



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I884253 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：110113376

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08L83/05 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08K5/05 (2006.01)

C08K5/3475 (2006.01)

C08K5/54 (2006.01)

(30)優先權：2020/05/26 日本

2020-091225

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：原立榮 HARA, TATSUEI (JP)；加藤野步 KATO, NOBU (JP)

(74)代理人：李世章

(56)參考文獻：

US 5104919A

審查人員：楊淨淳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

雙液加成硬化型矽酮膠組成物

(57)摘要

本發明是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其特徵在於包含下述成分：

(A)含烯基有機聚矽氧烷；

(B)有機氫聚矽氧烷；

(C)鉑系觸媒；

(D)苯并三唑及/或苯并三唑衍生物；

(E-1)炔醇化合物及/或該化合物經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物；及，

(E-2)含烯基環狀有機聚矽氧烷及/或含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，其與前述(A)成分不同並包含大量的烯基；並且，

該雙液加成硬化型矽酮膠組成物能夠藉由混合組成物 X 與組成物 Y 來進行硬化，前述組成物 X 包含前述(C)成分、前述(E-2)成分，前述組成物 Y 包含前述(B)成分、前述(D)成分、前述(E-1)成分，並且前述組成物 X 或 Y 中至少任一者包含前述(A)成分。藉此可提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物及其硬化物，該組成物的保存性良好，並且在射出成型的情況下適用期長。

無



I884253

【發明摘要】

【中文發明名稱】 雙液加成硬化型矽酮膠組成物

【英文發明名稱】 無

【中文】

本發明是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其特徵在於包含下述成分：

(A) 含烯基有機聚矽氧烷；

(B) 有機氫聚矽氧烷；

(C) 鉑系觸媒；

(D) 苯并三唑及/或苯并三唑衍生物；

(E-1) 炔醇化合物及/或該化合物經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物；及，

(E-2) 含烯基環狀有機聚矽氧烷及/或含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，其與前述(A)成分不同並包含大量的烯基；並且，

該雙液加成硬化型矽酮膠組成物能夠藉由混合組成物X與組成物Y來進行硬化，前述組成物X包含前述(C)成分、前述(E-2)成分，前述組成物Y包含前述(B)成分、前述(D)成分、前述(E-1)成分，並且前述組成物X或Y中至少任一者包含前述(A)成分。藉此可提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物及其硬化物，該組成物的保存性良好，並且在射出成型的情況下適用期長。

【英文】

無

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】雙液加成硬化型矽酮膠組成物

【英文發明名稱】無

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物。

【先前技術】

【0002】 矽酮膠因為具有良好的耐熱性、耐寒性、安全性、電絕緣性、耐候性、耐久性，所以被使用於以下廣泛的技術領域：車載用的管線和墊片材料、影印機用的輥和微波爐的密封材料等的電氣和電子用構件、建築構件、纖維的包覆材料等。矽酮膠的成型方法，可列舉注入成型、壓縮成型、分注成型、射出成型、擠壓成型、轉注成型等，但是使用加成硬化型矽酮膠之射出成型在成型循環的層面是效率最好的方法。最近為了進一步降低環境負擔而謀求一種在低溫且短時間內的成型。

【0003】 為了提高加成硬化型液態矽酮膠組成物的硬化速度，需要進行觸媒的增量或控制劑的減量。但是，若只單純地實行觸媒的增量或控制劑的減量，適用期(pot life)會大幅地縮短而變得會有顯著地損失作業性這樣的問題。作為解決該問題的方法，已提案有一種方法，其對於加成

交聯性的矽酮膠組成物微量地添加三唑系化合物，藉此能夠在低溫中快速硬化並且可獲得作業性充分的適用期（專利文獻1）。

【0004】 利用射出成型機將上述微量地包含三唑系化合物之加成交聯性的矽酮膠組成物進行成型時，在雙液混合為均勻之處具有充份的適用期。但是，在預混部這樣的成型機內剛開始混合雙液成分的部分，則會混合不均，並且在鉑觸媒濃度較高之處，會發生適用期變得比設計更短這樣的問題。

【0005】 為了解決該問題，而將包含鉑觸媒之成分預先與作為反應控制劑的炔醇(acetylenic alcohol)化合物進行混合時，會產生鉑黑，而會有造成材料變色這樣的問題。又，已知當將包含鉑觸媒之成分預先與作為反應控制劑的苯并三唑進行混合時，硬化會經時性地變慢，並且保存穩定性差。

[先前技術文獻]

(專利文獻)

【0006】 專利文獻1：日本特開2014-122271號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

【0007】 有鑑於上述情況，本發明的目的在於提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其保存性良好，能夠在較為低溫且短時間內成型，並且在射出成型的情況下，即便雙液的混合比率失衡，適用期仍長。

[解決問題的技術手段]

【0008】 為了解決上述問題，本發明提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其特徵在於包含下述成分：

(A) 一分子中具有至少 2 個鍵結在矽原子上的烯基之含烯基有機聚矽氧烷 100 質量份；

(B) 一分子中具有至少 2 個與矽原子鍵結的氫原子之有機氫聚矽氧烷 0.2 ~ 20 質量份；

(C) 鉑系觸媒，其相對於前述 (A) 成分和前述 (B) 成分的合計質量，鉑族金屬以質量換算計為 0.5 ~ 500 ppm；

(D) 苯并三唑及 / 或苯并三唑衍生物，其相對於 1 莫耳的前述 (C) 成分的鉑原子為 2 ~ 100 莫耳；

(E-1) 炔醇化合物及 / 或該化合物的醇性羥基經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物，相對於 1 莫耳的前述 (C) 成分的鉑原子，其炔基為 1 ~ 500 莫耳；及，

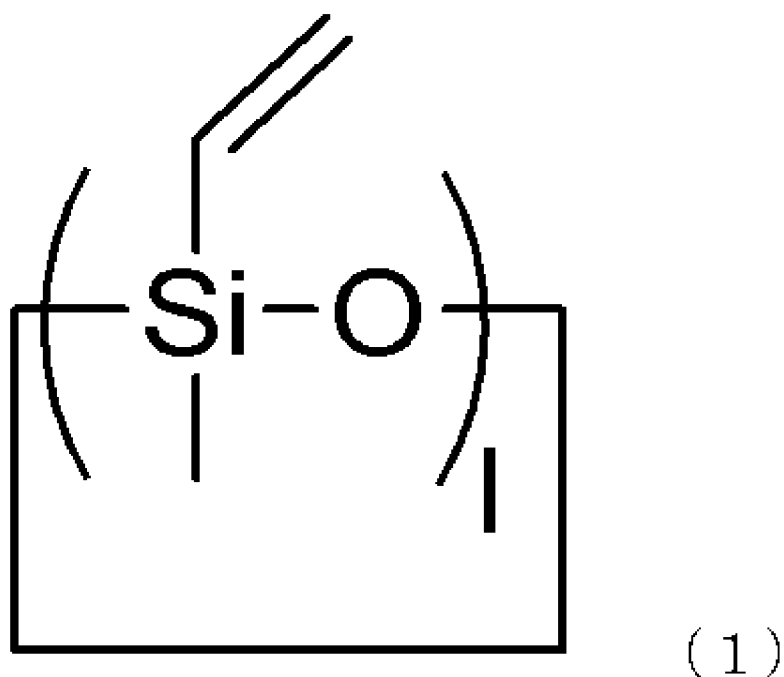
(E-2) 含烯基環狀有機聚矽氧烷及 / 或含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，其與前述 (A) 成分不同，相對於 1 莫耳的前述 (C) 成分的鉑原子為 1 ~ 500 莫耳，該含烯基環狀有機聚矽氧烷的全部的矽原子中具有至少 1 個烯基，該含烯基鏈狀有機聚矽氧烷的烯基相對於鍵結在矽原子上的全部取代基的合計的比例為 20 % 莫耳以上；並且，

該雙液加成硬化型矽酮膠組成物能夠藉由混合組成物 X 與組成物 Y 來進行硬化，前述組成物 X 至少包含前述 (C) 成分、前述 (E-2) 成分，前述組成物 Y 至少包含前述 (B) 成

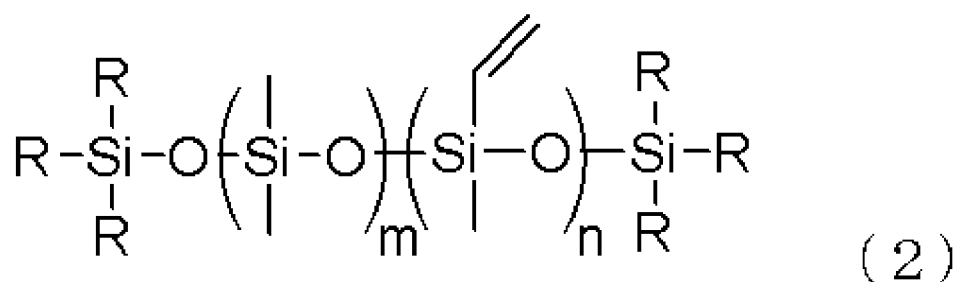
分、前述(D)成分、前述(E-1)成分，並且前述組成物X或Y中至少任一者包含前述(A)成分。

【0009】 只要是這樣的構成，就能夠提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物及使該組成物硬化而成的矽酮膠硬化物，該組成物的保存性良好，能夠在較為低溫且短時間內成型，並且在射出成型的情況下，即便雙液的混合比率失衡，適用期仍長。

【0010】 又，較佳是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，前述(E-2)成分中的含烯基環狀有機聚矽氧烷由下述通式(1)表示及/或前述(E-2)成分中的含烯基鏈狀有機聚矽氧烷由下述通式(2)表示：



通式(1)中，1為3以上；



通式(2)中，R為碳數1～10的未經取代或經取代之一價烴基，其可以互為相同種類或不同種類，m為0以上，n為2以上，m+n為2以上並且n/(m+n)為0.2以上。

【0011】藉由使用這樣的有機聚矽氧烷，能夠在保持鉑觸媒的保存穩定性的狀態下控制反應。

【0012】進一步較佳是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，相對於100質量份的前述(A)成分，含有5～100質量份的補強性二氧化矽微粉末作為(F)成分。

【0013】若使用補強性二氧化矽微粉末，能夠提高矽酮膠組成物的強度。

【0014】又，較佳是前述(F)成分為基於BET法的比表面積為50 m²/g以上的發煙二氧化矽。

【0015】若使用這樣的發煙二氧化矽，可進一步提升橡膠強度。

【0016】進一步較佳是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，前述組成物X與前述組成物Y分別在80℃中保存3天後均勻混合而成的混合物的硬化速度，在日本工業規格JIS K 6300-2:2001所記載的使用扭轉振動式圓錐轉子加硫試驗機的加硫試驗中，在110℃中進行硬化5分鐘來測定硬化程度時，將此時產生最大力矩的10%力矩的硬化時

間設為 T_{10} ，並將產生 90% 力矩的硬化時間設為 T_{90} 時， T_{10} 為 10 ~ 60 秒並且 $(T_{90} - T_{10})$ 為 50 秒以內。

【0017】 只要是這樣的組成物，作業效率和成型的容易度會變得良好。

【0018】 除此之外，較佳是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，將前述組成物 X 與前述組成物 Y 均勻混合，並將在 25℃ 中靜置 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度設為 η_{24} 時， $\eta_{24} \leq 5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下。

【0019】 只要是這樣的矽酮膠組成物，成型會變得容易。
[發明的效果]

【0020】 根據本發明，能夠提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物及使該組成物硬化而成的矽酮膠硬化物，該組成物的保存性良好，能夠在較為低溫且短時間內成型，並且在射出成型的情況下，即便雙液的混合比率失衡，適用期仍長。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0021】 如同上述，仍謀求提供一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物及使該組成物硬化而成的矽酮膠硬化物，該組成物的保存性良好，能夠在較為低溫且短時間內成型，並且

在射出成型的情況下，即便雙液的混合比率失衡，適用期仍長。

【0022】 為了達成上述目的，本發明人致力於反覆研究的結果，發現下述事實，進而完成本發明，該事實是：將雙液加成硬化型矽酮膠組成物作成組成物X與組成物Y時，以組成物X包含鉑觸媒與具有特定結構之含烯基有機聚矽氧烷，組成物Y包含有機氫聚矽氧烷、炔醇化合物及/或該化合物的醇性羥基經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物、苯并三唑及/或苯并三唑衍生物的方式來劃分為雙液，藉此可獲得一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物及使該組成物硬化而成的矽酮膠硬化物，該組成物的保存性良好，能夠在較為低溫且短時間內成型，並且在射出成型的情況下，即便雙液的混合比率失衡，適用期仍長。

【0023】 亦即，本發明是一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其特徵在於包含下述成分：

(A) 一分子中具有至少2個鍵結在矽原子上的烯基之含烯基有機聚矽氧烷100質量份；

(B) 一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子之有機氫聚矽氧烷0.2～20質量份；

(C) 鉑系觸媒，其相對於前述(A)成分和前述(B)成分的合計質量，鉑族金屬以質量換算計為0.5～500ppm；

(D) 苯并三唑及/或苯并三唑衍生物，其相對於1莫耳的前述(C)成分的鉑原子為2～100莫耳；

(E-1) 炔醇化合物及/或該化合物的醇性羥基經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物，相對於1莫耳的前述(C)成分的鉑原子，其炔基為1~500莫耳；及，

(E-2) 含烯基環狀有機聚矽氧烷及/或含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，其與前述(A)成分不同，相對於1莫耳的前述(C)成分的鉑原子為1~500莫耳，該含烯基環狀有機聚矽氧烷的全部的矽原子中具有至少1個烯基，該含烯基鏈狀有機聚矽氧烷的烯基相對於鍵結在矽原子上的全部取代基的合計的比例為20%莫耳以上；並且，

該雙液加成硬化型矽酮膠組成物能夠藉由混合組成物X與組成物Y來進行硬化，前述組成物X至少包含前述(C)成分、前述(E-2)成分，前述組成物Y至少包含前述(B)成分、前述(D)成分、前述(E-1)成分，並且前述組成物X或Y中至少任一者包含前述(A)成分。

【0024】 以下，詳細地說明本發明，但是本發明並未限定於此。

【0025】 [雙液加成硬化型矽酮膠組成物]

本發明的雙液加成硬化型矽酮膠組成物是含有以下的(A)、(B)、(C)、(D)、(E-1)及(E-2)成分而成者。

【0026】 [(A)含烯基有機聚矽氧烷]

(A)成分是一分子中含有至少2個與矽原子鍵結的烯基之有機聚矽氧烷，並且是本組成物的主劑(基質聚合物)。作為該(A)成分，能夠使用由下述平均組成式(3)表示者。

$$R^1_a SiO_{(4-a)/2} \quad (3)$$

平均組成式(3)中， R^1 是碳數1~10的未經取代或經取代之一價烴基，其可以互為相同種類或不同種類，較佳是碳數1~8的未經取代或經取代之一價烴基， a 為1.5~2.8的正數，較佳是1.8~2.5的正數，更佳是1.95~2.05的正數。

【0027】 此處，作為由 R^1 表示的碳數1~10的未經取代或經取代之一價烴基，可列舉下述基，但是較佳是全部的 R^1 中的90mol%以上為甲基，更佳是除了烯基以外全部的 R^1 為甲基，該等基是：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苯甲基、苯乙基、苯丙基等芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等烯基；該等基的部分或全部的氫原子以氟、溴、氯等鹵素原子、氰基等取代而成者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰乙基等。

【0028】 又， R^1 中需要至少2個烯基(較佳是碳數2~8者，更佳是2~6)，特佳是乙烯基。

【0029】 再者，烯基的含量在有機聚矽氧烷中，較佳是設為 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ，特佳是設為 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 。只要烯基的含量為 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ ，就能夠獲得橡膠狀物質。該烯基可鍵結於分子鏈末端的矽原子上，也可以鍵結在分子鏈中的矽原子上，也可以鍵結於兩者之上。

【0030】 該有機聚矽氧烷的結構，基本上是分子鏈兩末端以三有機矽氧基進行封端，並且主鏈具有由重複的二有機矽氧烷單元所構成之直鏈狀結構，但是也可以部分地具有支鏈狀結構、環狀結構等。

【0031】 作為由上述平均組成式(3)表示的有機聚矽氧烷，可列舉例如：兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基聚矽氧烷、兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙烯基矽氧烷共聚物、兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙烯基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端甲基三氟丙基聚矽氧烷、兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷共聚物、兩末端二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷・甲基乙烯基矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷・乙烯基甲基矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷・乙烯基甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧基封端乙烯基甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷共聚物、末端三甲基矽氧基・二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基聚矽氧烷、末端三甲基矽氧基・二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙烯基矽氧烷共聚物、末端三甲基矽氧基・二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、末端三甲基矽氧基・二甲基乙烯基矽氧基封端二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷・

甲基乙炔基矽氧烷共聚物、末端三甲基矽氧基・二甲基乙炔基矽氧基封端甲基三氟丙基聚矽氧烷、末端三甲基矽氧基・二甲基乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷共聚物、末端三甲基矽氧基・二甲基乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷共聚物、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端二甲基聚矽氧烷、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷共聚物、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端甲基三氟丙基聚矽氧烷、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷共聚物、兩末端甲基二乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷共聚物、兩末端三乙炔基矽氧基封端二甲基聚矽氧烷、兩末端三乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷共聚物、兩末端三乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端三乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端三乙炔基矽氧基封端甲基三氟丙基聚矽氧烷、兩末端三乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷共聚物、兩末端三乙炔基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基三氟丙基矽氧烷・甲基乙炔基矽氧烷共聚物等。

【0032】 針對分子量，平均聚合度(數量平均聚合度 M_n ，以下亦同)為1500以下，通常是100~1500，較佳是150~1000。只要平均聚合度是100~1500，可獲得橡膠狀物質，並且成型性會變得良好。該平均聚合度，通常能夠以甲苯作為展開溶劑並以GPC(膠透層析術)分析的聚苯乙烯換算值來求出。

【0033】 (A)成分的有機聚矽氧烷的黏度並無特別限定，從組成物的處理作業性、所獲得的硬化物的強度為良好的這點來看，在25℃時的黏度較佳是200~150000 mPa·s，更佳是400~100000 mPa·s。再者，本發明中，黏度是利用日本工業規格JIS K 7117-1:1999所述之方法所測得的在25℃中的黏度，並且是以BH型旋轉黏度計所測得的數值。

【0034】 再者，作為(A)成分，只要是含有至少2個鍵結在矽原子上的烯基之有機聚矽氧烷，能夠併用分子結構或聚合度不同的1種或2種以上的有機聚矽氧烷。

【0035】 [(B)有機氫聚矽氧烷]

(B)成分是一分子中具有至少2個、較佳是3個以上鍵結在矽原子上的氫原子(SiH基)之有機氫聚矽氧烷，並且是可作為硬化劑(交聯劑)來進行作用者，其分子中的SiH基可藉由與前述(A)成分中的鍵結在矽原子上的烯基進行氫矽基化加成反應來進行交聯，而用以使組成物硬化。

【0036】 作為該(B)成分也就是有機氫聚矽氧烷，例如可適合使用由下述平均組成式(4)表示並且在一分子中具有

至少2個矽原子鍵結氫原子(SiH基)者，較佳是3個以上，更佳是3～100個，進一步較佳是4～50個。

$$R^2_b H_c SiO_{(4-b-c)/2} \quad (4)$$

平均組成式(4)中， R^2 是碳數1～10的未經取代或經取代之一價烴基，其可以互為相同種類或不同種類，較佳是碳數1～8的未經取代或經取代之一價烴基，又， b 為0.7～2.1的正數， c 為0.001～1.0的正數，且 $b+c$ 為滿足0.8～3.0的正數。

【0037】 此處，作為 R^2 的一價烴基，能夠列舉與例示於 R^1 相同者，但是較佳是不具脂肪族不飽和基者。

【0038】 又， b 為0.7～2.1的正數，較佳是0.8～2.0的正數， c 為0.001～1.0的正數，較佳是0.01～1.0的正數， $b+c$ 為滿足0.8～3.0的正數，較佳是滿足1.0～2.5的正數，有機氫聚矽氧烷的分子結構，可以是直鏈狀、環狀、支鏈狀、三維網狀中的任一結構。

【0039】 再者，SiH基的含量，在有機氫聚矽氧烷中較佳是設為0.0005～0.020 mol/g，特佳是0.001～0.017 mol/g。只要SiH基的量是0.0005 mol/g以上，交聯可充分地進行而會變得容易獲得強度，又，只要是0.020 mol/g以下，就能夠獲得穩定的有機氫聚矽氧烷。

【0040】 此時，適合使用一分子中的矽原子的數量(或聚合度)為2～300個且在室溫(25℃)中為液態者，尤其是3～150個，特佳是4～100個左右。再者，鍵結在矽原子上的

氫原子可位於分子鏈末端、分子鏈鏈中(非末端)中任一處，也可以位於兩者之中。

【0041】 作為上述的(B)成分的有機氫聚矽氧烷，可列舉1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、參(氫二甲基矽氧基)甲基矽烷、參(氫二甲基矽氧基)苯基矽烷、甲基氫環聚矽氧烷、甲基氫矽氧烷・二甲基矽氧烷環狀共聚物、兩末端三甲基矽氧基封端甲基氫聚矽氧烷、兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基氫矽氧烷共聚物、兩末端二甲基氫矽氧基封端二甲基聚矽氧烷、兩末端二甲基氫矽氧基封端二甲基矽氧烷・甲基氫矽氧烷共聚物、兩末端三甲基氫矽氧基封端甲基氫矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧基封端甲基氫矽氧烷・二苯基矽氧烷・二甲基矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧基封端甲基氫矽氧烷・甲基苯基矽氧烷・二甲基矽氧烷共聚物、兩末端二甲基氫矽氧基封端甲基氫矽氧烷・二甲基矽氧烷・二苯基矽氧烷共聚物、兩末端二甲基氫矽氧基封端甲基氫矽氧烷・二甲基矽氧烷・甲基苯基矽氧烷共聚物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單元與 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元所構成之共聚物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單元與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元所構成之共聚物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單元與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元與 $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 單元所構成之共聚物、該等例示化合物中的部分或全部的甲基經其他烷基或苯基等取代而成者等。

【0042】 又，作為(B)成分的有機氫聚矽氧烷，在上述例示的化合物等中，可以是含多價芳香族環之有機氫聚矽氧

烷，其在構成分子的部分的矽氧烷骨架(-Si-O-Si-)上(通常是形成矽氧烷鍵的部分的氧原子位置)，含有通常為二價～四價的含芳香族環之烴骨架(例如伸烷骨架、雙伸苯骨架、雙(伸苯)醚骨架、雙(伸苯)甲烷骨架、2,2-雙(伸苯)丙烷骨架、2,2-雙(伸苯)六氟丙烷骨架等)。

【0043】 (B)成分也就是有機氫聚矽氧烷的調配量，相對於(A)成分的合計100質量份為0.2～20質量份，較佳是0.3～10質量份。若小於0.2質量份，交聯會無法充分地進行，而無法獲得硬度優異的硬化物。若多於20質量份，則會有矽氧硬化物的柔軟性消失的情況或變脆的情況。

【0044】 又，上述(B)成分的可機氫聚矽氧烷中的鍵結在矽原子上的氫原子(SiH基)與(A)成分和(B)成分中的(尤其是(A)成分中的)鍵結在矽原子上的烯基的總量的莫耳比(SiH基/烯基)，較佳是成為1.8～10的量，特佳是2.0～5。只要該比是1.8以上且10以下，就能夠使低溫中的硬化性良好並能夠維持矽氧硬化物的柔軟性。

【0045】 [(C)鉑系觸媒(鉑系金屬觸媒)]

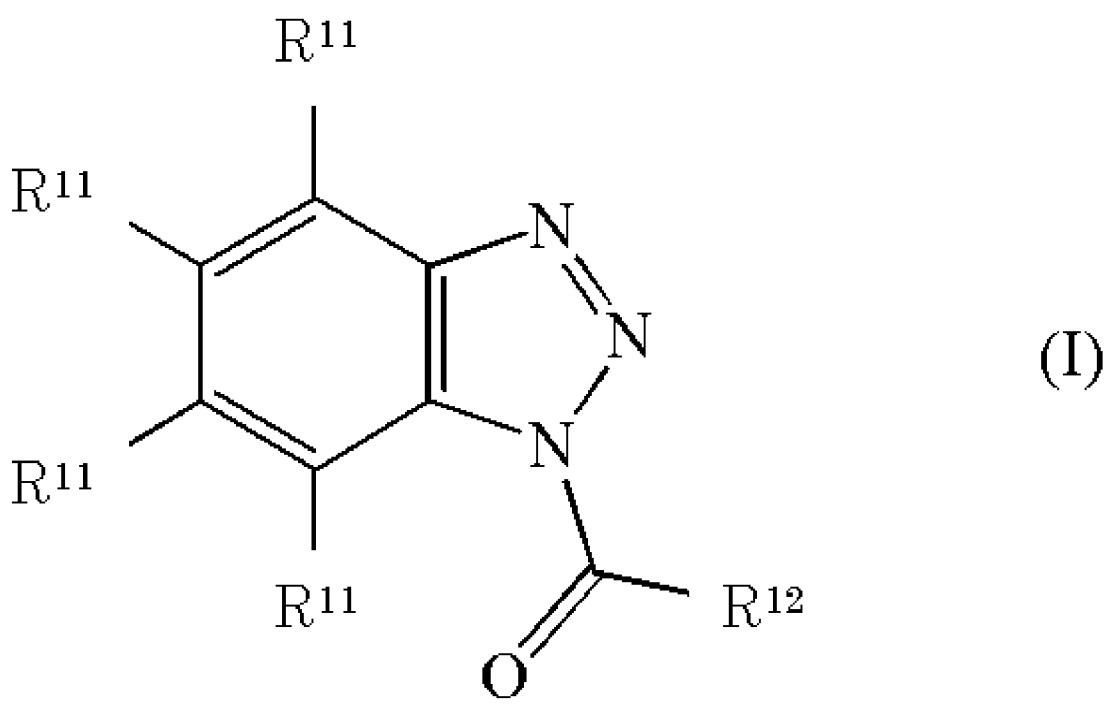
作為(C)成分，可列舉鉑黑、四氯化鉑、氯鉑酸、氯鉑酸與一價醇之反應物、氯鉑酸與烯烴類之錯合物、雙乙醯乙酸鉑等鉑族金屬系觸媒。

【0046】 再者，該鉑族金屬系觸媒的調配量能夠設為觸媒量，相對於(A)成分和(B)成分的合計質量，通常能夠設為鉑族金屬以質量換算計為0.5～500ppm左右，特別是1～200ppm左右。若小於0.5ppm，硬化會無法充分地進行，

若多於 500 ppm 則無法獲得與觸媒的量成比例的效果而沒有經濟效益。(C) 成分的鉑族金屬系觸媒可單獨使用 1 種，也可以併用 2 種以上。

【0047】 [(D) 苯并三唑及 / 或 苯并三唑衍生物]

(D) 成分是苯并三唑及 / 或 苯并三唑衍生物，苯并三唑衍生物是由下述通式 (I) 表示的苯并三唑衍生物，藉由其與上述的 (C) 成分的鉑系觸媒進行相互作用，會使硬化後的矽酮膠的壓縮永久變形降低，而能夠獲得用以進行作業的充分的適用期。



通式 (I) 中， R^{11} 為氫原子或碳數 1 ~ 6 的一價烴基， R^{12} 為碳數 1 ~ 15 的一價烴基或由下述通式 (I') 表示的基，

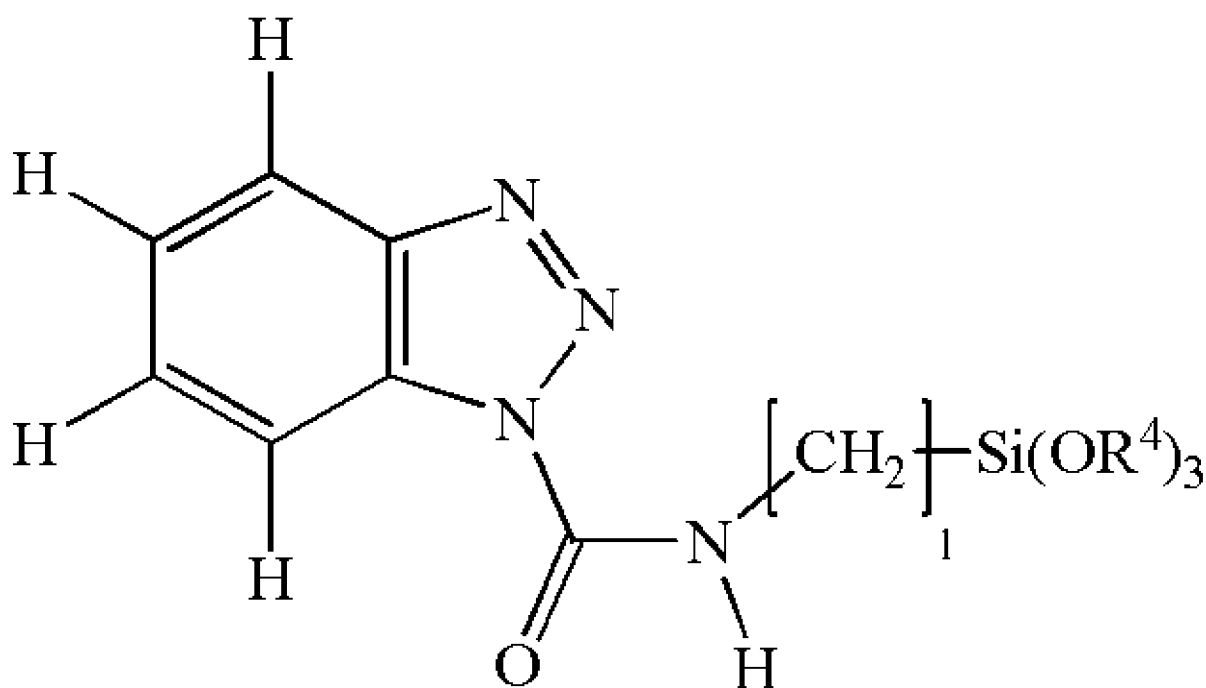


通式(I')中， R^3 為 $-(CH_2)_a-Si(OR^4)_3$ ， R^4 為碳數1～4的烷基或 SiR^5_3 基(R^5 是碳數1～4的烷基)， a 為1～6的整數，*表示鍵結點。

【0048】 此處， R^{11} 為氫原子或碳數1～6的一價烴基，作為碳數1～6的一價烴基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、環己基等烷基；和該等烷基的部分或全部的氫原子以氟、溴、氯等鹵素原子、氰基等取代而成者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰乙基等。該等之中，從合成的層面來看較佳是氫原子或甲基。

【0049】 以下表示具體性的苯并三唑衍生物的例子。

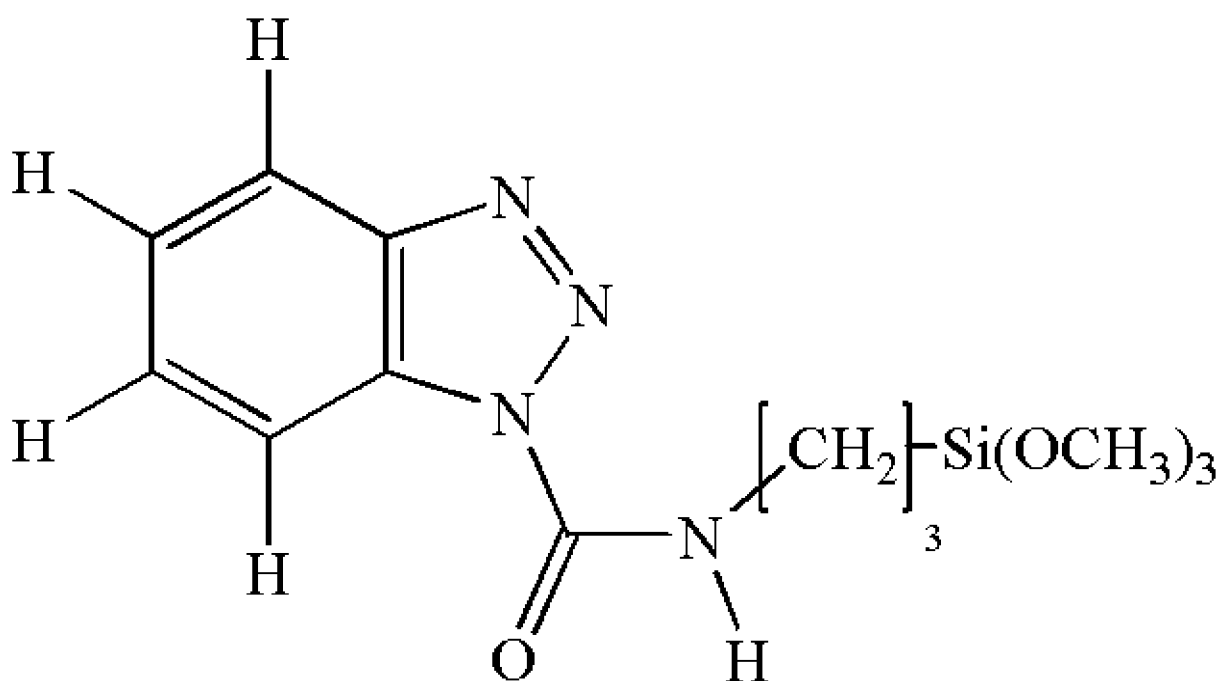
【0050】



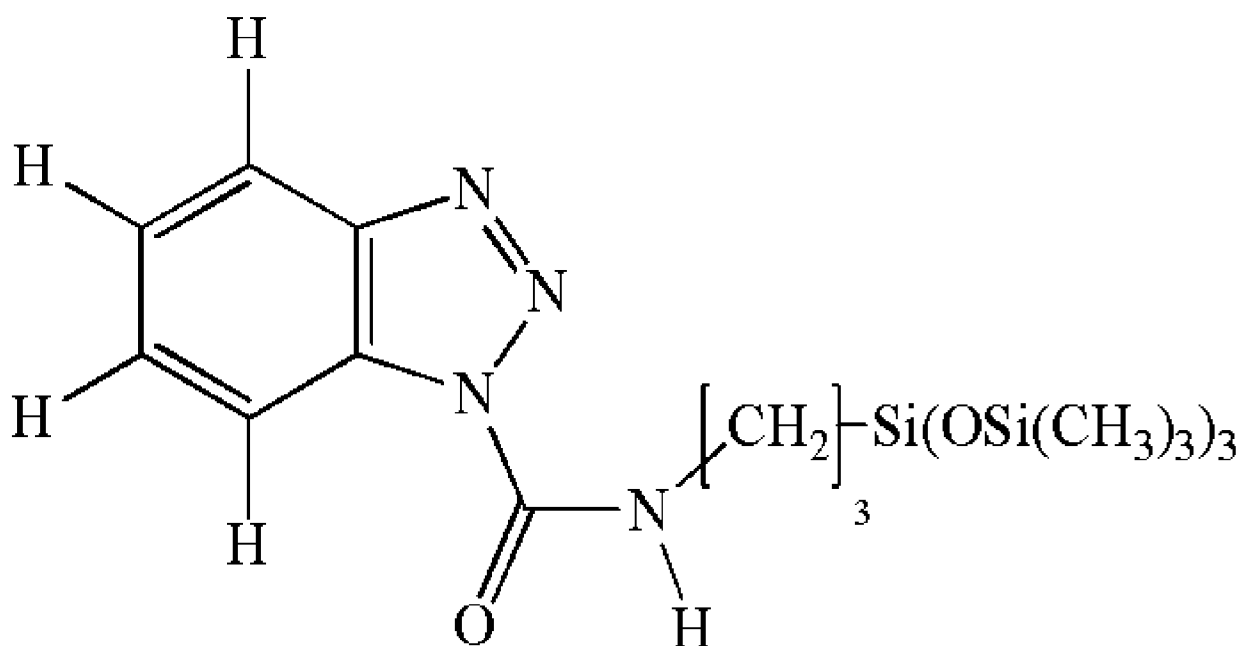
通式中， 1 為1～6的整數， R^4 為烷基或三烷矽基。

【0051】 由下述結構式表示該等之中的最佳者。

【0052】



【0053】



【0054】 (D)成分的調配量，相對於1莫耳的(C)成分的鉑原子，可以是2~100莫耳，較佳是5~75莫耳，更佳是10~50莫耳。只要調配量是2~100莫耳，硬化性、壓縮永久變形會變得良好，又，可獲得用以進行作業的充分的適用期。若調配量小於2莫耳，在室溫中的硬化會過快，又，多

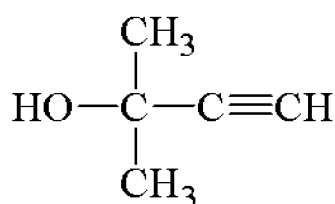
於 100 莫耳會變得阻礙硬化。(D) 成分的苯并三唑衍生物可單獨使用 1 種，也可以併用 2 種以上。

【0055】 [(E-1) 炔醇化合物及 / 或其藉由矽烷或矽氧烷所產生的改質化合物]

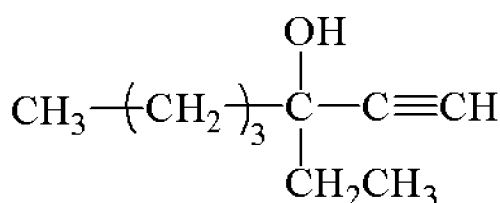
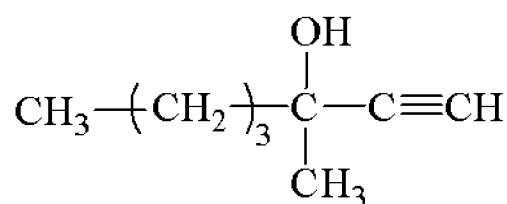
(E-1) 成分是炔醇化合物及 / 或該化合物的醇性羥基經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物，該 (E-1) 成分是作為針對 (C) 成分的鉑系觸媒的反應控制劑來產生功能者，能夠藉由其添加量來控制硬化開始時間。

【0056】 (E-1) 成分的炔醇化合物，只要是在相同分子內存在有乙炔基與羥基者即可，較佳是乙炔基與羥基鍵結在相同的碳原子上。作為具體例，可列舉下述化合物等。

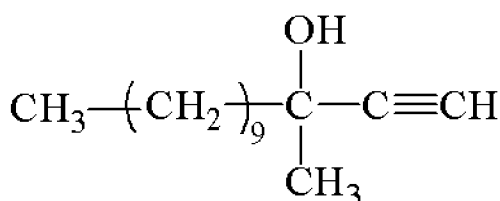
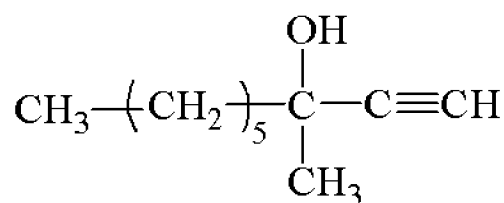
【0057】



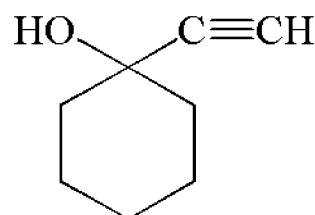
,



,

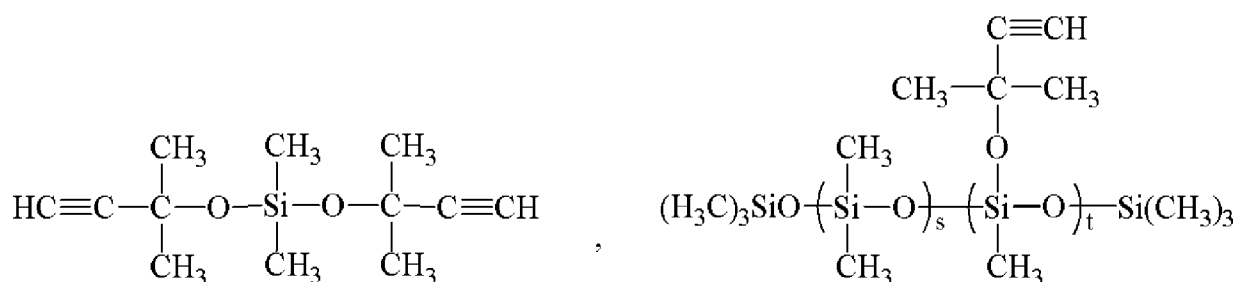


,



【0058】 又，炔醇化合物的醇性羟基藉由矽烷或矽氧烷所產生的改質化合物，是以炔基的羟基被轉換為 Si-O-C 鍵的形式與矽烷或矽氧烷鍵結而成者。例如可列舉下述這樣的化合物。

【0059】



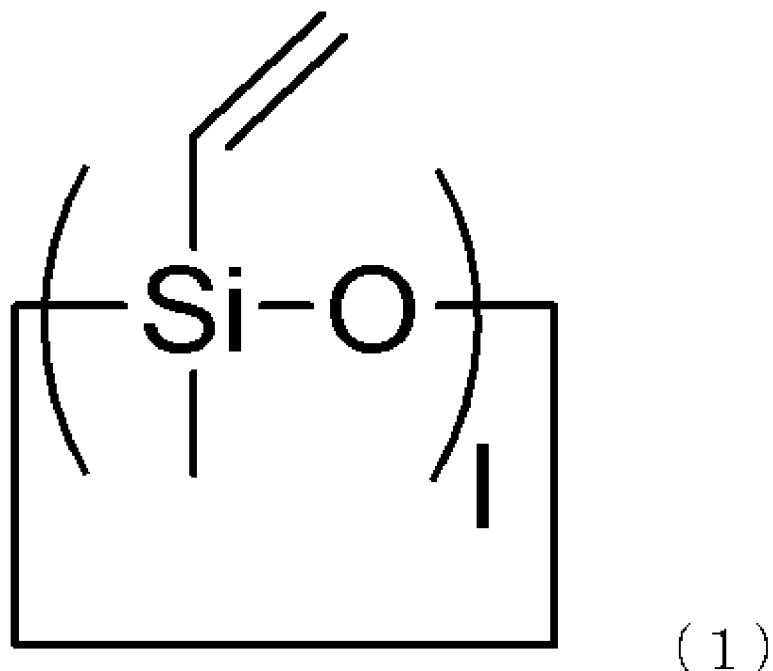
其中，s 為 0 ~ 50 的整數，較佳是 3 ~ 20 的整數，t 為 1 ~ 50 的整數，較佳是 3 ~ 20 的整數。

【0060】 (E-1) 成分的調配量，相對於 (C) 成分的鉑系觸媒是炔基 / 鉑原子 (Pt) = 1 ~ 500 莫耳 / 莫耳，較佳是 1 ~ 300 莫耳 / 莫耳，更佳是 2 ~ 200 莫耳 / 莫耳。只要調配量是 1 ~ 500 莫耳 / 莫耳，硬化性良好並且能夠獲得用以進行作業的充分的適用期。反之，若調配量小於 1 莫耳 / 莫耳，硬化速度會變得不穩定，若超過 500 莫耳 / 莫耳，就無法充分地發生硬化。(E-1) 成分可單獨使用 1 種，也可以併用 2 種以上。

【0061】 [(E-2) 含大量的烯基之有機聚矽氧烷]

該 (E-2) 成分，是作為針對 (C) 成分的鉑系觸媒的反應控制劑來產生功能者，能夠藉由其添加量來控制硬化開始時間，又，即便添加在相同的組成物中，也不會成為觸媒毒，並且保存穩定性良好。該 (E-2) 成分是與 (A) 成分不同者。

【0062】 (E-2)成分中的含烯基環狀有機聚矽氧烷是全部的矽原子上具有至少1個烯基之環狀有機聚矽氧烷。特別較佳是下述通式(1)表示者。

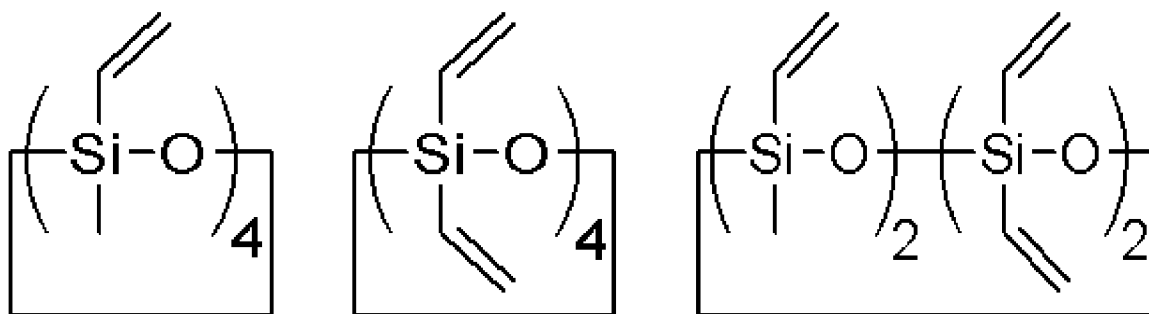


通式(1)中，1為3以上。

1為3以上，較佳是1為4以上。藉由在上述範圍內的結構，即便射出成型時有混合不均之處仍能夠獲得充分的適用期。

【0063】 [作為含烯基環狀有機聚矽氧烷的具體例，可列舉下述化合物。

【0064】

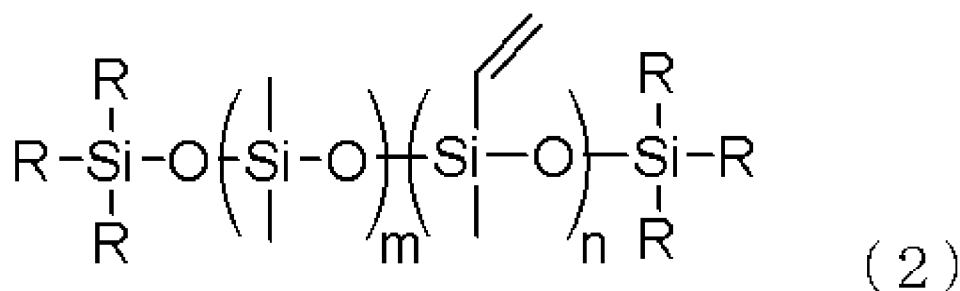


【0065】 (E-2) 成分中的含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，是烯基相對於鍵結在矽原子上的全部取代基的合計的比例為 20% 以上之含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，例如較佳是由下述平均組成式 (a) 表示的結構，特別較佳是由下述通式 (2) 表示的結構。

$$R_c V_i d Si O_{(4-c-d)} / (a)$$

平均組成式 (a) 中，R 為碳數 1 ~ 10 且不包含未經取代或經取代的芳香基之一價烴基，其互為相同種類或不同種類，較佳是碳數 1 ~ 8 不包含未經取代或經取代的芳香基之一價烴基。又，c 為 0.7 ~ 2.1，d 為 0.001 ~ 1.0，並且 c + d 為滿足 0.8 ~ 3.0 的正數。

【0066】



通式(2)中，R是碳數1～10的未經取代或經取代之一價烴基，其可以互為相同種類或不同種類，m為0以上，n為2以上， $m+n$ 為2以上並且 $n/(m+n)$ 為0.2以上。

【0067】 作為由R表示的一價烴基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基及癸基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基等芳基；苯甲基、苯乙基及苯丙基等芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基及辛烯基等烯基；該等基的部分或全部的氫原子被氟、溴及氯等鹵素原子或氰基等取代而成者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基及氰乙基等。

【0068】 又，當由通式(2)所示的情況，通式(2)中m為0以上，n為2以上， $m+n$ 為2以上並且 $n/(m+n)$ 為0.2以上，較佳是m為0以上，n為4以上， $m+n$ 為4以上。又，烯基相對於鍵結在矽原子上的全部取代基的合計為20～100莫耳%，較佳是30～100莫耳%，更佳是40～100莫耳%。藉由在上述範圍內的結構，即便射出成型時有混合不均之處仍能夠獲得充分的適用期。作為具體例，可列舉下述化合物。

50 m²/g 以上的補強性二氧化矽微粉末。特別適合使用基於 BET 法的比表面積為 50 ~ 400 m²/g、特別是 100 ~ 350 m²/g 的沉澱二氧化矽(濕式二氧化矽)、發煙二氧化矽(乾式二氧化矽)、燒結二氧化矽等，從提升橡膠強度的觀點來看，特別適合使用發煙二氧化矽。

【0073】 較佳是(F)成分相對於100質量份的(A)成分調配5~100質量份，只要在該範圍內即可具有充分的橡膠強度。

【0074】 又，上述補強性二氧化矽微粉末，例如可以是利用(通常為水解性的)有機矽化合物等表面處理劑對表面進行疏水化處理而成的二氧化矽微粉末，該有機矽化合物是氯矽烷、烷氧基矽烷、有機矽氮烷等。此時，該等二氧化矽微粉末，可以是預先在粉體的狀態下直接藉由表面處理劑進行表面疏水化處理而成者，也可以是在與矽油(例如，上述(A)成分的含烯基有機聚矽氧烷)揉合時添加表面處理劑而經表面疏水化處理而成者。

【0075】 作為表面處理法，能夠藉由習知的技術進行表面處理，例如，在常壓且已密閉的機械揉合裝置或流動層中放入上述未經處理的二氧化矽微粉末與表面處理劑，並依據需要在惰性氣體的存在下利用室溫或熱處理(加熱下)進行混合處理。依據情況，可使用觸媒(水解促進劑等)來促進表面處理。揉合後藉由進行乾燥可製造表面處理二氧化矽微粉末。表面處理劑的調配量，只要是基於處理劑的包覆面積所計算出的量以上即可。

【0076】 作為表面處理劑，具體而言可列舉：六甲基二矽氮烷等矽氮烷類；甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三乙基甲氧基矽烷、乙烯基參(甲氧基乙氧基)矽烷、三甲基氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二乙烯基二甲氧基矽烷、氯丙基三甲氧基矽烷等矽烷耦合劑；聚甲基矽氧烷、有機氫聚矽氧烷等有機矽化合物；並且以該等表面處理劑進行表面處理而作成疏水性二氧化矽微粉末來使用。作為表面處理劑，特別較佳是矽烷系耦合劑或矽氮烷類。(F)成分的微粉末二氧化矽，可單獨使用1種，也可以併用2種以上。

【0077】 [其他成分]

本發明的雙液加成硬化型矽酮膠組成物中，除了上述成分以外，能夠依據需要添加各種添加劑，也可以添加顏料、耐熱劑、難燃劑、塑化劑等，該添加劑例如是：氧化鈦、氧化鐵、氧化銻、氧化釩、氧化鈷、氧化鉻、氧化錳等金屬氧化物及其複合物；石英粉、矽藻土、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鋁、碳、中空玻璃、中空樹脂；金、銀、銅等具有導電性之無機粉末；鍍覆粉末等無機填充劑等。再者，該等任意成分的添加量，能夠設為通常量。該等成分可調配於組成物X，也可調配於組成物Y，也可調配於兩者之中。

【0078】 [雙液加成硬化型矽酮膠組成物的調製方法]

本發明的雙液加成硬化型矽酮膠組成物被劃分為組成物X與組成物Y，並且以組成物X至少包含上述(C)成分、上述(E-2)成分，組成物Y至少包含上述(B)成分、上述(D)成分、上述(E-1)成分，並且組成物X或Y中至少任一者包含上述(A)成分的方式來調製，而藉由將組成物X與組成物Y混合就能夠硬化。

【0079】 該雙液加成硬化型矽酮膠組成物能夠僅藉由將上述(A)～(E-2)成分及任意成分劃分為組成物X與組成物Y，並在常溫中均勻混合來獲得。但是，組成物X和組成物Y較佳是皆利用下述方式來獲得：利用行星式攪拌機和揉合機等將(F)成分與表面處理劑和水一起與全部量或部分的(A)成分的在 $100 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的溫度中進行熱處理 $1 \sim 4$ 小時，在室溫中冷卻後，將其餘的成分和任意成分進行添加和混合。

【0080】 混合組成物X和組成物Y時的在 25°C 中的剪切速度為 0.9 s^{-1} 時的黏度較佳是 $50 \sim 5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，更佳是 $80 \sim 4000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，進一步較佳是 $100 \sim 3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。該黏度在 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上且 $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下的範圍，成型是容易的。

【0081】 再者，本發明中，黏度能夠藉由剪切黏度計HAAKE MARS40 Rheometer(賽默飛世爾科技股份有限公司製造)來測定。

【0082】 本發明的雙液加成硬化型矽酮膠組成物是具有充分的適用期者，將本組成物(X)與組成物(Y)均勻混合，並將在 25°C 中靜置24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度設

為 η_{24} 時，較佳是 $\eta_{24} \leq 5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下，更佳是 $4000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下，進一步較佳是 $3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下。 η_{24} 的下限並無特別限定，但是能夠是 $50 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上。只要是 $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下，即便是混合雙液後經過長時間，也不會變得不容易成型。

【0083】 [雙液加成硬化型矽酮膠組成物的成型方法/矽酮膠硬化物]

本發明的雙液加成硬化型矽酮膠組成物的成型方法，能夠基於混合物的黏度自由地選擇，可採用注入成型、壓縮成型、分注成型、射出成型、擠壓成型、轉注成型等任一種方法。

【0084】 硬化條件通常能夠在 $60 \sim 220^\circ\text{C}$ 中且在 5 秒 $\sim$ 1 小時的範圍內進行加熱成型。

【0085】 又，本發明的雙液加成硬化型矽酮膠組成物即便進行長時間保存時硬化性也不會變低。組成物 X 與組成物 Y 分別在 80°C 中保存 3 天後均勻混合而成的混合物的硬化速度，在日本工業規格 JIS K 6300-2:2001 所記載的使用扭轉振動式圓錐轉子加硫試驗機的加硫試驗中，在 110°C 將測定 5 分鐘時的 10% 硬化時間、90% 硬化時間(亦即，在相對於 110°C 中自測試開始算起 5 分鐘的期間的最大力矩值，自測試開始算起至產生最大力矩值的 10%、90% 的力矩值時的時間)設為 T10、T90(秒)時，較佳是 T10 為 10 $\sim$ 60 秒並且 (T90 - T10) 為 50 秒以內。更佳是 T10 為 15 $\sim$ 55 秒並且 (T90 - T10) 為 45 秒以內，進一步較佳是 T10 為

20 ~ 50 秒並且 (T90 - T10) 為 40 秒以內。(T90 - T10) 的下限並無特別限定，能夠設為 10 秒以上。只要在上述的範圍內，作業效率就會變得良好。

[實施例]

【0086】 以下，由實施例與比較例具體地說明本發明，但是本發明並不限於以下實施例。再者，下述例中份表示質量份。

【0087】 [調製例 1]

在室溫中混合下述成分 60 分鐘後，升溫至 150℃ 並攪拌 4 小時，該成分是：60 份二甲基聚矽氧烷 (A1)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為 750；40 份的發煙二氧化矽 (F1)，基於 BET 法的比表面積為 300 m²/g (日本 AEROSIL 股份有限公司製造，AEROSIL 300)；8.0 份的六甲基二矽氮烷；及，2.0 份的水。繼而，進一步添加 30 份的二甲基聚矽氧烷 (A1)，混合至均勻為止，進行冷卻來獲得矽酮膠基底 A。

【0088】 [實施例 1]

以下所示的組成物 X 與組成物 Y 的混合比率，基本上設為 1:1。

【0089】 組成物 X-1 的調製條件

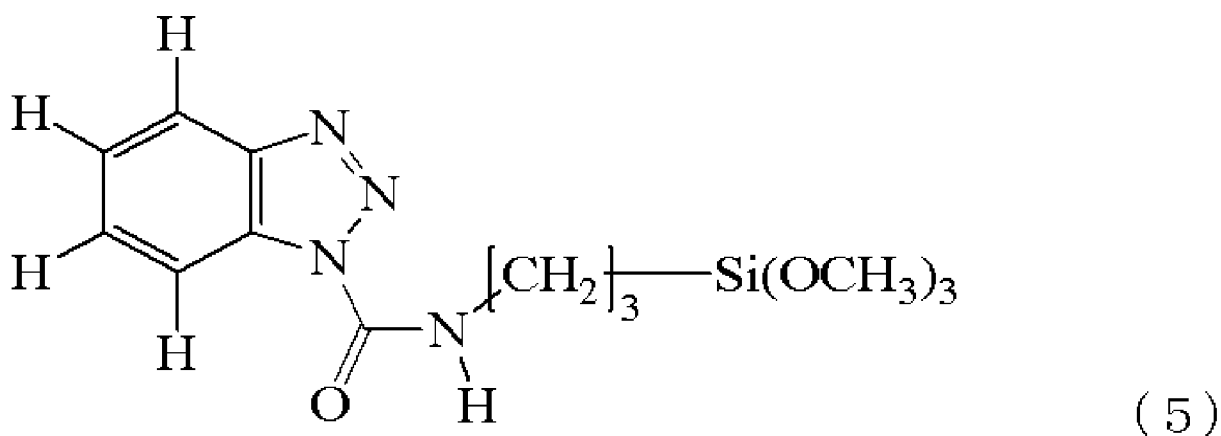
在 100 份的矽酮膠基底 A 中，添加下述成分並攪拌 30 分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物 X-1，該成分是：13.08 份的二甲基聚矽氧烷 (A2)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為 220；2.31 份的二甲基

聚矽氧烷(A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為反應控制劑的0.31份的1,3,5,7-四乙烯基四甲基環四矽氧烷(E-2)(相對於Pt原子為91莫耳)、0.39份的鉑與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物的甲苯溶液(C1)(1質量%鉑原子)。

【0090】 組成物Y-1的調製條件

在100份的矽酮膠基底A中，添加下述成分並攪拌30分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物Y-1，該成分是：10.77份的二甲基聚矽氧烷(A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為交聯劑的5.15份的甲基氫聚矽氧烷(B)(聚合度64，SiH基量0.0113莫耳/g的分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物)、0.31份由下述式(5)表示的苯并三唑衍生物(D1)(苯并三唑衍生物/Pt原子=48莫耳/莫耳)，該甲基氫聚矽氧烷(B)的分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且在側鏈上具有SiH基；及，作為反應控制劑的0.08份的乙炔環己醇(E-1-1)(炔基/Pt原子=38莫耳/莫耳)。

【0091】



【0092】 將上述矽酮膠組成物 X - 1 、 Y - 1 各自以 100 質量份混合，在 25 °C 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0093】 在 80 °C 的條件下將混合有各 100 質量份的矽酮膠組成物 X - 1 、 Y - 1 之混合物及矽酮膠組成物 X - 1 、 Y - 1 分別保存 3 天後，針對混合有各 100 質量份之混合物，藉由流變儀 MDR 2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110 °C 中的硬化性 T10 、 T90 、 (T90 - T10) ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0094】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420 C) ，以 1:1 的比率將矽酮膠組成物 X - 1 、 Y - 1 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0095】 [實施例 2]

以 120、80 質量份的比率混合上述矽酮膠組成物 X-1、Y-1，在 25℃ 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0096】 在 80℃ 的條件下將以 120、80 質量份的比率混合矽酮膠組成物 X-1、Y-1 之混合物及矽酮膠組成物 X-1、Y-1 分別保存 3 天後，針對以 120、80 質量份的比率混合而成的混合物，藉由流變儀 MDR2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110℃ 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0097】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420C)，以 3:2 的比率將矽酮膠組成物 X-1、Y-1 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0098】 [實施例 3]

以 140、60 質量份的比率混合上述矽酮膠組成物 X-1、Y-1，在 25℃ 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0099】 在 80℃ 的條件下將以 140、60 質量份的比率混合矽酮膠組成物 X-1、Y-1 之混合物及矽酮膠組成物 X-1、Y-1 分別保存 3 天後，針對以 140、60 質量份的比率混合而成的混合物，藉由流變儀 MDR2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110℃ 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0100】 進一步，藉由射出成型機(ARBURG公司製造，裝置名稱Allrounder 420C)，以7:3的比率將矽酮膠組成物X-1、Y-1進行射出成型，並在表1中記錄在裝置中放置2天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0101】 [實施例4]

組成物X-2的調製條件

在100份的矽酮膠基底A中，添加下述成分並攪拌30分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物X-2，該成分是：13.08份的二甲基聚矽氧烷(A2)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為220；2.31份的二甲基聚矽氧烷(A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為反應控制劑的1.54份的1,3,5,7-四乙烯基四甲基環四矽氧烷(E-2)(相對於Pt原子為456莫耳)、0.39份的鉑與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物的甲苯溶液(C1)(1質量%鉑原子)。

【0102】 將上述矽酮膠組成物X-2、Y-1各自以100質量份混合，在25℃中測定初期與24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表1中。

【0103】 在80℃的條件下將混合有各100質量份的矽酮膠組成物X-2、Y-1之混合物、或矽酮膠組成物X-2、Y-1分別保存3天後，針對混合有各100質量份之混合物，藉由

流變儀 MDR 2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110 °C 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

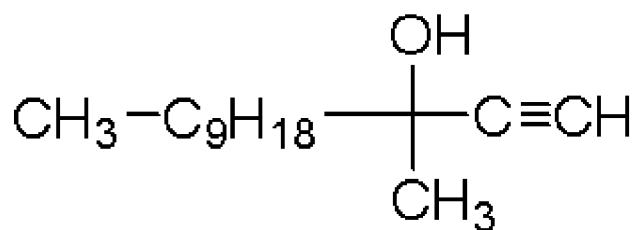
【0104】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420 C)，以 1:1 的比率將矽酮膠組成物 X-2、Y-1 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0105】 [實施例 5]

組成物 Y-2 的調製條件

在 100 份的矽酮膠基底 A 中，添加下述成分並攪拌 30 分鐘來獲得均勻的矽酮膠調配物 Y-2，該成分是：10.77 份的二甲基聚矽氧烷 (A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈 (亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同) 上的甲基的 5 莫耳 % 為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷 (A3) 的平均聚合度為 200；作為交聯劑的 5.15 份的甲基氫聚矽氧烷 (B) (聚合度 64，SiH 基量 0.0113 莫耳/g 的分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物)、0.31 份的苯并三唑衍生物 (D1) (苯并三唑衍生物/Pt 原子 = 48 莫耳/莫耳)，該甲基氫聚矽氧烷 (B) 的分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且在側鏈上具有 SiH 基；及，作為反應控制劑的 0.08 份的下述結構體 (E-1-2) (炔基/Pt 原子 = 38 莫耳/莫耳)。

【0106】



【0107】 將上述矽酮膠組成物 X-1、Y-2 各自以 100 質量份混合，在 25℃ 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0108】 在 80℃ 的條件下將混合有各 100 質量份的矽酮膠組成物 X-1、Y-2 之混合物及矽酮膠組成物 X-1、Y-2 分別保存 3 天後，針對混合有各 100 質量份之混合物，藉由流變儀 MDR 2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110℃ 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0109】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420 C)，以 1:1 的比率將矽酮膠組成物 X-1、Y-2 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0110】 [比較例 1]

組成物 X-3 的調製條件

在 100 份的矽酮膠基底 A 中，添加下述成分並攪拌 30 分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物 X-3，該成分是：13.08 份的二甲基聚矽氧烷 (A2)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為 220；2.31 份的二甲基聚矽氧烷 (A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成

且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；0.39份的鉑與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物的甲苯溶液(C1)(1質量%鉑原子)。

【0111】 組成物Y-3的調製條件

在100份的矽酮膠基底A中，添加下述成分並攪拌30分鐘來獲得均勻的矽酮膠調配物Y-3，該成分是：10.77份的二甲基聚矽氧烷(A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為交聯劑的5.15份的甲基氫聚矽氧烷(B)(聚合度64，SiH基量0.0113莫耳/g的分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且在側鏈上具有SiH基；及，作為反應控制劑的0.08份的乙炔環己醇(E-1-1)(炔基/Pt原子=38莫耳/莫耳)。

【0112】 將上述矽酮膠組成物X-3、Y-3各自以100質量份混合，在25℃中測定初期與24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表1中。

【0113】 在80℃的條件下將混合有各100質量份的矽酮膠組成物X-3、Y-3之混合物、及矽酮膠組成物X-3、Y-3分別保存3天後，針對混合有各100質量份之混合物，藉由

流變儀 MDR 2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110 °C 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0114】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420 C)，以 1:1 的比率將矽酮膠組成物 X-3、Y-3 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0115】 [比較例 2]

將上述矽酮膠組成物 X-3、Y-1 各自以 100 質量份混合，在 25 °C 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0116】 在 80 °C 的條件下將混合有各 100 質量份的上述矽酮膠組成物 X-3、Y-1 之混合物、及矽酮膠組成物 X-3、Y-1 分別保存 3 天後，針對混合有各 100 質量份之混合物，藉由流變儀 MDR 2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110 °C 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0117】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420 C)，以 1:1 的比率將矽酮膠組成物 X-3、Y-1 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0118】 [比較例 3]

以 120、80 質量份的比率混合矽酮膠組成物 X-3、Y-1，在 25℃ 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0119】 在 80℃ 的條件下將以 120、80 質量份的比率混合矽酮膠組成物 X-3、Y-1 之混合物及矽酮膠組成物 X-3、Y-1 分別保存 3 天後，針對以 120、80 質量份的比率混合而成的混合物，藉由流變儀 MDR2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110℃ 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0120】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420C)，以 3:2 的比率將矽酮膠組成物 X-3、Y-1 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0121】 [比較例 4]

以 140、60 質量份的比率混合上述矽酮膠組成物 X-3、Y-1，在 25℃ 中測定初期與 24 小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表 1 中。

【0122】 在 80℃ 的條件下將以 140、60 質量份的比率混合矽酮膠組成物 X-3、Y-1 之混合物及矽酮膠組成物 X-3、Y-1 分別保存 3 天後，針對以 140、60 質量份的比率混合而成的混合物，藉由流變儀 MDR2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110℃ 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0123】 進一步，藉由射出成型機(ARBURG公司製造，裝置名稱Allrounder 420C)，以7:3的比率將矽酮膠組成物X-3、Y-1進行射出成型，並在表1中記錄在裝置中放置2天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0124】 [比較例5]

組成物X-4的調製條件

在100份的矽酮膠基底A中，添加下述成分並攪拌30分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物X-4，該成分是：13.08份的二甲基聚矽氧烷(A2)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為220；2.31份的二甲基聚矽氧烷(A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為反應控制劑的0.31份的苯并三唑衍生物(D1)(苯并三唑衍生物/Pt原子=48莫耳/莫耳)；0.39份的鉑與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物的甲苯溶液(C1)(1質量%鉑原子)。

【0125】 將上述矽酮膠組成物X-4、Y-3各自以100質量份混合，在25℃中測定初期與24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表1中。

【0126】 在80℃的條件下將混合有各100質量份的矽酮膠組成物X-4、Y-3之混合物、及矽酮膠組成物X-4、Y-3分別保存3天後，針對混合有各100質量份之混合物，藉由

流變儀 MDR 2000 (Alpha Technologies Ltd. 製造) 來測定在 110 °C 中的硬化性 T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表 1 中。

【0127】 進一步，藉由射出成型機 (ARBURG 公司製造，裝置名稱 Allrounder 420 C)，以 1:1 的比率將矽酮膠組成物 X-4、Y-3 進行射出成型，並在表 1 中記錄在裝置中放置 2 天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0128】 [比較例 6]

組成物 X-5 的調製條件

在 100 份的矽酮膠基底 A 中，添加下述成分並攪拌 30 分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物 X-5，該成分是：13.08 份的二甲基聚矽氧烷 (A2)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為 220；2.31 份的二甲基聚矽氧烷 (A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈 (亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同) 上的甲基的 5 莫耳 % 為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷 (A3) 的平均聚合度為 200；0.39 份的鉑與 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物的甲苯溶液 (C1) (1 質量 % 鉑原子)。

【0129】 組成物 Y-4 的調製條件

在 100 份的矽酮膠基底 A 中，添加下述成分並攪拌 30 分鐘來獲得均勻的矽酮膠調配物 Y-4，該成分是：10.77 份的二甲基聚矽氧烷 (A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈 (亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷

單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為交聯劑的5.15份的甲基氫聚矽氧烷(B)(聚合度64，SiH基量0.0113莫耳/g的分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷·甲基氫聚矽氧烷共聚物)、0.31份的苯并三唑衍生物(D1)(苯并三唑衍生物/Pt原子=48莫耳/莫耳)，該甲基氫聚矽氧烷(B)的分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且在側鏈上具有SiH基；及，作為反應控制劑的0.08份的乙炔環己醇(E-1-1)(炔基/Pt原子=38莫耳/莫耳)、0.31份的1,3,5,7-四乙烯基四甲基環四矽氧烷(E-2)(相對於Pt原子為91莫耳)。

【0130】 將上述矽酮膠組成物X-5、Y-4各自以100質量份混合，在25℃中測定初期與24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度 η_0 、 η_{24} ，並將其結果記錄於表1中。

【0131】 在80℃的條件下將混合有各100質量份的上述矽酮膠組成物X-5、Y-4之混合物、及矽酮膠組成物X-5、Y-4分別保存3天後，針對混合有各100質量份之混合物，藉由流變儀MDR2000(Alpha Technologies Ltd.製造)來測定在110℃中的硬化性T10、T90、(T90-T10)，並將其結果記錄於表1中。

【0132】 進一步，藉由射出成型機(ARBURG公司製造，裝置名稱Allrounder 420C)，以1:1的比率將矽酮膠組成物X-5、Y-4進行射出成型，並在表1中記錄在裝置中放置2天後的組成物的狀態、是否能夠重新進行成型的情況。

【0133】 [比較例7]

組成物(1)的調製條件

在100份的矽酮膠基底A中，添加下述成分並攪拌30分鐘來獲得均勻的矽酮膠組成物X-6，但是其外觀著色較黑，因此不予探討，該成分是：13.08份的二甲基聚矽氧烷(A2)，其分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封端而成且平均聚合度為220；2.31份的二甲基聚矽氧烷(A3)，其分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封端而成且側鏈(亦即，鏈結在構成主鏈的二有機矽氧烷單元中的矽原子上的一價基團或原子，以下亦同)上的甲基的5莫耳%為乙烯基，並且該二甲基聚矽氧烷(A3)的平均聚合度為200；作為反應控制劑的0.04份的乙炔環己醇(E-1-1)(炔基/Pt原子=19莫耳/莫耳)、0.39份的鉑與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物的甲苯溶液(C1)(1質量%鉑原子)。

【0134】 [表1]

項目		單位	實施例					
			1	2	3	4	5	
組成物X 控制劑添加量		份	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	
組成物X 控制劑/Pt原子		莫耳/莫耳	91	91	91	456	91	
混合比率	組成物X	%	50	60	70	50	50	
	組成物Y	%	50	40	30	50	50	
剪切黏度 0.9S ⁻¹	初期 η_0	Pa · s	1100	1040	1040	1040	1060	
	24小時後 η_{24}	Pa · s	1300	3820	4180	1150	3230	
硬化性 初期	T10	秒	31	30	31	31	31	
	T90	秒	58	55	58	58	58	
	T90-T10	秒	27	25	27	28	28	
硬化性 80℃經過 3天後	T10	秒	31	31	29	32	32	
	T90	秒	59	60	60	59	60	
	T90-T10	秒	28	29	31	28	28	
射出成型 機評價	充填後 直接放置2天	組成物的狀態	液態	液態	液態	液態	液態	
		是否能夠重新進行成型	是	是	是	是	是	
項目		單位	比較例					
			1	2	3	4	5	6
組成物X 控制劑添加量		份	-	-	-	-	0.31	-
組成物X 控制劑/Pt原子		莫耳/莫耳	-	-	-	-	48	-
混合比率	組成物X	%	50	50	60	70	50	50
	組成物Y	%	50	50	40	30	50	50
剪切黏度 0.9S ⁻¹	初期 η_0	Pa · s	1030	1010	1030	1030	1300	1010
	24小時後 η_{24}	Pa · s	硬化	6300	硬化	硬化	1400	6120
硬化性 初期	T10	秒	31	31	31	31	39	31
	T90	秒	58	59	60	60	66	61
	T90-T10	秒	27	28	29	29	27	30
硬化性 80℃經過 3天後	T10	秒	31	31	32	32	40	32
	T90	秒	58	58	59	60	126	61
	T90-T10	秒	28	28	27	28	86	29
射出成型 機評價	充填後 直接放置2天	組成物的狀態	硬化	高黏度	硬化	硬化	液態	高黏度
		是否能夠重新進行成型	否	否	否	否	是	否

【0135】 本發明的實施例，即便在混合並經過24小時後皆仍具有充分低的剪切黏度，不論在調製後立即進行硬化的情況、調製後在80℃中放置3天後再混合來進行硬化的情況皆具有優異的硬化性能。又，填充在射出成型機中放置2天者仍皆呈液態並且能夠重新進行成型。

【0136】 另一方面，比較例1～4及6在混合後經過24小時就會硬化、或具有高剪切黏度但進一步填充在射出成型機

並放置 2 天就會硬化或成為高黏度，而無法重新進行成型。又，將 (D) 成分添加至組成物 X 而成的比較例 5 雖然剪切黏度和射出成型性評價良好，但是在 80 °C 中調製並放置 3 天後再混合來進行硬化時，在評價此時保存性的試驗時則硬化性能惡化。

【0137】 再者，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態為例示，但是具有與本發明的發明申請專利範圍所述之技術思想實質性相同的構成並可發揮相同的作用效果者，皆包含在本發明的技術範圍內。

【符號說明】

【0138】 無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊(請依寄存機構、日期、號碼順序註記)

無

國外寄存資訊(請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記)

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其特徵在於包含下述成分：

(A)一分子中具有至少2個鍵結在矽原子上的烯基之含烯基有機聚矽氧烷100質量份；

(B)一分子中具有至少2個與矽原子鍵結的氫原子之有機氫聚矽氧烷0.2～20質量份；

(C)鉑系觸媒，其相對於前述(A)成分和前述(B)成分的合計質量，鉑族金屬以質量換算計為0.5～500ppm；

(D)苯并三唑及/或苯并三唑衍生物，其相對於1莫耳的前述(C)成分的鉑原子為2～100莫耳；

(E-1)炔醇化合物及/或該化合物的醇性羥基經矽烷或矽氧烷改質而成的化合物，相對於1莫耳的前述(C)成分的鉑原子，其炔基為1～500莫耳；及，

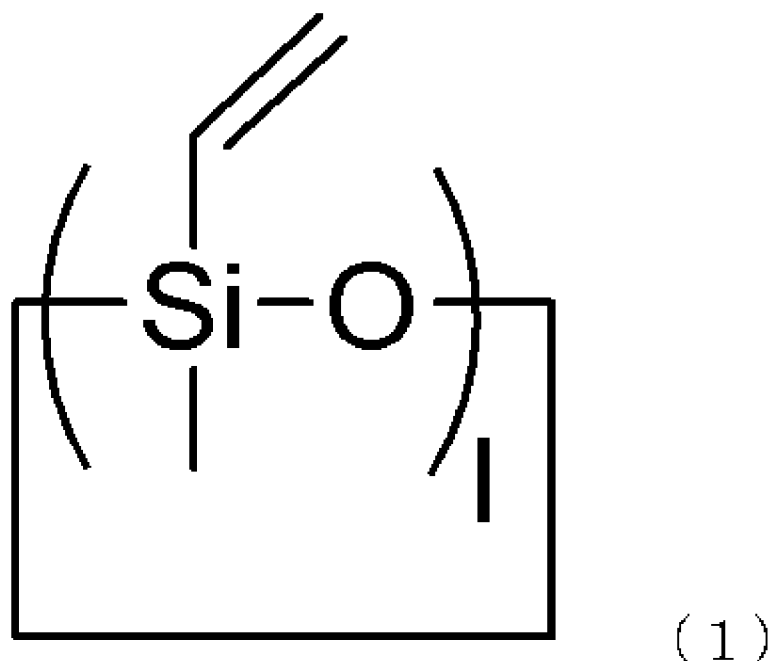
(E-2)含烯基環狀有機聚矽氧烷及/或含烯基鏈狀有機聚矽氧烷，其與前述(A)成分不同，相對於1莫耳的前述(C)成分的鉑原子為1～500莫耳，該含烯基環狀有機聚矽氧烷的全部的矽原子中具有至少1個烯基，該含烯基鏈狀有機聚矽氧烷的烯基相對於鍵結在矽原子上的全部取代基的合計的比例為20%莫耳以上；並且，

該雙液加成硬化型矽酮膠組成物能夠藉由混合組成物X與組成物Y來進行硬化，前述組成物X至少包含前述(C)成分、前述(E-2)成分，前述組成物Y至少包含前述(B)成

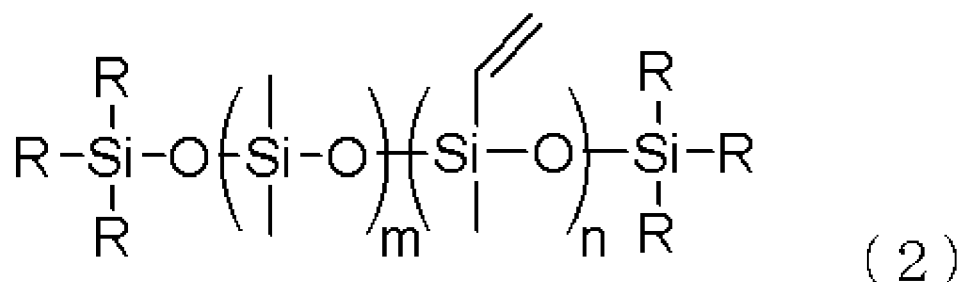
分、前述(D)成分、前述(E-1)成分，並且前述組成物X或Y中至少任一者包含前述(A)成分；並且，

前述(B)成分的有機氫聚矽氧烷中的鍵結在矽原子上的氫原子與(A)成分和(B)成分中的鍵結在矽原子上的烯基的總量的莫耳比(SiH基/烯基)為2.0~5，但不包括2.0。

【請求項2】如請求項1所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，前述(E-2)成分中的含烯基環狀有機聚矽氧烷由下述通式(1)表示及/或前述(E-2)成分中的含烯基鏈狀有機聚矽氧烷由下述通式(2)表示：



通式(1)中，1是3以上；



通式(2)中，R為碳數1～10的未經取代或經取代之一價烴基，其可以互為相同種類或不同種類，m為0以上，n為2以上， $m+n$ 為2以上並且 $n/(m+n)$ 為0.2以上。

【請求項3】如請求項1所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，相對於100質量份的前述(A)成分，含有5～100質量份的補強性二氧化矽微粉末作為(F)成分。

【請求項4】如請求項2所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，相對於100質量份的前述(A)成分，含有5～100質量份的補強性二氧化矽微粉末作為(F)成分。

【請求項5】如請求項3所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，前述(F)成分為基於BET法的比表面積為 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上的發煙二氧化矽。

【請求項6】如請求項4所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，前述(F)成分為基於BET法的比表面積為 $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上的發煙二氧化矽。

【請求項7】如請求項1～6任一項所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，前述組成物X與前述組成物Y分別在 80°C 中保存3天後均勻混合而成的混合物的硬化速度，在日本工業規格JIS K 6300-2:2001所記載的使用扭轉振動式圓錐轉子加硫試驗機的加硫試驗中，在 110°C 中進行硬化5分鐘來測定硬化程度時，將此時產生最大力矩的10%力矩的硬化時間設為T10，並將產生90%力矩的硬化時間設為T90時，T10為10～60秒並且 $(T90-T10)$ 為50秒以內。

【請求項8】如請求項1～6任一項所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，將前述組成物X與前述組成物Y均勻混合，並將在25℃中靜置24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度設為 $\eta_{24\text{時}}$ ， $\eta_{24} \leq 5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

【請求項9】如請求項7所述之雙液加成硬化型矽酮膠組成物，其中，將前述組成物X與前述組成物Y均勻混合，並將在25℃中靜置24小時後的剪切速度 0.9 s^{-1} 時的黏度設為 $\eta_{24\text{時}}$ ， $\eta_{24} \leq 5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下。