



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107636078 B

(45) 授权公告日 2020.11.13

(21) 申请号 201680033618.5

(22) 申请日 2016.06.07

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107636078 A

(43) 申请公布日 2018.01.26

(30) 优先权数据
2015-116724 2015.06.09 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2017.12.08

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/066836 2016.06.07

(87) PCT国际申请的公布数据
W02016/199742 JA 2016.12.15

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 加藤野步 广神宗直

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
代理人 何杨

(51) Int.Cl.
C08L 83/07 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/3475 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)

审查员 任红檠

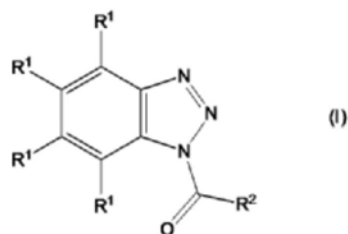
权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

加成固化性硅橡胶组合物和固化物

(57) 摘要

本发明提供加成固化性硅橡胶组合物,其含有(A)在1分子中具有至少2个与硅原子结合的烯基的含有烯基的有机聚硅氧烷、(B)在1分子中含有至少2个与硅原子结合的氢原子的有机氢聚硅氧烷、(C)铂催化剂、(D)由下述通式(I)(式中,R¹为氢原子或一价烃基,R²为一价的有机基团。)表示的苯并三唑衍生物,其可以给予在没有损害固化速度的情况下压缩永久变形低、能够抑制耐热试验后的变色的硅橡胶。



CN 107636078 B

1. 加成固化性硅橡胶组合物,其含有:

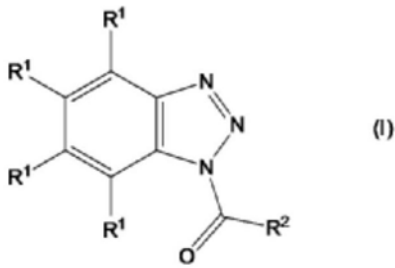
(A) 在1分子中具有至少2个与硅原子结合的烯基的含有烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,

(B) 在1分子中含有至少2个与硅原子结合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:相对于(A)成分100质量份,为0.2~20质量份,

(C) 铂催化剂:催化量,

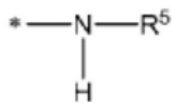
(D) 由下述通式(I)表示的苯并三唑衍生物:相对于(C)成分的铂原子1摩尔,为2~1,000摩尔,

[化1]



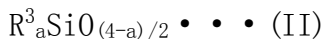
式中, R^1 为氢原子或碳数1~10的一价烃基, R^2 为碳数1~10的一价烃基或者由下述式表示的基团:

[化2]



式中, R^5 为碳数1~15的一价烃基或 $-(CH_2)_p-Si(OR^6)_3$, R^6 为碳数1~4的烷基或 SiR^7_3 基, R^7 为碳数1~4的烷基, p 为1~6的整数,*表示结合点。

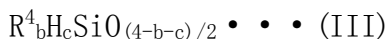
2. 根据权利要求1所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,成分(A)为由下述平均组成式(II)表示的有机聚硅氧烷,



式中, R^3 为彼此相同或不同的碳数1~15的未取代或取代的一价烃基, a 为1.5~2.8的范围的正数。

3. 根据权利要求2所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,成分(A)为分子链两末端用三有机硅烷氧基($R^3_3SiO_{1/2}$)封端、主链由二有机硅氧烷单元($R^3_2SiO_{2/2}$)的重复组成的直链状的二有机聚硅氧烷。

4. 根据权利要求1或2所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,成分(B)为由下述平均组成式(III)表示的有机氢聚硅氧烷,



式中, R^4 为彼此相同或不同的碳数1~15的未取代或取代的一价烃基, b 为0.7~2.1的正数, c 为0.001~1.0的正数,并且 $b+c$ 为满足0.8~3.0的正数。

5. 根据权利要求1或2所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,相对于(A)成分100质量份,含有1~100质量份的补强性填充剂作为(E)成分。

6. 根据权利要求5所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,(E)成分为BET法中的比表面

积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的气相法二氧化硅。

7. 根据权利要求6所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,所述气相法二氧化硅用有机硅化合物对表面进行了疏水化处理。

8. 根据权利要求1或2所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,将 130°C 下的2分钟测定时的10%固化时间设为 T_{10} ,将90%固化时间设为 T_{90} 时, $T_{90}-T_{10}$ 成为40秒以下。

9. 硅橡胶固化物,其通过使权利要求1或2所述的硅橡胶组合物固化而成,压缩率25%、 150°C 下22小时压缩后的压缩永久变形为30%以下。

加成固化性硅橡胶组合物和固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及能够给予不损害硅橡胶的机械特性(橡胶物性)、固化速度并且显现出低压缩永久变形和耐热变色性的硅橡胶固化物的加成固化性硅橡胶组合物及其固化物。

背景技术

[0002] 硅橡胶由于耐热性、耐寒性、安全性、外观的良好(透明性)、接触肌肤时的感觉的良好、进而耐久性的良好,已在奶瓶用奶嘴儿、食品用等的保健材料、车载用的软管、垫圈材料、建筑构件、纤维的涂覆材料等广阔领域中使用。

[0003] 将硅橡胶作为O型环、填料等垫圈使用的情况下,为了预防密封泄漏,要求低的压缩永久变形。但是,一般的硅橡胶的压缩永久变形大,在高温下使用的用途中存在着长期过程中橡胶形状变化的问题。通常,为了降低压缩永久变形,需要对加热固化而成型的橡胶进一步在高温下长时间进行二次硫化。

[0004] 为了解决上述问题,提出了在加成固化性硅橡胶组合物中添加三唑系化合物而没有二次硫化地降低压缩永久变形的的方法(专利文献1:日本特开平2-242854号公报)。但是,在硅橡胶组合物中添加了三唑系化合物的情况下,存在着固化速度降低的问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平2-242854号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明为了改善上述实际情况而完成,目的在于通过在硅橡胶组合物中添加具有特定的结构的苯并三唑衍生物从而提供能够在不使固化速度降低的情况下降低固化物的压缩永久变形的加成固化性硅橡胶组合物及其固化物。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人为了实现上述目的进行了深入研究,结果发现:通过在包含含有硅原子结合烯基的有机聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷和铂催化剂的加成固化性硅橡胶组合物中添加特定量的具有后述的通式(I)所示的特定的结构的苯并三唑衍生物,从而得到能够给予不会损害固化速度并且压缩永久变形低的硅橡胶固化物的加成固化性硅橡胶组合物,完成了本发明。

[0012] 因此,本发明提供下述所示的加成固化性硅橡胶组合物及其固化物。

[0013] [1]加成固化性硅橡胶组合物,其含有:

[0014] (A)在1分子中具有至少2个与硅原子结合的烯基的含有烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,

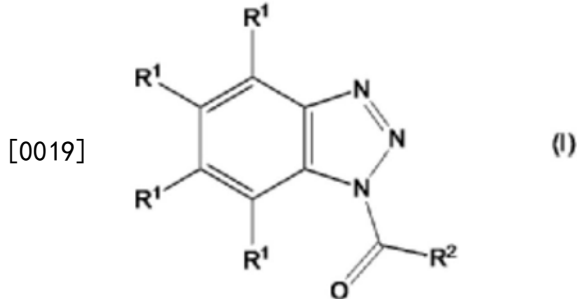
[0015] (B)在1分子中含有至少2个与硅原子结合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:相对于

(A) 成分100质量份,为0.2~20质量份,

[0016] (C) 铂催化剂:催化量,

[0017] (D) 由下述通式 (I) 表示的苯并三唑衍生物:相对于 (C) 成分 的铂原子1摩尔,为2~1,000摩尔。

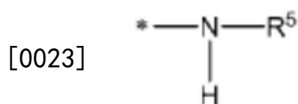
[0018] [化1]



[0020] (式中,R¹为氢原子或碳数1~10的一价烃基,R²为一价的有机基团。)

[0021] [2][1]所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,在式 (I) 中,R²为碳数1~10的一价烃基或者由下述式表示。

[0022] [化2]



[0024] (式中,R⁵为碳数1~15的一价烃基或-(CH₂)_p-Si(OR⁶)₃,R⁶为碳数1~4的烷基或SiR⁷₃基(R⁷为碳数1~4的烷基),p为1~6的整数。*表示结合点。)

[0025] [3][1]或[2]所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,相对于(A)成分100质量份,含有1~100质量份的补强性填充剂作为(E)成分。

[0026] [4][3]所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,(E)成分是BET法中的比表面积为50m²/g以上的气相法二氧化硅。

[0027] [5][1]~[4]的任一项所述的加成固化性硅橡胶组合物,其中,将130℃下的2分钟测定时的10%固化时间设为T₁₀,将90%固化时间设为T₉₀时,T₉₀-T₁₀成为40秒以下。

[0028] [6]硅橡胶固化物,其通过将[1]~[5]的任一项所述的硅橡胶组合物固化而成,在压缩率25%、150℃下压缩22小时后的压缩永久变形为30%以下。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,通过上述(A)~(D)成分的特定量的组合,能够提供可给予在不损害固化速度的情况下压缩永久变形低的硅橡胶的加成固化性硅橡胶组合物。进而得到的硅橡胶能够抑制耐热试验后的变色。

具体实施方式

[0031] 以下对本发明更详细地说明。

[0032] 首先,(A)成分的在1分子中含有至少2个与硅原子结合的烯基的有机聚硅氧烷为本组合物的主剂(基础聚合物),作为该有机聚硅氧烷,能够使用由下述平均组成式(II)表示的有机聚硅氧烷。

[0033] $R^3_a SiO_{(4-a)/2} \cdot \cdot \cdot$ (II)

[0034] (式中, R^3 为彼此相同或不同的碳数1~15、优选1~10、更优选 1~8的未取代或取代的一价烃基, a 为1.5~2.8、优选1.8~2.5、更 优选1.95~2.05的范围的正数。)

[0035] 其中, 作为由上述 R^3 表示的与硅原子结合的碳数1~15、优选1~ 10、更优选1~8的未取代或取代的一价烃基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己 基、辛基、壬基、癸基等烷基, 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳 基, 苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基, 乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基、辛烯基等烯基, 将这些基团 的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而成 的基团, 例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等, 优 选全部 R^3 的90摩尔%以上为甲基。

[0036] 另外, 必要地是, R^3 中至少2个为烯基(优选碳数2~8的烯基, 更优选为碳数2~6的烯基, 特别优选为乙烯基。)

[0037] 再有, 烯基的含量优选规定为有机聚硅氧烷中的 1.0×10^{-6} 摩尔 /g~ 3.0×10^{-3} 摩尔/g, 特别优选规定为 1.0×10^{-5} 摩尔/g~ 2.0×10^{-3} 摩尔/g。如果烯基的量比 1.0×10^{-6} 摩尔/g少, 则橡胶硬度过低, 有 时成为了凝胶状, 另外, 如果比 3.0×10^{-3} 摩尔/g多, 则交联密度过 度升高, 硬度极度地升高, 有时橡胶的弹性消失。该烯基可与分子链 末端的硅原子结合, 也可与分子链中途(非末端)的硅原子结合, 还 可以与两者结合。

[0038] 该有机聚硅氧烷的结构优选基本上为分子链两末端用三有机甲硅 烷氧基($R^3_3SiO_{1/2}$)封端、主链由二有机硅氧烷单元($R^3_2SiO_{2/2}$)的重 复组成的直链状的二有机聚硅氧烷, 也可以是部分地具有单有机硅倍 半氧烷单元($R^3SiO_{3/2}$)的分支链状结构、环状结构的有机聚硅氧烷(R^3 如上所述。)

[0039] 对于分子量或聚合度, 平均聚合度(数均聚合度、下同)通常为 100~50,000, 优选 为150~20,000。如果不到100, 有时固化物中无 法获得充分的橡胶感, 如果比50,000高, 则 粘度升高, 有时成型变得 困难。在此, 分子量或聚合度例如能够作为以甲苯作为展开溶剂 的凝 胶渗透色谱(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均分子量或数均聚合度 等而求出(下 同)。

[0040] 作为这样的(A)成分的有机聚硅氧烷, 具体地, 可列举出分子链 两末端用二有机 烯基甲硅烷氧基封端的二有机聚硅氧烷、分子链两末 端用有机二烯基甲硅烷氧基封端的 二有机聚硅氧烷、分子链两末端用 三烯基甲硅烷氧基封端的二有机聚硅氧烷、分子链两末 端用三有机甲 硅烷氧基封端的二有机硅氧烷-有机烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端 用 二有机烯基甲硅烷氧基封端的二有机硅氧烷-有机烯基硅氧烷共聚 物、分子链的一末端用 二有机烯基甲硅烷氧基封端且另一末端用三有 机甲硅烷氧基封端的二有机硅氧烷-有机 烯基硅氧烷共聚物等, 优选为 分子链两末端用二有机烯基甲硅烷氧基封端的二有机聚硅 氧烷、分子 链两末端用三有机甲硅烷氧基封端的二有机硅氧烷-有机烯基硅氧烷 共聚物、 分子链两末端用二有机烯基甲硅烷氧基封端的二有机硅氧烷- 有机烯基硅氧烷共聚物。再 有, 上述各硅氧烷中的“有机基团”意味 着与式(I I)中的 R^3 中不包括烯基等脂肪族不饱和 基团的未取代或取 代的一价烃基同样的有机基团。

[0041] 接下来, (B)成分为在1分子中具有至少2个、优选3个以上与 硅原子结合的氢原子 (SiH基)的有机氢聚硅氧烷, 分子中的SiH基 与上述(A)成分中的与硅原子结合的烯基通过 氢化硅烷化加成反应而 交联, 作为用于使组合物固化的固化剂(交联剂)发挥作用。

[0042] 作为该(B)成分的有机氢聚硅氧烷,例如由下述平均组成式(I I I)表示,优选使用在1分子中具有至少2个、优选3个以上、更优选3~100个、进一步优选4~50个硅原子结合氢原子(SiH基)的有机氢聚硅氧烷。

[0043] $R^4_b H_c SiO_{(4-b-c)/2} \cdot \cdot \cdot$ (III)

[0044] (式中, R^4 为彼此相同或不同的碳数1~15、优选1~10、更优选1~8的未取代或取代的一价烃基。另外,b为0.7~2.1,c为0.001~1.0,并且b+c为满足0.8~3.0的正数。)

[0045] 其中,作为 R^4 的一价烃基,可以列举出与 R^3 中例示的基团同样的基团,优选不具有脂肪族不饱和键的一价烃基。

[0046] 另外,b为0.7~2.1,优选为0.8~2.0,c为0.001~1.0,优选为0.01~1.0,b+c为满足0.8~3.0、优选满足1.0~2.5的正数,有机氢聚硅氧烷的分子结构可以是直链状、环状、分支链状、三维网状任一结构。

[0047] 再有,SiH基的含量优选规定为有机氢聚硅氧烷中的0.0005摩尔/g~0.020摩尔/g,特别优选规定为0.001摩尔/g~0.017摩尔/g。如果SiH基的量比0.0005摩尔/g少,则有时交联变得不充分,另外,如果比0.020摩尔/g多,则有时有机氢聚硅氧烷成为不稳定的物质。

[0048] 这种情况下,优选使用1分子中的硅原子的数(或聚合度)为2~300个、特别是3~150个、尤其是4~100个左右的室温(25℃)下为液体的有机氢聚硅氧烷。再有,与硅原子结合的氢原子可以位于分子链末端、分子链的中途(非末端)的任一者,也可位于两者。

[0049] 作为上述(B)成分的有机氢聚硅氧烷,可列举出1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(氢二甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(氢二甲基甲硅烷氧基)苯基硅烷、甲基氢环聚硅氧烷、甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷环状共聚物、两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-甲基苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成的共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元组成的共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元和 $(C_6H_5)_3SiO_{3/2}$ 单元组成的共聚物、这些例示化合物中将甲基的一部分或全部用其他烷基、苯基等替换而成的产物等。

[0050] 另外,作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷,也可以是在上述例示的化合物等中在构成分子的硅氧烷骨架(-Si-O-Si-)的一部分(通常形成硅氧烷键的氧原子的位置的一部分)含有通常2~4价的、含有芳香族环的烃骨架(例如亚苯基骨架、双亚苯基骨架、双(亚苯基)醚骨架、双(亚苯基)甲烷骨架、2,2-双(亚苯基)丙烷骨架、2,2-双(亚苯基)六氟丙烷骨架等)的含有多价芳香族环的有机氢聚硅氧烷。

[0051] 作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷的配合量,相对于(A)成分的合计100质量份,为0.2~20质量份,优选为0.3~10质量份。另外,优选为上述(B)成分的有机氢聚硅氧烷中的

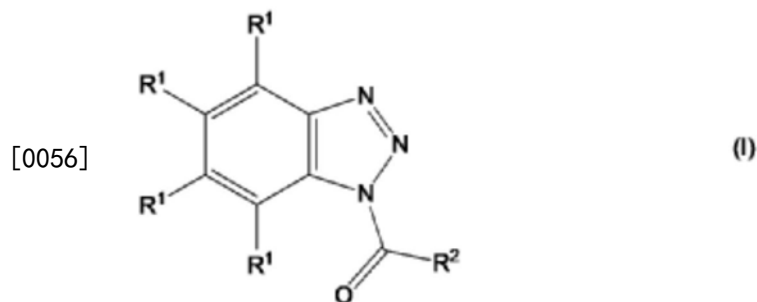
与硅原子结合的氢原子 (SiH基) 与 (A) 和 (B) 成分中的 (特别是 (A) 成分中的) 与硅原子结合的烯基的总量的摩尔比 (SiH基/烯基) 成为 0.8~10、特别地 1.0~5 的量。如果该比小于 0.8, 则固化 (交联密度) 变得不充分, 有时成为了发粘的橡胶, 如果比 10 大, 有可能在硅橡胶成型物中看到 发泡或者从模具中的脱模变得困难。

[0052] 作为 (C) 成分的铂催化剂, 可列举出铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的络合物、双乙酰乙酸铂等 铂族金属系催化剂。

[0053] 再有, 该铂催化剂的配合量能够规定为催化量, 通常, 以铂族金属 (质量换算) 计, 在配合 (A)~(D) 成分、后述的 (E) 成分的情况下, 相对于 (A)~(E) 成分的合计质量, 为 0.5~1,000ppm, 特别是 1~500ppm 左右。

[0054] 接下来, (D) 成分为由下述通式 (I)

[0055] [化3]

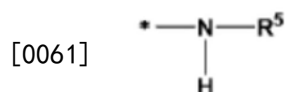


[0057] (式中, R¹为氢原子或碳数1~10、优选1~6的一价烃基, R²为一价的有机基团。)表示的苯并三唑衍生物, 通过与上述的 (C) 成分的铂催化剂相互作用, 从而能够降低固化后的硅橡胶的压缩永久变形。

[0058] 其中, R¹为氢原子或碳数1~10、优选1~6的一价烃基, 作为碳数1~6的一价烃基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基等烷基, 将这些基团的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而成的基团, 例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等。这些中, 从合成上的方面出发, 优选为氢原子或甲基。

[0059] 其次, R²为一价的有机基团, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基等烷基, 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基, 苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基等碳数1~10的一价烃基, 另外, 可列举出由下述式表示的基团等。

[0060] [化4]

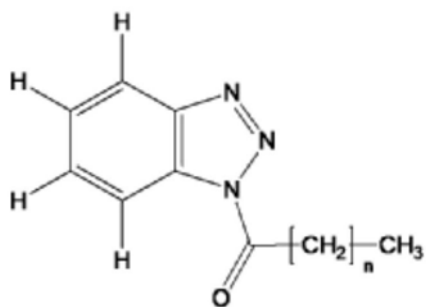


[0062] (式中, R⁵为碳数1~15、特别地1~10的烷基等一价烃基或-(CH₂)_p-Si(OR⁶)₃, R⁶为碳数1~4、特别地1~3的烷基或SiR⁷₃基 (R⁷为碳数1~4、特别地1~3的烷基), p为1~6、特别地1~3的整数。*表示结合点。)

[0063] 以下示出具体的苯并三唑衍生物的例子。

[0064] [化5]

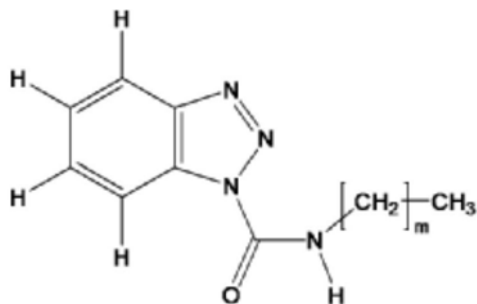
[0065]



[0066] (式中,n表示0~6的整数。)

[0067] [化6]

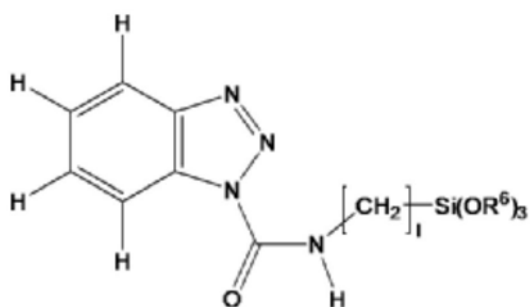
[0068]



[0069] (式中,m表示1~6的整数。)

[0070] [化7]

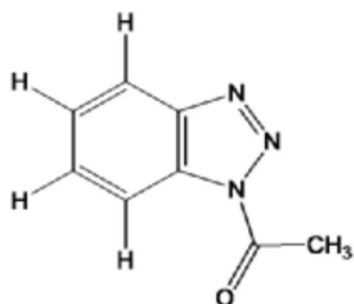
[0071]

[0072] (式中,l为1~6的整数,R⁶为烷基或三烷基甲硅烷基。)

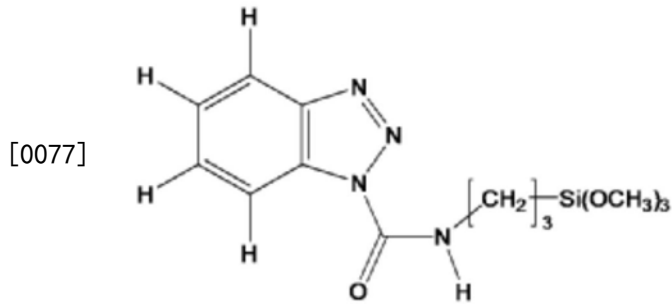
[0073] 用下述式表示这些中最优选的实例。

[0074] [化8]

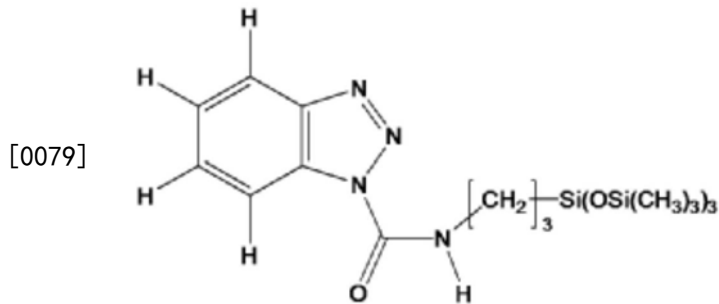
[0075]



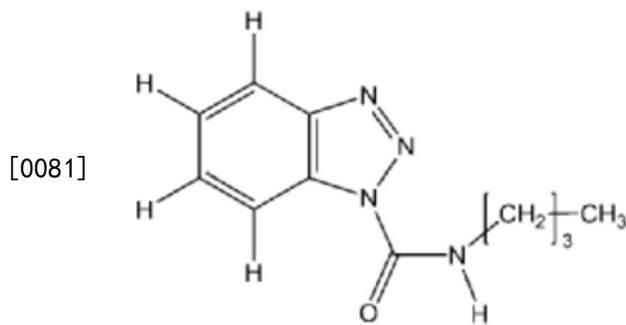
[0076] [化9]



[0078] [化10]



[0080] [化11]



[0082] 该(D)成分的配合量,相对于(C)成分的铂原子1摩尔,为2~1,000摩尔,优选为2~800摩尔,更优选为2~500摩尔,特别优选为2~100摩尔。如果比2摩尔少,则不能充分地使压缩永久变形降低,如果超过1,000摩尔,则固化性降低。

[0083] 作为本发明的硅橡胶组合物,优选配合补强性填充剂作为(E)成分。这种情况下,作为补强性填充剂,优选补强性二氧化硅微粉末。就(E)成分的补强性二氧化硅微粉末而言,对二氧化硅的种类并无特别限定,只要是通常作为橡胶的补强剂使用的二氧化硅即可。作为该补强性二氧化硅微粉末,能够使用在以往的硅橡胶组合物中所使用的补强性二氧化硅微粉末,使用采用BET法得到的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的补强性二氧化硅微粉末。特别优选使用采用BET法得到的比表面积为 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、尤其是 $100\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 的、沉淀二氧化硅(湿式二氧化硅)、气相法二氧化硅(干式二氧化硅)、烧成二氧化硅等,从提高橡胶强度出发,优选气相法二氧化硅。另外,上述补强性二氧化硅微粉末例如可以用氯硅烷、烷氧基硅烷、有机硅氮烷等(通常水解性的)有机硅化合物等表面处理剂对表面进行了疏水化处理的二氧化硅微粉末。这种情况下,这些二氧化硅微粉末可预先在粉体的状态下采用表面处理剂直接进行了表面疏水化处理,也可以在与硅油(例如,上述(A)成分的含有烯基的有机聚硅氧烷)的混炼时添加表面处理剂,进行了表面疏水化处理。

[0084] 作为通常的处理法,能够采用一般的公知的技术进行处理,例如将上述未处理的

二氧化硅微粉末和处理剂放入在常压下密闭的机械混炼装置或流动层中,根据需要在非活性气体存在下在室温下或通过热处理(加热下)进行混合处理。有时可使用催化剂(水解促进剂等)促进处理。在混炼后,通过进行干燥,从而可制造处理二氧化硅微粉末。处理剂的配合量只要是由该处理剂的被覆面积计算的量以上即可。

[0085] 作为处理剂,具体地,可列举出六甲基二硅氮烷等硅氮烷类,甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷和氯丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂,聚甲基硅氧烷、有机氢聚硅氧烷等有机硅化合物,用它们进行表面处理,作为疏水性二氧化硅微粉末使用。作为处理剂,特别优选硅烷系偶联剂或硅氮烷类。

[0086] (E)成分的配合量,相对于(A)成分100质量份,为1~100质量份,优选为5~60质量份,更优选为10~60质量份。如果比1质量份少,则没有获得充分的补强效果,如果超过100质量份,则硅橡胶组合物的粘度过度升高,作业性、加工性变差。

[0087] 在本发明的加成固化性硅橡胶组合物中,作为其他成分,根据需要任选地配合石英粉、硅藻土、碳酸钙这样的填充剂,炭黑、导电性氧化锌、金属粉等导电剂,含氮化合物、炔属化合物、磷化合物、腈化合物、羧酸盐、锡化合物、汞化合物、硫化物等氢化硅烷化反应控制剂,氧化铁、氧化铈这样的耐热剂,二甲基硅油等内部脱模剂、粘接性赋予剂(特别是在分子中含有选自烯基、环氧基、氨基、(甲基)丙烯酰氧基、巯基等中的至少1种官能性基团的同时在分子中不含SiH基的烷氧基硅烷等有机硅化合物等)、触变性赋予剂等。

[0088] 作为该加成固化性硅橡胶组合物的成型、固化方法,可采用常规方法,作为成型法,可以从注射成型、传递成型、铸塑成型、压缩成型等中选择与目的相符的最佳的手段。作为固化条件,可采用在40~230℃下3秒~160分钟左右的加热处理(一次硫化)条件。另外,进而根据需要可任意地在40~230℃下进行10分钟~24小时左右的二次硫化(后固化)。

[0089] 作为这样的加成固化性硅橡胶组合物的固化速度,如果重视其效率,则在将采用固化性试验机[无转子型圆盘流变仪、移动口模式流变仪或MDR]的130℃下2分钟测定时的10%固化时间(即,给予在130℃下距离测定开始2分钟时的最大扭矩值的10%的扭矩值时的距离测定开始的时间)设为T10(秒),将90%固化时间(即,给予在130℃下距离测定开始2分钟时的最大扭矩值的90%的扭矩值时的距离测定开始的时间)设为T90(秒)时,优选T90-T10为40秒以下,更优选为30秒以下。如果比40秒长,则成型周期差,有时变得不经济。

[0090] 本发明中,将上述加成固化性硅橡胶组合物固化而得到的固化物(硅橡胶)在基于JIS-K6249的压缩率25%、150℃、22小时的压缩永久变形测定中,压缩永久变形成为30%以下,特别是20%以下,尤其是15%以下。如果压缩永久变形为30%以下,则优选作为O型环、填料的材料。再有,为了实现上述压缩永久变形,能够通过含有(A)~(C)成分而成的通常的加成固化性硅橡胶组合物中以上述的配合比率均匀地配合(D)成分而实现。

[0091] 本发明的加成固化性硅橡胶组合物适宜用作需要尽可能低的压缩永久变形的用途,特别是O型环、填料等密封材料。

[0092] 实施例

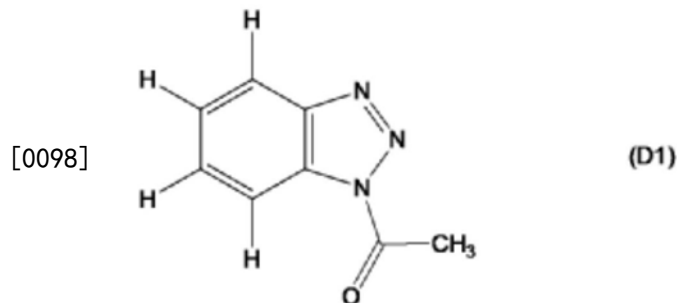
[0093] 以下通过实施例和比较例对本发明具体地说明,但本发明并不限于以下的实施例。应予说明,下述例中,份表示质量份。另外,平均聚合度表示以甲苯作为展开溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度。

[0094] [实施例1]

[0095] 将分子链两末端用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的平均聚合度为750的二甲基聚硅氧烷(A1)100份、作为交联剂的分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度80、SiH基量0.0055摩尔/g的分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.30份(SiH基/乙烯基=2.0摩尔/摩尔)和作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.05份在室温下搅拌了15分钟。接着,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.10份,在室温下搅拌15分钟,得到了硅橡胶配混物A。

[0096] 对于该硅橡胶配混物A100份,添加由下述式表示的苯并三唑衍生物(D1)

[0097] [化12]

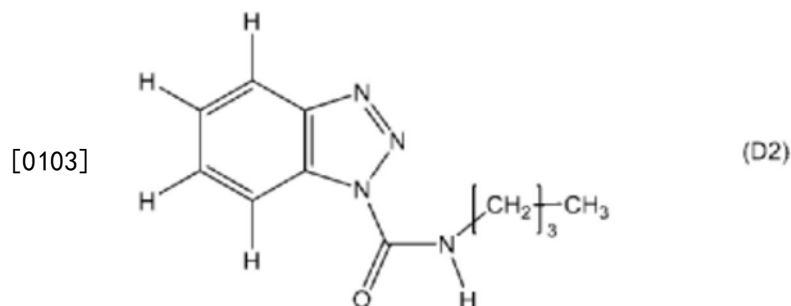


[0099] 0.007份(苯并三唑衍生物/Pt原子=8.5摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

[0100] [实施例2]

[0101] 对于实施例1的硅橡胶配混物A100份,添加由下述式表示的苯并三唑衍生物(D2)

[0102] [化13]



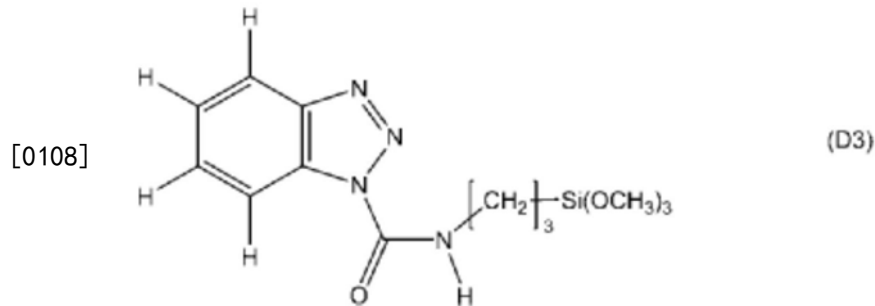
[0104] 0.009份(苯并三唑衍生物/Pt原子=8.0摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,

将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

[0105] [实施例3]

[0106] 对于实施例1的硅橡胶配混物A100份,添加由下述式表示的苯并三唑衍生物(D3)

[0107] [化14]

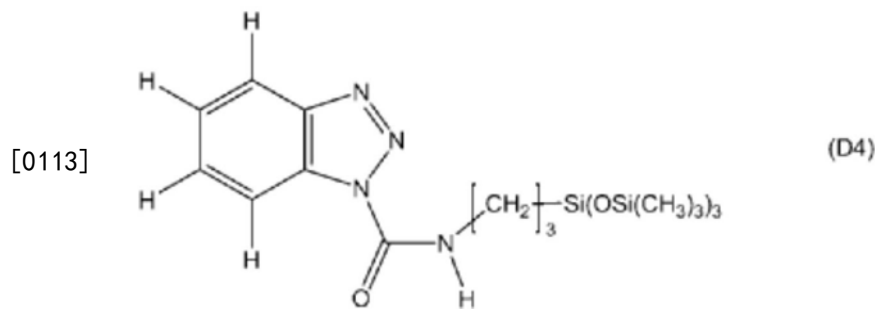


[0109] 0.0135份(苯并三唑衍生物/Pt原子=8.2摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

[0110] [实施例4]

[0111] 对于实施例1的硅橡胶配混物A100份,添加由下述式表示的苯并三唑衍生物(D4)

[0112] [化15]



[0114] 0.0225份(苯并三唑衍生物/Pt原子=8.8摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

[0115] [比较例1]

[0116] 将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对添加苯并三唑衍生物前的实施例1的硅橡胶配混物A的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将硅橡胶配混物A在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结

果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间 22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

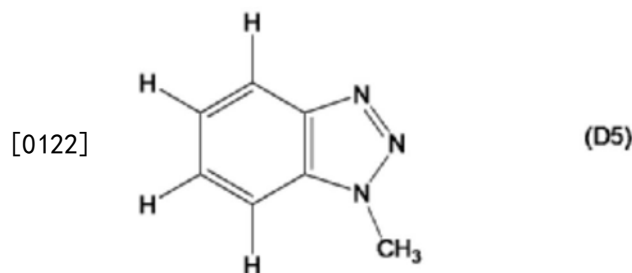
[0117] [比较例2]

[0118] 对于实施例1的硅橡胶配混物A100份,添加苯并三唑0.005份(苯并三唑/Pt原子=8.2摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

[0119] [比较例3]

[0120] 对于实施例1的硅橡胶配混物A100份,添加由下述式表示的苯并三唑衍生物(D5)

[0121] [化16]



[0123] 0.0055份(苯并三唑衍生物/Pt原子=8.0摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表1中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表1中。

[0124] [实施例5]

[0125] 将分子链两末端用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的平均聚合度为750的二甲基聚硅氧烷(A1)60份、采用BET法得到的比表面积为300m²/g的气相法二氧化硅(E1)(日本AEROSIL公司制造、AEROSIL 300)40份、六甲基二硅氮烷8份和水2.0份在室温下混合30分钟后,升温到150℃,持续搅拌3小时,冷却,得到了硅橡胶基料。

[0126] 在该硅橡胶基料100份中添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)40份、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端且侧链(即,与构成主链的二有机硅氧烷单元中的硅原子结合的一价的基团或原子、下同。)的甲基的2.5摩尔%为乙烯基的平均聚合度200的二甲基聚硅氧烷(A2)5份、作为交联剂的分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B2)(聚合度27、SiH基量0.0069摩尔/g的分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.79份(SiH基/乙烯基=1.8摩尔/摩尔)和作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.12份,搅拌了15分钟。接下来,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.10份,搅拌30分钟,得到了均匀的硅橡胶配混物B。

[0127] 对于该硅橡胶配混物B100份,添加实施例1的苯并三唑衍生物(D1)0.007份(苯并

三唑衍生物/Pt原子=12.5摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0128] [实施例6]

[0129] 对于实施例5的硅橡胶配混物B100份,添加实施例2的苯并三唑衍生物(D2)0.009份(苯并三唑衍生物/Pt原子=11.8摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0130] [实施例7]

[0131] 对于实施例5的硅橡胶配混物B100份,添加实施例3的苯并三唑衍生物(D3)0.0135份(苯并三唑衍生物/Pt原子=11.9摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0132] [实施例8]

[0133] 对于实施例5的硅橡胶配混物B100份,添加实施例4的苯并三唑衍生物(D4)0.0225份(苯并三唑衍生物/Pt原子=12.9摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0134] [实施例9]

[0135] 对于实施例5的硅橡胶配混物B100份,添加实施例3的苯并三唑衍生物(D3)0.10份(苯并三唑衍生物/Pt原子=88摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000(阿尔法科技公司制造)对该组合物的130℃下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将该组合物在120℃下进行15分钟加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0136] [比较例4]

[0137] 将采用流变仪MDR2000 (阿尔法科技公司制造) 对添加苯并三唑 衍生物前的实施例5的硅橡胶配混物B的130℃下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将硅橡胶配混物B在120℃下进行15分钟 加压固化而得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间 22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0138] [比较例5]

[0139] 相对于实施例5的硅橡胶配混物B100份,添加苯并三唑0.005 份(苯并三唑/Pt原子=12.0摩尔/摩尔),制成了均匀的硅橡胶组合物。将采用流变仪MDR2000 (阿尔法科技公司制造) 对该组合物的130℃ 下的固化性测定的结果示于表2中。另外,对于将该组合物在120℃ 下进行15分钟加压固化得到的固化物,将通过目视对外观(色调)确 认的结果、基于JIS-K6249对压缩永久变形(压缩率25%、温度150℃、试验时间22小时)测定的结果和通过目视对压缩永久变形试验后的样 品的外观(色调)确认的结果示于表2中。

[0140] [表1]

[0141]

	实施例				比较例		
	1	2	3	4	1	2	3
固化性 T10 (秒)	25	28	26	23	25	29	29
固化性 T90 (秒)	54	59	55	44	46	95	60
T90-T10 (秒)	29	31	29	21	21	66	31
外观(色调)	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色
压缩永久变形 (%)	14	5	7	13	53	29	43
试验后的外观(色调)	无色	无色	无色	无色	黄色	无色	黄色

[0142] [表2]

[0143]

	实施例					比较例	
	5	6	7	8	9	4	5
固化性 T10 (秒)	30	30	29	29	30	31	30
固化性 T90 (秒)	55	57	52	53	60	56	74
T90-T10 (秒)	25	27	23	24	30	25	44
外观(色调)	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色
压缩永久变形 (%)	10	12	10	11	14	46	10
试验后的外观(色调)	无色	无色	无色	无色	无色	无色	无色