



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101198465 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200680021317.7

代理人 丁业平 张天舒

(22) 申请日 2006.06.16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B32B 25/20 (2006.01)

0512331.0 2005.06.17 GB

B32B 27/32 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2007.12.14

EP 0654494 A1, 1995.05.24, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

EP 1454740 A1, 2004.08.09, 全文.

PCT/US2006/023316 2006.06.16

审查员 王扬

(87) PCT申请的公布数据

W02006/138467 EN 2006.12.28

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 史蒂文·G·科威林

爱德华·霍尔曼斯

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过以下方式将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法,所述方式为:(i) 提供含氟聚合物层,所述含氟聚合物层含有能够脱氟化氢的含氟聚合物;(ii) 提供包含固化型有机硅组合物的有机硅层;(iii) 将所述的有机硅层和所述的含氟聚合物层接触,并且使所述有机硅层中的所述固化型有机硅组合物固化,其中,所述固化型有机硅组合物含有:(a) 具有SiH基团的有机聚硅氧烷化合物;(b) 具有脂肪族碳-碳不饱和键的有机聚硅氧烷化合物;(c) 硅氢化催化剂;(d) 氨基化合物,所述氨基化合物具有:(1) 由化学式-NHR表示的胺官能团,其中R为氢或有机基团;和(2) 由化学式-SiR¹_n(OR²)_{3-n}表示的甲硅烷基,其中R¹表示烷基或芳基,R²表示具有2个至6个碳原子的烷基,并且n为1或2。

1. 一种将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法,该方法包括:

(i) 提供含氟聚合物层,所述含氟聚合物层含有能够脱氟化氢的含氟聚合物;

(ii) 提供包含固化型有机硅组合物的有机硅层,所述固化型有机硅组合物含有:(a) 具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷化合物;(b) 具有脂肪族碳-碳不饱和键的有机聚硅氧烷化合物;(c) 用于使组分(a)和组分(b)之间进行硅氢化反应的硅氢化催化剂;(d) 氨基化合物,所述氨基化合物具有:(1) 由化学式 -NHR 表示的胺官能团,其中 R 为氢或有机基团;以及(2) 由化学式 $\text{-SiR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ 表示的甲硅烷基,其中 R^1 表示烷基或芳基, R^2 表示具有 2 个至 6 个碳原子的烷基,并且 n 为 1 或 2;

(iii) 将所述的有机硅层和所述的含氟聚合物层接触,并且使所述有机硅层中的所述固化型有机硅组合物固化。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中通过使所述的固化型有机硅组合物经受至少为 50°C 的高温而使该固化型有机硅组合物固化。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的氨基化合物符合以下的通式:



其中的 R、 R^1 、 R^2 和 n 的含义与权利要求 1 所定义的含义相同,并且其中, L 表示有机二价连接基团。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述氨基化合物在所述的固化型有机硅组合物中的量为 0.3 重量%至 4 重量%。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的硅氢化催化剂包括铂催化剂。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的含氟聚合物是包含衍生自四氟乙烯、偏二氟乙烯和六氟丙烯的重复单元的含氟聚合物。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述的含氟聚合物层还含有玻璃微珠。

8. 一种将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法,该方法包括:

(i) 提供含氟聚合物层,所述含氟聚合物层含有能够脱氟化氢的含氟聚合物,

(ii) 提供包含固化型有机硅组合物的有机硅层,所述固化型有机硅组合物含有:(a) 具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷化合物;(b) 具有脂肪族碳-碳不饱和键的有机聚硅氧烷化合物;(c) 用于使组分(a)和组分(b)之间进行硅氢化反应的硅氢化催化剂;(d) 氨基化合物,所述氨基化合物由化学式 $\text{HRN-L-SiR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ 表示,其中 L 是具有 2 个至 10 个碳原子的脂肪烃基, R 是氢, n 是 0, 并且 R^2 表示乙基,以及

(iii) 将所述的有机硅层和所述的含氟聚合物层接触,并且使所述有机硅层中的所述固化型有机硅组合物固化。

9. 一种可通过权利要求 1 所述的方法获得的制品。

将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求于 2005 年 6 月 17 日提交的英国专利申请 No. GB0512331.0 的优先权,该英国专利申请的全文以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法。具体而言,所述的含氟聚合物层能够脱氟化氢,并且所述的有机硅层是可通过硅氢化催化剂固化的有机硅层。

[0004] 发明背景

[0005] 在现有技术中,含氟聚合物的有益性能是众所周知的,这些性能包括(例如):耐高温性、高度的耐化学品性(例如包括高度的耐溶剂性、耐燃油性和耐腐蚀性化学品的性质)和不燃性。由于具有这些有益性能,所以含氟聚合物得到广泛的应用,特别是在材料暴露于高温和/或化学品的情况中得到广泛的应用。

[0006] 含氟聚合物的价格通常比无氟聚合物昂贵,因此,已经开发出将含氟聚合物与其它材料结合使用的材料,以降低制品的总成本。此外,含氟聚合物层也被用作保护层,以保护制品免遭周围条件的破坏,如在外应用时保护制品免遭天气条件的破坏。通常,在这些应用中,需要将含氟聚合物与制品中的其它材料和层结合。令人遗憾的是,通常难以将含氟聚合物与其它基材结合,特别是已经发现难以将含氟聚合物与有机硅层结合。为了解决该问题,已经提出在含氟聚合物和其它材料(如,有机硅弹性体)之间设置连接层,但是,这会提高成本,并且使得制造过程更为复杂。

[0007] 专利文献 WO 03/037621 公开了使用具有氢化物官能的有机化合物(例如,硅烷)来增强有机硅弹性体和含氟聚合物层之间的结合作用。

[0008] 发明概述

[0009] 目前,希望找到用于改善含氟聚合物层和硅橡胶之间的结合作用的其它方法。具体而言,希望改善含氟聚合物层与基于涉及到硅氢化反应的固化体系的硅橡胶之间的结合作用。

[0010] 这样,在一个方面中,本发明涉及通过以下方式将含氟聚合物层与有机硅层结合的方法,所述方式为:(i) 提供含氟聚合物层,该含氟聚合物层含有能够被脱氟化氢的含氟聚合物;(ii) 提供含有固化型有机硅组合物的有机硅层;(iii) 将所述的有机硅层和所述的含氟聚合物层接触,并且使所述有机硅层中的所述固化型有机硅组合物固化,其中所述固化型有机硅组合物包含:(a) 具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷化合物;(b) 具有脂肪族碳-碳不饱和键的有机聚硅氧烷化合物;(c) 硅氢化催化剂;(d) 氨基化合物,该氨基化合物具有:(1) 由化学式 -NHR 表示的胺官能团,其中 R 为氢或有机基团;以及(2) 由化学式 $-\text{SiR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ 表示的甲硅烷基,其中 R^1 表示烷基或芳基, R^2 表示具有 2 个-6 个碳原子的烷基,并且 n 为 1 或 2。

[0011] 发明详述

[0012] 含氟聚合物层

[0013] 含氟聚合物层包含能够被脱氟化氢的含氟聚合物。本文所用的术语“含氟聚合物层”不仅包括仅仅由含氟聚合物构成的层,而且包括含有含氟聚合物和可任选的其它成分的层。通常,含氟聚合物层中的含氟聚合物的量为含氟聚合物层重量的至少 85 重量%,特别适合的是,含氟聚合物层中的含氟聚合物的量为含氟聚合物层重量的至少 95 重量%。

[0014] 含氟聚合物能够被脱氟化氢。通常,当含氟聚合物暴露于碱(例如,胺)中时,其容易脱氟化氢。可为本发明所用的、能够脱氟化氢的含氟聚合物包括在聚合物主链中具有微结构的那些含氟聚合物,其中在所述的微结构中,与碳连接的氢原子位于与碳连接的氟原子之间。当氢所连接的碳原子和连接有 $-\text{CF}_3$ 基团(例如,由六氟丙烯(HFP)或 2-氢五氟丙烯提供)或其它吸电子基团的碳原子相邻或相连接时,可以进一步增强与碳连接的氢的脱氟化氢反应性。简便的是,能够脱氟化氢的含氟聚合物衍生自偏二氟乙烯($“\text{VF}_2”$ 或 $“\text{VDF}”$)以及这样的含氟聚合物,该含氟聚合物衍生自不同于偏二氟乙烯、并且在聚合时会形成类似于聚偏二氟乙烯单体序列的其它单体。上述其它单体的例子包括这样的烯属不饱和单体,当将这些烯属不饱和单体引入到含氟聚合物中时,其可以在主链中形成与聚合的 VDF 类似的(包括相同的)聚合物微结构。这种聚合物也易于脱氟化氢,由此形成能够与有机硅层中包含的氨基化合物(将在下文中对其进行更详细地描述)反应的反应性部位。并不希望受到任何理论的束缚,据信,当有机硅层固化时,氨基化合物使得含氟聚合物层和固化的有机硅组合物层在这两层的界面处形成化学连接。适合在含氟聚合物中形成能够脱氟化氢的部位的单体包括 VDF、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯和三氟乙烯。

[0015] 含氟聚合物的脱氟化氢反应通常发生在叠层材料的固化过程中,即原位产生反应性部位(通常为含氟聚合物主链内的双键)。能够脱氟化氢的含氟聚合物通常含有至少 3 重量%的、衍生自 VDF 或聚合时具有与 VDF 类似的反应性的其它单体的共聚单元。通常,能够脱氟化氢的含氟聚合物是由含氟单体以及可与这些含氟单体共聚的、可任选的一种或多种单体形成的,所述含氟单体选自:偏二氟乙烯、三氟乙烯、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯及它们的混合物。在特定的实施方案中,含氟聚合物包含衍生自 VDF 和一种或多种含氟单体(如,六氟丙烯(HFP)、四氟乙烯(TFE)、三氟氯乙烯(CTFE)、2-氯五氟丙烯、氟化乙烯基醚(包括全氟烷基乙烯基醚,如 $\text{CF}_3\text{OCF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 或 $\text{CF}_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$)的单元。某些含氟二烯烃也是有用的,如,全氟二烯丙基醚和全氟 1,3-丁二烯。其它合适的共聚单体包括非氟化单体,如,不饱和烯烃共聚单体(例如,乙烯、丙烯或丁二烯)。优选的是,在可聚合混合物中,全部单体中至少 50 重量%的单体是含氟的。在一个具体的实施方案中,含氟聚合物包含衍生自 TFE、HFP 和 VDF 的重复单元(THV)。在又一具体的实施方案中,含氟聚合物包含衍生自四氟乙烯、偏二氟乙烯、六氟丙烯和全氟(正丙基乙烯基)醚的重复单元。

[0016] 通常,能够被脱氟化氢的含氟聚合物是可熔融加工的。术语“可熔融加工的”是指含氟聚合物具有足够低的熔融粘度,从而能够用常规使用的熔融挤出设备对其进行加工。通常,含氟聚合物层中使用的、能够脱氟化氢的含氟聚合物是所谓的半结晶含氟聚合物,即,该含氟聚合物表现出确切的、明显可辨别的熔点。有用的半结晶含氟聚合物包括熔点为 60°C – 320°C 、通常为 100°C – 300°C 的那些含氟聚合物。可以使用半结晶含氟聚合物的共混合物以及半结晶含氟聚合物和无定形含氟聚合物的共混合物。

[0017] 可以通过任何合适的聚合技术(包括采用溶剂介质的聚合技术和采用水介质的

聚合技术)来制备本发明使用的含氟聚合物。通常,通过结构单体的水乳液聚合方法来制备含氟聚合物。

[0018] 用于制备含氟聚合物层的组合物还可以含有由能够脱氟化氢的一种或多种含氟聚合物和不能脱氟化氢的一种或多种含氟聚合物构成的混合物。通常,所述组合物的大部分(例如,为含氟聚合物总重量的至少 51 重量%、优选为至少 60 重量%、更优选为至少 80 重量%)应该为能够脱氟化氢的含氟聚合物。

[0019] 用于提供含氟聚合物层的含氟聚合物组合物还可以含有添加剂,如,稳定剂、增塑剂、润滑剂、填料和加工助剂,以便得到特定的所需性能。在本发明的具体实施方案中,含氟聚合物可以包容有玻璃微珠,更具体为实心和高强度的玻璃微珠。将玻璃微珠添加到含氟聚合物层中可以提供以下的优点:防止在将成片的含氟聚合物堆叠时或将含氟聚合物层本身缠绕成卷时可能发生粘连。

[0020] 在优选的实施方案中,玻璃微珠具有足以承受在将含氟聚合物挤出形成含氟聚合物膜的过程中通常所处条件的强度。有用的微珠包括实心的那些微珠以及空心的那些微珠。通常不需要微珠是真正的球体,但是微珠为真正的球体是优选的。特别是,希望微珠可以具有略微偏离于真正球体的形状,例如,微珠为椭球体或多坑球体。通常,微珠的平均直径为 5 微米至 100 微米,特别是为 25 微米至 50 微米。可以使用具有不同尺寸或一定尺寸范围的微珠。特别有用的微珠是那些破裂强度超过 5000 磅/平方英寸(例如,超过 10000 磅/平方英寸,或超过 18000 磅/平方英寸)的微珠。当通过挤出含氟聚合物组合物来制备含氟聚合物层时,这种微珠是特别适合的。使用空心微珠时,空心微珠的密度可以为 0.3g/立方厘米至 0.9g/立方厘米。密度为 0.5g/立方厘米至 0.7g/立方厘米的玻璃微珠特别可用在需要具有高的耐压碎性、并且相对较轻的微珠的应用中。这些微珠通常具有基本上由以下成分构成的化学组成(以重量%表示):60 重量%-80 重量%的 SiO_2 、5 重量%-16 重量%的 Na_2O 、5 重量%-25 重量%的 CaO 、0 重量%-10 重量%的 $\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 、5 重量%-16 重量%的 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O}$ 和 0 重量%-15 重量%的 B_2O_3 。空心玻璃微珠在本领域内是已知的,并且在(例如)美国专利 No. 4,767,726 中有所描述。本发明可以使用的其它合适的玻璃微珠包括可购自 3M 公司的那些玻璃微珠,如,以商品名 Scotchlite™ S60HS 出售的那些玻璃微珠。使用时,玻璃微珠的加入量通常为含氟聚合物重量的 0.05 重量%-3 重量%。

[0021] 通常,通过在 200℃-300℃ 的温度下将可任选地含有玻璃微珠的含氟聚合物挤出而形成厚度为 50 μm 至 500 μm 的膜,来得到含氟聚合物层。如果含氟聚合物的透明性是重要的考虑因素,则可任选地含有玻璃微珠的含氟聚合物层的厚度通常为 50 μm 至 200 μm。

[0022] 另外可供选用的方式是,可以通过采用溶剂对含氟聚合物组合物进行浇铸、或通过烧结和切片,来形成含氟聚合物层。

[0023] 固化型有机硅组合物

[0024] 本发明的有机硅层包含以下的固化型有机硅组合物,该固化型有机硅组合物含有:(a) 具有 SiH 基团的有机聚硅氧烷化合物(下文也称作有机聚硅氧烷化合物(a)或化合物(a));(b) 具有脂肪族碳-碳不饱和键的有机聚硅氧烷化合物(下文也称作有机聚硅氧烷化合物(b)或化合物(b))。具有 SiH 基团的合适的有机聚硅氧烷化合物包括含有化学式(I)所示单元的直链、环状或支链的硅氧烷:

[0025] $\text{R}_u^3\text{H}_v\text{SiO}_{(4-u-v)/2}$ (I)

[0026] 其中：

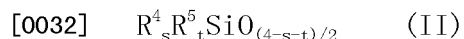
[0027] 各 R^3 独立地表示氢原子，或者表示可任选地被取代的、与 Si 形成 SiC 键的具有 1 个至 18 个碳原子的脂肪族饱和烃基，其中相对于每个硅原子，有不超过 1 个 R^3 基团可以表示氢原子；u 表示 0、1、2 或 3 中的整数，并且 v 表示 0、1 或 2 中的整数，条件是 $u+v$ 之和小于或等于 3，并且平均而言，每个分子中至少有两个与 Si 连接的氢原子。

[0028] 特别合适的有机聚硅氧烷化合物在每个分子中含有三个或更多个 SiH 键。当使用在每个分子中仅含有两个 SiH 键的有机聚硅氧烷化合物 (a) 时，具有脂肪族碳-碳不饱和键的有机聚硅氧烷化合物 (b) 优选在每个分子中包含至少三个不饱和基团。

[0029] 有机聚硅氧烷 (a) 起到交联剂的作用。仅仅针对直接连接在硅原子上的氢原子而言，化合物 (a) 中的氢含量为 0.002 重量%至 1.7 重量%的氢，优选为 0.1 重量%至 1.7 重量%的氢。通常，在固化型有机硅组合物中，有机聚硅氧烷化合物 (a) 的含量为使得 SiH 基团与化合物 (b) 中的具有脂肪族碳-碳不饱和键的基团这二者的摩尔比为 0.5 至 5、优选为 1.0 至 3.0。

[0030] 用于固化型有机硅组合物中的有机聚硅氧烷化合物 (b) 通常为直链、环状或支链的硅氧烷。它们通常平均具有 1.5 个或更多个脂肪族碳-碳不饱和键，并且可以包含由具有两个或更多个不饱和键的有机聚硅氧烷和仅仅具有一个双键的有机聚硅氧烷构成的混合物。此外，可以使用由不同分子量的聚硅氧烷构成的共混物。

[0031] 在一个实施方案中，化合物 (b) 包括含有化学式 (II) 所示单元的有机聚硅氧烷：



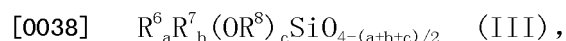
[0033] 其中，各 R^4 均独立地表示与 Si 形成 SiC 键的、具有 2 个至 18 个碳原子的脂肪族不饱和烃基；各 R^5 均独立地表示氢原子，或者表示可任选地被取代的、与 Si 形成 SiC 键的具有 1 个至 18 个碳原子的脂肪族饱和烃基，其中相对于每个硅原子，有不超过 1 个 R^5 基团可以表示氢原子；s 是 0、1 或 2，并且 t 是 0、1、2 或 3，条件是 $s+t$ 之和小于或等于 3，并且在每个分子中，至少具有两个 R^4 基团。通常，含有化学式 (II) 所示单元的有机聚硅氧烷会具有 18 个或更多个硅原子。

[0034] R^4 基团的例子包括能够与 SiH 官能的化合物发生硅氢化反应的脂肪族不饱和基团。 R^4 基团的具体例子包括具有脂肪族多键、并且具有 2 个至 6 个碳原子的烃基，例如，乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、1-丙烯基、1-丁烯基、1-戊烯基、5-己烯基、丁二烯基、己二烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、乙炔基、炔丙基和 1-丙炔基。特别合适的 R^4 基团包括乙烯基。 R^5 基团的例子包括氢和具有 1 个至 18 个碳原子的烃基，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、己基、庚基、辛基（包括正辛基和异辛基，例如，2,2,4-三甲基戊基）、壬基、癸基、十二烷基和十八烷基。另外的例子包括：环烷基，如，环戊基、环己基、环庚基和甲基环己基；芳基，如，苯基、联苯基、萘基、蒎基和菲基；烷芳基，如，邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、二甲苯基和乙基苯基；芳烷基，如，苄基、 α -苯基乙基、 β -苯基乙基。被取代的烃基的例子是卤代烷基（如，3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基和全氟己基乙基）、卤代芳基（如，对氯苯基和对氯苄基）。

[0035] 根据化学式 (II) 的有机聚硅氧烷 (b) 的具体例子包括（例如）：

[0036] $(ViMe_2SiO_{1/2})(ViMeSiO)_{0-50}(Me_2SiO)_{30-2000}(ViMe_2SiO_{1/2})$ ，其中 Me 表示甲基，Vi 表示乙烯基。

[0037] 具有脂肪族碳-碳不饱和键的其它合适的有机聚硅氧烷化合物包括具有 2 个至 17 个硅原子、并且含有由化学式 (III) 所示单元的化合物：



[0039] 其中, 如对化学式 (II) 中的 R^5 基团所规定的那样, 各 R^6 均独立地表示氢原子, 或者表示可任选地被取代的、与 Si 形成 SiC 键的具有 1 个至 18 个碳原子的脂肪族饱和烃基, 其中相对于每个硅原子, 有不超过一个 R^6 基团可以表示氢原子; 如对上式 (II) 中的 R^4 基团所规定的那样, 各 R^7 独立地表示与 Si 形成 SiC 键的、具有 2 个至 18 个碳原子的脂肪族不饱和烃基; 各 R^8 独立地表示氢原子, 或者表示可任选地被取代的、具有 1 个至 18 个碳原子的烃基, 该烃基中的碳原子可以被一个或多个氧原子隔开; a、b 和 c 分别表示整数 0、1、2 或 3, 并且 a+b+c 之和小于或等于 3, 并且在每个分子中至少存在一个 R^7 基团。

[0040] 根据式 (III) 的有机聚硅氧烷化合物的典型例子包括这样的化合物, 该化合物具有: 由其中 a+b = 3 的式 (III) 表示的 M 单元; 由其中 a+b = 0 的式 (III) 表示的 Q 单元和 / 或由其中 a+b = 1 的式 (III) 表示的 T 单元。根据式 (III) 的有机聚硅氧烷中的 M 单元与 Q 单元 / 或 T 单元 / 或 Q 单元与 T 单元之和的数量比通常等于或大于 2, 例如, 等于或大于 2.5。

[0041] 根据式 (III) 的有机聚硅氧烷化合物的分子量通常不大于 2500g/ 摩尔, 特别是不大于 1000g/ 摩尔, 更特别为不大于 500g/ 摩尔。

[0042] 根据式 (III) 的有机聚硅氧烷化合物的例子包括含有 4 个至 10 个硅原子的那些有机聚硅氧烷。具体的例子包括:



[0048] 其中 M 表示甲基, 并且 Vi 表示乙烯基。

[0049] 在具体的实施方案中, 可以使用由根据式 (III) 的有机聚硅氧烷与根据式 (II) 的有机聚硅氧烷 (特别是具有 18 个或多于 18 个硅原子的根据式 (II) 的那些有机聚硅氧烷) 构成的混合物。在该种混合物中, 根据式 (III) 的有机聚硅氧烷化合物的用量为固化型有机硅组合物中的有机聚硅氧烷总重量的 0.01 重量% 至 10 重量%, 特别是 0.05 重量% 至 20 重量%。

[0050] 其它合适的有机聚硅氧烷化合物 (b) 可以在美国专利 No. 6, 313, 217、美国专利 No. 3, 419, 593、美国专利 No. 4, 631, 310 和美国专利 No. 3, 775, 452 中找到, 这些专利文献以引用的方式并入本文。

[0051] 固化型有机硅组合物还含有用于使成分 (b) 中的具有脂肪族碳-碳双键的基团和化合物 (a) 中的与 Si 连接的氢原子之间进行加成反应 (硅氢化反应) 的硅氢化催化剂 (c)。合适的硅氢化催化剂包括金属, 如, 铂、铑、钯、钌和铱, 这些金属可任选地固定在细粒状的载体材料 (如, 活性炭、氧化铝或二氧化硅) 上。使用铂和铂化合物 (更具体为使用可溶于有机聚硅氧烷的那些铂化合物) 是特别合适的。其合适的例子包括: 可以位于载体 (如, 二氧化硅、氧化铝、或活性碳) 上的细粒状的金属铂; 铂化合物或铂络合物, 例如, 铂卤化物

(例如, PtCl_4 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 铂-烯烃络合物, 铂-醇络合物, 铂-醇盐络合物, 铂-醚络合物, 铂-醛络合物, 铂-酮络合物(包括 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和环己酮的反应产物), 铂-乙烯基硅氧烷络合物(特别是含有或不含有可检出量的无机键合的卤素的铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物), 二氯化双(γ -甲基吡啶)铂, 以及四氯化铂与烯烃和伯胺的反应产物、或与仲胺的反应产物、或与伯胺和仲胺的反应产物(例如, 四氯化铂的 1-辛烯溶液与仲丁胺的反应产物), 或者铵-铂络合物, 用于单组分体系的铂催化剂(例如, 微囊包封的铂络合物), 或铂-炔化物络合物。另外合适的铂络合物包括如美国专利 No. 4, 631, 310 中公开的铂(O) 烯烃络合物。

[0052] 还可以以微囊包封的形式使用硅氢化催化剂, 在该种情况下, 包封催化剂的固体为细粒状的, 并且不溶于有机聚硅氧烷中。这些固体的例子包括热塑性聚合物, 例如聚酯树脂或有机硅树脂。还可以以包合物形式使用硅氢化催化剂, 例如, 如美国专利 No. 6, 313, 217 所公开的用环糊精包合的硅氢化催化剂。

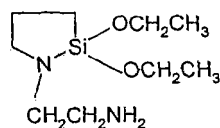
[0053] 所用的硅氢化催化剂的量取决于所需的交联速率和经济方面的考虑。通常, 催化剂的用量(以铂元素重量计)为固化型有机硅组合物中的组分(a)和(b)总重量的 0.1ppm(重量份/百万重量份)至 500ppm, 例如, 为 2ppm 至 400ppm。所用的硅氢化催化剂的量为足以使固化型有机硅组合物在适当的高温(如, 50°C 或更高)下、在适当长的时间(如, 1 小时或更短)内发生固化的量。

[0054] 根据本发明, 固化型有机硅组合物还含有:(d) 氨基化合物。氨基化合物是这样的有机化合物, 其具有:(1) 由化学式 $-\text{NHR}$ 表示的氨基官能团, 其中 R 为氢或有机基团; 和 (2) 由化学式 $-\text{SiR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ 表示的甲硅烷基, 其中 R^1 表示烷基或芳基, R^2 表示具有 2 个至 6 个碳原子的烷基, n 为 1 或 2。根据一个实施方案, 氨基化合物(d) 可以用下式(IV)表示:

[0055] $\text{HRN-L-SiR}^1_n(\text{OR}^2)_{3-n}$ (IV),

[0056] 其中, R 表示氢或有机基团; R^1 表示烷基或芳基; R^2 表示具有 2 个至 6 个碳原子的烷基; n 表示整数 1 或 2; L 表示有机二价连接基团, 例如, 可包含一个或多个杂原子(如氧和氮)或者官能团(如, 酯基、酰胺基或羰基)或卤素的脂肪族烃基或芳香族烃基。连接基团 L 的例子包括亚烷基和亚芳基。特别合适的氨基化合物包括根据式(IV)的氨基化合物, 其中连接基团 L 为具有 2 个至 10 个碳原子的脂肪烃基, R 是氢, n 是 0, 并且 R^2 表示乙基基团。根据上述式(IV)的氨基化合物的例子包括: 3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、4-氨基丁基三乙氧基硅烷和

[0057]



[0058] 氨基化合物(d) 的应该加入的量通常取决于氨基化合物的性质以及固化型有机硅组合物和含氟聚合物层中的其它组分。通过常规试验可以容易地确定合适的量。加入到固化型有机硅组合物中的氨基化合物的通常的量为固化型有机硅组合物的总重量的 0.3 重量%至 5 重量%, 其特别合适的量为固化型有机硅组合物的总重量的 0.5 重量%至 4 重量%。

[0059] 固化型有机硅组合物还可以含有可任选的添加剂。可以存在的添加剂包括起到控

制性地决定固化型有机硅组合物的加工时间（操作有效期）和交联速率的作用的那些添加剂。可以加入本领域中公知的抑制剂，加入的程度为使得该抑制剂不会对含氟聚合物层和有机硅层之间的结合造成不利影响。如果组合物整体的透明性是考虑的因素，则应该将添加剂选择为使得其不会对有机硅层和所述组合物整体所需的透明性造成不利影响。

[0060] 可以通过以下方法来制备上述的固化型有机硅组合物：采用混合装置（例如，抹刀、鼓式滚筒、机械搅拌器或混合器（例如，Myers 混合器、S 形桨叶混合器、三辊机、双辊机、Baker Perkins 型混合器和其它已知的混合器））将化合物（a）、（b）、（c）、（d）和任何其它添加剂进行均匀混合。

[0061] 混合的顺序通常不是关键的。可以在即将要对固化型有机硅组合物进行预期使用之前，在一个混合步骤中混合所有组分。可供选用的另外一种方式是，如果需要，可以将某些组分预先混合而形成能够被贮存的两种或多种包装物，然后在即将要对固化型有机硅组合物进行预期使用之前，将上述包装物在最后的步骤中进行混合。例如，在一个实施方案中，可以将组分（c）、（d）和一部分组分（b）以及可任选的添加剂（如，填料）进行混合而提供第一包装物。可以将试剂（a）单独地与试剂（b）的剩余部分进行混合而提供第二包装物。然后，可以将这两种包装物贮存到需要获得组合物为止，然后将这两种包装物均匀混合。

[0062] 可以加入本发明的氨基化合物的合适的固化型有机硅组合物包括：在（例如）美国专利 No. 6, 313, 217、美国专利申请公开 2004006173、美国专利 No. 4, 631, 310 和美国专利 No. 5, 569, 689 中公开的那些固化型有机硅组合物。可以加入氨基化合物来改善固化型有机硅组合物与含氟聚合物层的结合作用、并且市售可得的固化型有机硅组合物的例子包括：可购自 Dow Corning 公司的 Silastic[®] 9252/900P，可购自 Wacker Chemie 公司的 Elastosil[®] LR 7665。通常，这些市售可得的固化型有机硅组合物包含其中含有组分（a）、（b）、（c）和另外的添加剂的双包装体系（two package system）。可以在预期使用之前将这两种包装物进行均匀混合的过程中加入氨基化合物组分（d）。

[0063] 将各层结合在一起的方法以及制备保护层的方法

[0064] 在将固化型有机硅组合物的组分（a）、（b）、（c）、（d）和可任选的添加剂制成均匀混合物之后，可以使该固化型有机硅组合物与含氟聚合物层（通常以含氟聚合物膜的形式提供）相接触。在本发明的一个实施方案中，可以将固化型有机硅组合物涂敷在含氟聚合物层的上面。在本发明的可供选用的另一实施方案中，可以将固化型有机硅层涂敷到需要将含氟聚合物层或膜结合到其上以用作（例如）保护膜的制品上。随后，可以将含氟聚合物层施加到固化型有机硅层的上面。可以通过以下方式使有机硅层发生固化，同时使该层与含氟聚合物层结合，所述方式为：将与所述有机硅层接触的含氟聚合物层加热到 50℃ 至 220℃ 的温度，并且加热时间为足以使有机硅化合物固化的时间。还可以在加压的同时进行加热。

[0065] 现在将参照以下的例子对本发明进行描述，然而其目的并不是对本发明进行限制。除非另有说明，否则所有的份数均以重量表示。

[0066] 例子

[0067] 在以下的实施例和对比例中，对含氟聚合物层和有机硅层之间的结合作用进行了测试。为此，制得由含氟聚合物和有机硅化合物构成的多种叠层材料。

[0068] 缩写：

[0069] Silastic® 9252/900P：硬度为 40 的、透明的双组分（混合比为 1：1）Pt 固化型液态硅橡胶，可得自位于美国密执安州 Midland 市的 DoWCorning 公司。

[0070] Elastosil® LR 7665：双组分 Pt 固化型液态硅橡胶，可得自位于德国 Munich 市的 Wacker Chemie AG 公司。

[0071] S 60 HS：Scotchlite® 60HS，密度为 0.6kg/升和压缩强度为 1270 巴的高强度玻璃微珠，可购自位于美国明尼苏达州 St. Paul 市的 3M 公司。

[0072] FC-1：包含 60% TFE、22% VDF 和 18% HFP 的氟塑料。

[0073] FC-2：以高挤出速度制备的多模态 THV，按照（例如）专利文献 WO 00/69969 中所列的方法而制得。

[0074] FC-3：包含 47.6% 的 TFE、23.1% 的 VDF、25.3% 的 HFP 和 4% 的 PPVE-1 的氟塑料。

[0075] PPVE-1： $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ 。

[0076] Silquest™ A1100：氨基三乙氧基硅烷，可得自位于美国康奈提格州 Middlebury 市的 Crompton 公司（现在为 Chemtura 公司）。

[0077] 1. 制备由含氟聚合物和 Pt 固化型有机硅组合物构成的叠层材料。

[0078] 将三乙氧基氨基丙基硅烷以例子中所示的量加入到市售可得的双包装 Pt 固化型液体硅化合物的 50/50 共混物中。在制成均匀混合物之后，将该混合物施加在两层厚度均为 0.1mm 的含氟聚合物膜之间。这两片含氟聚合物膜被厚度为 0.3mm 的 PTFE 隔片隔离开。为了能够在固化后测试剥离强度，在一端插入聚酯膜带，以起到隔离膜的作用。采用热压机 (Agila 96/90) 在 120℃ 下保持 30 分钟使有机硅组合物固化、并且使得含氟聚合物层和位于其间的有机硅层之间形成结合作用，从而制得叠层材料。在冷却至室温 24 小时之后，将层叠的片材切成约 1cm 的宽度。根据 ASTM D-1867（通常称作“T-剥离”试验）、采用 Instron™ 力学试验机评价层间的附着力。滑块速度为 50mm/分钟。所记录的结果 (N/cm) 为两个样品的平均值。

[0079] 2. 制备由含有玻璃微珠的含氟聚合物与 Pt 固化型有机硅组合物构成的叠层材料。

[0080] 在第一步中，将市售可得玻璃微珠 Scotchlite™ S60HS 以例子所示的量与颗粒形式的含氟聚合物混合。通过在 250℃ - 280℃ 的温度下进行流延膜挤出而制得含氟聚合物片。在第二步中，通过用市售可得的双包装 Pt 固化型有机硅组合物来制备含有玻璃微珠的含氟聚合物膜的叠层材料，其中所述的有机硅组合物中加有如例子所示量的氨基化合物。根据上面所述的方法制得由含有玻璃微珠的含氟聚合物与 Pt 固化型有机硅组合物构成的叠层材料。

[0081] 例子

[0082] 实施例 1 和 2 以及对比例 C-1

[0083] 在实施例 1 和 2 中，根据通用方法 1 来制备叠层材料。将如表 1 所示的含氟聚合物与 Silastic® 9252/900P (50/50 的共混物) 层叠，其中所述 Silastic® 9252/900P 中加有 0.5% 的氨基化合物 Silquest® A1100。采用相同的方式制备对比例 C-1，但是，不添加氨基化合物。固化并冷却到室温之后，在 24 小时后评价结合强度。将试验结果列于表 1

中。

[0084] 表 1:由含氟聚合物和双组分 Pt 固化型有机硅制得的叠层材料的结合强度

[0085]

例子	含氟聚合物	固化型有机硅	A1100 (%)	平均结合强度 (N/cm)
1	FC-1	Silastic [®] 9252/900P	0.5	11
2	FC-2	Silastic [®] 9252/900P	0.5	9
C-1	FC-2	Silastic [®] 9252/900P	0	不结合

[0086] 实施例 3 至 6 以及对比例 C-2 和 C-3

[0087] 在实施例 3 至 6 中,根据通用方法 2,将混有玻璃微珠 Scotchlite™S60HS 的含氟聚合物与双包装 Pt 固化型有机硅组合物层叠,其中,所述有机硅组合物加有氨基化合物 Silquest™ A1100。采用相同的方式制备对比例,但是,不添加氨基化合物。将样品的组成和结合强度的结果列于表 2 中。

[0088] 表 2:由含有玻璃微珠的含氟聚合物与固化型有机硅制得的叠层材料的结合强度

[0089]

例子	含氟聚合物	S60HS (%)	固化型有机硅	A1100 (%)	结合强度 (平均值) (N/cm)
3	FC-1	2	Silastic [®] 9252/900P	0.5	20
4	FC-1	2	Elastosil [®] LR7665	0.5	16.7
5	FC-1	0.1	Silastic [®] 9252/900P	0.5	7
6	FC-3	0.5	Silastic [®] 9252/900P	0.5	20
C-2	FC-1	2	Elastosil [®] LR7665	0	0
C-3	FC-1	0.1	Silastic [®] 9252/900P	0	0