

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/24

C08L 83/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98125109.9

[45] 授权公告日 2002 年 2 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1078897C

[22] 申请日 1998.11.20 [24] 颁证日 2002.2.6

[21] 申请号 98125109.9

[30] 优先权

[32] 1997.11.20 [33] DE [31] 19751523.1

[73] 专利权人 瓦克化学有限公司

地址 联邦德国慕尼黑

[72] 发明人 弗兰克·阿亨巴赫

克里斯托夫·韦尔纳 阿明·费恩

奥托·罗滕艾歇尔

[56] 参考文献

US4526953 1985. 7. 2 B32B9/00

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

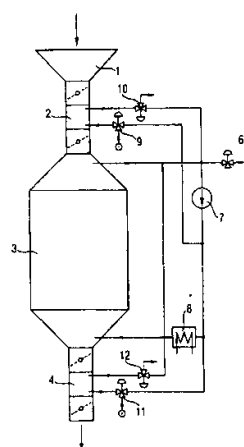
代理人 于 辉

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 具有低的压缩变形的加成交联硅橡胶

[57] 摘要

将硅橡胶与含有至少一个脂族不饱和重键的化合物 (A) 接触, 提高了加成交联硅橡胶的机械性能, 特别是使硅橡胶的压缩变形降低。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1、改善加成交联硅橡胶机械性能的方法，其中使硅橡胶与含有至少一个脂族不饱和重键的化合物（A）接触，且化合物（A）是从外部扩散到硅橡胶内部的和/或是在硅橡胶内由化合物（B）释放出来的。

2、如权利要求 1 的方法，其中化合物（B）选自以下化合物：

（B1）2-烷氧基-4-烃基-1,3-二氧戊环，

（B2）叔丁基酯，

（B3）含化合物（A）配体的过渡金属络合物，

（B4） β -卤代乙基-有机硅化合物，和

（B5）能够在室温下固定化合物（A）而在升高的温度下又将其释放出来的微孔固体。

3、一种加成交联硅橡胶组合物，包括下列组分：

（I）含链烯基官能团的聚硅氧烷，

（II）含 SiH 官能团的交联剂，

（III）氢化硅烷化催化剂和选自于如权利要求 2 所述的（B1）至（B5）的化合物（B），且化合物（B）能释放如权利要求 1 所述的化合物（A）。

4、含有如权利要求 3 的（I）至（III）组分的硅橡胶组合物用于制备模制品的用途。

说明书

具有低的压缩变定的加成交联硅橡胶

本发明涉及加成交联硅橡胶机械性能的改进。

在众多的加成交联硅橡胶的应用中，硅橡胶在压力作用下不会发生永久形变是特别重要的。例如，如果一个密封件在压力下表现出可塑性，那么它的密封能力将减小或完全被破坏，因为增加的塑性形变将会同时使由硅橡胶的压缩引起的应力减小，而恰恰是这种应力赋予了其密封功能。因此，在此种应用中使用的硅橡胶在压力下的形变行为中的塑性成分应尽可能地小。该材料性能可以用 DIN53517 的压缩变定来表示，可以比较不同材料的这一性能。通过测量圆柱形测试样品在压缩应变为 25% 并在 175°C 保持 22 小时的前后厚度而测定压缩变定。如果完全复原，即在载荷程序的前后，测试样品的厚度相同，则压缩变定为 0%；相反，如果去掉载荷后仍保持测试过程中的 25% 压缩应变，则压缩变定为 100%。

加成交联硅橡胶一般具有最高达 70% 的压缩变定。为降低该值，一般在交联反应后对硅橡胶进行热处理。热处理是硅橡胶的一种加热后处理方法，包括例如在允许新鲜空气存在下于 200°C 保存 4 小时。以这种方式可以得到非常低的压缩变定，但是同时必须接受硅橡胶的收缩。

已知降低压缩变定的方法是使铂催化剂部分中毒，使得加成交联硅橡胶组合物仍能够交联，而这些交联了的硅橡胶不需进行热处理即可降低压缩变定。例如，在 EP-A-388201 中，通过向加成交联硅橡胶组合物中混合进苯并三唑来降低压缩变定。然而，铂催化剂的部分中毒导致加成交联硅橡胶组合物交联率的降低。而且，在压缩时间远大于 22 小时和/或在高温下压缩时，机械性能，尤其是压缩

变定不能令人满意。

本发明的一个目的是提供具有好的机械性能，特别是不经热处理即具有低的压缩变定的硅橡胶。

本发明提供一种提高加成交联硅橡胶机械性能的方法，其中使硅橡胶与具有至少一个脂肪族不饱和重键的化合物（A）接触。

本方法的优点在于，它不需使用任何会降低交联率的添加剂。而且，即使在压缩时间长于 22 小时和温度高于 175°C 的情况下，与化合物（A）接触的硅橡胶仍具有低的压缩变定。同样地，当被压缩时，所述硅橡胶在 50°C 以上保持压缩应变所需要的力降低很小。

本发明的加成交联硅橡胶优选由包含如下组分的硅橡胶组合物交联来制备：

- (I) 具有链烯基官能团的聚硅氧烷，
- (II) 具有 SiH 官能团的交联剂，和
- (III) 氢化硅烷化催化剂。

硅橡胶组合物的组分（I）是一种聚硅氧烷，每分子中含有至少两个链烯基，并且在 25°C 的粘度优选为 0.1~500, 000Pa.S，更优选 1~100Pa.S。

含链烯基的聚硅氧烷（I）的组成优选相当于通式（1）



其中，

R 为相同或不同的单价的、非取代的或卤素或氰基取代的 C₁—C₁₀ 的烃基，它能够通过一个双价有机基团与硅键合，并含有脂肪族碳—碳重键，

R¹ 为相同或不同的单价的、非取代的或卤素或氰基取代的硅碳键合的 C₁—C₁₀ 的烃基，它不含脂肪族碳—碳重键，

a 为非负数，使每个分子中至少存在两个 R 基，

b 为非负数, 使 (a+b) 为 1.8~2.5。

链烯基 R 会与含 SiH 官能团的交联剂发生加成反应。R 通常使用含有 2~6 个碳原子的链烯基, 例如乙烯基, 烯丙基, 甲基烯丙基, 1-丙烯基, 5-己烯基, 乙炔基, 丁二烯基, 己二烯基, 环戊烯基, 环戊二烯基, 环己烯基, 优选乙烯基和烯丙基。

用于将链烯基与聚合物链上的硅键合的双价有机基团包括例如化学式 (2) 的那些氧化烯单元



其中, c 为 0 或 1, 优选 0,

d 为 1~4, 优选 1 或 2,

e 为 1~20, 优选为 1~5。

化学式 (2) 的氧化烯单元以其左端的键与硅原子键合。

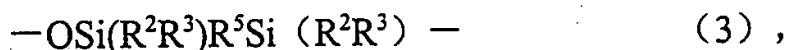
基团 R 可结合到聚合物链上的任何位置, 但优选结合到终端硅原子上。

R¹ 的实例为烷基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基和己烯; 芳基和烷芳基, 例如苯基、甲基苯基、二甲基苯基、米基, 苜基, β-苯基乙基和蔡基; 或取代的基团, 例如 3, 3, 3-三氟丙基, 邻-、对-和间-氯苯基, 溴代甲苯基和 β-氰乙基。优选的取代基是氟、氯和溴。R¹ 优选含有 1~6 个碳的基。特别优选的是甲基和苯基。

组分 (I) 也可以是各种含链烯基的聚硅氧烷的混合物, 这些不同聚硅氧烷的差异可以是例如链烯基含量、链烯基类型、或者结构上的不同。

含链烯基聚硅氧烷的结构可以是线型的、环型的、或支化的。支化的聚硅氧烷不仅包括单官能单元, 例如, $RR^1_2SiO_{1/2}$ 和 $R^1_3SiO_{1/2}$, , 双官能单元, 例如 $R_2^1SiO_{2/2}$ 和 $RR^1SiO_{2/2}$, 而且包括三官能单元, 例如 $RSiO_{3/2}$ 和 $R^1SiO_{3/2}$, 和/或分子式为 $SiO_{4/2}$ 的四官能单元。这些导致

聚硅氧烷支化的三官能和/或四官能单元的含量一般很低，优选不超过 20%（摩尔），更优选不超过 0.1%（摩尔）。所述的含链烯基的聚硅氧烷（I）还可以包括化学式（3）的单元

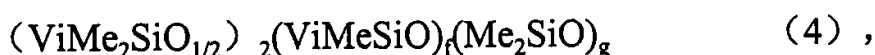


其中， R^2 和 R^3 的意义如上述的 R 和 R^1 ，并且

R^5 为双价有机基团，例如亚乙基，1, 2-亚丙基，亚苯基，联亚苯基或化学式（2）的一个基团。

在（I）中化学式（3）的单元存在的比例最高可达 50%（摩尔）。

使用含有乙烯基的聚二甲基硅氧烷是特别优选的，其分子由化学式（4）表示，



其中 f 和 g 为非负整数，并满足下列关系式： $f+1>0$ ，

$50 < (f+g) < 20,000$ ，优选 $200 < (f+g) < 1000$ ，且 $0 < (f+1) / (f+g) < 0.2$ 。

硅橡胶组合物的组分（II）是一种含 SiH 官能团的交联剂，其组成相当于如下的通式（5）



其中 R^6 的意义同 R^1 ，并且

h 和 i 为非负整数，并满足条件 $0.5 < (h+i) < 3.0$ 和 $0 < h < 2$ ，使得每个分子中存在至少两个与硅键合的氢原子。

使用的交联剂（II）优选每分子含三个或更多个 SiH 键。当使用的交联剂每分子仅含两个 SiH 键时，建议使用的含链烯基聚硅氧烷

(I) 每分子含有至少三个链烯基。

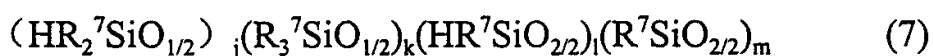
以直接与硅原子键合的氢原子计，交联剂 (II) 中的氢含量优选为 0.002~1.7% (重量)，更优选 0.1~1.7% (重量)。

含 SiH 官能团的交联剂 (II) 每个分子中优选含有至少三个并且不多于 600 个硅原子。更优选使用每分子含 4~200 个硅原子的含 SiH 官能团的交联剂 (II)。

含 SiH 官能团的交联剂 (II) 的结构可以是线型的、支化的、环状的或网状的。线型和环状 SiH 交联剂 (II) 是下述有机硅氧烷，其分子是由化学式为 $\text{HR}_2^6\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{R}_3^6\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HR}^6\text{SiO}_{2/2}$ 和 $\text{R}_2^6\text{SiO}_{2/2}$ 的单元构成的，其中 R^6 的定义如上。支化和网状 SiH 交联剂 (II) 还包括化学式为 $\text{HSiO}_{3/2}$ 和/或 $\text{R}_3^6\text{SiO}_{3/2}$ 的三官能单元和/或化学式为 $\text{SiO}_{4/2}$ 的四官能单元。随着三官能和/或四官能单元含量的增加，这些交联剂 (II) 具有树脂状、网状结构。存在于 SiH 交联剂 (II) 中的有机基 R^6 通常选择那些与存在于组分 (I) 中的基团相容的基团，使得组分 (I) 和 (II) 是可混溶的。

作为 SiH 交联剂 (II)，也可以使用上述 SiH 官能团交联剂 (II) 的组合物和混合物。

特别优选的 SiH 交联剂是化学式 (7) 表示的线型聚硅氧烷，



其中， R^7 的意义如 R^1 ，而 j, k, l, m 为非负整数，并且满足如下关系式： $(j+k)=2$ ， $(j+l)>2$ ， $5<(l+m)<200$ ， $0.1<l/(l+m)<1$ 。

存在于可交联硅橡胶组合物中的含 SiH 官能团的交联剂的量优选使 SiH 基团与链烯基的摩尔比为 0.5~5，更优选为 1.0~3.0。

组分 (III) 用作组分 (I) 的链烯基与组分 (II) 的连在硅原子上的氢原子间的加成反应这一氢化硅烷反应的催化剂。文献中公开了许多合适的氢化硅烷化反应的催化剂。原则上，可以使用所有现

有技术中和用在加成交联硅橡胶组合物中的氢化硅烷化催化剂。

可以使用的氢化硅烷化催化剂(III)是金属和其化合物,例如铂,铑,钯,钌和铱,优选铂。如果需要,可以将金属固定在极细的载体材料上,例如活性炭,金属氧化物,如氧化铝和二氧化硅。

优选使用铂和铂化合物。特别优选可溶于聚硅氧烷的铂化合物。可以使用的可溶性铂化合物的例子是化学式为 $(\text{PtCl}_2 \cdot \text{烯烃})_2$ 和 $\text{H}(\text{PtCl}_3 \cdot \text{烯烃})$ 的铂-烯烃配位化合物,其中优选使用具有 2~8 个碳原子的链烯烃,例如乙烯、丙烯、丁烯和辛烯的同分异构体,或者具有 5~7 个碳原子的环烯烃,例如,环戊烯、环己烯和环庚烯。另外的可溶性铂催化剂是化学式为 $(\text{PtCl}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2$ 的铂-环丙烷配合物,六氯铂酸与醇、醚和醛或其混合物的反应产物,或六氯铂酸与甲基乙烯基环四硅氧烷在乙醇溶液中于碳酸氢钠存在下的反应产物。也可使用含磷、硫和胺配体的铂催化剂,例如 $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$ 。铂与例如均一二乙烯基四甲基二硅氧烷的乙烯基硅氧烷的配合物是特别优选的。

也可以以微囊包封形式使用氢化硅烷化催化剂(III),其中用来包含催化剂并且不溶于聚硅氧烷的极细固体是例如聚酯树脂或硅氧烷树脂的热塑性树脂。还可以以吸附物的形式使用氢化硅烷化催化剂(III),例如在环糊精中。

氢化硅烷化催化剂(III)的用量依赖于要求的交联率和经济方面的因素。当使用通常的铂催化剂时,在可交联的硅橡胶组合物中的以铂金属计的催化剂含量优选为 0.1~500ppm(重量),特别是 10~100ppm(重量)的铂金属。

为使硅橡胶达到足够高的机械强度,优选向硅橡胶组合物中加进组分(IV),即活性增强填料。使用的活性增强填料优选为沉淀二氧化硅和热解二氧化硅及二者的混合物。以 BET 法测定,这些活性增强填料的比表面积应该至少为 $50\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。这样的活性增强填料在硅橡胶领域是众所周知的。

如果需要，本发明的硅橡胶组合物还可以包括作为组分 V（的其它添加剂，其比例最高可达 70%（重量），优选 0.01~40%（重量）。这些添加剂可以是例如填料、分散剂、偶合剂、抑制剂、颜料、染料、增塑剂、热稳定剂等等。

特别地，还可以含有用来以目标方式调节工艺时间和可固化硅橡胶组合物的交联率的添加剂。这些抑制剂和稳定剂是加成交联组合物领域众所周知的。通常的抑制剂的实例是炔醇，例如乙炔基环己醇和 2-甲基-3-丁炔-2-醇；聚甲基乙烯基环硅氧烷，例如甲基乙烯基环四硅氧烷、含甲基乙烯基 $\text{SiO}_{1/2}$ 端基的低分子量硅油，氰尿酸三烷基酯，马来酸烷基酯，例如马来酸二烯丙基酯和马来酸二甲酯；富马酸烷基酯，例如富马酸二乙酯和富马酸二烯丙酯；有机过氧化氢，例如：氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢和蒎烷过氧化氢；有机过氧化物，有机亚砷，有机胺和酰胺，膦类和亚磷酸盐，脒，重氮丙啶（diaziridines）和脒。

化合物 (A) 优选具有化学式 (8) 或 (9)



其中

R^{10} 为相同或不同的基团, 即氢原子或单价的 C_1-C_{20} 的脂族烃基, 该烃基可以含有卤素、 $-CN$ 、 $-CO_2R^{11}$ 、 $-OH$ 、 $-OR^{11}$ 、 $-COR^{11}$ 、 COH 或 C_5-C_{10} 的芳族烃基作为取代基, 或者包含 1~50、优选 1~5 个硅氧烷单元的有机硅氧烷基团, 并且

R^{11} 为 C_1-C_{10} 的烃基或包含 1~50、优选 1~5 个硅氧烷单元的有机硅氧烷基团。

基团 R^{10} 还可以含有脂族双键或叁键。

优选终端烯和炔, 即在化学式 (8) 和 (9) 中的一端 R^{10} 为氢原子。优选在 20°C 和 0.1MPa 为气态的烯烃。

化合物 (A) 特别优选乙烯、丙烯、正丁烯和异丁烯, 更优选乙烯, 因为使用它压缩变定可以很快降低。

在第一个优选实施方案中, 化合物 (A) 由外部扩散到硅橡胶中。作为化合物 (A), 可以使用任何具有至少一个脂族不饱和重键并能扩散进入硅氧烷弹性体的化合物。

可以在硅橡胶交联过程中或优选在其后, 使硅橡胶与化合物 (A) 接触。

用化合物 (A) 进行处理优选在 $20\sim 250^\circ\text{C}$, 特别是在不高于 200°C 下完成。与通常的不用化合物 (A) 的在 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 的热处理不同, 当在化合物 (A) 存在下, 即使在 20°C 的温度下贮藏也可以得到低的压缩变定。在更高的温度下, 在化合物 (A) 存在下热处理时间可以急剧缩短。

在硅橡胶的处理中, 化合物 (A) 优选为液态, 或更优选为气态。用化合物 (A) 处理优选在不低于 0.05Mpa , 更优选不低于 0.1Mpa

压力下完成，因为较高的压力可加快化合物（A）在硅橡胶中的扩散速率。

在硅橡胶的处理中，可以使用纯化合物（A）或其与一种液体或一种气体的混合物。如果以气体形式使用化合物（A），可以用空气或一种惰性气体如氮气、氦气或氩气与其混合。

用化合物（A）处理硅橡胶的时间长短依赖于化合物（A）的分子的大小、温度、压力和硅橡胶件的厚度。该时间通长为 1 分钟~10 小时。

图 1 概要显示了一种用化合物（A）处理硅橡胶模制品的装置实例。由加料斗（1）通过一个锁扣（2）将模制品引入含有化合物（A）的槽（3）中。该模制品在槽（3）中贮藏后，将其通过锁扣（4）从含化合物（A）的气氛中移走。化合物（A）的进料系通过进料装置（6）完成，由泵（7）连续计量，并且如果需要可由换热器（8）加热。在与阀（9—12）的连接中，上述锁扣技术的使用及压缩空气的使用，可以以安全的和有利环境的方式完成该工艺。

在第二个优选的实施方案中，化合物（A）是在硅橡胶中由一种或多种化合物（B）释放出来。化合物（B）是在交联前加到硅橡胶组合物中的。

在第二种工艺变例中，可以省去用化合物（A）对模制品进行热处理或处理。这样就避免了热处理过程中硅橡胶的收缩。优选使用化合物（B），它在交联过程中或其后释放出化合物（A），这样能够实现很低的压缩变定而不会影响交联后的硅橡胶的其它机械性能。

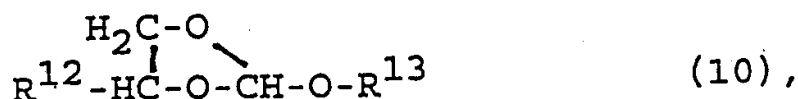
通过例如加热、用如紫外线或微波的电磁波辐射，或者用超声波处理，使化合物（B）释放出化合物（A）。

作为化合物（B），优选使用那些在交联加热条件下，即 30~250℃，优选不低于 50℃，更优选不低于 100℃，优选不高于 200℃，更优选不高于 180℃，能够释放出化合物（A）的化合物。这样可以节

省进一步的处理步骤。

优选的在加热条件下能释放出化合物(A)的化合物(B)是:

(B1) 2-烷氧基-4-烃基-1,3-二氧戊环, 优选化学式(10)的化合物,



其中, R^{12} 和 R^{13} 是任何相同或不同的有机基团。

当温度升高时, 化合物(B1)释放出1-烯烃, 特别是分子式为 $\text{R}^{12}-\text{HC}=\text{CH}_2$ 的那些烯烃, 同时消去 CO_2 和醇。

R^{12} 和 R^{13} 优选为不同的或相同的、非取代或卤素或氰基取代的含1~18个碳原子的烃基。

特别优选的基团 R^{12} 是含1~6个碳原子的烷基, 尤其是乙基。
特别优选的基团 R^{13} 是含3~12个碳原子的烷基, 尤其是正己基和正癸基。

基于硅橡胶质量的2-烷氧基-4-烃基-1,3-二氧戊环(B1)的含量优选为0.01~20% (重量), 更优选0.1~10% (重量), 最优选0.5~3% (重量)。

(B2) 叔丁基酯, 优选化学式(11)的化合物,



其中, R^{14} 是任何单价有机基团, 或含有有机硅氧烷和烃基单元并通过双价有机基结合在一起的基团。

当升温时, 叔丁基酯(B2)释放出异丁烯。

R^{14} 优选为含 1~20 个碳原子的烷基, 或一种有机硅氧烷基团, 该有机硅氧烷基团包括 1~50 个化学式为 $R^9_3SiO_{1/2}$, $R^9_2SiO_{2/2}$, $R^9SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的单元, 其中 R^9 定义如上, 并且通过含有 1~20 个碳原子的双价烷基连结在一起。

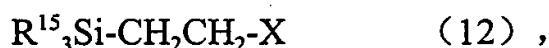
基于硅橡胶质量的叔丁基酯 (B2) 的含量优选为 0.01~20% (重量), 更优选为 0.1~10% (重量), 最优选为 0.5~3% (重量)。

(B3) 过渡金属络合物, 该络合物含有化合物 (A) 作为配体, 并且在室温下是稳定的, 而在 30℃ 以上释放出化合物 (A)。

在过渡金属络合物 (B3) 中的化合物 (A) 优选为乙烯、丙烯和异丁烯, 最优选乙烯。过渡金属优选为铂、铁、钯、钼、铈、锰、钕、钷、铟、镍和铑, 更优选铑、铂和钯。

基于硅橡胶质量的过渡金属络合物 (B3) 的含量优选为 0.001~10% (重量), 更优选 0.01~8% (重量), 最优选 0.5~3% (重量)。

(B4) β -卤代乙基-有机硅化合物, 优选化学式 (12) 的化合物,



其中, R^{15} 选自含 1~20 个碳原子的烷基、含 1~20 个碳原子的烷氧基, 和包含 1~50 个化学式为 $R^9_3SiO_{1/2}$, $R^9_2SiO_{2/2}$, $R^9SiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$ 的单元的有机硅氧烷基团, 其中 R^9 定义如上, 而 X 是氟、氯或溴。

当温度升高时, β -卤代乙基-有机硅化合物 (B4) 释放出乙烯。

R^{15} 优选甲氧基和乙氧基。X 优选氯。

基于硅橡胶质量的 β -卤代乙基-有机硅化合物 (B4) 的含量优选为 0.01~20% (重量), 更优选 0.1~10% (重量), 最优选 0.5~5% (重量)。



(B5) 微孔固体，它能够在室温固定化合物 (A)，在升温后又能够将化合物 (A) 释放出来。

微孔固体 (B5) 的实例优选沸石、活性炭、多孔石墨、多孔气体过滤材料、硅胶、Porosil、离子交换树脂、多孔有机聚合物或树脂，例如用作凝胶渗透色谱柱材料的交联聚苯乙烯树脂、糖炭和笼形包合物。

特别优选沸石，更优选分子筛，最优选孔径为 0.3~20nm 的分子筛。

化合物 (A) 在多孔固体 (B5) 中的含量优选至少为 0.1% (重量)，更优选至少为 0.5% (重量)，并且优选不超过 60% (重量)，更优选不超过 10%。

化合物 (B) 的使用量依赖于在具体实例中使用的硅橡胶，该用量应使硅橡胶不经热处理即可以得到低的压缩变定，同时又不要影响机械性能，例如硬度，拉伸强度和断裂伸长率。

本发明还提供包括下列组分的加成交联硅橡胶组合物：

- (I) 含链烯官能团的聚硅氧烷，
- (II) 含 SiH 官能团的交联剂，
- (III) 氢化硅烷化催化剂，和

能释放化合物 (A) 的化合物 (B)。

也可以将两种优选的实施方案结合使用，即在交联前向硅橡胶中加入化合物 (B)，并使化合物 (A) 从外部扩散到交联后的硅橡胶内。

另外，未交联的硅橡胶组合物还可以掺杂进用于捕捉化合物 (B) 分解产生的副产物的添加剂，以防止任何对交联后的硅橡胶的不利影响。例如，可以加入酸捕捉剂。

化合物 (A) 和化合物 (B) 都可以以微包囊形式加入到未交联的硅橡胶组合中。包囊材料可以使用含有烷基和/或苯基的硅氧烷树脂，和/或有机热塑性塑料。将化合物 (A) 和 (B) 包封在中空球体

中也是可能的。

所述的硅橡胶组合物特别适合于生产经受静态和/或动态机械负荷的二维稳定硅橡胶模制品，例如密封件、密封材料、减震元件、软管和板材，它们同样是本发明的主题。

在下面的实施例中，除非别外指明，则

a) 压力为 0.1Mpa (绝压)；

b) 温度为 20℃。

实施例：

实施例 1：

在一个轧制机上，在 25℃ 辊温度下，将由德国瓦克化学有限公司获得的名称为 Elastosil®LR 3003/50 的包含等量化合物 (A) 和 (B) 的 200g 液态硅橡胶组合物与 1.0、2.0、或 4.0g 2-乙氧基-4-己基-1, 3-二氧戊环充分混合 5 分钟。该混合物随后在液压机中于 170℃ 下交联 10 分钟以形成硅氧烷弹性体片。对脱膜物，即约 2mm 或 6mm 厚的硅氧烷弹性体不进行热处理，就在非热处理状态对其压缩变定和其它弹性体性质进行表征。

比较例 2 (并非按照本发明)：

如实施例 1，但不使用 2-乙氧基-4-己基-1, 3-二氧戊环 (参考例)。

实施例 3：

如实施例 1，但是用同样量的 2-乙氧基-4-癸基-1, 3-二氧戊环代替 2-乙氧基-4-己基-1, 3-二氧戊环。硅橡胶组合物的其它组分及工艺过程不变。

实施例 4：

如实施例 1，但是用同样量的十一烷酸叔丁酯代替 2-乙氧基-4-己基-1,3-二氧戊环。硅橡胶组合物的其它组分和工艺过程不变。

实施例 5:

如实施例 1，但用同样量的二氯四乙烯二锆 (I) 代替 2-乙氧基-4-己基-1,3-二氧戊环。硅橡胶组合物的其它组分和工艺过程保持不变。

实施例 6:

在适当的装置中使分子筛 13X 粉 (Aldrich) 与乙烯接触数小时。在轧制机中于 25°C，将 2.0、4.0 或 8.0g 用乙烯饱和的分子筛与 200.0g 如实施例 1 含有等量的组分 A 和 B 的液态硅橡胶组合物充分混合 5 分钟。该混合物随后在液压机中于 170°C 交联 10 分钟以形成硅氧烷弹性体片。对脱模物，即约 2mm 或 6mm 厚的硅氧烷弹性体片不进行热处理，就在非热处理状态对其压缩变定和其它弹性体性质进行表征。

比较例 7 (非按照本发明):

如实施 1，但用 40mg 的 1H-苯并三唑代替 2-乙氧基-4-己基-1,3-二氧戊环。硅橡胶组合物的其它组分和工艺过程不变。

实施例 8:

从实施例 2 制成的片材上冲压出直径 13mm，样品厚 6mm 的圆柱形试验样品。使这些样品在合适的装置中于 160°C 与乙烯、丙烯或异丁烯接触 10 分钟。随后，测定压缩变定、在压缩 25% 时的回复力和硬度。

硅氧烷弹性体性能的表征:

用下列标准对如实施例 1—8 制成的硅氧烷弹性体, 即包括按照本发明的, 也包括不按照本发明的, 进行评价:

a) 在相同的 25% 压缩应变和 22 小时、7 天和 28 天的不同的压缩时间及 175°C 下, 对同样尺寸 (直径 13mm, 高 6mm) 的圆柱形试验样品按照 DIN53517 方法测定压缩变定。

b) 按照 DIN53505 测定肖氏 A 硬度。

c) 在 25% 的相同压缩应变和 22 小时、7 天和 28 天的不同压缩时间及 175°C 下, 对同样尺寸 (直径 10mm, 高 6mm) 的圆柱形试验样品测定回复力。

表 1:

2-乙氧基-4-己基-1, 3-二氧戊环对硅氧烷弹性体的压缩变定和肖氏 A 硬度的影响

	添加剂含量 [%重量]	压缩变定 [%]	硬度 [肖氏 A]
实施例 2	无	65	50
实施例 1	0.5	40	50
	1.0	38	49
	2.0	35	49

表 2:

2-乙氧基-4-癸基-1, 3-二氧戊环对硅氧烷弹性体的压缩变定和肖氏 A 硬度的影响

	添加剂含量 [%重量]	压缩变定 [%]	硬度 [肖氏 A]
实施例 2	无	65	50
实施例 3	0.5	42	49
	1.0	40	49
	2.0	32	48

表 3:

十一烷酸叔丁酯对硅氧烷弹性体压缩变定和肖氏 A 硬度的影响

	添加剂含量 [%重量]	压缩变定 [%]	硬度 [肖氏 A]
实施例 2	无	65	50
实施例 4	0.5	48	50
	1.0	40	50
	2.0	43	48

表 4

二氯四乙烯二铈 (I) 对硅氧烷弹性体压缩变定

和肖氏 A 硬度的影响

	添加剂含量 [%重量]	压缩变定 [%]	硬度 [肖氏 A]
实施例 2	无	65	50
实施例 5	0.5	35	51
	1.0	27	49
	2.0	19	48

表 5:

含乙烯分子筛或苯并三唑对硅氧烷弹性体的压缩变定,
25%压缩的回复力和肖氏 A 硬度的影响。

	添加剂含量 [%重量]	压缩时间 [25% 压缩应变,175°C]	压缩变定 [%]	试验样品的 回复力[N]	硬度 [肖氏 A]
实施例 2	无	0 小时		94	50
		22 小时	65	55	
		7 天	73	47	
		28 天	79	42	
实施例 6	1.0%的含 乙烯分子筛	0 小时		96	50
		22 小时	32	66	
		7 天	41	59	
		28 天	53	53	
	2.0%的含 乙烯分子筛	0 小时		94	50
		22 小时	18	80	
		7 天	25	74	
		28 天	4.6	68	
	4.0%的含 乙烯分子筛	0 小时		95	49
		22 小时	10	87	
		7 天	20	78	
		28 天	36	71	
实施例 7	0.02%的 1H - 苯并三唑	0 小时		94	50
		22 小时	12	86	
		7 天	40	62	
		28 天	65	55	

表 6:

用烯烃（160℃，10 分钟）或 H₂S 覆盖（室温，4 小时）加成交联后的硅氧烷弹性体对其压缩变定、25%压缩的回复力和肖氏 A 硬度的影响

	覆盖剂	压缩时间[25%压缩应变, 175℃]	压缩变定 [%]	试验样品的回复力[N]	硬度 [肖氏 A]
实施例 2	无	0 小时		94	50
		22 小时	65	55	
		7 天	73	47	
		28 天	79	42	
实施例 8	乙烯	0 小时		94	50
		22 小时	9	86	
		7 天	18	79	
		28 天	34	70	
	丙烯	0 小时		95	50
		22 小时	17	82	
	异丁烯	0 小时		93	49
		22 小时	27	75	

说明书附图

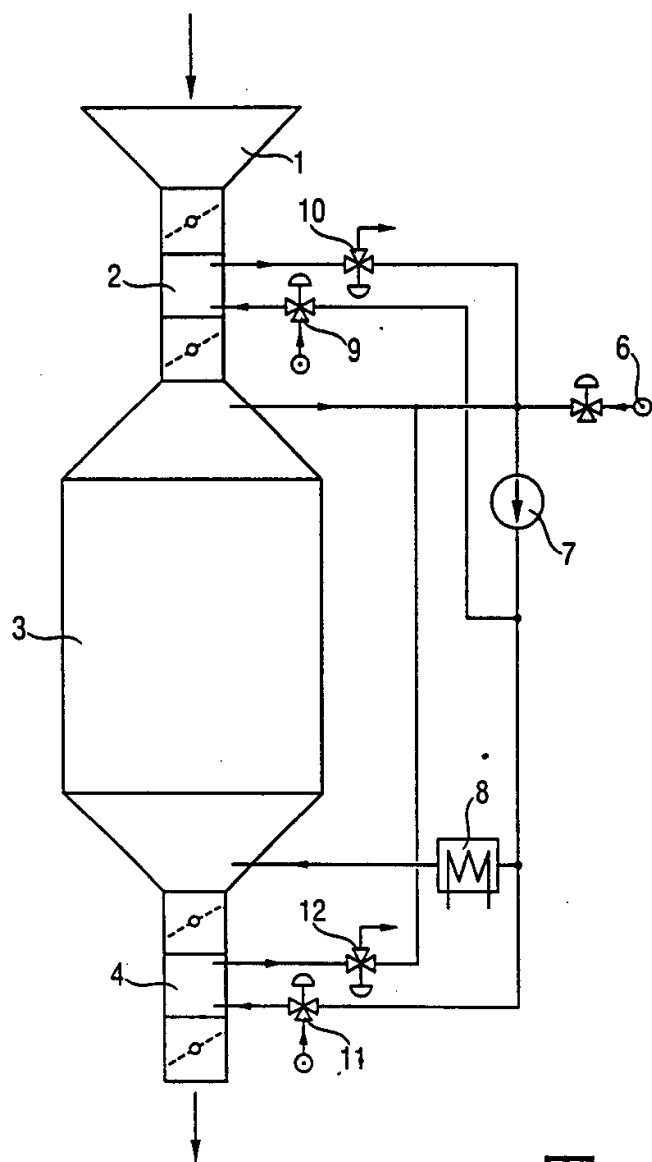


图 1