经涂布、浇注、压延、刮涂以及优选在常压下辊压，接着在 0-300℃，优选 50-250℃ 下交联，并且产生粘附。

特别优选是该优选的热塑性模制件就在施加该助交联的硅橡胶混合物前制备。

在制备复合模制件的本发明方法的另一优选实施方案中，本发明的助交联的硅橡胶混合物在 50-300℃ 温度下在浇注工具中直接事先浇注的热塑性模制件的表面上的硫化，并产生粘附。

在制备复合模制件的前述方法中，通常是将助交联的硅橡胶混合物通过喷注到有基底表面的硫化室中以引到基底上。这时该助交联的硅橡胶混合物优选直接事先通过混合组分 a)-g) 制备。特别优选是事先制备上述反应性的部分混合物，接着再将其混合。该反应性的部分混合物也可直接喷注到要涂敷的基底上，并接着交联。

此外，用本发明的交联的硅橡胶混合物涂敷的基底包括例如：玻璃、需要时经预处理过的金属或优选需要时经预处理的塑料。作为热塑性塑料例如优选聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、全芳族聚酯、液晶聚酯、聚对苯二甲酸亚环己基酯、聚对苯二甲酸三亚甲基酯、脂肪族聚酰胺、聚邻苯二酰胺、部分芳族聚酰胺、聚苯酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚苯醚、聚砜、聚醚砜、芳族聚醚酮、PMMA、聚碳酸酯、ABS-聚合物、氟聚合物、间同聚苯乙烯、亚乙基-一氧化碳-共聚物、聚苯砜、聚芳撑硫化物、和聚亚苯亚砜。热固性塑

料例如包括：黑素树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和酚树脂。

在交联过程或硫化过程中，带有至少一种本发明的助交联的或交联的硅橡胶混合物的基底表面产生粘附。

在两个或三个反应性部分混合物中分配的硅橡胶混合物在硫化前通过在浇注自动机或前置的混合头和必要时接着的静态混合物中组合在一起并经混合，然后在 0-300℃ 下交联并产生粘附。优选在混合后在 50-250℃ 高温下将该组分喷注入模具中。接受该硅橡胶混合物的模具腔不需经涂敷或用脱模剂处理，就可使脱模时在模具表面保持足够小的粘附。对于结构性构型，该硅橡胶混合物优选相继随热固性的或热塑性的以及弹性体的材料送入模具中，可在 Schwarz; Ebeling; Furth: Kunststoffverarbeitung, Vogel-Verlag, ISBN: 3-8023-1803-X, Walter Michaeli: Einführung in die kunststoff-verarbeitung, Hanser-Verlag, ISBN 3-446-15635-6 中找到说明。

为能引导模具和保持关闭，优选其闭合力为大于 3000N/cm² 模制件表面的浇注自动机。

对本发明的方法，所有适用的浇注自动机均可采用。技术选择决定于硅橡胶混合物的粘度及模制件的尺寸。

所采用的反应性部分混合物的用量比例相应于在混合后能得出本发明所描述的硅橡胶混合物。它通过所需的 Si-链烯基对 SiH-的比例以及所需的组分 b1)-b3) 的粘附介质组分的量来确定。

此外，本发明的目的是本发明的助交联的硅橡胶混合物在制备复合模制件中的应用，该模制件如密封文件、和/或减震元件、固定器元件、手柄、键盘、开关、喷淋头、灯支架、或其它同时具有热塑性塑料部件和硅橡胶部件的紧固件。

具体实施方式

实施例

实施例 1 (本发明)

制备基本混合物 BM1 和第一反应性“部分混合物”，即反应性组分 (Ia)：

在溶解器中将 19 重量份粘度为 10Pa·s 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 a1) 和 35 重量份粘度为 65Pa·s 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基甲硅氧烷 a2) 与 5.1 重量份六甲基二硅

氮烷和 1.8 重量份水混合,接着混入 23.5 重量份的 BET-表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的热解二氧化硅 f) (Aerosil 300[®] Degussa),并加热到约 100°C ,搅拌约 1 小时,然后在 $150\text{--}160^\circ\text{C}$ 下去除水和多余的疏水剂(最后在真空 $p=20\text{mbar}$ 下),接着用 19 重量份 a1) 和 0.5 重量份的含甲基乙烯基甲硅烷氧基的其乙烯基含量为 2 毫摩尔/g 及粘度为 $0.2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 a3) 稀释。得到基本混合物 BM1。

经冷却后,将约 100 重量份的基本混合物 BM1 与 0.0135 重量份的以链烯基硅氧烷作为配位体的 Pt-络合物 c) 混合在四甲基四乙烯基环四硅氧烷 (Pt-含量: 15 重量%) 中。至此该组合在一起的混合物组分在下面实施例中称为反应性组分 Ia。

制备第二基本混合物 BM2 以及第二反应性组分 Ib:

在溶解器中将 20 重量份粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 a1) 和 36 重量份的粘度为 $65\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 a2) 与 5.2 重量份的六甲基二硅氮烷和 1.9 重量份水混合,接着混入 24 重量份的 BET-表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的热解二氧化硅 f),并加热到约 100°C ,搅拌约 1 小时,然后在 $150^\circ\text{C}\text{--}160^\circ\text{C}$ 下去除水和多余的疏水剂(至最后真空 $p=20\text{mbar}$ 下),然后用 13 重量份 a1) 稀释。得到的混合为称为基本混合物 BM2。

经冷却后,向 96 重量份的基本混合物 BM2 中混入其平均 SiH 含量为 15 毫摩尔/g 和每分子组分 b1) 平均含 30 MeHSiO-基的三甲基甲硅烷基封端的甲基氢硅氧烷 b1)、1.9 重量份三甲基甲硅烷基封端的二苯基甲基氢-二甲基-聚硅氧烷 b2),即平均 SiH 含量为 4.9 毫摩尔/g 和平均 Si-苯基含量为 1.5 毫摩尔/g, 6.5 摩尔%的来自阴离子平衡的 $\text{M}_2\text{D}_7\text{D}^{\text{H}}_6\text{D}^{\text{Pho}^2}_{0.9}$ 、1.4 重量份的作为组分 d) 的环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷以及 0.1 重量份作为抑制剂 e) 的乙烯基环己醇。由此得到反应性组分 Ib。

由本发明的组合物 Ia 和 Iab 按重量比 0.96:1 的混合物在放于硫化模具中的热塑性塑料部件上于表 1 所给条件下的硫化。在所有经检验的热塑性塑料情况下远达到优异粘附结果。

实施例 2 (本发明)

制备反应性组分 IIb。按实施例 1 中的基本混合物 BM2 一样制备基

本混合物 BM3，其不同是：对于保持反应性组分 Ia 不变，可通过不同的添加剂加入而产生的密度差基本上来补偿该偏差。

与实施例 1 中的基本混合物 BM1 不同，该基本混合物 BM3 含 19 重量份的粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 a1)、35 重量份粘度为 $65\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的二甲基-乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷 a2) 以及 23.5 重量份 BET-表面积为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的热解二氧化硅 f)。接着如实施例 1 用 13 重量份 a1) 稀释该混合物。经冷却后，93.6 重量份的基本混合物 BM3 与如实施例 1 中的 1 重量份其平均 SiH-含量为 15 毫摩尔/g 和每分子中平均 SiH-基含量 30 SiH-基的有机氢硅氧烷 b1)、1.9 重量份如实施例 1 中的具有 SiH-含量为 4.9 毫摩尔/g 和平均 Si-苯基含量为 1.5 毫摩尔/g 的有机氢硅氧烷 b2)、1.4 重量份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、1.7 重量份甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以及 0.1 重量份的作为抑制剂的乙炔基环己醇混合。得到反应性组分 IIb。

将反应性组分 Ia 和 IIb 以 0.93:1 混合，并如实施例 1 在热塑性塑料上硫化。

该实施例表明在组分 d) 中应用附加的烷氧基硅烷的影响。

实施例 3 (对比例)

制备如实施例 1 中的基本混合物 BM2:

经冷却后使 96 重量份基本混合物 BM2 与 1 重量份有机氢硅氧烷 b3)、1.9 重量份如实施例 1 中的有机氢硅氧烷 b2)、1.7 重量份甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 d) 以及 0.1 重量份作为抑制剂 e) 的乙炔基环己醇混合。得以反应性组分 IIIb。

反应性组分 Ia 与 IIIb 如实施例 1 中的以 0.95:1 相混合并硫化。

实施例 3 表明含环氧的组分 d) 的省略有损于粘附性。

实施例 4 (对比例)

制备如实施例 2 中的基本混合物 BM3:

经冷却后使 93.3 重量份余下的基本混合物 BM3 与 2.0 重量份的平均 SiH 含量为 7.3 毫摩尔/g 以及每分子中平均有 20 SiH-基数的三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢二甲基硅氧烷 b3)、1.8 重量份实施例 1 的有机氢硅氧烷 b2)、1.4 重量份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、1.7 重量份甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 d) 以及 0.1 重量份作为抑制剂 e) 的

乙炔基环己醇相混合。得到反应性组分 IVb。

反应性组分 Ia 与 IVd 如先前一样以 0.95:1 混合，并在热塑性塑料上硫化。

实施例 4 表明，以组分 b3)，代替 b1) 可产生比组分 b1) 稍好的粘附特性。

实施例 5 (对比例)

制备反应性组分 Vb。基本混合物 BM2 的制备如实施例 1 进行：

经除气和冷却后，使 96 重量份余下的基本混合物 BM2 与 1.7 重量份如实施例 1 中的平均 SiH 含量为 15 毫摩尔/g 的有机氢聚硅氧烷 b1)、1.4 重量份环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、1.7 重量份甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 d) 以及 0.1 重量份作为抑制剂 e) 的乙炔基环己醇相混合。

得到反应性组分 Vb。反应性组分 Ia 和 Vb 如先前一样以 0.95:1 的比例相混合，并在所述热塑性塑料上硫化。

实施例 5 表明，省略含苯基的 Si-H-组分 b2) 有损于粘附性。

实施例 6 (对比例)

制备反应性组分 VIb。基本混合物 BM2 的制备如实施例 1 进行。经冷却后，使 96 重量份基本混合物 BM2 和 1 重量份如实施例 1 的其平均 SiH 含量为 15 毫摩尔/g 的有机氢聚硅氧烷 b1)、1.9 重量份如实施例 1 的其平均 SiH-含量为 5 毫摩尔/g 和平均 Si-苯基含量为 1.5 毫摩尔/g 有机氢聚硅氧烷 b2) 以及 0.1 重量份作为抑制剂 e) 的乙炔基环己醇相混合。

得到反应性组分 VIb。反应性组分 Ia 和 VIb 如先前一样以 0.97:1 的比例相混合，并在所述的热塑性塑料上硫化。

实施例 6 表明，省略组分 d) 有损于粘附性。

复合部件的制备及评定

将模具可加热到 300℃。本发明的硅橡胶混合物虽然可在此温度下进行加工和硫化，但本发明的模制品优选在低于各热塑性塑料的维卡-软化温度（热变形温度 HDT=热变形稳定性）15℃以上的温度下在热塑性塑料表面上硫化，该温度范围为约 110-210℃。

为制备复合模制品，该硅橡胶的两反应性组分 (I+II) 各在 2-组分加料装置中经带有闭合式静态混合物的混合头以及经浇注自动机在

25-100℃和加压下以比例 1:1 送入模具中。该模具腔按 100×30×6mm 的板设计，该腔可通过滑板缩小。在一个制备复合模制件的实施方案中，首先将各热塑性塑料按其各自软化温度的大小在 80-350℃下经第二个分开的浇注自动机以及需要时的冷却的喷注通道和经滑板缩小的 100×30×3mm 的模具腔注入。经在约 20 秒内冷却到低于维卡软化温度 15℃以后，接着将硅橡胶混合物通过滑板的孔注满未占用的 100×30×6mm 模具腔中。

在第二个实施方案中，将约 3mm 厚的热塑性塑料模制件放入加热的模具的模腔中。

按此方法制成表 1 中所评定的检验体。该模具温度至少比各热塑性材料的维卡软化温度低 15℃。例如进行了该硅橡胶在聚酰胺 6.6 (PA6.6)、聚酰胺 6 (PA6)、聚对苯二甲酸丁二醇 (PBT) 于工具温度为 140-155℃下的硬化或在工具温度为 140-210℃下在聚苯硫 (PPS) 上的硫化。该模具的压紧压力为 35t。该硅橡胶的硬化时间为 10-100 秒。

对 PBT Celenax:HDT/A 在 1.8 MPa 的维卡-软化温度按 ISO 75 部分 1 和 2 为 180-190℃，对 PPS Fortron HDT/A 在 1.8 MPa 的维卡-软化温度按 ISO 75 部分 1 和 2 为 270℃。

为制备复合模制件在实施例中所使用的模具是具有抛光表面的钢质为 1.2343 的钢模具。该硬化的硅橡胶混合物在各种基底上的粘附按 DIN 53289 (辊压壳实验) 用至少各 3 个试样体在制备后 24 小时以拉伸速度为 100 mm/min 进行检验，该试样体的均未经附加热处理。辊压壳实验的结果列于表 1。

表 1 表明，实施例 1-6 的各配料在粘附时相关于基底有或多或少的优缺点。本发明的硅橡胶混合物在所有基底上均表明有高的粘附值而无脱落现象。表 1 中以单个粘附 [N/mm] 的总和来作为总评定。

表 1

基底	实施例1 [N/mm]	实施例2 [N/mm]	实施例3 [N/mm]	实施例4 [N/mm]	实施例5 [N/mm]	实施例6 [N/mm]
PA 6.6	2.9	2.7	1.9	1.7	1.7	1.3
PA 6	2.5	2.3	0.4	1.2	1.4	1.6
PBT	2.9	3.5	3.3	2.4	3.4	1.9
PPS	1.7	1.8	1.6	1.7	1.6	1.7
总和	10	10.3	7.2	7	6.5	6.5