

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08K 5/00

C08L 83/04 B29C 33/40



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98813228.1

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1148404C

[22] 申请日 1998.12.18 [21] 申请号 98813228.1

[30] 优先权

[32] 1997.12.26 [33] FR [31] 97/16816

[86] 国际申请 PCT/FR1998/002777 1998.12.18

[87] 国际公布 WO99/033911 法 1999.7.8

[85] 进入国家阶段日期 2000.7.20

[71] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 M·盖伊 F·豪 C·普西尼里

J·维奈特

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 5 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 硅氧烷弹性体模具的稳定化方法

[57] 摘要

本发明涉及一种能够稳定构成模具的硅氧烷弹性体不受待模塑材料的不利影响的添加剂在增加通过加聚或缩聚反应交联的硅氧烷弹性体制得的模具的耐久性方面的用途，该添加剂选自：(a) 抗氧化添加剂，在其结构中含有至少一个  $R-S_q-R'$  基团，其中 R 和 R' 是具有至少 3 个碳原子的单价烷基或具有酯键的单价烷基，或 R 和 R' 一起形成一个环，q 是包括端值在内的 1~3 的整数，(b) 作为自由基抑制剂且在模塑条件下能够产生  $^{>N-O\cdot}$  基团的添加剂。本发明涉及 (a) + (b) 的协同混合物，(a) 和/或 (b) 与亚磷酸酯 (c) 的协同混合物，只是在由通过缩聚反应而交联的硅氧烷弹性体模具中不使用双(1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯作为单独的添加剂。

ISSN 1008-4274



(ai) 或 (aii) 和 (b) 与亚磷酸酯 (c) 的协同混合物,

前提是在由通过缩聚反应交联的硅氧烷弹性体前体制成的模具中不使用双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯作为单独的稳定化添加剂。

2. 权利要求1的方法,其中所述模具是用于模塑聚酯物件。

3. 权利要求1的方法,其中亚磷酸酯(c)是亚磷酸烷基酯,混合亚磷酸烷基芳基酯或亚磷酸芳基酯。

4. 权利要求1的方法,其中添加剂(b)是双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯。

5. 权利要求1的方法,其中亚磷酸酯(c)选自下列化合物:亚磷酸三苯酯、亚磷酸三异癸酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸二月桂酯、亚磷酸二苯基异癸基酯、亚磷酸二苯基异辛基酯、亚磷酸二(苯基)(2-乙基己基)酯、亚磷酸二异癸基苯基酯、亚磷酸三(单壬基苯基)酯,亚磷酸(2,4-二壬基苯基)二(4-单壬基苯基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯和亚磷酸(2,2-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯基))(辛基)酯。

6. 权利要求1的方法,其中(ai)是硫代二丙酸二(十三烷基)酯,3,3'-硫代二丙酸二(十八烷基)酯或3,3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯。

7. 一种弹性体前体硅氧烷,包含:

(A) 具有活性基团的二有机聚硅氧烷油,所述活性基团是:i)可缩合的羟基,或可水解的端基,或ii)键合于硅上的链烯基;

(B) 任选地,一种化合物,当(A)带有上述i)的基团时,该化合物是包含可缩合或可水解基团的硅烷,当(A)带有上述ii)的基团时,该化合物是带有氢原子的二有机聚硅氧烷油;

(C) 催化剂,前提是不使用螯合钛催化剂;

(E) 能够稳定化构成模具的硅氧烷弹性体,使其不受待模塑材料影响的添加剂,所述添加剂是:

(aii) 抗氧剂添加剂,选自季戊四醇四硫醚,



(A) 至少一种二有机聚硅氧烷油，在其链的各端带有至少两个可缩合或可水解的基团或单个羟基，

(B) 当 (A) 是带有羟基端基的油时，包含至少三个可缩合或可水解基团的硅烷或由该硅烷部分水解得到的产物，

(C) 油的缩聚反应催化剂，前提是螯合钛催化剂除外，和

(E) 除双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯作为单独添加剂外的添加剂。

9. 权利要求7的弹性体前体硅氧烷组合物，它可以通过加聚反应交联，包含：

(A) 至少一种二有机聚硅氧烷油，每分子有至少两个键合于硅的链烯基，

(B) 至少一种二有机聚硅氧烷油，每分子有至少三个键合于硅的氢原子，

(C) 催化剂，它是铂族金属化合物。

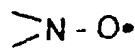
10. 一种可通过加聚反应交联的弹性体前体硅氧烷组合物，包含：

(A) 至少一种二有机聚硅氧烷油，每分子有至少两个键合于硅的链烯基，

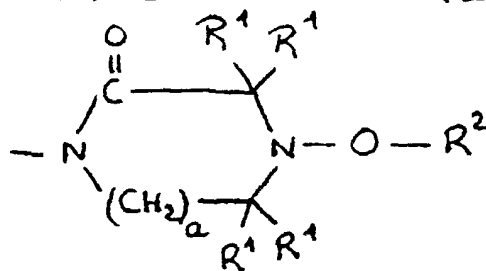
(B) 至少一种二有机聚硅氧烷油，每分子有至少三个键合于硅的氢原子，

(C) 催化剂，它是铂族金属化合物，和

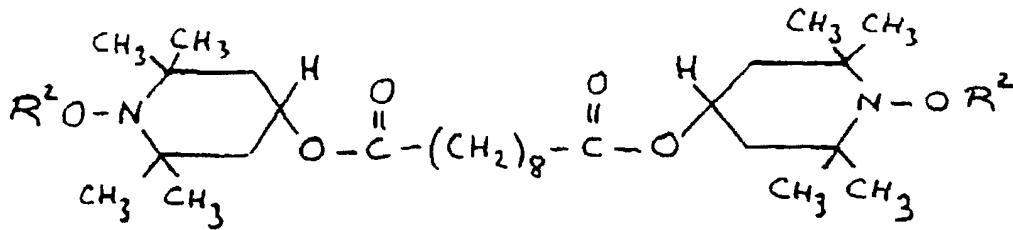
(E) 作为自由基抑制剂的添加剂 (b)，它在模塑条件下能够产生下式基团：



其中，添加剂 (b) 包含至少一个下式基团：

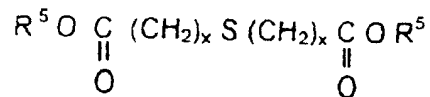


或添加剂 (b) 具有下式：



其中  $R^2$  是任选被一个或多个苯基取代的线性或支化的  $C_1-C_{18}$  烷基， $C_5-C_6$  环烷基或苄基， $a$  是 0 或 1， $R^1$  基团彼此相同或不同，是线性  $C_1-C_3$  烷基，支化的  $C_1-C_3$  烷基，苯基或苄基，

和任选地，(aii) 抗氧化剂添加剂，选自季戊四醇四硫醚，或 (ai) 下式的硫代丙酸酯抗氧化剂添加剂：



其中  $R^5$  是具有包括端值在内的 1~15 个碳原子的烷基， $x$  是包括端值在内的 1~4 的整数，或亚磷酸酯 (c)。

11. 权利要求 10 的组合物，其中亚磷酸酯是亚磷酸烷基酯、混合的亚磷酸烷基芳基酯或亚磷酸芳基酯。

12. 权利要求 10 的组合物，其中添加剂 (b) 是双 (1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯。

## 硅氧烷弹性体模具的稳定化方法

### 技术领域

本发明涉及用于稳定化处理通过加聚或缩聚组合物交联而得到的构成模具的硅氧烷弹性体组分的添加剂的用途。

本发明还涉及能够用于这些硅氧烷弹性体制备的加聚和缩聚组合物。

本发明还涉及由此获得的用于装饰和工业品模塑复制的模具。

本发明还涉及硅氧烷模具的制备方法。

### 背景技术

硅氧烷组合物、特别是硅氧烷缩聚组合物被用于装饰和工业制品的模塑复制。制品的复制首先在于生产要复制制品的阴模，该阴模由硅氧烷弹性体制备并称为“膜片”。硅氧烷交联后，将膜片与起始制品分离。该膜片构成将被用于制品复制的模具。

该类型模具被广泛地用于由树脂例如聚酯树脂所制得制品的复制，它能够精确地复制出要复制制品的最精细细节。于是能够生产大批的复制品。然而，在该应用过程中，模具经历逐渐变化：聚酯树脂的组分、特别是苯乙烯扩散入膜片中并发生聚合。同时，与树脂接触的模具的物理化学结构发生变化：其逐渐硬化，同时失去其防粘性能和撕裂强度。这些变化最终导致当聚酯制品脱模时，模具表面碎片被撕掉。此时模具不再有用。

所涉及的劣化机理是多种多样的。它们取决于与树脂或模塑条件以及与硅氧烷弹性体相关的标准。例如使用具有高含量苯乙烯或过氧化物的树脂成为一个加重因素，其原因在于苯乙烯或过氧化物的扩散可能性增大。树脂聚合反应的放热性能也是一个加重因素。能够导致硅氧烷模具劣化的因素的多样化意味着，至今为止所提供的解决方法从未曾达到完全令人满意的程度。

欧洲专利申请 EP-A-787766 建议通过在缩聚组合物中引入一种添加剂而改进硅氧烷模具的耐久性，该添加剂选自立体位阻酚类、立体

位阻双酚类、立体位阻硫代双酚类、二烷基二硫代磷酸锌、二芳基二硫代磷酸锌、芳香胺或能够是带有 NR 端基的 1-烷基癸二酸酯的立体位阻胺。

仍然需要提高硅氧烷模具的使用寿命，因而需要可能实现这一目的的添加剂。

因而本发明的一个目的是提供能保护构成硅氧烷模具的弹性体不受用于制备待模塑制品的树脂、尤其是聚酯树脂的不利影响的添加剂以便能比以前可进行更多次模塑，同时保持、甚至改善模塑制品的外观。

本申请人发现当硅氧烷模具通过加聚组合物或缩聚组合物的交联产生时，结构中含有 R-S-R 基团的添加剂能使硅氧烷模具的耐久性以意想不到的比例增加。

本申请人还发现，这些添加剂或亚磷酸酯与能够产生  $>N-O\cdot$  基团的添加剂结合也能增加模具的耐久性，这些添加剂表现出协同性。

本申请人还令人惊奇地发现，包括带有 -NOR 端基的 1-烷基癸二酸酯在内的能够产生  $>N-O\cdot$  基团的添加剂本身就 very 有效，而 EP-A-787766 中公开的带有 -NR 基团的同样的 1-烷基癸二酸酯有效性较低，且未与本发明的其他添加剂表现出协同性。

在硅氧烷组合物中引入硫酯已属于公开内容。

EP-A-076,630 涉及由基于螯合钛的催化剂催化的硅氧烷缩聚组合物的特定情况。硫酯或其他添加剂例如二叔丁基苯酚的加入避免了在螯合钛催化剂作用下随着时间推移而出现的弹性体颜色变黄的现象。

EP-A-654,497 涉及包含用于避免室温下过早凝胶的交联控制剂的硅氧烷加聚组合物的特定情况，这使得有可能稳定在适当的时候通过加热而交联的组合物。该申请提供了作为交联控制剂的化合物即在三嗪核的碳原子上具有至少一个过氧基的三嗪和/或式  $R^6-(S)_m-R^7$  的有机硫化物，其中  $R^6$  和  $R^7$  是具有至少 3 个碳原子的单价基团或具有酯键的单价烃基，或  $R^6$  和  $R^7$  一起形成一个环，m 是 1~3 的整数。

#### 发明内容

本发明涉及能够稳定构成模具的硅氧烷弹性体不受待模塑材料的

不利影响的添加剂在增加通过加聚或缩聚反应交联的硅氧烷弹性体制得的模具的耐久性方面的用途，该添加剂选自：

-(a) 抗氧化添加剂，在其结构中含有至少一个  $R-S_q-R'$  基团，其中 R 和 R' 是具有至少 3 个碳原子的单价烃基或具有酯键的单价烃基，或 R 和 R' 一起形成一个环，q 是包括端值在内的 1~3 的整数，

-(b) 作为自由基抑制剂且在模塑条件下能够产生至少一个  $>N-O\cdot$  基团的添加剂，

- (a) + (b) 的协同混合物，

- (a) 和/或 (b) 与亚磷酸酯 (c) 的协同混合物，

只是在由通过缩聚反应而交联的硅氧烷弹性体制得的模具中不使用双 (1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯作为单独添加剂。

更特别地，本发明涉及用于构成用于聚酯制品模塑的模具的硅氧烷弹性体组分的稳定化处理以防止来自聚酯树脂的苯乙烯特别是在硅氧烷弹性体内发生聚合反应且不影响在聚酯核和表面处的聚合反应为目的的用途。

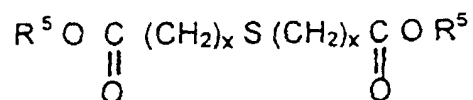
在特别优选的方式中，所述用途是使每个模具模塑次数增加多于 10%，优选增加多于 20%，更优选增加多于 30%。

本发明的另一主题是硅氧烷模具或能够用于此类模具制备的硅氧烷弹性体的制备方法，在该方法中，将上述一种或多种添加剂加入到惯用的弹性体前体硅氧烷组合物中。

下文给出的所有特征都适用于这两个主题。

在所述添加剂 (a) 中，优选：

-(i) 硫代丙酸酯，特别是下式所示种类：



其中  $R^5$  是具有包括端值在内的 1~15 个碳原子的烷基，x 是包括端值在内的 1~4 的整数，

其中可以提及：

·硫代二丙酸二(十三烷基)酯(CAS 10595-72-9)

·3, 3'-硫代二丙酸二(十八烷基)酯(CAS 693-36-7)

·3, 3'-硫代二丙酸二(十二烷基)酯(CAS 123-28-4)

-(ii) 包含连接于四价碳上的几个硫醚基团  $R-S_q-R'$  的化合物, 优选四(硫醚)季戊四醇, 例如季戊四醇四(十二烷基硫代丙酸酯)或 TLPE(CAS 29598-76-3); 硫醚可以是二硫醚, 特别是上述二硫代丙酸酯。

本发明的亚磷酸酯(c)优选是亚磷酸烷基酯、亚磷酸芳基烷基混合酯、亚磷酸芳基酯和各种亚磷酸酯。例如:

亚磷酸三苯酯(式 I)

亚磷酸三异癸酯(II)

亚磷酸三月桂酯(III)

亚磷酸二月桂酯(IV)

亚磷酸二苯基异癸酯(V)

亚磷酸二苯基异辛酯(VI)

亚磷酸二苯基 2-乙基己基酯(VII)

亚磷酸二异癸基苯基酯(VIII)

亚磷酸三单壬基苯基酯(IX)

亚磷酸 2, 4-二壬基苯基二(4-单壬基苯基)酯(X)

亚磷酸三[2, 4-二叔丁基苯基]酯(CAS 31570-04-4)(XI)

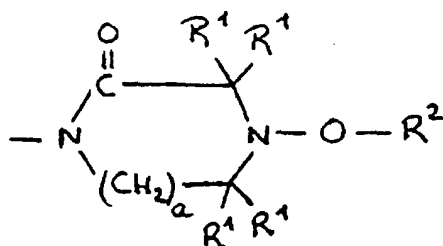
亚磷酸 2, 2-亚甲基双[4, 6-二叔丁基苯基]辛基酯(XII)

Sandoz AG, Basle(瑞士)以商标 Sandostab<sup>®</sup> P-EPQ 销售的产品(XIII)

$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{S}]_3\text{P}$  (XIV)

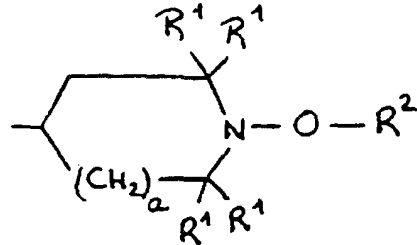
氟代亚磷酸 2, 2'-亚乙基双[4, 6-二叔丁基苯基]酯(CAS 118337-09-0)(XIX)。

添加剂(b)优选包含至少一个下面的基团:



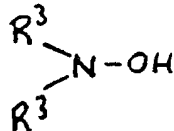
其中  $R^2$  是氢或视具体情况而定地被一个或多个苯基取代的直链或支链  $C_1 \sim C_{18}$  烷基，或  $C_5 \sim C_6$  环烷基或苄基， $a$  是 0 或 1 且优选 1， $R^1$  可彼此相同或不同地选自直链或支链  $C_1 \sim C_3$  烷基、苯基和苄基。

添加剂 (b) 也能够含有至少一个下面的基团：



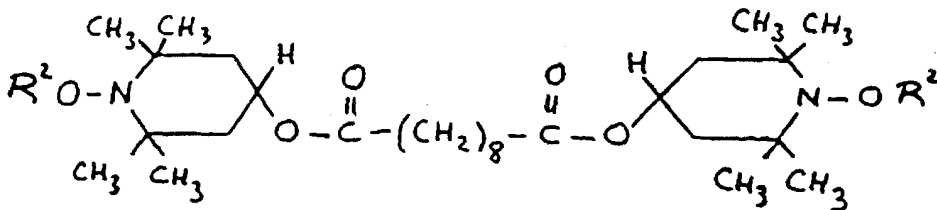
定义如上。

添加剂 (b) 还包括被立体位阻烃基  $R^3$  所  $N, N$ -二取代的羟胺：

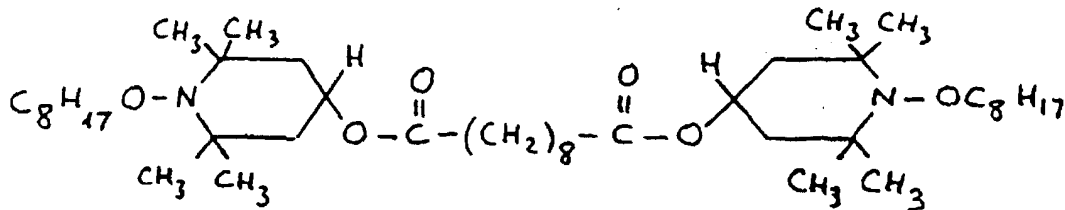


例如二叔丁基羟胺。

最优选的添加剂 (b) 是具有式 (Y) 的那些：



其中含义如上文所给出，且特别是下面的化合物：双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯，具有下面的展开式：



在缩聚组合物的范围内，本发明的一个特定主题是添加剂 (a)、(a)+(b) 和 (a) 和/或 (b) + (c)、视具体情况而定的单独 (b)、上述式 (Y)

除外的用途。

每 100 重量份硅氧烷组合物中，添加剂 (a) 的用量可特别是 1~5 重量份，优选包括端值在内的 1.5~3 重量份。

每 100 重量份硅氧烷组合物中，添加剂 (b) 的用量可特别是 0.2~1 重量份，已知其最佳量一般是大约 0.5。超过该范围，则功效不再增加。

每 100 重量份硅氧烷组合物中，添加剂 (c) 的用量可特别是 0.05~1 重量份，优选 0.1~0.3 重量份。

本发明还适用于通过加聚或缩聚反应在室温下可交联(在加热条件下可被加速的交联反应)的硅氧烷组合物。

本发明特别适用于作为硅氧烷弹性体前体的硅氧烷组合物，该组合物包括：

- (A) 二有机聚硅氧烷油，具有选自 a) 可缩合、可水解端基或羟基和 b) 键连于硅上的链烯基的活性基团；
- (B) 视具体情况而定选自下面物质的化合物：在 (A) 选自基团 (a) 的情况下是包含可缩合或可水解基团的硅烷，在 (A) 选自基团 (b) 的情况下是带有氢原子的二有机聚硅氧烷油；
- (C) 一种催化剂；
- (D) 视具体情况而存在的常用于所述组合物类型中的任何其它添加剂。

根据本发明能够使用的第一组硅氧烷因而包含能够通过缩聚反应固化成硅氧烷弹性体的二有机聚硅氧烷组合物，该组合物包含：

- (A) 至少一种在其链的每一端带有至少两个可缩合或可水解基团或单个羟基的二有机聚硅氧烷油，
- (B) 包含至少三个可缩合或可水解基团的硅烷和/或由该硅烷部分水解得到的产物，当 (A) 是带有羟基端基的油时，
- (C) 用于油的缩聚反应的催化剂。

在上文或下文中，除非另有说明，百分比都是指重量百分比。

能够用于本发明组合物中的二有机聚硅氧烷油更具体地是对应于

式(1)的那些:



其中:

R 表示相同或不同的单价烃基, Y 表示相同或不同的可水解或可缩合基团或羟基,

n 选自 1, 2 和 3, 当 Y 是羟基时  $n=1$ , 且 x 是大于 1、优选大于 10 的整数。

25℃ 时式(1)的油的粘度介于  $50 \sim 10^6$  mPa·s 之间。作为 R 基团的例子, 可以提及具有 1~8 个碳原子的烷基如甲基、乙基、丙基、丁基、己基和辛基、乙烯基或苯基。

作为取代的 R 基团的例子, 可以提及 3, 3, 3-三氟丙基、氯苯基和  $\beta$ -氯乙基。

在工业上常用的式(1)化合物中, 至少 60% 的 R 基团是甲基, 其它基团一般是苯基和/或乙烯基。

作为可水解 Y 基团的例子, 可以提及氨基、酰氨基、胺氧基、酮亚胺氧基、亚胺氧基、烯氧基、烷氧基、烷氧基-烯化氧基、酰氧基和含磷酸根基团, 例如:

- 对于氨基 Y 基团: 正丁基氨基、仲丁基氨基和环己基氨基,
- 对于 N-取代的酰氨基: 苯甲酰氨基,
- 对于胺氧基: 二甲基胺氧基、二乙基胺氧基、二辛基胺氧基和二苯基胺氧基,
- 对于亚胺氧基和酮亚胺氧基: 来自苯乙酮肟、丙酮肟、二苯酮肟、甲基乙基酮肟、二异丙基酮肟和氯代环己酮肟的基团,
- 对于烷氧基 Y 基团: 具有 1~8 个碳原子的基团, 例如甲氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、己氧基和辛氧基,
- 对于烷氧基烯化氧基 Y 基团: 甲氧基乙烯氧基,
- 对于酰氧基 Y 基团: 具有 1~8 个碳原子的基团, 例如甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基和 2-乙基己酰氧基,
- 对于含有磷酸根的 Y 基团: 来自于磷酸二甲酯、磷酸二乙酯和磷酸二

丁酯的基团。

作为可缩合的 Y 基团，可以提及氢原子和卤原子，优选氯。

在上式 (1) 中，当 Y 基团是羟基时，则 n 等于 1，且为了由上式 (1) 的聚合物制备聚有机硅氧烷弹性体，除了缩合反应催化剂外，还需要使用作为下面通式的硅烷的交联剂 (B)：



其中：

R 具有上面式 (1) 中给出的含义，Y' 表示相同或不同的可水解或可缩合基团，a 等于 3 或 4。

对于 Y 基团给出的例子适用于 Y' 基团。

即使在油 (A) 中 Y 不是羟基的情况下，也需要使用式 (2) 的硅烷。

在这种情况下，需要使用与硅烷 (B) 中 Y' 基团相同的油 (A) 的 Y 基团。

式 (1) 的  $\alpha, \omega$ -二羟基化二有机聚硅氧烷一般是粘度为 500 mPa·s (25℃) ~ 500,000 mPa·s (25℃)、优选 25℃ 时 800 ~ 400,000 mPa·s 的油。这些是基本上由式 (R<sub>2</sub>SiO) 的二有机硅烷氧基单元构成的线性聚合物。

然而，不排除一般以杂质形式存在的其它单元例如 RSiO<sub>3/2</sub>、RSiO<sub>1/2</sub> 和 SiO<sub>4/2</sub> 以相对于二有机甲硅烷氧基单元数尤其是至多 1% 的比例存在。

由符号 R 表示的键连于基础油的硅原子上的有机基团能够选自具有 1~3 个碳原子的烷基如甲基、乙基、正丙基、乙烯基、苯基、3,3,3-三氟丙基和  $\beta$ -氟乙基。

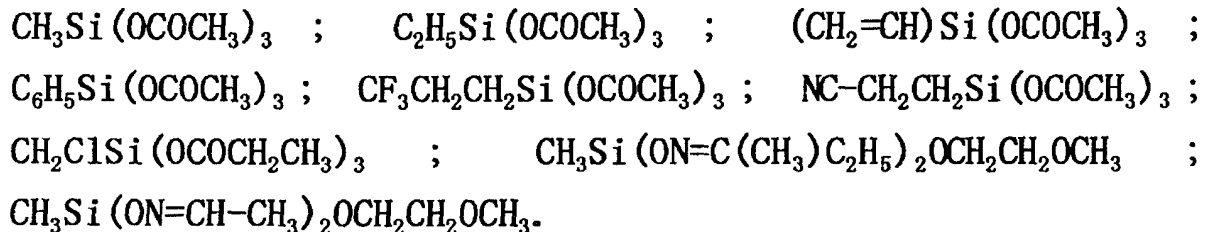
优选地，所有 R 基团的至少 60% 是甲基，且至多 1% 是乙烯基。

作为由式 R<sub>2</sub>SiO 表示的单元的例子，可以提及下式的那些：  
(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO；CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH)SiO；CH<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO；CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO；NC-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)SiO；NC-CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)SiO。

大多数这些基础油是由硅氧烷的生产厂家销售的，而且它们的生产技术是公知的；被描述在例如法国专利 FR-A-1,134,005、FR-A-

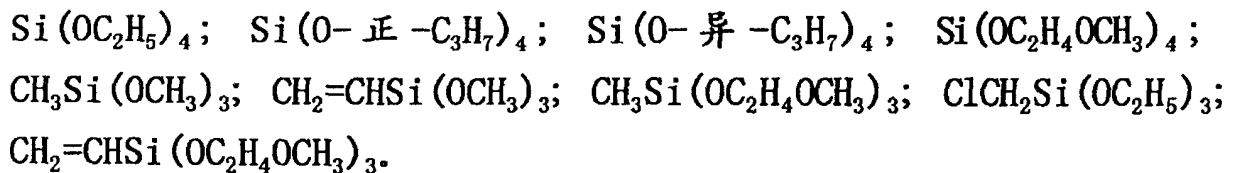
1, 198, 749 和 FR-A-1, 226, 745 中。

作为式(2)的单体硅烷(B)的例子, 更具体地可以提及聚酰氧基硅烷、聚烷氧基硅烷、聚酮亚胺氧基硅烷和聚亚胺氧基硅烷, 且特别是下面的硅烷:



与式(1)所示 $\alpha, \omega$ -二羟基化聚二有机硅氧烷结合的上述硅烷(B)能够被用于在隔绝空气情况下表现稳定的单组分组合物。

作为与式(1)的 $\alpha, \omega$ -二羟基化聚二有机硅氧烷结合的能够被有利地用于两组分组合物中的式(2)所示单体硅烷的例子, 可以提及聚烷氧基硅烷, 且特别是下式的那些:



上述单体硅烷能够全部或部分地被其每一分子共有至少两个、优选三个 Y' 原子且硅的其它价被 SiO 和 SiR 硅氧烷键满足的聚烷氧基聚硅氧烷取代。

作为聚合交联剂的例子, 可以提及聚(硅酸乙酯)。

每 100 重量份式(1)的聚合物中, 通常使用 0.1 ~ 20 重量份式(2)的交联剂。

相对于每 100 重量份式(1)聚硅氧烷, 能够固化成上述类型弹性体的聚有机硅氧烷组合物包含 0.001 ~ 10 重量份、优选 0.05 ~ 3 重量份缩合反应催化剂(C)。

单组分组合物中缩合反应催化剂的含量通常明显地低于两组分组合物中的用量, 且相对于每 100 重量份式(2)聚硅氧烷一般是 0.001 ~ 0.05 重量份。

无论它们被用于单组分还是两组分组合物的制备, 式(2)的交联剂

(B)都可由硅氧烷市场上获得；另外，它们在自室温开始固化的组合物中的用途是已知的；尤其被描述于法国专利 FR-A-1,126,411、FR-A-1,179,969、FR-A-1,189,216、FR-A-1,198,749、FR-A-1,248,826、FR-A-1,314,649、FR-A-1,423,477、FR-A-1,432,799 和 FR-A-2,067,636 中。

本发明的组合物能够另外包含优选选自硅质填料的增强或半增强或疏松填料。

增强填料优选选自热解法硅石和沉淀硅石。根据 BET 方法测定的其比表面积至少是  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、优选大于  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ，初级粒子的平均尺寸小于  $0.1 \mu\text{m}$ （微米），且堆积密度小于  $200 \text{ g/l}$ 。

这些硅石能够原样引入或在用惯用于此用途的有机硅化合物处理之后引入。这些化合物中可以提及甲基聚硅氧烷类例如六甲基二硅氧烷、八甲基二硅氧烷或八甲基环四硅氧烷，甲基聚硅氮烷类例如六甲基二硅氮烷或六甲基环三硅氮烷，氯硅烷类例如二甲基氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基乙烯基二氯硅烷或二甲基乙烯基氯硅烷，和烷氧基硅烷类例如二甲基二甲氧基硅烷、二甲基乙烯基乙氧基硅烷或三甲基甲氧基硅烷。

在该处理过程中，硅石能够使其起始重量增加多达 20%、优选大约 18%。

半增强或疏松填料的粒径大于  $0.1 \mu\text{m}$ （微米），且选自研磨石英、煅烧粘土和硅藻土。

每 100 份油 (A) 中通常使用 0~100 份、优选 5~80 份填料。

上面概括地限定的硅氧烷组合物的基本组分对于本领域技术人员来说是公知的。它们被详细地描述于文献中，且大多数可在市场上获得。

这些组合物在空气夹带的和/或组合物所含的水气存在下在室温下交联。它们被分成两大组。第一组由单组分组合物或包含单一整套配方的组合物构成，该组合物在隔绝大气湿度情况下贮存稳定且在大气湿度下固化成弹性体。在该情况下，所用的缩聚反应催化剂 (C) 是金属

化合物，一般是锡、钛或锆化合物。

取决于可缩合或可水解基团的特性，这些单组分组合物被认为是酸性、中性或碱性的。

作为酸性组合物，可以提及例如专利 US-A-3,035,016、US-A-3,077,465、US-A-3,133,891、US-A-3,409,573、US-A-3,438,930、US-A-3,647,917 和 US-A-3,886,118 中公开的组合物。

作为中性组合物，可以使用例如专利 US-A-3,065,194、US-A-3,542,901、US-A-3,689,454、US-A-3,779,986、GB-A-2,052,540、US-A-4,417,042 和 EP-A-69,256 中公开的组合物。

作为碱性组合物，可以使用例如专利 US-A-3,378,520、US-A-3,364,160、US-A-3,417,047、US-A-3,742,004 和 US-A-3,758,441 中公开的组合物。

按照优选的变换形式，也可以使用单组分流动组合物，例如专利 US-A-3,922,246、US-A-3,956,280 和 US-A-4,143,088 中公开的那些。

作为本发明中优选组的第二组，由两组分组合物或包含两个整套配方的组合物构成，其通常包含 $\alpha, \omega$ -二羟基二有机聚硅氧烷油(A)、硅烷(B)或由该硅烷部分水解得到的产物和作为金属化合物、优选锡化合物的催化剂(C)和/或胺。

此类组合物的例子公开于专利 US-A-3,678,002、US-A-3,888,815、US-A-3,933,729、US-A-4,064,096 和 GB-A-2,032,936。

在这些组合物中，更特别优选的是两组分组合物，其包含：

- (A) 100份粘度为 50~300,000 mPa·s 的 $\alpha, \omega$ -二羟基二有机聚硅氧烷油，其中有机基团选自甲基、乙基、乙烯基、苯基和 3,3,3-三氟丙基，其中至少 60%是甲基，多至 20%是苯基，且至多 2%是乙烯基，
- (B) 0.5~15份聚烷氧基硅烷或聚烷氧基硅氧烷，
- (C) 0.01~1份(以锡金属重量计)锡催化化合物，
- 0~100份、优选 5~80份硅质无机填料。

在上述文献中得到充分描述的锡催化剂(C)尤其可以是一元或二元羧酸的锡盐。这些羧酸锡尤其在 No11 的著作《硅氧烷的化学与技术》，

p. 337, 科学出版社, 1968, 第二版中得到描述。

特别可以提及环烷酸盐、辛酸盐、油酸盐、丁酸盐、二月桂酸二丁基锡或二乙酸二丁基锡。

作为锡催化化合物, 如专利 US-A-3, 186, 963 所述, 也可使用锡盐特别是二羧酸锡与聚(硅酸乙酯)的反应产物。

如专利 US-A-3, 862, 919 所述, 也可以使用二烷基二烷氧基硅烷与羧酸锡的反应产物。

如比利时专利 BE-A-842, 305 所述, 也可使用硅酸烷基酯或烷基三烷氧基硅烷与二乙酸二丁基锡的反应产物。

在交联剂(B)中, 更特别优选烷基三烷氧基硅烷、硅酸烷基酯和聚(硅酸烷基酯), 其中有机基团是具有 1~4 个碳原子的烷基。

硅酸烷基酯能够选自硅酸甲酯、硅酸乙酯、硅酸异丙酯、硅酸正丙酯和选自这些硅酸酯部分水解产物的聚硅酸酯; 这些是由高比例的式  $(R^4O)_3SiO_{0.5}$ 、 $R^4OSiO_{1.5}$ 、 $(R^4O)_2SiO$  和  $SiO_2$  的单元构成的聚合物,  $R^4$  表示甲基、乙基、异丙基或正丙基。其特征通常基于它们的通过测定试样水解产物的数量而确定的二氧化硅含量。

作为聚硅酸酯, 特别可以使用由联合碳化物公司以商标“硅酸乙酯-40<sup>®</sup>”销售的部分水解的硅酸乙酯或部分水解的硅酸丙酯。

缩聚组合物还能够包含相对于每 100 份油(A)的 10~130 重量份在其链的每一端由  $(CH_3)_3SiO_{0.5}$  单元封端的 25℃ 时粘度为 10~5000 mPa·s 的聚二甲基硅氧烷油。

本发明的组合物能够被成型、挤出或特别是被模塑成各种形状, 且能够在大气湿度或加入水的情况下在室温接着被固化成弹性体。在 20~150℃ 的温度下缓慢加热能够加速固化。

根据本发明能够使用的第二组硅氧烷涉及通过氢化硅烷化反应能够固化成弹性体的硅氧烷加聚组合物, 其特征在于它包含:

-(A): 至少一种其每分子具有至少两个键连于硅上的链烯基、优选乙烯基的二有机聚硅氧烷油,

-(B): 至少一种其每分子具有至少三个键连于硅上的氢原子的二有机

聚硅氧烷油,

-(C): 一般是铂族金属化合物的催化有效量的催化剂。

在上下文中, 除非另有说明, 百分比和份数都指重量。

通常选择(A)和(B)的量使得(B)中键连于硅上的氢原子与(A)中键连于硅上的乙烯基的摩尔比一般是 0.4~10, 优选 0.6~5。

(A)中的乙烯基和(B)中的氢原子通常键连于不同的硅原子上。

这些组合物通过有机聚硅氧烷(A)的乙烯基与有机聚硅氧烷(B)的氢化物官能团之间进行的借助铂族金属化合物的催化作用完成的加成反应(也称为氢化硅烷化反应)交联。

乙烯化有机聚硅氧烷(A)能够是具有下式甲硅烷氧基单元的有机聚硅氧烷:



其中 Y 是乙烯基, Z 是对催化剂活性没有不利影响的单价烃基, Z 一般选自包括端值在内的具有 1~8 个碳原子的烷基例如甲基、乙基、丙基和 3,3,3-三氟丙基, 和芳基例如二甲苯基、甲苯基和苯基, a 是 1 或 2, b 是 0、1 或 2, 且 a+b 介于 1~3 之间, 所有其他单元视具体情况而定是平均式的单元:



其中 Z 具有与上文相同的含义, c 的值是 0~3。

有机聚硅氧烷(B)可以是包含下式甲硅烷氧基单元的有机氢化聚硅氧烷:



其中 W 是对催化剂活性没有不利影响的单价烃基, 其对应于与 Z 相同的定义, d 是 1 或 2, e 是 0、1 或 2, 且 d+e 的值介于 1~3, 所有其他单元视具体情况而定是平均式的单元:



其中 W 具有与上文相同的含义, g 的值是 0~3。

a、b、c、d 和 g 的所有端值都包括在内。

有机聚硅氧烷(A)能够单独由式(1)的单元形成, 或可另外包含式(2)

的单元。

有机聚硅氧烷(A)能够具有线性、支化、环状或网状结构。聚合度是2或更高,且一般小于5000。另外,如果有机聚硅氧烷(A)是线性的,其25℃时的粘度小于500,000 mPa·s。

Z一般选自甲基、乙基和苯基,至少60 mol%Z基团是甲基。

有机聚硅氧烷(A)和(B)是公知的,且例如公开于专利 US-A-3,220,972、US-A-3,284,406、US-A-3,436,366、US-A-3,697,473 和 US-A-4,340,709 中。

式(1)的硅烷氧基单元的例子是乙烯基二甲基硅烷氧基单元、乙烯基苯基甲基硅烷氧基单元、乙烯基硅烷氧基单元和乙烯基甲基硅烷氧基单元。

式(2)的硅烷氧基单元的例子是  $\text{SiO}_{4/2}$ 、二甲基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基硅氧烷和苯基硅氧烷单元。

有机聚硅氧烷(A)的例子是含有二甲基乙烯基硅烷氧基端基的二甲基聚硅氧烷、含有三甲基硅烷氧基端基的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物、含有二甲基乙烯基硅烷氧基端基的甲基乙烯基二甲基聚硅氧烷共聚物和环状甲基乙烯基聚硅氧烷。

有机聚硅氧烷(B)能够单独由式(3)的单元形成,或可另外包含式(4)的单元。

有机聚硅氧烷(B)能够具有线性、支化、环状或网状结构。聚合度是2或更高,且一般小于5000。

W基团具有与上面Z基团相同的含义。

式(3)的单元的例子是:  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$  或  $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 。

式(4)的单元的例子与上面对于式(2)单元所给出的那些相同。

有机聚硅氧烷(B)的例子是含有氢化二甲基甲硅烷基端基的二甲基聚硅氧烷、含有三甲基甲硅烷氧基端基的二甲基氢化甲基聚硅氧烷共聚物、含有氢化二甲基甲硅烷氧基端基的二甲基氢化甲基聚硅氧烷共聚物、含有三甲基甲硅烷氧基端基的氢化甲基聚硅氧烷和环状甲基乙烯基聚硅氧烷。

有机聚硅氧烷(B)中键连于硅上的氢原子数目与有机聚硅氧烷(A)中链烯基不饱和基团数目之比介于0.4~10、优选0.6~5之间。然而,如果需要形成泡沫胶,则该比值可以是2~5。

有机聚硅氧烷(A)和/或有机聚硅氧烷(2)能够在与硅氧烷相容的无毒有机溶剂中稀释。

网状有机聚硅氧烷(A)和(B)通常被称为硅氧烷树脂。

硅氧烷加聚组合物的基本组分仅包含线性有机聚硅氧烷(1)和(2),例如公开于上述美国专利:US-A-3,220,972、US-A-3,697,473和US-A-4,340,709中的那些,或同时可包含支化或网状有机聚硅氧烷(A)和(B),例如公开于上述美国专利:US-A-3,284,406和US-A-3,436,366中的那些。

加聚组合物还能够相对于每100份有机聚硅氧烷(A)+(B)包含5~40重量份在其链的每一端均由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 单元封端的25℃时粘度为10~5000 mPa·s的聚二甲基硅氧烷油。

催化剂(C)也是公知的。

优选使用铂和铈化合物。

可以使用铂与美国专利US-A-3,159,601、US-A-3,159,602和US-A-3,220,972和欧洲专利EP-A-57,459、EP-A-188,978和EP-A-190,530公开的有机产物的配合物,和铂与美国专利US-A-3,419,593、US-A-3,715,334、US-A-3,377,432和US-A-3,814,730公开的乙烯基化有机聚硅氧烷的配合物。

可以使用英国专利GB-A-1,421,136和GB-A-1,419,769中公开的铈配合物。

优选铂催化剂。

在该情况下,以铂金属重量计算的催化剂(C)的重量基于有机聚硅氧烷(A)和(B)的总重量一般是2~600 ppm,通常为5~200 ppm。

本发明中优选的组合物包含下列组分:

-(A): 100份在其链的每一端被乙烯基二有机硅烷氧基单元封端的二有机聚硅氧烷油,其键连于硅原子上的有机基团选自甲基、乙基

和苯基，这些基团中至少 60 mol%是甲基，25℃时的粘度为 100 ~ 500,000、优选 1000 ~ 200,000 mPa·s；

-(B)：至少一种选自液体线性或网状均聚物和共聚物的有机氢化聚硅氧烷，其每分子具有至少 3 个键连于不同硅原子上的氢原子，其键连于硅原子上的有机基团选自甲基、乙基，这些基团中的至少 60 mol%是甲基，产物(B)的用量使得氢化物官能团与乙烯基的摩尔比介于 1.1 ~ 4 之间；

-(C)：催化有效量的铂催化剂。

甚至更优选地，至多 50 wt%聚合物(A)被包含三甲基甲硅烷氧基、甲基乙烯基甲硅烷氧基和  $\text{SiO}_{4/2}$  单元的网状共聚物代替，在该共聚物中 2.5 ~ 10 mol%硅原子含有乙烯基，且在该共聚物中三甲基甲硅烷氧基与  $\text{SiO}_{4/2}$  基团的摩尔比介于 0.5 ~ 1 之间。

本发明的组合物还能够包含如上在缩聚组合物范围内所述的增强或半增强或疏松填料(E)。

每 100 份有机聚硅氧烷(A)+(B)中，一般可以使用 5 ~ 100 份、优选 5 ~ 50 份填料。

加聚组合物一般以两个整套配方形式贮存。这是因为一旦混合其所有组分，它们马上交联。如果需要延迟该交联反应以便获得活性物质的良好均化，可以向组合物中加入铂催化剂的抑制剂。

这些抑制剂是公知的。特别可以使用有机胺、硅氮烷、有机脲、二羧酸二酯、炔醇、炔酮或乙烯基甲基环聚硅氧烷(参见例如 US-A-3,445,420 和 US-A-3,989,667)。每 100 份组分(A)中，抑制剂的用量是 0.005 ~ 5 份、优选 0.01 ~ 3 份。

为了使活性物质分布充分均化，实际上需要硅氧烷基质的粘度约为 5000 ~ 30,000 mPa·s (25℃时)。

如此的粘度能够通过预交联获得，通过加入抑制剂将预交联过程终止于达到所需粘度时刻。因而需要足够的时间以便在硅氧烷基质中完全均化活性物质。

通过在使抑制剂不再对铂的催化作用产生影响的温度下加热基质

而使交联完成。

本发明的组合物能够原样被冷捏合，且可被成型，特别是被模塑成各种形状。

本发明的另一主题是作为硅氧烷弹性体前体的硅氧烷组合物，其包含：

- (A) 二有机聚硅氧烷油，其中活性基团选自 i) 可缩合的、可水解的端基或羟基和 2i) 键连于硅上的链烯基、优选乙烯基；
- (B) 视具体情况而定选自下列物质的化合物：在 (A) 选自基团 i) 的情况下是包含可缩合或可水解基团的硅烷，在 (A) 选自基团 ii) 的情况下是带有氢原子的二有机聚硅氧烷油；
- (C) 一种催化剂，只是螯合钛催化剂除外；
- (D) 视具体情况而存在的惯用于所考虑组合物类型中的任何其它添加剂；
- (E) 一种能够稳定构成模具的硅氧烷弹性体的使其不受待模塑材料影响的选自下列物质的添加剂：

- (a) 抗氧化添加剂，在其结构中含有至少一个  $R-S_q-R'$  基团，其中 R 和 R' 是具有至少 3 个碳原子的单价烃基或具有酯键的单价烃基，或 R 和 R' 一起形成一个环，q 是包括端值在内的 1~3 的整数，

- (b) 作为自由基抑制剂且在模塑条件下能够产生  $>N-O\cdot$  基团的添加剂，

- (a) + (b) 的协同混合物，

- (a) 和/或 (b) 与亚磷酸酯 (c) 的协同混合物，

只是在情况 i) 中不使用双 (1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯作为单独的添加剂，和

在情况 2i) 中，当选用添加剂 (a) 时，它必须与 (b) 和/或与 (c) 一起使用。

本发明尤其涉及作为硅氧烷弹性体前体且能够通过缩聚反应交联的硅氧烷组合物，其包含：

- (A) 至少一种在其链的每一端带有至少两个可缩合或可水解基团或单

个羟基的二有机聚硅氧烷油，

- (B) 当 (A) 是带有羟基端基的油时，包含至少三个可缩合或可水解基团的硅烷和/或由该硅烷部分水解得到的产物，
- (C) 用于油的缩聚反应的催化剂，只是螯合钛催化剂除外，
- (E) 一种上述添加剂，即不使用双(1-辛氧基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯作为单独的添加剂。

本发明的另一主题是作为硅氧烷弹性体前体且能够通过加聚反应交联的硅氧烷组合物，其包含：

- (A) 至少一种其每分子具有至少两个键连于硅上的链烯基、优选乙烯基的二有机聚硅氧烷油，
- (B) 至少一种其每分子具有至少三个键连于硅上的氢原子的二有机聚硅氧烷油，
- (C) 作为铂族金属化合物的催化有效量的催化剂，
- (E) 一种上述的添加剂 (a)，当其被选择时，必须与 (b) 和/或 (c) 一起使用。

对于最优选形式，可以提及上述关于组分 (A)、(B)、(C) 和 (E) 以及各种添加剂和添加剂协同混合物的信息。所有混合物都是可接受的。

已经发现，这里所述的用于提高模具耐久性的所有添加剂也能够与加聚组合物一起使用。这对于立体位阻胺型例如癸二酸酯型化合物的添加剂是令人惊奇和意想不到的，因为该类型添加剂的化学性能被认为与这些加聚组合物不相容。这些添加剂被认为特别能够使存在于铂催化剂中的铂盐变性并因而抑制加聚反应。它们的用途仅公开于通过使用其它类型的催化剂 (EP-A-787,766) 的缩聚反应交联的硅氧烷组合物的情况中。本发明特殊的胺与 EP-A-787,766 中所述胺的不同点在于它们的 -NOR 基团，其被证明在两种类型的硅氧烷组合物即加聚组合物和缩聚组合物中是有效和可用的。

同样被发现，这些立体位阻胺甚至能提高由加聚组合物获得的硅氧烷模具的耐久性。

因而本发明的另一主题也是通过加聚反应交联的、包含 (A)、(B)、

(C)和添加剂(b)、其中存在或不存在另一添加剂(a)或(c)的硅氧烷组合物。

本发明的又一主题是由能够通过将上述加聚组合物或缩聚组合物交联而获得的硅氧烷弹性体制得的模具。本发明的另一主题是所得的硅氧烷弹性体。

### 具体实施方式

通过作为非限制性实施例的实施方案更详细地说明本发明。

#### 实施例 1

通过缩聚反应在室温下交联的硅氧烷组合物的制备

##### 1)基本混合物：

通过捏合下面物质制备基本混合物：

-16.9 份(重量) BET 比表面积为  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、用六甲基二硅氮烷处理的热解法二氧化硅，

-30.2 份 在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$  单元封端的  $25^\circ\text{C}$  时的粘度为  $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  的聚二甲基硅氧烷油，

-26.5 份在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{0.5}$  单元封端的  $25^\circ\text{C}$  时的粘度为  $14,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  的羟基化聚二甲基硅氧烷油，

-10 份着色剂，基于  $\text{TiO}_2$  (60 wt%) 和在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$  单元封端的  $25^\circ\text{C}$  时的粘度为  $1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  的聚二甲基硅氧烷油(40 wt%) 的混合物，

-14.2 份平均粒径为  $10 \mu\text{m}$  的研磨石英，

-0.2 份水，

-0.2 份在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{SiO}_{0.5}$  单元封端的  $25^\circ\text{C}$  时的粘度为  $75 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  的羟基化聚二甲基硅氧烷油，和

-所需量的添加剂。

##### 2)催化混合物：

上述基本混合物在  $23^\circ\text{C}$  被均化 1 小时，将溶解于聚二甲基硅氧烷油(在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$  单元封端的  $25^\circ\text{C}$  时的粘度为  $50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ )中的、基于聚(硅酸乙酯)(28 wt%)和二月桂酸二正丁基锡(3 wt%)的 5 份催化剂加入到 100 份该混合物中。

### 3) 硅氧烷的加工:

如上所述催化的基本混合物在 23℃ 被均化大约 1 分钟, 然后在  $20 \times 10^2$  Pa 的真空下将其脱气大约 10 分钟。接着将脱气产物在合适的模具中注塑。模塑产品在室温 (23℃) 下交联, 在 4 天后脱模。

4) 基于不同添加剂进行比较试验 (表 1)。下面给出一些添加剂的详细内容。

硫代二丙酸酯 = 硫代二丙酸双十三烷酯

Tinuvin 123 (Ciba-Geigy) = 双 (1-辛氧基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯

Tinuvin 765 (Ciba-Geigy) = 双 (1-辛氧基-2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶基) 癸二酸酯

亚磷酸苯酚酯 29: 化合物 (XI)

亚磷酸苯酚酯 32: 化合物 (XII)

结果以聚酯制品的数目给出, 该制品可以用所示的加了添加剂的模具模塑。

用于模塑的聚酯树脂是由 DSM (BASF) France 以商标 Synolite® 0328-A-1 销售的树脂。其实施方法如下:

- 将 0.2 重量份辛酸钴 (活化剂) 加入到 100 份树脂中, 然后相对于每 100 份上述混合物加入 2 重量份甲基乙基酮过氧化物。

表 1

添加剂	含量	结果(制品的数目)					
		1	2	3	4	5	6
试验							
参照物		67	50	49	49	47	X
硫代二丙酸酯	1.5	54					
	2.5	60	65	59			
	3	71				63	
TLPE	2.5			61			
Tinuvin 123	0.5	52	57	63	68	67	
Tinuvin 765	0.5					43	
油酸铜	0.5				33		
Tinuvin 123/硫代二丙酸酯	0.5/2.5		72				
	1/2.5			72			
Tinuvin 765/硫代二丙酸酯	0.5/2.5					58	
油酸铜/硫代二丙酸酯	0.5/2.5				46		
Tinuvin 123/亚磷酸苯酚酯 29	1/0.11			72			
己二酸辛酯/亚磷酸苯酚酯 32	1/0.11					47	
己二酸辛酯/亚磷酸苯酚酯 32/Tinuvin 123	1/0.11/0.5					80	

含量: 相对于每 100 份硅氧烷组合物的重量份

## 实施例 2

通过加聚反应在室温下交联的硅氧烷组合物的制备

### 1) 组分 A:

在捏合机中室温 (23℃) 下均化下面的组分:

-20 重量份 BET 比表面积为  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、用六甲基二硅氮烷处理的热解法二氧化硅,

-48 份聚二甲基硅氧烷油, 在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0.5}$  单元 (Vi = 乙烯基) 封端, 25℃ 时的粘度为  $600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ , 每 100 g 油中包含 0.014

个 Si-Vi 官能团,

-12 份聚二甲基硅氧烷油, 在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0.5}$  单元封端, 25℃ 时的粘度为 60,000 mPa·s, 每 100 g 油中包含 0.003 个 Si-Vi 官能团,

-20 份聚二甲基硅氧烷油, 在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$  单元封端, 25℃ 时的粘度为 50 mPa·s, 和

-2.7 ppm (以重量计) 铂金属, 由包含 12 wt% 铂并用二乙烯基四甲基二硅氧烷作为配位体的铂配合物在二乙烯基四甲基二硅氧烷中的溶液提供 (Karstedt 催化剂)。

## 2) 组分 B:

在捏合机中室温 (23℃) 下均化下面的组分:

-16 重量份热解法二氧化硅, 具有 BET 比表面积为 300 m<sup>2</sup>/g, 用六甲基二硅氮烷处理,

-40 份聚二甲基硅氧烷油, 在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_2\text{ViSiO}_{0.5}$  单元 (Vi = 乙烯基) 封端, 25℃ 时的粘度为 600 mPa·s, 每 100 g 油中包含 0.014 个 Si-Vi 官能团,

-44 份聚(二甲基)(氢甲基)硅氧烷油, 在其链的每一端由  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$  单元封端, 25℃ 时的粘度为 20 mPa·s, 每 100 g 油中包含 0.26 个 Si-H 官能团,

-0.11 份甲基乙烯基聚硅氧烷环状四聚体, 每 100 g 化合物包含 1.16 个 Si-Vi 官能团, 和

-所需量添加剂。

## 3) 加工方法:

通过混合 100 份组分 A 与 10 份组分 B 而获得 RTV 组合物。将混合物在  $20 \times 10^2$  Pa 真空下搅拌 10 分钟以便完成脱气。接着将整个混合物在合适的模具中注塑。模塑产物在室温 (23℃) 下交联, 在 4 天后脱模。

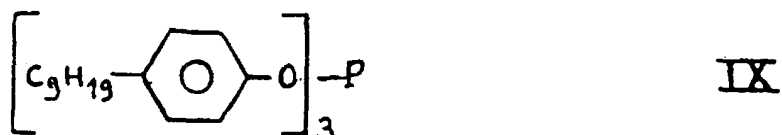
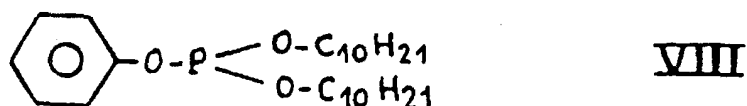
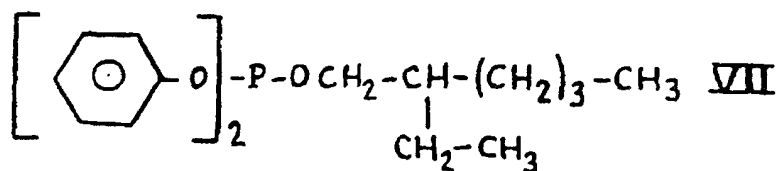
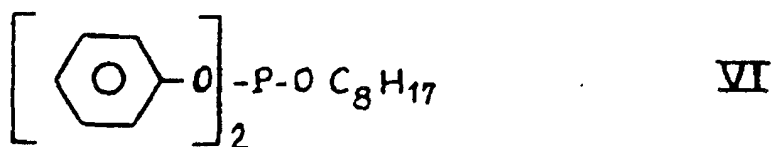
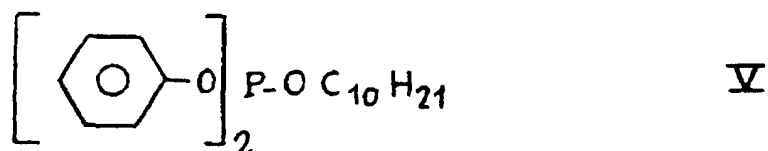
4) 将本发明的添加剂 Tinuvin 123 (参见实施例 1) 引入到组分 B 中。

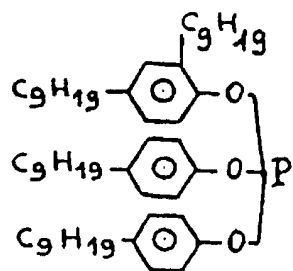
用于模塑的树脂来自 DSM 的 Synolyte 562 (苯乙烯含量: 大约

30%), 由 Group Vaissiere-Favre, Genay, France 提供。

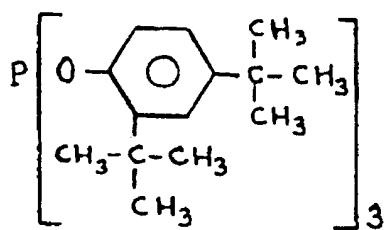
结果示于下表 2 中:

试验的添加剂	含量	制品的数目	制品的外观
没有添加剂		27	
Tinuvin 123	0.5%	37	未被抑制
Tinuvin 123	1%	37	明显得到抑制





X



XI