(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1853896 B
(45)授权公告日 2010.11.10

(21)申请号 200610074827.2

(22)申请日 2006.04.18

(30)优先权数据
05405300.4 2005.04.19 EP

(73)专利权人 苏舍化学技术有限公司
地址 瑞士温特图尔

(72)发明人 S·哈比比-奈尼

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 黄力行

(51)Int.Cl.
B29C 44/04(2006.01)
C08J 9/18(2006.01)
B25G 1/10(2006.01)
A61F 2/12(2006.01)
A61F 2/00(2006.01)
A61J 11/00(2006.01)
F16F 7/00(2006.01)
B29C 70/88(2006.01)
B29K 19/00(2006.01)
B29L 31/00(2006.01)

(56)对比文件
US 20030057606 A1,2003.03.27, 全文.
US 5459167 A,1995.10.17, 全文.

审查员 杨建勇

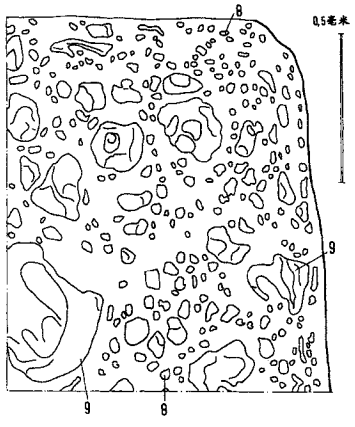
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54)发明名称

制造液体硅酮橡胶的发泡成形聚合物部件的方法的用途

(57)摘要

通过使用一种利用液体硅酮橡胶LSR作为模制成分来制造发泡成形聚合物部件的方法，就可制造出聚合物部件，其具有5%-70%体积的发泡程度，和/或相对于未发泡LSR的成形聚合物部件而言，肖氏硬度A降低了至少10%。在这种方法中，模制成分在处理之前是以两种分开的组分(A，B)形式存在的。在这种方法中，利用发泡剂(C)对所述组分进行浸渍。在浸渍之后，在高压下将所述组分引导并混合在一起。最终在降低的压力下，将混合过程中形成的反应混合物注入到成形工具的型腔内，在所述型腔内，所述模制成分在发生交联反应的同时进行发泡。所制造的成形聚合物部件可形成主体，所述主体根据其应用目的而进行了特别设计。



CN 1853896 B

1. 一种利用液体硅酮橡胶 LSR 作为模制成分来制造发泡成形聚合物部件的方法，在这种方法中，所述模制成分在加工处理之前是以两种分开的组分的形式存在的，在开始制备时，所述这些组分在高压下以两股流分别地进行传送，在后续步骤中，利用物理发泡剂对所述组分中的至少一种进行浸渍，在该浸渍步骤之后，在另一后续步骤中，在高压下将所述两股流进一步引导至一起并混合在一起，最后，在降低压力的同时，将在混合过程中形成的反应混合物注入到成形工具的被加热的型腔内，在所述型腔中，与交联反应同时地进行所述模制成分的发泡，其中，

- 所制成的成形聚合物部件具有 5% -70% 体积百分比的发泡程度，和 / 或

- 相对于未发泡 LSR 的成形聚合物部件而言，肖氏硬度 A 降低了至少 10%，以及

- 所制成的成形聚合物部件形成了主体，所述主体在其与活化物体或与未活化物体的相互作用方面，以及在其物理特性方面根据其应用目的而进行了设计。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件没有化学发泡剂残留物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是用于体育器材或工作装备的手柄，其中，所述手柄具有可传递一种有利地刺激触觉的握紧感觉的触觉特性，和为抓握的手提供牢固握持的改进的摩擦特性。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是医用修复体。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所述医用修复体是乳房植入体，其具有与其中将植入植入体的身体组织相匹配的密度、柔性和阻尼特性。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是用于幼儿和婴儿的假奶头或奶瓶奶嘴，其具有与自然咬感相匹配的密度、柔性和阻尼特性。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是家用容器。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于，所述家用容器是烘烤模子或用于制作方形冰块的冷冻托盘。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是一种阻尼元件，其适合在振动物体中用于减振。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件可制成一定的形状，其适用于密封目的或用于补偿制造误差。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件形成为用于印刷滚筒的管状外套或涂层，以形成工艺印刷表面。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件包含金属添加剂以用作电磁波屏蔽件，或者用于提高所述成形聚合物部件的导电率以防止静电荷。

制造液体硅酮橡胶的发泡成形聚合物部件的方法的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制造液体硅酮橡胶的发泡成形聚合物部件的方法的使用。常用于这种聚合物的用语 LSR(" 液体硅酮橡胶 ") 在下文中使用。

背景技术

[0002] LSR 是一种两组分的聚合物系统,这些组分单独来说并不具备反应活性的,并且可以预定可调的特性来购买到。LSR 组分是糊状的。这些组分通过专用的泵送、计量和混合技术而结合成模制成份,其可在注射成形机上加工成成形聚合物部件。在升高的温度下 (在大约 150-200℃下),LSR 是交联硅酮橡胶,即所谓的“高温交联硅酮橡胶”(HTV 硅酮橡胶)。聚合物的交联反应例如可以是铂催化添加剂的交联作用,其中聚硅氧化烷与交联剂 (包含短的聚合链) 在 Pt 催化剂的作用下发生反应。交联剂和催化剂是用于执行交联反应的部分试剂,并形成交联剂的两种组分。

[0003] 同传统的交联硅酮 (合成的或天然的硅酮) 比较而言,LSR 的特征在于高的耐温性,以及良好的生理性容许度,这使 LSR 就卫生要求而言是无害的。LSR 相对于其它介质的稳定性通常是令人满意的 ;然而其总是比固体硅酮的稳定性较差些,例如,如果 LSR 与汽油、油脂、石油或芳香族物质发生接触时。

[0004] 同 LSR 的类似处理相比而言,固体硅酮的发泡以及将这种材料用作模制成分是已知的。在传统的硅酮处理过程中,化学发泡剂用作固体硅酮中的添加剂。对于固体硅酮,必须在初始阶段添加添加剂,这就产生了极高的处理费用。而且,使用固体硅酮的模制过程通常只是部分自动化的,并且固体硅酮的储存没有 LSR 那么简单。

[0005] LSR 与化学发泡剂一起使用并未成功,因为在加工过程中,首先会发生发泡剂的热分解 / 降解,并且 LSR 的交联反应过于迅速,以至于不能形成质量足够好的泡沫。

[0006] LSR 是对切变及滞留时间非常敏感的材料。出于这种原因,在已知的注射成形过程中使用螺旋运输带,其只是进行传输而并不搅匀或混合。在热塑性塑料发泡注射成形的已知方法 (例如 EP-B-0952908) 中,在注射装置的一个或多个孔径处添加发泡剂。在这种装置中必须进行强力混合。如果人们以这种方法类似地来处理 LSR,那么强力混合将导致 LSR 剪断,从而在停滞区发生过早的交联作用。这样,处理程序就会停滞不前。因此,在 LSR 中试图类似地使用已知的方法并没有成功。

[0007] 利用物理发泡剂对 LSR 组分进行分批预充填是已知的 (见 EP-A-0593863)。这种方法并不适合于用作与注射成形方法相结合的部分方法。注射成形类似地持续进行,因此大部分或基本上持续进行 (例如在 20 秒的循环时间内将制备的模制成分间歇式地注入到成形工具中)。尽管分批处理程序使这种结合方法可以进行,但这将是非常昂贵的 :需要很多时间 (根据 EP-A-0593863,至少需 2 小时) 和相应的较大容器容积。出于这种原因,分批预充填并不经济,因此不能用于工业实践。

[0008] 出于多方面的原因,LSR 发泡将在经济上是有利的。LSR 的材料特性部分地取决于原材料的选择。然而,通过原材料只能在一定程度上调整 LSR 的特征光谱。通过发泡,就

可产生新的材料特征，从而可以形成新的应用领域。此外，发泡促进了对原材料的更高效利用。组分变得更轻，并且材料的使用更加经济。

[0009] 所讨论的应用类似于发泡的固体硅酮，然而，物理发泡的硅酮、即 LSR 形成的聚合物部件具有以下的额外优势：

[0010] - 借助于制造过程而非经由专门的处理步骤（类似于在固体硅酮中添加发泡剂的化学添加剂），对组分特性进行调整；

[0011] - 更高的发泡程度，因为物理发泡剂的浓度可以更高；

[0012] - 化学发泡剂的分解残留物不会有损于机械和 / 或生理特性。由于没有分解残留物残留在聚合物中，因此例如可以达到更高的柔软性。

[0013] 还希望能够由 LSR 来制造物理发泡成形聚合物部件。从 DE-A-19853021 中已知有一种可以制造出发泡成形聚合物部件的注射成形方法。在经过适当的进一步发展之后，这种方法还可以用于制造由 LSR 形成的发泡成形部件。在之前并未公布的欧洲专利申请 (EP4405329) 中，描述了这种专用的方法。

[0014] 这种由 LSR 模制成分来制造发泡聚合体的方法是基本上连续（即准连续）的。通过专用方式，即利用物理发泡剂来浸渍的方式所制备的模制成分被注射到成形工具中。在成形工具中，在高温下发生交联反应，同时形成了小的泡沫泡。在其制备之前，模制成分是以两种分开的组分形式存在的，它们分别含有用于进行交联反应的部分试剂，并且因这些部分试剂而不同。在开始制备时，这两种组分在高压下分别以两股流形式进行传送。在这种设置下，至少其中一种组分被浸渍有物理发泡剂。在浸渍之后，仍然在高压下将这两股流一起进行传送，并混合在一起。最后，在混合过程中形成的反应混合物经过计量并在下降的压力下注入到成形工具的型腔内。

发明内容

[0015] 本发明的目的是应用这种方法，该方法经过进一步发展，并表现为用发泡 LSR 来制备可用聚合物部件的一种发明。通过使用如说明书中所描述的方法，就可以制造例如这种发泡成形聚合物部件。该方法本身是所指的之前未公布的专利申请 (EP 4405329) 的主题。

[0016] 由 LSR 制成的成形聚合物部件可通过使用本方法来生产，并具有 5％ -70％体积比的发泡程度，和 / 或相对于 LSR 制成的未发泡成形聚合物部件而降低了至少 10％的肖氏硬度 A(Shore A)。所制造的成形聚合物部件形成了主体，该主体在其与活化物体或与未活化物体的相互作用方面，以及在其物理特性方面，根据其用途进行设计。

[0017] 本发明还涉及根据本发明制造的成形聚合物部件的优选实施例。

[0018] 根据本发明，提供了以下技术方案。

[0019] 技术方案 1. 一种利用液体硅酮橡胶 LSR 作为模制成分来制造发泡成形聚合物部件的方法，在这种方法中，所述模制成分在加工处理之前是以两种分开的组分的形式存在的，在开始制备时，所述这些组分在高压下以两股流分别地进行传送，在后续步骤中，利用物理发泡剂对所述组分中的至少一种进行浸渍，在该浸渍步骤之后，在另一后续步骤中，在高压下将所述两股流进一步引导至一起并混合在一起，最后，在降低压力的同时，将在混合过程中形成的反应混合物注入到成形工具的被加热的型腔内，在所述型腔中，与交联反应

同时地进行所述模制成分的发泡，其中，

[0020] - 所制成的成形聚合物部件具有 5% -70% 体积百分比的发泡程度，和 / 或

[0021] - 相对于未发泡 LSR 的成形聚合物部件而言，肖氏硬度 A 降低了至少 10%，以及

[0022] - 所制成的成形聚合物部件形成了主体，所述主体在其与活化物体或与未活化物体的相互作用方面，以及在其物理特性方面根据其应用目的而进行了设计。

[0023] 技术方案 2. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件没有化学发泡剂残留物。

[0024] 技术方案 3. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是用于体育器材或工作装备的手柄，其中，所述手柄具有可传递一种有利地刺激触觉的握紧感觉的触觉特性，和为抓握的手提供牢固握持的改进的摩擦特性。

[0025] 技术方案 4. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是医用修复体。

[0026] 技术方案 5. 根据技术方案 4 所述的方法，其特征在于，所述医用修复体是乳房植入体，其具有与其中将植入植入体的身体组织相匹配的密度、柔性和阻尼特性。

[0027] 技术方案 6. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是用于幼儿和婴儿的假奶头或奶瓶奶嘴，其具有与自然咬感相匹配的密度、柔性和阻尼特性。

[0028] 技术方案 7. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是家用容器。

[0029] 技术方案 8. 根据技术方案 7 所述的方法，其特征在于，所述家用容器是烘烤模子或用于制作方形冰块的冷冻托盘。

[0030] 技术方案 9. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件是一种阻尼元件，其适合在振动物体中用于减振。

[0031] 技术方案 10. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件可制成一定的形状，其适用于密封目的或用于补偿制造误差。

[0032] 技术方案 11. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件形成为用于印刷滚筒的管状外套或涂层，以形成工艺印刷表面。

[0033] 技术方案 12. 根据技术方案 1 所述的方法，其特征在于，所述成形聚合物部件包含金属添加剂以用作电磁波屏蔽件，或者用于提高所述成形聚合物部件的导电率以防止静电荷。

附图说明

[0034] 以下将借助于附图来解释本发明，这些附图显示了：

[0035] 图 1 显示了设备的框图，利用该设备可执行将要使用的方法，

[0036] 图 2 显示了一种以纵向剖视图和侧视图所示出的浸渍装置，和

[0037] 图 3 是显微照片图，显示了发泡 LSR 的截面。

具体实施方式

[0038] 图 1 以框图显示了可以用来执行待使用方法的设备 1。模制成分所用的组分 A 和 B 的储器 11 和 12 通过泵 11a，12a 而与浸渍装置 2a 和 2b 相连（也可以只有一台浸渍装置）。

用于浸渍装置 2a，2b 的实施例 2 通过图 2 来进行介绍。通过注射成形机、装置 2a，2b 及混合装置 3，可制造出与物体相一致地形成的聚合体或成形聚合物部件。在成形工具 5 中，与交联反应同时地产生发泡。利用物理发泡流体 C 来浸渍这两种组分 A 和 B（或仅仅一种组分），发泡流体 C 由泵 13a（或压缩机）经由管线 132′ 和入口管连接器 132 从储器 13 输出到浸渍装置 2a，2b 中。CO_2、N_2、氢化合物（例如戊烷）或所指定的气体混合物可用作发泡流体 C。

[0039] 在浸渍之后，通过管线 32a，32b 将组分 A 和 B 传送到混合装置 3 中，在混合装置中将组分引至一起，并在高压下进一步混合在一起。最后，将混合物注入到成形工具 5 的型腔内，同时降低压力。型腔被加热，以加速交联反应。图中未示出的连接装置 4 包括计量装置和节流喷嘴，并且连接在混合装置 3 上。节流喷嘴向外开启而通往成形工具 5 的型腔中。

[0040] 浸渍装置 2 包括以下部件：用于圆柱形混合室 21 的外壳 20，其中设有静态混合器元件 22 以及用于待浸渍组分的连接短管 20a，20b；位于外壳 20 和混合室 21 之间的由多孔材料（例如烧结的金属颗粒）制成的管状壁 23（或套管 23）。可在压力下进给的发泡流体 C 可以通过壁 23 而均匀地分布在混合室 21 的外壳表面上。经由短管 32 进给的发泡流体 C 在管状壁 23 的外表面之上相切地和轴向地流过环形间隙 24：

[0041] 用于冷却剂的通道系统 6 集成在外壳 20 中（如箭头 7，7′ 所示），在浸渍过程中，可通过该通道系统 6 从混合元件 22 所处理的模制成分的组分 A 和 B 中吸走热量。

[0042] 通过使用所述方法，就可以制造出发泡 LSR 的成形聚合物部件，其具有 5％ -70％体积比的发泡程度。相对于未发泡 LSR 的成形聚合物部件而言，其肖氏硬度 (Shore A) 可降低至少 10％。

[0043] 图 3 显示了由微观记录制成的图。该记录显示了发泡 LSR 样本的截面，并显示了微孔 8 和大孔 9。所示切面的尺寸为 1 至 2 平方毫米。图中只显示了微孔 8 的轮廓。在原始照片中，可以看到轮廓内的不同阴影，这取决于剖切面相对于这些孔的位置：较深的孔具有较暗的阴影，而较浅的孔具有较淡的阴影。在大孔 9 中还显示了类似耳状或外耳的内部形貌。在图 3 中样本一个角落处显示了周边部分。在样本的内部区域中，大孔 9 的密度增加。通过材料优化和工艺过程的优化，就可以实现更规则的结构，优选为微孔结构。微孔是蜂窝状孔，在以上称为孔，其直径小于约 0.1 毫米；具有微孔结构的泡沫材料是一种孔平均直径（孔尺寸）小于 0.1 毫米的泡沫材料。

[0044] 在所示样本以及相同形状的其它样本上进行硬度测量（根据 ShoreA）。在这方面，可测量到硬度减小了，根据设定的发泡程度，这种硬度的减小在 22％和 65％之间。发泡程度就可以作为密度的降低来进行引证。发泡程度在所示样本中大约为 50％。

[0045] 由发泡 LSR 制成的成形聚合物部件可应用于各个领域，可提高盈利能力。也可以单独地应用。

[0046] 成形聚合物部件例如可以为用于体育器材或工作装备的手柄。在这种装置中，发泡 LSR 的触觉特性可传递一种有利地刺激触觉的握紧感觉。这种愉快的握紧感觉例如是″软触摸感″。此外，握紧面的摩擦特性是可以改变的，以便可为抓握的手提供牢固的握持。

[0047] 另一实施例是医用修复体或医用植入体。具有新特性的更轻且更软的植入体及衬垫或保护器是可行的：更好的阻尼特性，对周围（伤口）组织的更少损伤。尤其可制造乳房植入体，其中，由于发泡 LSR 的相匹配密度、柔性和阻尼特性，就可产生修复体相对于周围

身体组织的良好相容性。

[0048] 成形聚合物部件可以是用于安慰幼儿和婴儿的假奶头或奶瓶奶嘴。由于发泡 LSR 的相匹配密度、柔性和阻尼特性，这种物品可使婴儿体验到自然的咬感。除了这种涉及硬度的新材料特性之外，还可产生更节约材料的效果。

[0049] 成形聚合物部件还可以设计成家用容器。具体地说，这种容器可以是烘烤模或用于制作方形冰块的冷冻托盘 (freezing tray)，其中改善了热特性。在这里，材料的使用也更加经济。新制成的成形聚合物部件仍然含有未反应的干扰单体或其它组分。通过回火处理，就可以去除这些干扰组分。由于发泡 LSR 中存在更有利的扩散条件，因此减少了回火时间。

[0050] 根据本发明的成形聚合物部件的另一示例是阻尼体，其适合于在产生噪音的物体（如汽车）或振动物体（如通风机）中用于减振。

[0051] 成形聚合物部件在形状上还可设计成适合于密封用途或用于补偿制造误差。提高的柔软度可使新的密封概念成为可能，在这种密封概念中，提高的延展性是有用的。

[0052] 成形聚合物部件还可用作管状外套或涂层，用于印刷滚筒，以便制作工艺印刷表面，其例如采用较少的材料而有助于改善摩擦特性。

[0053] 这种聚合物可以复合材料的形式、尤其是纳米复合材料的形式来使用，其内加入了导电添加剂。带金属添加剂的成形聚合物部件可用作防电磁波的屏蔽件。同已知的屏蔽件相比而言，这种屏障装置可以减少金属的比例。利用金属添加剂，就可以提高成形部件的导电率，从而防止静电荷。

[0054] 使用所述导电复合材料的领域例如为：塑料的抗静电处理、抗静电包装、电磁屏蔽、微电子元器件的散热，以及在爆炸高危区域出于安全原因而降低电操作装置的表面电阻。

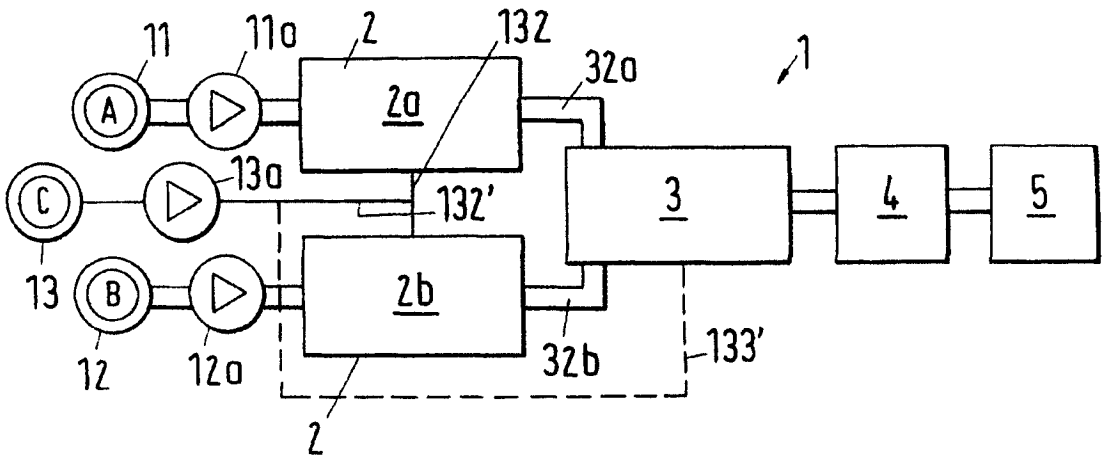

11
11a
2
132
32a
1
A
2a
13a
132'
3
4
5
C
13
B
2b
12
12a
32b
133'
2

图 1

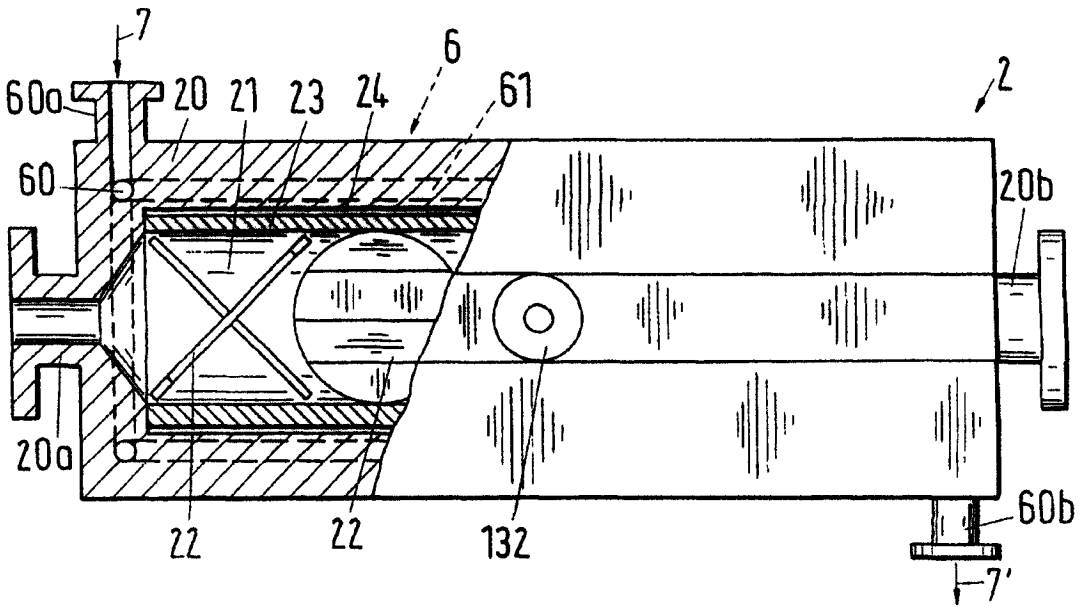

7
60a
20
21
23
24
6
61
2
60
20b
20a
22
22
132
60b
7'

图 2

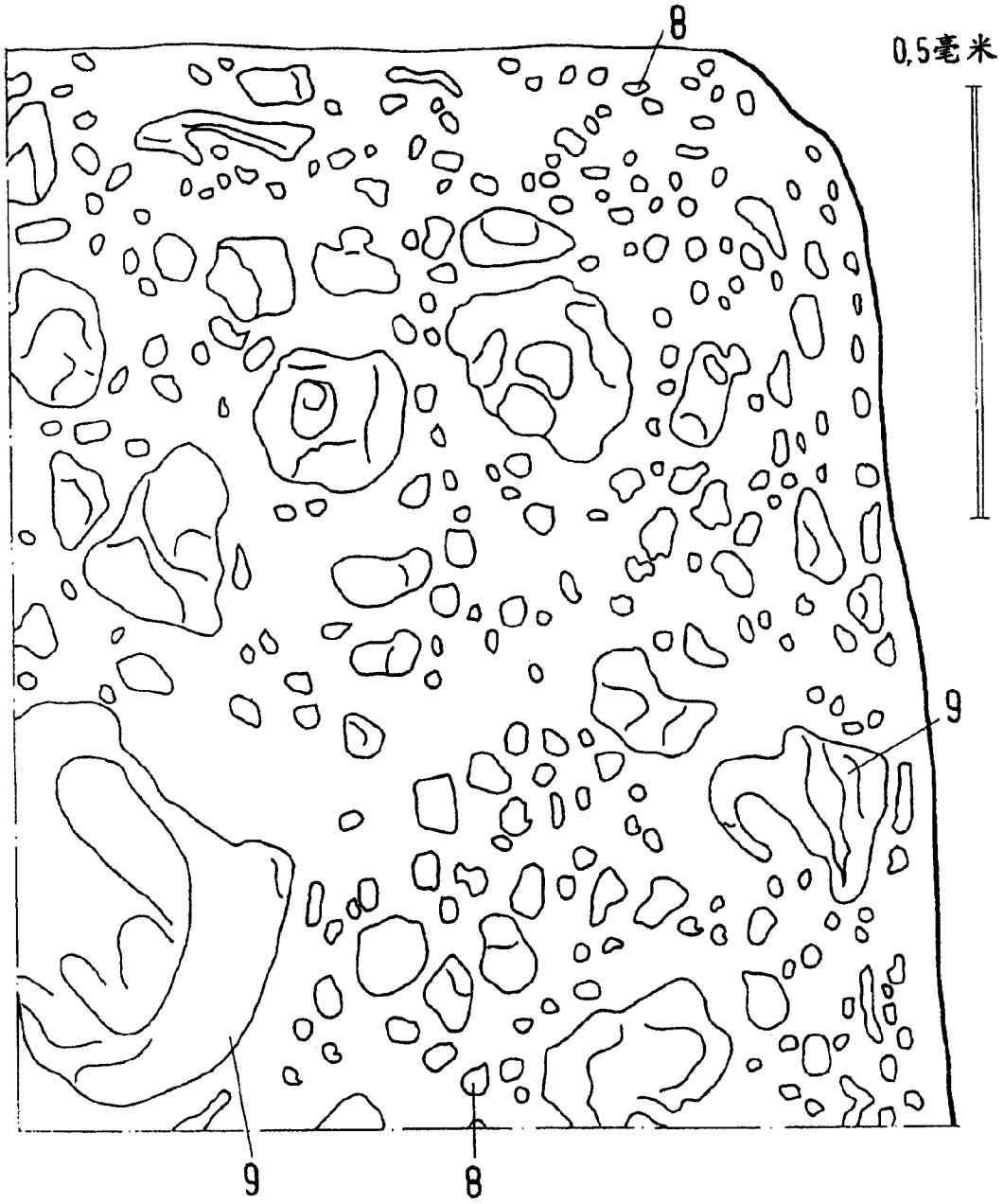


图 3