



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102015857 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 13

(21) 申请号 200980116071. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 05. 14

C08K 3/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08K 5/00 (2006. 01)

0808682. 9 2008. 05. 14 GB

C08K 9/06 (2006. 01)

C09C 3/12 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 04

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2009/050519 2009. 05. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02009/138798 EN 2009. 11. 19

(71) 申请人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

(72) 发明人 M·普洛克特

(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 11038

代理人 张钦

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

硅橡胶组合物

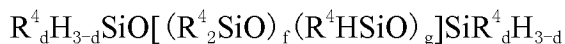
(57) 摘要

公开了包含在 25 °C 下粘度为至少 250, 000mPa. s 的有机基聚硅氧烷, 处理过的填料和固化剂的硅橡胶组合物。该组合物基本上不含增强二氧化硅填料, 且填料包括用式 $R^d_dH_{3-d}SiO[(R^d_2SiO)_f(R^dHSiO)_g]SiR^d_dH_{3-d}$ 的处理剂处理过的碳酸钙, 其中在式中, R^d 表示含 1-6 个碳原子的任选取代的烃基; H 是氢, d 为 0 或 1-3 的整数; 和 f 与 g 独立地为 0 或整数, 所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25°C 下的粘度为 5-500mPa. s。

1. 一种硅橡胶组合物，它包含：

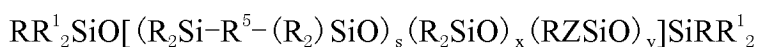
- (i) 在 25℃ 下粘度为至少 100mPa.s 的有机基聚硅氧烷，
- (ii) 处理过的填料，
- (iii) 固化剂；

其中该组合物基本上不包含增强二氧化硅填料，其特征在于填料包括用下式的处理剂处理过的碳酸钙，



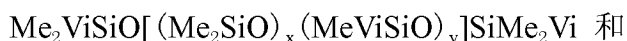
其中在式中， R^4 表示含 1-6 个碳原子的任选取代的烷基；H 是氢，d 为 0 或 1-3 的整数；和 f 与 g 独立地为 0 或整数，所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25℃ 下的粘度为 5-500mPa.s。

2. 权利要求 1 的组合物，其中有机基聚硅氧烷聚合物包括优选具有下式的一种或多种聚合物：



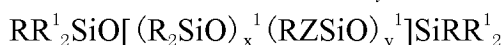
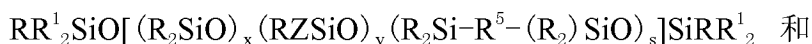
其中每一 R 相同或不同且是含 1-6 个碳原子的烷基，苯基或 3, 3, 3-三氟烷基；每一 Z 相同或不同且是氢或不饱和烃基，例如链烯基或炔基；每一 R^1 可以相同或不同且需要与所使用的固化剂相容，以便固化剂引起聚合物固化； R^1 可选自 Z、R、羟基和 / 或烷氧基；每一 R^5 可以相同或不同且是具有 1-6 个碳原子的双官能饱和烃基，x 是整数，y 是 0 或整数；s 为 0 或 1-50 的整数。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中有机基聚硅氧烷聚合物是包括下式的两种高粘度有机基聚硅氧烷聚合物的混合物的双组分混合物：



其中 Me 表示甲基 ($-CH_3$)，Vi 表示乙烯基 ($CH_2 = CH-$)，x 和 y 之和的数值为至少 1000，和 x^1 的数值为至少 1000。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中有机基聚硅氧烷聚合物是具有下式的双组分混合物：



其中在每一式中，R、Z 和 R^1 如上所述，和 x、y、s、 x^1 和 y^1 如前所述，和混合物在 25℃ 下的粘度值为至少 500,000mPa.s，且 x 的数值或者 x 和 y 和 / 或 s (若任何一个或二者存在的话) 之和的数值为至少 1000，以及 x^1 和 y^1 的数值为 100-1000。

5. 前述任何一项权利要求的组合物，其特征在于用在 25℃ 下粘度为 10-500mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的甲基氢硅氧烷处理碳酸钙。

6. 前述任何一项权利要求的组合物，包括约等量的聚硅氧烷胶料和碳酸钙。

7. 前述任何一项权利要求的组合物，其中固化剂是选自过氧化苯甲酰、过氧化 2, 4-二氯苯甲酰、过氧化二叔丁基和过氧化二枯基中的过氧化物。

8. 权利要求 1-6 任何一项的组合物，其中固化剂是有机基氢硅氧烷固化剂，并添加足以固化该组合物的铂族金属氢化硅烷化催化剂。

9. 一种由权利要求 1-8 任何一项的组合物制备含处理过的碳酸钙的硅橡胶弹性体的方

法, 该方法基本上由下述步骤组成:

(i) 在室温条件下, 混合有机基聚硅氧烷聚合物和处理过的碳酸钙;

(ii) 添加固化剂到 (i) 中的混合物中; 和在比室温高的温度下通过施加热量固化 (ii) 中的混合物。

10. 权利要求 9 的方法, 其中室温是 20-25℃ 的正常环境温度。

11. 处理过的碳酸钙作为硅橡胶组合物中的增强填料的用途。

12. 权利要求 11 的用途, 其特征在于硅橡胶组合物不含二氧化硅。

13. 权利要求 11 的用途, 其特征在于处理过的碳酸钙是硅橡胶组合物内的唯一增强填料。

14. 权利要求 1-7 任何一项的硅橡胶组合物在硅氧烷型材挤出、电线和电缆涂层、玻璃窗垫圈和结构垫圈中的用途。

15. 一种制备权利要求 1-8 任何一项的组合物的方法, 该方法包括用处理剂处理碳酸钙填料, 和随后在固化剂之前或与之同时, 将预处理的碳酸钙填料引入到聚合物内。

16. 一种制备权利要求 1-8 任何一项的组合物的方法, 该方法包括混合聚合物、碳酸钙填料和处理剂, 随后引入固化剂。

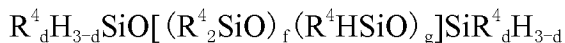
17. 一种硅橡胶组合物, 它包含:

(i) 在 25℃ 下粘度为至少 100mPa.s 的有机基聚硅氧烷,

(ii) 处理过的填料,

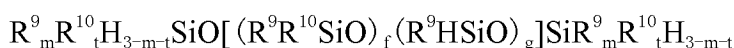
(iii) 固化剂;

其特征在于填料由用下式的处理剂处理过的碳酸钙组成,



其中在式中, R^4 表示含 1-6 个碳原子的任选取代的烷基; H 是氢, d 为 0 或 1-3 的整数; 和 f 与 g 独立地为 0 或整数, 所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25℃ 下的粘度为 5-500mPa.s。

18. 权利要求 1-8 或 17 任何一项的组合物, 其特征在于处理剂具有下式:



其中每一 R^9 是任选取代的烷基, 和每一 R^{10} 独立地为 R^9 或链烯基和 / 或炔基, 和其中 m 为 0 或 1-3 的整数, t 为 0 或 1-3 的整数, 和 $m+t \leq 3$ 。

19. 权利要求 18 的组合物, 其特征在于至少一个 R^{10} 基是链烯基。

20. 权利要求 19 的组合物, 其特征在于 R^9 是选自甲基和乙基中的烷基, 和 t 为 0、1 或 2, 和 $m+t = 3$ 。

21. 权利要求 18 或 19 的组合物, 其特征在于处理剂选自具有由下述组成的聚合物主链的嵌段共聚物或无规分布的共聚物:

(i) 烷基氢硅氧烷基和二烷基硅氧烷基, 或

(ii) 烷基氢硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷氧基, 或

(iii) 烷基氢硅氧烷基二烷基硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷氧基。

硅橡胶组合物

[0001] 本发明涉及填充的硅橡胶组合物，它含有用含 Si-H 的硅氧烷聚合物处理的碳酸钙作为填料，和生产含前述处理过的碳酸钙的高度填充的硅橡胶组合物的方法。特别地，本发明涉及碳酸钙在硅橡胶组合物中作为基本上唯一填料的用途。

[0002] 硅橡胶（常常称为硅氧烷弹性体）由三种主要成分组成。这些成分是 (i) 基本上直链的高分子量硅氧烷聚合物；(ii) 一种或多种填料，和 (iii) 固化剂，有时称为交联剂或硫化剂。一般地，存在两类主要的硅橡胶组合物：热硫化 (HTV) 的硅橡胶和室温硫化 (RTV) 的硅橡胶。热硫化或高温硫化 (HTV) 的硅橡胶组合物常常进一步区分为高稠度橡胶 (HCR) 或液体硅橡胶 (LSR)，这取决于该组合物的未固化粘度。然而，名称室温硫化 (RTV) 硅橡胶组合物可能存在误导，因为许多 RTV 组合物要求适中的加热以便以合理的速度进行反应。

[0003] 典型地通过混合基本上直链的高分子量硅氧烷聚合物与填料和其他所需的添加剂，形成基础成分或原料，制备 HTV 硅橡胶组合物。在使用之前，配混基础成分，以掺入固化剂、其他填料和添加剂，例如颜料、抗粘合剂、增塑剂和粘合促进剂；和它可通过平板硫化、注塑或传递模压或连续通过挤出硫化，形成最终的硅橡胶产品。例如，通过特殊技术挤出电缆绝缘应用所使用的硅橡胶组合物，其中通过斜角挤出机机头施加硅橡胶到电缆芯上。

[0004] 对于高稠度橡胶 (HCR) 来说，最宽泛使用的基本上直链的高分子量硅氧烷聚合物是非常高粘度的聚硅氧烷。这种直链高分子量硅氧烷聚合物在 25°C 下的粘度大于或等于 1,000,000mPa.s。典型地。这些直链高分子量硅氧烷聚合物具有在 25°C 下如此高的粘度，结果它们为胶料状材料形式，所述材料具有如此高的粘度，以致于极难测量粘度，因此它们常常用其威廉姆斯可塑值表示 (ASTM D926)。高粘度聚硅氧烷胶料状聚合物的威廉姆斯可塑值通常为至少 30，典型地它们的范围为约 30-250。此处所使用的“可塑值”定义为在 25°C 下体积 2cm³ 和高度约 10mm 的圆柱形试样置于 49N 的压缩负载下 3 分钟之后试样的厚度 (mm) x 100。这些聚硅氧烷胶料状聚合物通常含有烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基和叔丁基，以及不饱和基团例如链烯基（例如烯丙基、1-丙烯基、异丙烯基或己烯基）连接到其上的基本上硅氧烷主链 (-Si-O-)，但尤其优选乙烯基和 / 或乙烯基与羟基的结合，以辅助其交联。这种聚硅氧烷胶料状聚合物的聚合度 (DP) 典型地为 500-20,000，其中 DP 代表聚合物内重复单元的数量。

[0005] 历史上，HTV 硅橡胶组合物含有一种或多种填料。所使用的填料通常称为增强填料和非增强填料。增强填料赋予硫化橡胶高强度且可包括微细的无定形二氧化硅，例如热解法二氧化硅和沉淀二氧化硅。通常使用增量或非增强填料，以降低硅橡胶组合物的成本，且通常包括便宜的填料材料，例如石英粉，碳酸钙和硅藻土。典型地单独使用增强填料或者将其与增量或非增强填料一起使用。通常用有机基硅烷、有机基硅氧烷或有机基硅氮烷处理增强填料，以便改进硅橡胶组合物的物理和 / 或机械性能，即拉伸强度和压缩变定。

[0006] GB2355453 公开了使用环状含 Si-H 的硅氧烷或含 Si-H 的硅氧烷的含水乳液使

碳酸钙疏水的方法。WO2004031302 公开了用双组分处理剂，双（烷氧基甲硅烷基烷基）多硫化物或巯基有机基硅化合物形式的官能处理剂和聚有机基氢硅氧烷形式的疏水处理剂处理填料例如碳酸钙的方法。按照这一方式制备的填料特别用于有机轮胎橡胶。

[0007] 根据本发明的第一个实施方案，提供一种硅橡胶组合物，它包含：

[0008] (i) 在 25℃ 下粘度为至少 100mPa.s 的有机基聚硅氧烷，

[0009] (ii) 处理过的填料，

[0010] (iii) 固化剂；

[0011] 其中该组合物基本上不包含增强二氧化硅填料，其特征在于填料包括用下式的处理剂处理过的碳酸钙，

[0012] $R^4_d H_{3-d} SiO[(R^4_2 SiO)_f (R^4 HSiO)_g] SiR^4_d H_{3-d}$

[0013] 其中在式中， R^4 表示含 1-6 个碳原子的任选取代的烷基；H 是氢，d 为 0 或 1-3 的整数；和 f 与 g 独立地为 0 或整数，所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25℃ 下的粘度为 5-500mPa.s。

[0014] 除非另有说明，所有粘度在 25℃ 下测量。本发明的组合物可用作液体硅橡胶 (LSR) 组合物。当本发明的组合物是 LSR 时，所使用的有机基聚硅氧烷聚合物在 25℃ 下的粘度为 100-150,000mPa.s。本发明的组合物可用作高稠度橡胶 (HCR) 组合物。当本发明的组合物是 HCR 时，所使用的有机基聚硅氧烷在 25℃ 下的粘度优选为至少 250,000mPa.s，但典型地在 25℃ 下大于 1,000,000mPa.s，且威廉姆斯可塑值为至少 30。这并不阻止本领域的技术人员使用在 25℃ 下粘度介于 150,000mPa.s-250,000mPa.s 的有机基聚硅氧烷聚合物，但对于 LSR 和 HCR 类组合物来说，分别优选上述范围。

[0015] 此处根据本发明所述的组合物基本上不含增强二氧化硅填料。对于本发明来说，增强二氧化硅填料拟指沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅以及任何其他增强二氧化硅（因此排除不提供硅橡胶组合物增强效果的二氧化硅粉）。要理解，术语“基本上不含”拟指组合物基本上不含增强二氧化硅填料，以便二氧化硅填料可仅仅存在最多 5 重量份的最大量，相对于 100 重量份聚合物 + 处理过的碳酸钙填料的累积总重量。或者，增强二氧化硅填料以最多 3 重量份的最大量存在，相对于 100 重量份聚合物 + 处理过的碳酸钙填料的累积总重量。或者，增强二氧化硅填料以最多 1 重量份的最大量存在，相对于 100 重量份聚合物 + 处理过的碳酸钙填料的累积总重量。在进一步的可供替代的方案中，组合物由碳酸钙作为唯一的增强填料组成且不含增强二氧化硅填料。或者，碳酸钙是组合物内存在的唯一填料。注意，在硅橡胶的物理性能中通常观察不到增强效果，除非相对于 100 重量份聚合物，存在至少 25 重量份增强填料。因此，在允许增强二氧化硅填料存在的水平下，其对硅橡胶的物理性能具有最小增强效果或不具有增强效果。正如以下更加详细地讨论的，当存在沉淀二氧化硅和 / 或热解法二氧化硅时，它们因其流变学改性剂的性能而使用。基本上，通过碳酸钙的增强性能提供可在此处所述的组合物中观察到的增强效果。

[0016] 有机基聚硅氧烷聚合物包括优选具有下式的一种或多种聚合物：

[0017] $RR^1_2 SiO[(R_2 Si-R^5-(R_2) SiO)_s (R_2 SiO)_x (RZSiO)_y] SiRR^{12}$

[0018] 其中每一 R 相同或不同且是含 1-6 个碳原子的烷基，苯基或 3, 3, 3- 三氟烷基；每一 Z 相同或不同且是氢或不饱和烷基，例如链烯基或炔基；每一 R^1 可以相同或不

同且需要与所使用的固化剂相容，以便固化剂引起聚合物固化。 R^1 可选自 Z、R、羟基和 / 或烷氧基。 每一 R^5 可以相同或不同且是具有 1-6 个碳原子的双官能饱和烃基， x 是整数，和 y 是 0 或整数； s 为 0 或 1-50 的整数；和 $x+y+s$ 之和是导致针对所要求的最终产物来说合适聚合物粘度的数值。 在 HCR 组合物的情况下，优选聚合物在 25℃ 下的粘度为至少 500,000mPa.s。 或者，在 HCR 组合物的情况下，聚合物在 25℃ 下的粘度为至少 1000,000mPa.s。 当 y 和 / 或 s 是整数时，在聚合物链内的 (R_2SiO) 基、 $(RZSiO)$ 基和 / 或 $(R_2Si-R^5-(R^2)SiO)$ 基或者无规分布或者有机基聚硅氧烷聚合物可以是嵌段共聚物形式。

[0019] 优选地，每一 R 基是烷基，最优选每一 R 是甲基或乙基。 优选当 Z 是链烯基时，它具有 2-10 个碳原子，更优选 2-7 个碳原子，优选实例是乙烯基或己烯基。 R^5 可以是例如 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 和 $-CH_2CH_2CH_2-$ ，但最优选每一 R^5 是 $-CH_2CH_2-$ 。

[0020] 在其中组合物是 HCR 组合物的本发明的一个优选实施方案中，组合物中的有机基聚硅氧烷成分可以是两种或更多种有机基聚硅氧烷的混合物，例如具有下式的双组分混合物：

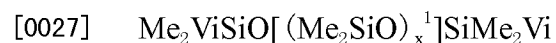
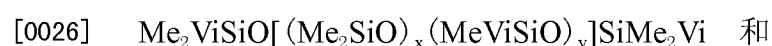


[0022] 和



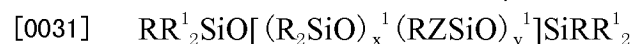
[0024] 其中每一 R 相同或不同且如上所述，和每一 R^1 相同或不同且如上所述； x 、 y 和 s 如前所定义，和 x^1 、 y^1 和 s^1 分别与 x 、 y 和 s 的范围相同，但 x 、 y 和 s 中至少一个分别具有不同于 x^1 、 y^1 和 s^1 的数值。 优选地，至少 25% R^1 基是 Z 基，最优选链烯基，和该聚合物混合物在 25℃ 下的粘度为至少 500,000mPa.s，或者在 25℃ 下为至少 1,000,000mPa.s，且聚合物 (1) 的聚合度 (DP)，即 x 的数值或 x 和 (y 和 / 或 s ，若存在的话) 之和的数值为至少 1000，和聚合物 (2) 的 DP，即 x^1 的数值或 x^1 和 y^1 和 / 或 s^1 (若存在的话) 之和的数值为至少 100。

[0025] 因此，该组合物可包括下式的两种高粘度有机基聚硅氧烷聚合物的混合物：



[0028] 其中 Me 表示甲基 ($-CH_3$)，Vi 表示乙烯基 ($CH_2=CH-$)， x 和 y 之和的数值为至少 1000，和 x^1 的数值为至少 1000。

[0029] 或者，在另一优选的实施方案中，有机基聚硅氧烷包括具有下式的两种组分的混合物：



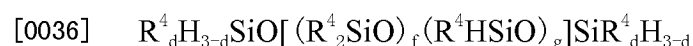
[0032] 其中在每一式中，R、Z 和 R^1 如上所述，和 x 、 y 、 s 、 x^1 和 y^1 如前所述，和混合物在 25℃ 下的粘度值为至少 500,000mPa.s，或者在 25℃ 下为至少 1,000,000mPa.s，且 x 的数值或者 x 和 y 和 / 或 s (若任何一个或二者存在的话) 之和的数值为至少 1000，以及 x^1 和 y^1 的数值为 100-1000。 优选地，至少 25% R^1 是 Z 基，最优选链烯基，和 x 的数值或者 x (和 y 和 / 或 s ，若存在的话) 之和的数值提供聚合物混合物在 25℃ 下的粘度为至少 500,000mPa.s，或者在 25℃ 下至少 1,000,000mPa.s。 典型地， x 的数值或者 x 和 y 和 /

或 s (若存在的话) 的数值为至少 1000。

[0033] 发明人令人惊奇地发现, 碳酸钙可用作硅橡胶组合物内的唯一增强填料。正如所述的, 本发明的重要特征是使用处理过的碳酸钙填料, 以赋予填料疏水性和因此更加容易处理, 并获得与本发明组合物内其他组分的均匀混合物。使碳酸钙疏水导致所得疏水改性的碳酸钙容易被硅氧烷聚合物润湿。疏水改性的碳酸钙不团聚, 因此容易均匀地掺入到硅氧烷聚合物内。这导致未固化组合物改进的室温机械性能。此外, 表面处理的填料得到比未处理的或未加工的材料低的传导率。

[0034] 处理过的碳酸钙填料构成存在于组合物内的主要填料, 且存在量为约 5-200 重量份, 相对于 100 重量份聚合物, 更优选 3-150 重量份, 相对于 100 重量份聚合物。

[0035] 根据本发明, 处理剂具有下式:



[0037] 其中每一 R^4 独立地表示含 1-6 个碳原子的任选取代的烷基; H 是氢, d 为 0 或 1-3 的整数; 和 f 与 g 独立地为 0 或整数, 所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25°C 下的粘度为 5-500mPa.s。优选地, 处理剂是在 25°C 下粘度为 10-500mPa.s 的三甲基甲硅烷基封端的甲基氢硅氧烷。优选地, $f+g > 10$, 或者 $f+g > 25$ 。

[0038] R^4 优选地是任选取代的烷基。或者, R^4 是任选取代的烷基。对于本申请的目的来说, “取代” 是指在烷基内的一个或多个氢原子被另一取代基取代。这种取代基的实例包括但不限于卤素原子, 例如氯、氟、溴和碘; 含卤素原子的基团, 例如氯甲基、全氟丁基、三氟乙基和九氟己基; 氧原子; 含氧原子的基团, 例如(甲基)丙烯酸基和羧基; 氮原子; 含氮原子的基团, 例如氨基官能团, 酰胺基官能团和氰基官能团; 硫原子; 和含硫原子的基团, 例如巯基。或者, 一个或多个 R^4 基可以是不饱和烷基, 例如链烯基。

[0039] 因此, 处理剂可具有下式:



[0041] 其中每一 R^9 是任选取代的烷基, 和每一 R^{10} 是 R^9 或不饱和烷基。优选地, 一个或多个 R^{10} 基是链烯基, 例如乙烯基、丙烯基、异丙烯基或己烯基, 和一个或多个 R^{10} 基是炔基, 优选在这一情况下, $f > 0$, m 为 0 或 1-3 的整数, 和 t 为 0 或 1-3 的整数, 但优选 t 为 0、1 或 2, 和 $m+t \leq 3$, 或者 $m+t = 3$, 或者 $m = 3$ 。或者, 每一 R^{10} 基是链烯基, 例如乙烯基, 在这一情况下, 在进一步的可供替代的方案中, $m = 2$ 和 $t = 1$ 。若存在 R^{10} , 则处理剂可包括含两个或更多个烷基氢硅氧烷基、二烷基硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷基的嵌段共聚物或无规分布的共聚物。因此, 处理剂可选自具有含下述的聚合物主链的嵌段共聚物或无规分布的共聚物:

[0042] (i) 烷基氢硅氧烷基和二烷基硅氧烷基, 或

[0043] (ii) 烷基氢硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷氧基, 或

[0044] (iii) 烷基氢硅氧烷基二烷基硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷氧基。

[0045] 或者, 处理剂选自具有由下述组成的聚合物主链的嵌段共聚物或无规分布的共聚物:

[0046] (i) 烷基氢硅氧烷基和二烷基硅氧烷基, 或

[0047] (ii) 烷基氢硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷氧基, 或

[0048] (iii) 烷基氢硅氧烷基二烷基硅氧烷基和烷基链烯基甲硅烷氧基。

[0049] 使用本发明的处理剂赋予碳酸钙填料疏水性，和正因为如此，更加容易混合到硅氧烷组合物内。认为如以下实施例所述，未处理的碳酸钙抑制常用于固化前面所述组合物的有机过氧化物催化剂的功能。提供上述处理剂不仅赋予碳酸钙填料疏水性，而且还发现，它可防止因碳酸钙和有机过氧化物之间的相互作用引起的过氧化物催化剂抑制。在其中处理剂含有一个或多个、优选多个非位阻链烯基 (R^{10}) 的情况下，这看上去尤其得到改进。在没有束缚于本发明理论的情况下，认为在处理剂内的 Si-H 基与碳酸钙表面化学相互作用。在组合物固化过程中，在处理剂内存在链烯基提供额外的交联位点，和这反过来提供由上述组合物制造的固化的硅氧烷弹性体改进的机械性能。在处理剂内的 Si-H 基和 R^{10} 中的不饱和基团（若在处理剂内存在的话）之间发生最小的相互作用或者相互作用为 0。

[0050] 优选地，当处理时，约 1-10wt% 处理过的碳酸钙填料是处理剂。或者，处理剂是处理过的碳酸钙填料的 2.5-10wt%。可在添加到组合物内之前，预处理填料，或者可在与聚合物混合过程中就地处理填料。

[0051] 要求如上所述的固化剂，和此处可使用的化合物包括有机过氧化物，例如过氧化二烷基，过氧化二苯基，过氧化苯甲酰，过氧化 1, 4- 二氯苯甲酰，过氧化对甲基苯甲酰，过氧化 2, 4- 二氯苯甲酰，过氧化二叔丁基，过氧化二枯基，过苯甲酸叔丁酯，过氧化单氯苯甲酰，过氧化二叔丁基，2, 5- 双（过氧叔丁基）-2, 5- 二甲基己烷，1, 1- 双（过氧叔丁基）-3, 3, 5- 三甲基环己烷，叔丁基三甲基过氧化物，叔丁基 - 叔丁基 - 叔三苯基过氧化物，和过苯甲酸叔丁酯。最合适的过氧化物基固化剂是过氧化苯甲酰，过氧化 2, 4- 二氯苯甲酰，过氧化二叔丁基和过氧化二枯基。当以上定义的聚合物内的 R^1 是烷基时，尤其使用有机过氧化物，例如上述，但优选每一分子存在一些不饱和烃基。当 R^1 是前面所述的 Z 时，它也可用作固化剂。

[0052] 可通过分散在硅油内，将这些有机过氧化物形成为糊剂以便于容易引入到组合物内。推荐它们的使用量为 0.1-10 重量份，优选 0.5-2.0 重量份，相对于 100 重量份聚合物。

[0053] 在当 R^1 是羟基或烷氧基的情况下，固化剂可包括单独的合适的缩合反应催化剂或者与可水解聚合物端基经历缩合反应的交联性材料的结合。典型地，这意味着对于本发明来说，固化不是优选的。

[0054] 也可通过氢化硅烷化反应催化剂结合有机基氢硅氧烷作为固化剂替代有机过氧化物，固化和 / 或交联本发明的组合物，条件是每一聚合物分子含有适合于与有机基氢硅氧烷交联的至少两个不饱和基团。这些基团典型地是链烯基，最优选乙烯基。为了进行本发明组合物的固化，有机基氢硅氧烷每一分子必须含有大于两个与硅键合的氢原子。有机基氢硅氧烷每一分子可含有例如约 4-200 个硅原子，和优选每一分子含有约 4-50 个硅原子，和在 25°C 下的粘度为最多约 10Pa.s。存在于有机基氢硅氧烷内的与硅键合的有机基团可包括不含烯键式或炔键式不饱和键的 1-4 个碳原子的取代和未取代的烷基。优选地，每一有机基氢硅氧烷分子包括至少 3 个与硅键合的氢原子，其用量足以得到有机基氢硅氧烷内的 Si-H 基与聚合物内链烯基总量的摩尔比为 1/1-10/1。

[0055] 优选地，氢化硅烷化催化剂是铂族金属基催化剂，其选自铂、铑、铱、钯或钌

催化剂。可用于催化本发明组合物固化的含铂族金属的催化剂可以是已知催化与硅键合的氢原子和与硅键合的链烯基反应的那些中的任何一种。用作催化剂，通过氢化硅烷化进行本发明组合物固化的优选铂族金属是铂。用于固化本发明的一些优选的铂基氢化硅烷化催化剂是铂金属，铂化合物和铂络合物。代表性铂化合物包括氯铂酸、六水合氯铂酸，二氯化铂，和这种含有低分子量含乙烯基的有机基硅氧烷的化合物的络合物。适合于本发明中使用的其他氢化硅烷化催化剂包括例如铑催化剂，例如 $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$ ， $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ ， $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$ ， $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ， $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$ ， $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ ， $\text{RhX}_3[(\text{R}^3)_2\text{S}]_3$ ， $(\text{R}^2_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ ， $(\text{R}^2_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ ， $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$ ， H_aRh_b 烯烃 Cl_d ， $\text{Rh}(\text{O}(\text{CO})\text{R}^3)_{3-n}(\text{OH})_n$ ，其中 X 是氢，氯，溴或碘，Y 是烷基，例如甲基或乙基，CO， C_8H_{14} 或 $0.5\text{C}_8\text{H}_{12}$ ， R^3 是烷基，环烷基或芳基，和 R^2 是烷基或芳基或氧取代的基团，a 为 0 或 1，b 为 1 或 2，c 为 1-4 的整数，包括端值，和 d 是 2、3 或 4，n 为 0 或 1。也可使用任何合适的铱催化剂，例如 $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$ ， $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ ， $[\text{Ir}(\text{Z}^1)(\text{En})_2]_2$ ，或 $[\text{Ir}(\text{Z}^1)(\text{Dien})]_2$ ，其中 Z^1 是氯、溴、碘或烷氧基，En 是烯烃，和 Dien 是环辛二烯。

[0056] 可将含铂族金属的催化剂加入到本发明的组合物中，其用量相当于少至 0.001 重量份元素铂族金属 / 百万份 (ppm) 组合物。优选地，在组合物中铂族金属的浓度能提供相当于至少 1ppm 元素铂族金属。提供相当于约 3-50ppm 元素铂族金属的催化剂浓度通常是优选的用量。

[0057] 为了获得较长的操作时间或“有效期”，可通过添加合适的抑制剂延迟或抑制氢化硅烷化催化剂在环境条件下的活性。已知的铂族金属催化剂抑制剂包括在美国专利 No.3445420 中公开的炔类化合物。炔醇，例如 2-甲基-3-丁炔-2-醇和 1-乙炔基-2-环己醇构成优选的一组抑制剂，所述抑制剂将抑制铂基催化剂在 25℃ 下的活性。含这些催化剂的组合物典型地要求在 70℃ 或以上的温度下加热，以便在实际可行的速度下固化。典型地采用这种体系，通过使用两部分体系实现室温固化，其中交联剂和抑制剂在这两部分之一内，和铂在另一部分内。增加铂的用量允许在室温下固化。

[0058] 在一些情况下，低至 1mol 抑制剂 / mol 铂族金属的抑制剂浓度将赋予令人满意的储存稳定性和固化速度。在其他情况下，要求多达 500 或更大 mol 抑制剂 / mol 铂族金属的抑制剂浓度。可通过常规实验，容易地确定在给定组合物内给定抑制剂的最佳浓度。

[0059] 如前所述，本发明的组合物基本上不含增强二氧化硅填料。然而，相对于 100 重量份聚合物 + 处理过的碳酸钙，该组合物可包括最多 5 重量份流变学改性剂。优选地，当存在时，流变学改性剂的存在量相对于 100 重量份聚合物 + 处理过的碳酸钙为 1-3 重量份。流变学改性剂可包括聚四氟乙烯 (PTFE)，硼酸，无定形的沉淀或热解法二氧化硅。要理解，允许在该范围内存在的二氧化硅用量使得它以这一低的用量存在，结果对所得组合物的物理性能具有可忽略不计的影响。

[0060] 尽管组合物也可不含所有其他填料，但组合物可包括额外的填料（除了二氧化硅增强填料以外），例如微细的额外的非增强填料，例如石英粉，硅藻土，硫酸钡，氧化铁，二氧化钛，和碳黑，滑石，硅灰石。可单独使用或者除了上述以外的其他填料包括铝氧石，硫酸钙（无水石膏），石膏，硫酸钙，碳酸镁，粘土例如高岭土，氢氧化铝，氢氧化镁（水镁石），石墨，碳酸铜例如孔雀石，碳酸镍例如翠镍矿，碳酸钡例如毒重石，和 / 或碳酸锶例如菱锶矿，埃洛石，海泡石和 / 或绿坡缕石。

[0061] 氧化铝，由下述组成的硅酸盐：橄榄石组、石榴石组、铝硅酸盐、环硅酸盐、链硅酸盐和片硅酸盐。 橄榄石组包括硅酸盐矿物，例如但不限于镁橄榄石和 Mg_2SiO_4 。石榴石组包括粉碎硅酸盐矿物，例如但不限于镁铝石、 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 、钙铝榴石和 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 。 铝硅酸盐包括粉碎硅酸盐矿物，例如但不限于硅线石、 Al_2SiO_5 、富铝红柱石、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、蓝晶石和 Al_2SiO_5 。 环硅酸盐组包括硅酸盐矿物，例如但不限于堇青石和 $\text{Al}_3(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{Si}_4\text{AlO}_{18}]$ 。 链硅酸盐组包括粉碎的硅酸盐矿物，例如但不限于硅灰石和 $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$ 。

[0062] 片硅酸盐组包括硅酸盐矿物，例如但不限于云母、 $\text{K}_2\text{Al}_4[\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 、叶蜡石、 $\text{Al}_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 、滑石、 $\text{Mg}_6[\text{Si}_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ 、蛇纹石例如石棉、高岭石、 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 和蛭石。

[0063] 根据本发明，可用任何一种疏水处理剂处理以上的所有或任何一种额外的填料。 然而，它们或者可用任何其他合适的处理剂处理，所述处理剂将赋予其表面疏水性，实例包括有机处理剂，例如脂肪酸和 / 或脂肪酸酯，例如硬脂酸酯，或有机基硅烷，有机基硅氮烷，例如六烷基二硅氮烷，或短链有机基聚硅氧烷聚合物，例如短链硅氧烷二醇。

[0064] 可包含在组合物内的其他成分包括但不限于流变学改性剂，粘合促进剂，颜料，着色剂，干燥剂，热稳定剂，阻燃剂，UV 稳定剂，固化改性剂，导电和 / 或导热填料，发泡剂，抗粘合剂，处理剂，过氧化物固化助剂，例如羧酸的金属盐和胺，酸受体，水清除剂（典型地仅仅当组合物缩合固化时，典型地为与作为交联剂所使用的那些相同的化合物或硅氮烷）。 要理解，可在大于一种列举的添加剂中包括一些添加剂。 这些添加剂具有在提到的所有不同方式中起作用的能力。

[0065] 根据本发明，可在橡胶组合物内掺入任何合适的粘合促进剂。 这些可包括例如烷氧基硅烷，例如氨烷基烷氧基硅烷，环氧基烷基烷氧基硅烷，例如 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷，和巯烷基烷氧基硅烷和 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷，乙二胺与丙烯酸甲硅烷酯的反应产物。 可另外使用含硅基的异氰脲酸酯，例如 1, 3, 5- 三（三烷氧基甲硅烷基）异氰脲酸酯。 进一步合适的粘合促进剂是环氧基烷基烷氧基硅烷例如 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷与氨基取代的烷氧基硅烷例如 3- 氨丙基三甲氧基硅烷和任选地烷基烷氧基硅烷例如甲基三甲氧基硅烷、环氧基烷基烷氧基硅烷、巯烷基烷氧基硅烷及其衍生物的反应产物。

[0066] 热稳定剂可包括氧化铁和碳黑，羧酸铁盐，水合铈，锆酸钡，氧化镁，辛酸铈和辛酸锆，和卞啉。

[0067] 阻燃剂可包括例如碳黑，水合氢氧化铝，和硅酸盐例如硅灰石，铂和铂化合物。

[0068] 导电填料可包括碳黑，金属颗粒例如银颗粒，任何合适的导电金属氧化物填料，例如其表面用锡和 / 或铈处理的氧化钛粉末，其表面用锡和 / 或铈处理的钛酸钾粉末，其表面用铈处理的氧化锡，和其表面用铝处理的氧化锌。

[0069] 导热填料可包括金属颗粒，例如粉末，薄片和胶态银，铜，镍，铂，金，铝和钛；金属氧化物，尤其是氧化铝 (Al_2O_3)，和氧化铍 (BeO)；氧化镁，氧化锌，氧化锆；陶瓷填料，例如单碳化钨，碳化硅和氮化铝，氮化硼和金刚石。

[0070] 使用处理剂改性硅橡胶的未固化性能，例如原始强度或可加工性，例如以各种商品名销售的那些，例如由 Dow Corning Corporation 销售的**SILASTIC®** HA-1， HA-2 和 HA-3。

[0071] 使用过氧化物固化助剂，以改性固化橡胶的性能，例如拉伸强度、伸长率、硬度、压缩变定、回弹性、粘合和动态弯曲。 这些可包括二或三官能的丙烯酸酯类，例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，和乙二醇二甲基丙烯酸酯；异氰脲酸三烯丙酯，氰脲酸三烯丙酯，聚丁二烯低聚物和类似物。 也可使用甲硅烷基-氢官能的硅氧烷作为助剂，改性硅氧烷橡胶的过氧化物催化的固化。

[0072] 酸受体可包括氧化镁，碳酸钙，氧化锌和类似物。

[0073] 陶瓷化剂 (ceramifying agent) 也可称为灰分稳定剂且包括硅酸盐，例如硅灰石。

[0074] 可根据本发明，在其中不牵涉加热且避免使用昂贵的热解法二氧化硅作为增强填料的工艺中，生产与常规的硅橡胶组合物相比具有可接受的机械性能的硅橡胶组合物。

[0075] 可根据任何合适的方法制备本发明的组合物。 制备高度填充的硅橡胶组合物的常规路线是首先通过在混炼机内加热增强填料（典型地，例如热解法二氧化硅），增强填料（热解法二氧化硅）用处理剂，和有机基聚硅氧烷例如聚硅氧烷胶料的混合物，制备硅橡胶基础成分。 从第一混炼机中取出硅橡胶基础成分，并转移到第二混炼机中，在此通常相对于 100 重量份硅橡胶基础成分，添加约 150 重量份非增强或增量填料，例如石英粉。 典型地将其他添加剂例如固化剂、颜料和着色剂、热稳定剂、抗粘合剂、增塑剂和粘合促进剂喂入到第二混炼机中。 对于其中增强二氧化硅填料被本发明填料替代的本发明组合物来说，也可使用这一路线。

[0076] 然而，在本发明的优选实施方案中，提供制备含处理过的碳酸钙的硅橡胶组合物的方法，该方法基本上由下述步骤组成：(i) 在室温条件下，混合有机基聚硅氧烷聚合物和处理过的碳酸钙，其中在 (i) 中制备的混合物不含增强二氧化硅填料；(ii) 添加固化剂到 (i) 中的混合物中；和在比室温高的温度下通过施加热量固化 (ii) 中的混合物。

[0077] 要理解，室温条件是指大气压和在 20-25°C 的正常环境温度下的室温。在本发明情况下，主要的优点是，在步骤 (i) 的过程中，不要求加热，而当增强填料经历就地处理时要求加热。 与在所有的混合工艺中一样，混合作用将产生热量，但在本发明情况下的混合不要求任何额外的热量输入。

[0078] 由于在聚硅氧烷胶料内碳酸钙比热解法二氧化硅更加容易得多地分散，因此，总的混合循环周期显著下降，从而得到大得多的混炼机利用率。 另外，由于碳酸钙是半增强填料，因此它能提供具有充足的机械性能的最终组合物。 然而，由于碳酸钙仅仅是半增强填料，因此需要比热解法二氧化硅的情形更高的负载水平。 另一方面，由于与二氧化硅相比碳酸钙的成本较低，因此对于最终的组合物来说，不需要使用大量的碳酸钙来获得合适水平的经济吸引力。 优选地，处理过的碳酸钙与有机基聚硅氧烷之比为 1 : 2-2 : 1。 因此，人们能例如在 100 重量份有机基聚硅氧烷例如聚硅氧烷胶料中使用约 100 重量份碳酸钙，而不使用热解法二氧化硅。

[0079] 从而可以获得与采用含热解法二氧化硅的最终组合物相同水平的机械性能。 此外，省去热解法二氧化硅意味着不要求加热，和可在单一混炼机内进行整个配混工艺。

另外，碳酸钙的掺入时间比热解法二氧化硅高得多，其结果是通过利用比较快速的流通量，增加混炼机的容量。最终，碳酸钙的堆积密度比热解法二氧化硅高得多，这提供处理和储存容易程度大的改进。

[0080] 这些最终的含碳酸钙的硅橡胶组合物可用于诸如下述应用：硅氧烷型材挤出，电线和电缆涂层，玻璃窗，和用于结构垫圈。具体实例包括在窗玻璃垫圈，电线和电缆例如压力通风系统(plenum)或安全电缆鞘应用，双层玻璃窗的间隔垫圈中使用这一产品。相对于其用途，唯一要求是最终的组合物具有大致相当于特定应用可接受的合适性能特征。也可使用本发明的组合物，在添加合适的发泡剂的情况下，生产硅橡胶海绵。可使用任何合适的发泡剂。所得产品尤其可用于制备绝缘玻璃窗的间隔垫圈。

[0081] 列出下述实施例，以便更加详细地阐述本发明。此处所使用的术语“室温”拟指 20-25℃的正常环境温度。所有粘度在 25℃下测量，除非另有说明。

[0082] 实施例 1- 制备具有沉淀碳酸钙(PCC)的模型硅橡胶组合物

[0083] 通过在室温下将 3 种组分的混合物置于 Brabender 密炼机内，并允许它们在 50RPM 的密炼机刀片速度下混合 20 分钟，制备三种组分的混合物。没有施加外部热量到密炼机上，和在 20 分钟之后，密炼机内容物的温度上升到约 50℃。

[0084] 密炼机内的三种组分是：

[0085] (i) 聚合物 A，二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物，其中二甲基硅氧烷单元与甲基乙烯基硅氧烷单元的摩尔比为 99.82 : 0.18 且平均聚合度(dp)为 7000。

[0086] (ii) 聚合物 B，平均聚合度(dp)为 7000 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。

[0087] (iii) 可商购等级的未处理的沉淀碳酸钙(PCC)，购自 Solvay Advanced Functional Minerals, Functional Additives Division(下文称为 Solvay)的 **SOICAL® 31**。通过 BET 表面积测量法，使用氮气吸收测定的 **SOICAL® 31** 的表面积为约 $30\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。它由其中最长尺寸为约 100nm 的菱形初级颗粒组成。该初级颗粒聚集在一起形成大的大致球形的聚集体颗粒，其分形表面的直径为约 10 微米。

[0088] 在混合物中每一组分的比例是聚合物 A(21.25wt%)，聚合物 B(21.25wt%) 和 PCC(57.5wt%)。所得混合物称为配混料 X。

[0089] 向配混料 X 中添加用于固化橡胶胶料的过氧化物交联剂。该过氧化物选自过氧化 2, 4-二氯苯甲酰或 2, 5-二甲基-2, 5-二(过氧叔丁基)己烷。使用在高粘度聚二甲基硅氧烷流体内 50wt% 分散体形式的过氧化 2, 4-二氯苯甲酰(该结合物下文称为固化剂 A)。使用在高粘度聚二甲基硅氧烷流体内 40wt% 分散体形式的 2, 5-二甲基-2, 5-二(过氧叔丁基)己烷(该结合物下文称为固化剂 B)。

[0090] 当使用固化剂 A 时，相对于 100 重量份配混料 X，将用量为 1.2 重量份的固化剂 A 加入到配混料 X 中。当使用固化剂 B 时，相对于 100 重量份配混料 X，将用量为 1.0 重量份的固化剂 B 加入到配混料 X 中。通常可将这两种固化剂直接加入到配混料 X 中，同时在 Brabender 混炼机内继续混合配混料。或者，可使用双辊磨，通过混合所需量的固化剂到配混料 X 中，将固化剂加入到配混料 X 中。

[0091] 在厚度 2mm 的模具内，在 2MPa 的压力下，在温度高到足以引起固化剂交联橡

胶配混料形成固体橡胶片材（固化）下，压塑所得硅橡胶组合物。在固化剂 A 的情况下，在 116℃ 的温度下进行模塑 5 分钟。在固化剂 B 的情况下，在 160℃ 的温度下进行模塑 10 分钟。在用固化剂 A 固化之后，通过在烘箱内在 200℃ 下加热 4 小时，进一步加工所得硅橡胶片材。对于使用固化剂 B 制备的硅橡胶片材来说，没有进行进一步的热处理。

[0092] 从所得硅橡胶片材中切割样品，并用于测定抗撕裂性，拉伸强度和断裂伸长率（DIN 53 504）和肖氏 A 硬度（ASTM D2240）。表 1 中列出了所得结果。

[0093] 表 1

[0094]

配混料	固化剂	结果
A	A	没有固化
A	B	没有固化

[0095] [0060] 因此，要理解，在实施例 1 中所使用的含有未处理的碳酸钙填料的组合物使用过氧化物催化剂不固化。

[0096] 实施例 2：用可商购的预处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0097] 从 Solvay 处获得四种等级的处理的 PCC。该等级是 **SOCAL®311**、**SOCAL®312** 和 **SOCAL®322**，它们全部是在以上实施例 1 中所使用的 **SOCAL®31** 的预处理的变体。没有公开处理剂的确切性质和处理剂的负载，除了它们是基于硬脂酸和硬脂酸的钙盐的事实以外。后一材料是在 PCC 上广泛使用的标准处理剂，以辅助分散和粉末流动。根据以上实施例 1 所述的方法，使用 **SOCAL®311**、**SOCAL®312** 和 **SOCAL®322**，制备硅橡胶配混料。表 2 中列出了所得结果。

[0098] 表 2：采用硬脂酸盐和硬脂酸处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0099]

	固化剂 A			
等级	SOCAL®31	SOCAL®311	SOCAL®312	SOCAL®322
肖氏 A 硬度	没有固化	没有固化	没有固化	没有固化
拉伸强度	-	-	-	-
断裂伸长率	-	-	-	-
撕裂强度	-	-	-	-
	固化剂 B			
等级	SOCAL®31	SOCAL®311	SOCAL®312	SOCAL®322
肖氏 A 硬度	-	没有固化	50	52
拉伸强度	-	-	2.4	2.7
断裂伸长率	-	-	678	730
撕裂强度	-	-	10.7	10.9

[0100] 采用固化剂 A，不可能固化用硬脂酸和硬脂酸盐处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料。用固化剂 B 固化两种硬脂酸盐和硬脂酸处理的 PCC 配混料 (SOCAL 312 和 322)。在用固化剂 B 处理的 SOCAL 311 制备的配混料情况下，没有发生固化。

[0101] 实施例 3：用处理过的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0102] 用下表 3a 中描述的各种处理剂处理未处理的 PCC (SOCAL® 31)。处理 PCC 所使用的方法如下所述：

[0103] 将 PCC 置于家庭食品混合器内。向该混合器中还添加所需量的处理剂。然后混合这两种组分，直到判断处理剂均匀地分散在整个 PCC 粉末中。然后，将 PCC 和处理剂的物理分散体置于 120℃ 烘箱内至少 12 小时的时间段。然后从烘箱中取出处理过的材料，并允许冷却到室温。在每一情况下，使用 5wt% 处理剂处理 PCC (表 3)。

[0104] 表 3a：在实施例 3 中处理 PCC 所使用的处理剂

[0105]

PCC 样品	说明
B1	四甲基四氢八环硅氧烷
B2	三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷 (dp = 56)
C1 (对比)	OH 封端的聚二甲基硅氧烷 (dp = 10 (平均))，OH 含量 = 8-12wt%
D1 (对比)	甲基三甲氧基硅烷
D2 (对比)	乙烯基三甲氧基硅烷

[0106] 在上述处理工艺之后，将每一种处理过的填料引入到以上如实施例 1 所述制备的硅橡胶配混料内。分析所得硅橡胶产品的物理性能并在表 3b 中给出了结果。

[0107] 表 3b：使用用表 3a 的处理剂处理的 PCC 制备的 PCC 硅橡胶配混料

[0108]

PCC 样品	B1	B2	C1	D1	D2
固化剂 A					
肖氏 A 硬度	62	61	没有固化	没有固化	没有固化
拉伸强度 (MPa)	3.0	4.1			
断裂伸长率 (%)	144	212			
撕裂强度 (kNm^{-1})	12.8	13.8			
固化剂 B					
肖氏 A 硬度	66	67	46	没有固化	没有固化
拉伸强度 (MPa)	3.0	4.7	1.6		
断裂伸长率 (%)	139	241	733		
撕裂强度 (kNm^{-1})	11.4	12.1	8.3		

[0109] 实施例 3 的结果表明, 甲基氢硅氧烷类处理剂 (B1 和 B2) 当用于处理 PCC 时, 与尝试的其他处理剂相比, 得到优异的固化性能。

[0110] 实施例 4: 采用用 B2 (三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷 ($\text{DP} = 56$)) 处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0111] 使用实施例 3 中所述的处理方法, 使用处理剂 B2, 处理 BET 表面积为约 $70\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的未处理的 PCC。使用如实施例 1 中所述的方法, 使用所得处理过的 PCC, 制备橡胶胶料, 其中轻微的组成变化如下所述:

[0112] • 聚合物 A 25wt%

[0113] • 聚合物 B 25wt%

[0114] • 处理过的 PCC 50wt%。

[0115] 在用固化剂 B 固化之后, 分析所得产物的物理性能并在表 4 中列出了所得结果。

[0116] 表 4: 采用用 B2 处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0117]

	固化剂 B			
处理剂含量 (wt%)	0	1	2	5
肖氏 A 硬度	-	49	56	63
拉伸强度 (MPa)	-	1.6	1.2	3.1
断裂伸长率 (%)	-	475	216	279
撕裂强度 (kNm^{-1})	-	8.7	7.8	12.2

[0118] 当用固化剂 B 固化时, 增加处理剂含量至少达 5wt% 改进配混料的硬度、拉伸强度和抗撕裂性。

[0119] 实施例 5: 使用用 $> 5\text{wt}\%$ B2 处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0120] 用 5wt% 和 10wt% 的处理剂 B2 以及以上实施例 3 中所述的方法，处理实施例 5 中未处理的 PCC。然后将其配混到橡胶制剂内，并如实施例 1 所述确切地测试。表 5 列出的结果表明，当使用固化剂 B 时，不需要使用大于 5wt% 的处理剂以得到橡胶胶料最佳的肖氏 A 硬度和撕裂强度。

[0121] 表 5：采用用处理剂 B2 处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0122]

	固化剂 B		
处理剂含量 (wt%)	0	5	10
肖氏 A 硬度	-	74	75
拉伸强度 (MPa)	-	3.6	4.5
断裂伸长率 (%)	-	217	128
撕裂强度 (kNm^{-1})	-	14.8	12.8

[0123] 实施例 6：采用用处理剂 B2 就地处理的 PCC 制备的硅橡胶

[0124] 在所有前述实施例中，在如实施例 1 所述配混到橡胶制剂内之前，如实施例 3 所述，用处理剂预处理 PCC。在这一实施例中，使用实施例 1 所述的工序，混合未处理的 PCC 与所有混合物组分和处理剂。以 PCC 为基础，使用 5wt% 负载的处理剂 (B2)。使用固化剂 B 固化橡胶胶料。结果 (表 7) 表明，在生产具有有用机械性能的可固化硅橡胶配混料中，就地处理 PCC 与预处理 PCC 一样有效。

[0125] 表 6：硅橡胶 PCC 配混料：就地 vs 预处理的 PCC 结果

[0126]

处理工艺	就地	预处理
肖氏 A 硬度	74	74
拉伸强度 (MPa)	4.0	3.6
断裂伸长率 (%)	220	217
撕裂强度 (kNm^{-1})	13.6	14.8

[0127] 实施例 7：采用用 B2 处理的 PCC 制备和通过氢化硅烷化固化包固化的硅橡胶配混料

[0128] 在所有前述实施例中，用过氧化物固化所述硅橡胶 PCC 配混料。在这一实施例中表明，可使用 Pt 催化剂，借助氢化硅烷化，固化采用用甲基氢硅氧烷流体处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料。

[0129] 重复采用用 10wt% 处理剂 B2 处理的 PCC 制备的实施例 5 中所述的样品，但采用氢化硅烷化固化体系替代具有添加剂 A 与 B 的过氧化物催化剂进行固化。

[0130] • 添加剂 A：含 10wt% 1-乙炔基-1-环己醇抑制剂和 90wt% 硅橡胶基础成分

的混合物，相对于 100 重量份 PCC 橡胶胶料，其引入量为 0.8 重量份；和

[0131] • 添加剂 B：含 0.2wt% 铂基化合物和 99.8wt% 硅橡胶基础成分的混合物，相对于 100 重量份 PCC 橡胶胶料，其用量为 0.5 重量份。

[0132] 典型地，如上所述，将含 Si-H 基的交联剂引入到通过氢化硅烷化固化的组合物内。所添加的交联剂是与表 7 所述相同的组合物。所使用的交联剂是处理剂 B2 (参见实施例 3)。将交联剂以混合物形式引入到组合物内。交联剂混合物由 20wt% 处理剂 B2 和 80wt% 硅橡胶基础成分组成。

[0133] 因此，制备实施例 1 的配混料 X，条件是用实施例 5 中处理过的填料替代未处理的填料，然后以以上和表 7 中所述的比例添加添加剂 A、添加剂 B 和交联剂到配混料中，制备最终的混合物，然后使用实施例 1 中针对固化剂 B 所述的固化条件，固化这一最终的混合物。表 7 中示出了所得固化的配混料的性能。

[0134] 表 7：氢化硅烷化固化的 PCC 橡胶胶料

[0135]

添加剂 C (份 / 100 重量份 PCC 橡胶胶料)	0	3	6
肖氏 A 硬度	没有固化	62	67
拉伸强度 (MPa)		2.9	2.5
断裂伸长率 (%)		157	68
撕裂强度 (kNm ⁻¹)		9.2	10.8

[0136] 清楚地表明，采用铂催化的氢化硅烷化体系固化可生产具有有用机械性能的固体橡胶产品，但在处理过的碳酸钙上的非位阻 Si-H 基的量不足，或者在这一实施例中对在交联剂不存在的情况下发生固化而言至少以不足的用量存在。然而，一旦添加交联剂，则发生固化，获得具有良好物理性能的产品（尽管省去了二氧化硅增强填料）。

[0137] 实施例 8：采用用聚（甲基氢硅氧烷-共-甲基乙烯基硅氧烷）流体处理的 PCC 制备的硅橡胶配混料

[0138] 在这一实施例中，通过插入甲基乙烯基硅氧烷重复单元改性实施例 3 中所述的处理剂 B2，改变聚合度 (dp) 和使用二甲基乙烯基甲硅烷氧基端基 (ViDMS) 替代三甲基甲硅烷氧基端基 (TMS)。表 8a 中列出了结构变体。

[0139] 使用表 8a 中列出的结构变体，使用实施例 3 中所述的处理过的 PCC，制备硅橡胶配混料。在每一情况下，PCC 的处理水平与表 9 中列出的 5wt% 的结构变体一样。制备和固化各组合物所使用的方法定义在上述实施例 1 中。

[0140] 表 8a：甲基氢硅氧烷-共-甲基乙烯基硅氧烷处理剂结构变体

[0141]

流体	聚合度 (dp)	封端基	硅氧烷重复单元类型 (数目)	
			甲基氢	甲基乙烯基
B2	56	TMS	56	0
B3	28	ViDMS	28	0
B4	56	ViDMS	56	0
B5	112	ViDMS	112	0
B6	56	TMS	54	2
B7	56	TMS	46	10
B8	56	TMS	36	20

[0142] 表 8b 中列出了采用固化的橡胶配混料获得的结果。

[0143] 表 8b：使用表 8a 中列出的处理剂，硅橡胶 PCC 配混料的固化性能

[0144]

结果变体	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
固化剂 A							
肖氏 A 硬度	61	68	68	64	68	73	70
拉伸强度 (MPa)	4.3	4.5	5.1	5.9	4.5	4.1	3.6
断裂伸长率 (%)	220	250	281	251	206	166	194
撕裂强度 (kNm ⁻¹)	12.7	14.5	13.5	11.7	13.2	13.4	12.8
固化剂 B							
肖氏 A 硬度	74	72	74	71	75	脆	脆
拉伸强度 (MPa)	3.6	3.4	5.1	4.8	3.4		
断裂伸长率 (%)	217	123	201	172	145		
撕裂强度 (kNm ⁻¹)	14.8	11.9	11.8	10.9	12.1		

[0145] 结果表明，在采用固化剂 B 固化的情况下，混合乙烯基-氢甲基硅氧烷相对于单独的 B2 作为 PCC 的处理剂没有提供任何优势。然而，在采用固化剂 A 固化的情况下，与单独的 B2 作为 PCC 处理剂相比，使用混合乙烯基-氢甲基硅氧烷导致固化之后显著改进的机械性能。