

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08L 83/04
C09K 3/12



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97123474.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1140586C

[22] 申请日 1997. 12. 29 [21] 申请号 97123474.4
[30] 优先权
[32] 1996. 12. 30 [33] US [31] 774484
[71] 专利权人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
[72] 发明人 丁奎夏 S·C·沃伦
审查员 刘 亚

[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 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 24 页

[54] 发明名称 可固化成具有低渗出性的硅氧烷弹性体的含树脂的有机硅氧烷组合物

[57] 摘要

公开一种能固化成硅氧烷弹性体的有机硅氧烷组合物，具有改进的渗出性能。该组合物包括含有链烯基的聚二有机硅氧烷，有机氢硅氧烷，铂族金属催化剂和 MQ 型树脂有机硅氧烷共聚物；以及由该组合物制备的硅氧烷弹性体。还公开了一种使用硅氧烷弹性体来减少烃液体从容器中泄漏出来的方法。

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

1、一种减少烃液体从容器中泄漏出来的方法，该方法包括以下步骤：

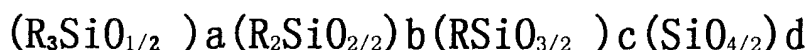
(1) 制备有机硅氧烷组合物，该组合物包括

(A) 100 重量份的含链烯基的聚二有机硅氧烷，每分子平均具有至少 2 个与硅键合的链烯基；

(B) 每 100 重量份的组份 A，含有 5-100 重量份的有机氢硅氧烷，平均每分子至少具有 2 个与硅键合的氢原子；所存在的有机氢硅氧烷的量足以使得组份 (B) 中与硅键合的氢原子与组份 (A) 中与硅键合的链烯基基团的比例为 0.8: 1-3: 1；

(C) 铂族催化剂，足以使有机硅氧烷组合物固化；以及

(D) 每 100 重量份的组份 A，含有 1-10 重量份的树脂状有机硅氧烷共聚物，平均每分子具有至少 2 个链烯基，数均分子量 (Mn) 在 400 到 15,000g/mol 之间，具有经验式：



其中 $a>0$, $d>0$, $b\geq 0$, $c\geq 0$, $a+b+c+d=1$, $0\leq(b+c)\leq 0.2$, 并且 R 是独立选自 -H, -OH, 烷基, 烯基, 烷氧基, OZ 和 Z 的单价基；其中 Z 为含氟原子的基团，条件是每分子至少一个 R 是含氟原子基团和每分子平均至少两个 R 是烯基，其中 A 组份每分子与硅键合的烯基的平均数与 B 组份中每分子与硅键合的氢原子的平均数的总和大于 4；

(2) 将有机硅氧烷组合物施予容器的表面，和

(3) 让组合物固化。

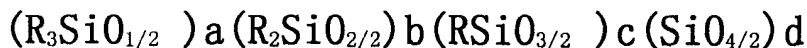
2、一种可固化成为硅氧烷弹性体的有机硅氧烷组合物，包括

(A) 含链烯基的聚二有机硅氧烷，每分子平均具有至少 2 个与硅键合的链烯基；

(B) 有机氢硅氧烷，平均每分子至少具有 2 个与硅键合的氢原子；所存在的有机氢硅氧烷的量足以使得组份 (B) 中与硅键合的氢原子与组份 (A) 中与硅键合的链烯基基团的比例为 0.8: 1-3: 1；

(C) 铂族催化剂, 足以使有机硅氧烷组合物固化; 以及

(D) 树脂状有机硅氧烷共聚物, 平均每分子具有至少 2 个链烯基, 数均分子量 (M_n) 在 400 到 15,000g/mol 之间, 具有经验式:



其中 $a > 0$, $d > 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $a + b + c + d = 1$, $0 \leq (b + c) \leq 0.2$, 并且 R 是独立选自 -H, -OH, 烷基, 烯基, 和烷氧基的基团, 条件是每分子平均至少两个 R 是烯基, 其中 A 组份每分子与硅键合的烯基的平均数与 B 组份中每分子与硅键合的氢原子的平均数的总和大于 4。

可固化成具有低渗出性的硅氧烷弹性体的
含树脂的有机硅氧烷组合物

本发明涉及有机硅氧烷组合物，通过固化可得到显示出改进的渗出(weep)性能的硅氧烷弹性体。本发明也涉及到由这些有机硅氧烷组合物制备的硅氧烷弹性体。本发明还涉及到通过使用本发明的硅氧烷弹性体密封容器，从而使得烃液体从容器中泄漏程度减至最少的一种方法。

这里所使用的“树脂”的概念指的是一种硅氧烷组合物，其分子结构主要以三维网状进行排列。本发明所使用的硅氧烷树脂经常用“MQ”树脂来表示。MQ树脂是一种大分子的聚合物，主要包括 R_3SiO_2 和 $SiO_{4/2}$ 单元（分别为M和Q单元），其中R是一种官能团或非官能团，取代或未取代的有机基团。这些树脂也可包括有限数目的 $R_2SiO_{2/2}$ 和 $RSiO_{3/2}$ 单元分别指定为D和T单元。这里所使用的“MQ”树脂的概念意指平均有不多于20摩尔百分比的树脂分子由D和T单元组成。这些树脂常常由美国专利2,676,182所公开的方法来生产。

当硅氧烷弹性体接触或浸泡在烃液体中，如机动车发动机油，硅氧烷弹性体将吸收一些或所有的烃液体。其结果是硅氧烷弹性体将溶胀。硅氧烷弹性体所吸收的液体体积越大，弹性体的溶胀也越大。弹性体所吸收的液体的量由特定的弹性体、特定的烃液体、所暴露的时间长短及温度所决定。

在室温下已浸泡在烃液体中的硅氧烷弹性体随后被加热，硅氧烷弹性体将吸收更多的烃液体。当硅氧烷弹性体然后被冷却至室温下的温度，一些已吸收的烃液体将从硅氧烷弹性体中渗出。硅氧烷弹性体的渗出性能是烃液体从弹性体渗出的倾向的一种量度。弹性体渗出量是基于100g的弹性体计，在升高的温度和室温下吸收烃液体的弹性体

的重量间之差。

基于含乙烯基的聚二有机硅氧烷聚合物、含有与硅键合的氢原子的有机氢硅氧烷、和含铂基团的催化剂而成的能固化成硅氧烷弹性体的有机硅氧烷组合物是本领域所熟知的。由这样的组合物固化所产生的硅氧烷弹性体高溶胀和高渗出性能是大家所熟知的。

先有技术以美国专利号 3, 249, 581; 专利号 4, 322, 518; 专利号 4, 830, 925; 专利号 4, 871, 782; 欧洲专利公开号 0 509 515 AI; 美国专利号 5, 164, 461; 美国专利号 5, 292, 586; 日本公开专利公开号 07 - 216307 和美国专利号 5, 574, 073 为代表。

本发明者发现 MQ 树脂可加入到适用于垫片生产的有机硅氧烷组合物中, 产生新的具有降低的渗出性能的组合物。本发明的组合物与以上所述的组合物不同, 包含有低含量的 MQ 树脂, 固化后产生改进的溶胀和渗出性能的硅氧烷弹性体。

一种密封机动车发动机中的阀门盖, 摇杆盖和油盘的方法是通过使用一些原位固化的垫片来实现。通过挤压出一滴密封剂材料到所要使用的部件上, 并在所处的位置固化该材料来制造这些垫片。因为这些垫片将暴露在油和其他的烃液体中, 并且在发动机发动和停止时将重复热循环, 材料的渗出性能必须减至最少。

本发明的有机硅氧烷组合物包括含有链烯基的聚二有机硅氧烷, 平均每分子含有至少 2 个与硅键合的氢原子的有机氢硅氧烷, 铂族催化剂和树脂状的有机硅氧烷共聚物。

本发明涉及一种可固化成硅氧烷弹性体的有机硅氧烷组合物, 包括:

(A) 100 重量份的含有链烯基的聚二有机硅氧烷, 平均每分子含有至少 2 个与硅键合的烯基;

(B) 每 100 份 A 组份, 有 5 - 100 重量份的有机氢硅氧烷, 平均每分子含有至少 2 个与硅键合的氢原子, 所存在的有机氢硅氧烷的量足以提供在组份 (B) 中与硅键合的氢原子与组份 (A) 中与硅键合的

烯基的比例为 0.8 : 1 到 3 : 1。

(C) 一种铂族催化剂，能足以固化有机硅氧烷组合物，以及，

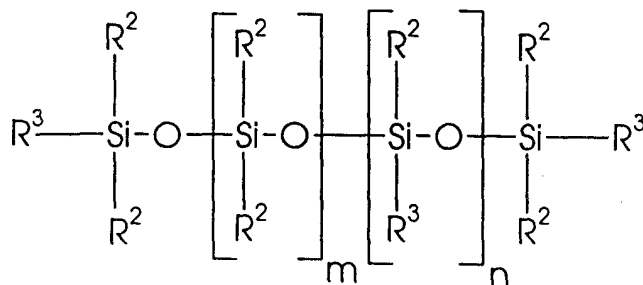
(D) 每 100 份 A 组份，有 0.1 - 10 重量份的树脂状有机硅氧烷共聚物，平均每分子具有至少 2 个烯基，数均分子量 (M_n) 在 400 - 15,000g/mol 之间，具有以下经验式：

$$(R_3SiO_{1/2})_a(R_2SiO_{2/2})_b(RSiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d$$

其中 $a > 0, d > 0, b \geq 0, c \geq 0, a + b + c + d = 1, 0 \leq (b + c) \leq 0.2$ ，并且 R 是单价自由基，独立地选自 -H，-OH，烷基，烯基，烷氧基，-OZ 和 Z 基团；其中 Z 为含氟原子的基团，A 组份每分子与硅键合的烯基的平均数与 B 组份中每分子与硅键合的氢原子的平均数的总和大于 4。

组份 A 是一种含有链烯基的聚二有机硅氧烷。它是本发明组合物中的主要成分。为使聚合物正确的交联，每分子平均至少需要 2 个链烯基。组份 A 包含具有 2 - 12 个碳原子的链烯基。链烯基由式 $-R^1CH=CH_2$ 来表示。其中 R^1 表示烯烷基团，烯基可以是线形或支链形的。优选的链烯基包含有乙烯基，2-丙烯基，3-丁烯基，5-己烯基，7-辛烯基和 10-十一烯基。更优选的链烯基为乙烯基和己烯基。在优选的实施方案中，至少有 1 个链烯基位于分子链的末端。在更优选的实施方案中，至少有 2 个链烯基位于分子链的两个末端。

优选的实施方案中，A 组份由通式表示：



其中每个 R^2 分别选自未取代和取代的含 1 - 20 个碳原子的单价烷基； R^3 为 R^2 或链烯基并且 $m \geq 0$ ，所选取的 n 的值应使得每分子组份 A 平均具有至少两个链烯基。优选的 R^2 为具有少于 7 个碳原子的未取

代的单价烷基，或具有少于7个碳原子的卤代烷基。更优选地 R^2 为烷基，如甲基或乙基；环烷基，如环己基；芳基，如苯基；或取代的烷基，如氯甲基，3-氯丙基或3,3,3-三氟丙基。最优选的， R^2 为甲基。在优选的实施方案中 n 为0。

一般地，硅氧烷聚合得到于 25 °C 下为 0.1 - 500 Pa · S 的粘度，优选的为 1 - 100 Pa · S。使用高或低的粘度的聚合物是有可能的。

本发明含有链烯基的聚二有机硅氧烷可以是一种均聚物或一种共聚物，可以使用含有单个链烯基的聚二有机硅氧烷，或者可以使用不同的含有链烯基的聚二有机硅氧烷的混合物。

本发明的 B 组份为一种有机氢硅氧烷，每分子平均含有至少两个与硅键合的氢原子。它用来使本发明的组合物交联。(B) 组份中与硅键合的氢原子与 (A) 组份中的链烯基反应，从而使本发明的组合物固化。为了使本发明组合物固化成硅氧烷弹性体，A 组份每分子与硅键合的烯基的平均数目与 B 组份中每分子与硅键合的氢原子的平均数目的总和大于4。

可作为 (B) 组份使用的有机氢硅氧烷平均每分子优选含有2个以上与硅键合的氢原子，更优选平均每分子含有至少3个与硅键合的氢原子。硅原子的其余价键由选自具有少于7个碳原子的烷基，少于7个碳原子的卤代烷基和苯基的有机基团来满足。优选的烷基为甲基、乙基或己基。最优选的烷基为甲基。优选的卤代烷基为全氟丁基乙基，和3,3,3-三氟丙基。(B) 组份有机氢硅氧烷可以是线形或支链形结构，并且可以为均聚物、共聚物或这些类型的聚合物的混合物。

优选的线形的有机氢硅氧烷于 25 °C 下具有 0.01 - 10 Pa · S 的粘度，而且包含二烷基硅氧烷和带有三烷基甲硅烷氧基封端单元的烷基氢硅氧烷单元。烷基包含 1 - 4 个碳原子，最优选的为甲基。在优选的实施方案中。(B) 组份包含两类有机氢硅氧烷，一种为聚甲基氢硅氧烷，另一种为包含有甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷单元的共聚物。(B) 组份的用量是每 100 重量份 (A) 组份用 0.5 - 100 重量份。在优选的实施方案中，(B) 组份的用量是 (A) 组份每

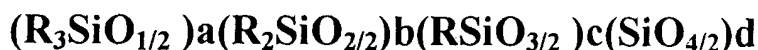
100 重量份用 1 - 25 份。在更优选的实施方案中, (B) 组份的用量是 (A) 组份每 100 重量份用 1 - 10 份。

通过硅氢化反应可固化的组合物中与硅键合的氢原子与乙烯基或其他的烯键不饱和烃基之比相应于所固化的弹性体的性能是很重要的。该可固化组合物的理想的比例至少部分地由含链烯基的聚二有机硅氧烷的分子量和固化剂类型所确定。与硅键合的氢原子和与硅键合的链烯基的一种有效的摩尔比的范围是 0.8 : 1 - 3 : 1, 优选范围是 1.2 : 1 - 1.69 : 1。

(C) 组份是周期表中的铂族金属或该金属的化合物。这些金属包括铂、钯和铑。铂和铂化合物基于在氢甲硅烷化 (hydrosilylation) 反应中的这些催化剂的高活性水平是优选的。在本发明有机硅氧烷组合物中的可用作组份 (C) 的催化剂是任何能有效促进 - SiH 基团和与硅键合的链烯基的反应的已知型式。合适的铂类包括氯亚铂酸、铂化合物、带有不饱和有机化合物或带有含与硅键合的含烯不饱和基团的硅氧烷的铂化合物的配合物。另外的合适的铂催化剂的例子包括带有二乙烯基二硅氧烷和四甲基二硅氧烷的铂卤化物或氯铂酸的配合物。合适的铂催化剂在 US 3, 419, 593 中做了描述。

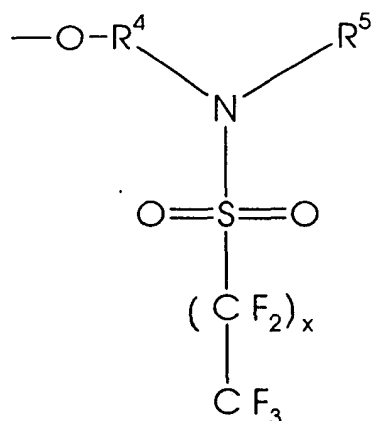
本组合物中的 (C) 组份的浓度, 基于 A 组份与 B 组份的含重计, 每百万份 (ppm) 0.1 - 500 重量份优选为 5 - 100 重量份铂金属的铂浓度。

组份 (D) 为树脂状的有机硅氧烷共聚物, 每分子平均具有至少两个链烯基, 数均分子量 (M_n) 在 400 - 15,000 之间, 并且具有经验式:

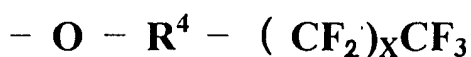


其中 $a > 0, d > 0, b \geq 0, c \geq 0, a + b + c + d = 1, 0 \leq (b + c) \leq 0.2$, 并且 R 是单价自由基, 独立地选自 - H, - OH, 烷基, 链烯基, 烷氧基, - OZ 和 Z 基团; 其中 Z 为含氟原子的基团。在优选的实施方案中, 含氟基团 Z 在 M 单元上通过氧原子与硅原子键合。优选的烷基为甲基和乙基。优选的链烯基为乙烯基。优选的烷氧基为甲氧基和乙氧基。- OZ 基团选

自通式:



和通式:



其中 R^4 为烯烃基团, 含有 2 - 6 个碳原子, $0 \leq x \leq 12$, 并且 R^5 为含 1 - 6 个碳原子的烷基。在优选的实施方案中, x 的值为 3 - 11, 更优选的, x 的值为 3 - 7。

组份 (D) 的树脂状的有机硅氧烷每分子平均至少含有两个链烯基。在优选的实施方案中组份 (D) 每分子平均包含 2 - 6 个乙烯基。在更优选的实施方案中, 组份 (D) 每分子含 4 - 6 个乙烯基。

在本发明优选的实施方案中, (D) 组份用量的范围是每 100 份 (A) 组份为 0.5 - 10 重量份。在更优选的实施方案中, (D) 组份用量的范围是每 100 份有机硅氧烷组合物为 0.5 - 5 重量份。

树脂状的有机硅氧烷共聚物 D 的数均分子量 (M_n) 为 400 - 15,000 g/mol, 优选的在 400 - 7,500 g/mol 之间, 最优选的在 400 - 4000 g/mol 之间。当 M_n 大于 15,000, 树脂在多数溶剂中开始失去它们的溶解性, 倾向于包含大量的凝胶体。

不考虑组份 (D) 中存在的其他的 R 基团, 优选至少含有 60 摩尔百分比的与树脂状有机硅氧烷共聚物结合的单价有机基团为甲基。

(D) 组份的 M 单元与 Q 单元的比为 0.8 : 1 - 4 : 1。在优选的实施方案中, 比例为 1.6 : 1 - 4 : 1。在更优选的实施方案中, 比

例为 2: 1 - 4: 1。

MQ 硅氧烷树脂，一般是以这样的方法制备，树脂大分子在溶剂中溶解，一般是但不总是芳族溶剂。因此本文所用的“无溶剂”的概念指的是基本上所有的液体溶剂已从“固态”树脂相中除去。制备无溶剂型硅氧烷树脂在本领域是已知的。

将 a,b,c,d 确定为上述数值就确定了用于实施本发明的树脂的“MQ”性质，并且使它们区别于硅倍半氧烷类型的树脂。

上述聚二有机硅氧烷，交联剂，铂催化剂和 MQ 树脂的混合物可以在室温下开始固化。为了获得长一些的工作时间或“适用期”，通过加入一种合适的抑制剂，在室温条件下的催化剂的活性能被减慢或抑制。所知的抑制剂包括在美国专利号 3, 445, 420 公开的炔化合物、炔醇如 2-甲基-3-丁炔-2-醇和乙炔环己醇组成优选的一类抑制剂，能在 25 °C 下抑制含铂催化剂的活性，但在 70 °C 的温度或更高的温度下能快速固化。

合适的抑制剂的例子包括烯属或芳族不饱和酰胺，包含炔醇和甲基硅烷基化的炔醇的炔化合物，烯属不饱和异氰酸酯，烯键硅氧烷，不饱和炔二酯，共轭烯-炔，环状硅氧烷，氢过氧化物，腈和二氮丙啶。

优选的抑制剂包括乙炔环己醇和甲基丁炔醇，马来酸二烯丙基酯和马来酸二甲酯，富马酸二乙基酯，富马酸二烯丙基酯和二-(甲氧基异丙基)马来酸酯，如在美国专利 4, 465, 818; 4, 472, 563 和 4, 559, 396 中公开的那些共轭烯-炔，和如甲基乙烯基四环硅氧烷及甲基乙烯基五环硅氧烷的环状硅氧烷。

为了得到满意程度的物理强度，聚二有机硅氧烷的组合物通常用一种或多种填料，如锻制二氧化硅来进行增强。任何粉碎形式的二氧化硅可以被用作增强填料。优选胶态二氧化硅，因其有相对高的表面积，一般每克至少为 50 平方米。本方法中使用每克表面积至少为 250 平方米的填料。胶态二氧化硅可通过沉淀作用或一种锻制工艺来制备。这两种优选类型的二氧化硅可在市场上购得。

在本组合物使用的粉碎二氧化硅用量至少部分由固化弹性体所需

的物理性能所确定。液体的或可泵送的聚有机硅氧烷组合物基于聚二有机硅氧烷重量计一般包含 10 - 60 重量百分比的二氧化硅。该值优选地为 30 - 50 百分比。

典型地，增强填料用二氧化硅处理剂进行改性，来防止在可固化组合物的加工过程中所发生的称为“起绉”或“绉固”现象。优选地，一部分二氧化硅处理剂每分子包含至少一个与硅键合的链烯基。这些二氧化硅处理剂典型地为液体，羟基封端的聚二有机硅氧烷，每分子平均含有 2 - 20 个重复单元，并且至少有一个链烯基。它们包括有机硅化合物，如六有机二硅氧烷和六有机二硅氮烷，每分子至少含有一个链烯基，并且在处理二氧化硅形成与硅键合的羟基基团的化合物的条件下水解。在填料处理步骤中经常有少量的水加入到组合物中，以利于该工艺。

在二氧化硅处理剂上优选存在至少一部分与硅键合的非链烯基的烃基，与聚二有机硅氧烷中存在的大部分的烃基相同。特别是当包含至少四个碳原子的链烯基存在于聚二有机硅氧烷上时，二氧化硅处理剂上的链烯基优选为乙烯基。二氧化硅处理剂的功能确信是通过与二氧化硅颗粒表面存在的与硅键合的羟基反应来减少这些颗粒与聚二有机硅氧烷之间的相互作用。

填料也可以为非增强或增量的细磨微粒填料，如硅，钙，镁，钡或锌的氧化物或氢氧化物或碳酸盐，以硅氧化物（石英）和碳酸钙为优选的非增强填料。

为了增强固化的弹性体对基体的粘结作用，本发明的有机硅氧烷组合物也可包含一种粘结促进剂。

本发明的组合物可以通过简单的混和组份和任意的成份制备。但是，当包含增强填料时，填料经常在先与聚二有机硅氧烷、填料和填料处理剂和足够的水结合的条件下原位进行处理，以利于填料处理过程，然后加热混合物。例如，在 170°C 下加热 1 - 4 小时发现能提供好的填料处理过程。加热也能在减压下进行，来帮助除去在过程中形成的任何过多的水和氨。当填料处理完成后，余下的组份简单地混和到

混合物中。混和所需的装置由所用的聚二有机硅氧烷的粘度和填料的量所决定。

当本发明的组合物和任意的组份混和到一起时，组合物开始固化，除非存在固化抑制剂。如果组合物在混和后不能立刻使用，应将它分成至少两个部分来制备。如果有有机氢硅氧烷放在一个部分，那么铂催化剂放在另一个部分，分开的部分存放稳定。放在每一部分的聚二有机硅氧烷，有机氢硅氧烷和填料的量可以不同以得到理想的结果。方便的体系将组份分为 2 个部分，而使聚二有机硅氧烷和填料被同等地分到两个部分中。有机氢硅氧烷加入到其中的一个部分，铂催化剂加入到另外一部分。这样成为两部分体系，两部分以等量混和在一起，并且两部分的稠度大概一样，以便在使用时易于混和。如果需要，当然也可以采用其他的组成比例及两个以上的组分。

在使用时，组合物的两部分可以混和在一起，并且在基体上挤压颗粒来形成垫圈。垫圈在基体上形成后，可以使其在室温下固化或加热来促进固化。在另一代替的应用方法中，组合物的两部分可以混和在一起，然后放在塑模中，固化然后脱模。

本发明也涉及到硅氧烷弹性体，通过（1）结合以上所述的组份 A、B、C、D 和（2）让有机硅氧烷组合物固化来制备。

有机硅氧烷组合物也可包括任意以上所述的组份。有机硅氧烷组合物可在室温条件下，提高的温度和/或在提高的压力下固化。

本发明也涉及到减少烃液体从容器中泄漏出来的倾向至最低，用有机硅氧烷组合物或本发明的硅氧烷弹性体来密封容器。在一个实施方案中，该方法包括步骤（1）制备有机硅氧烷组合物，包含以上所述 A、B、C 和 D 组份；和（2）通过以下步骤密封容器

1. 将有机硅氧烷组合物施与容器的表面，和
2. 让组合物固化。

在一个替代的实施方案中，该方法包括步骤（1）制备有机硅氧烷组合物，包含以上所述 A、B、C、D 组份；和（2）让组合物固化成硅氧烷弹性体，和（3）密封容器，通过使固化的弹性体牢固地

密封在容器的表面。

容器表面可以为小的开口，能够用本发明组合物密封，或粘合当本发明组合物固化时得到的硅氧烷弹性体密封。表面也可以是在容器上与容器的一个套子或盖子相配合的表面。表面也可以为容器的一个套子或盖子。有机硅氧烷组合物或固化的硅氧烷弹性体也可以在套子或盖子放在容器上之前，施加到套子或盖子上。

以下的所包括例子只是为了说明目的，不能就此推断为限制本发明，在所附的权利要求书中适当论述了本发明。在实施例中所有的份和百分比都以重量计，粘度在 25℃ 下测定。实施例中和比较例中的有机硅氧烷组合物按照以下制备：比较例 1 中的组合物通过制备 A 部分和 B 部分来制备。A 部分由一部分二甲基乙烯基硅氧端基的聚二甲基硅氧烷和以下列出的 7 个 A 部分的组份混和，并且用 1034MPa 的蒸汽加热混合物来制备。然后混合物被汽提除去水，氨和一些环状硅氧烷组份。然后余下的二甲基乙烯基硅氧端基的聚二甲基硅氧烷和氢氧化钙混和。让混合物冷却至 100℃ 以下，余下的组份进行混和。B 组份由一部分二甲基乙烯基硅氧端基的聚二甲基硅氧烷和下面列出的 7 个 B 部分的组份混和，然后用 150psi (1034MPa) 的蒸汽在 15 英寸(38mm) 的真空下加热混合物制备，然后混合物被汽提除去水，氨和一些环状的硅氧烷组份。然后余下的二甲基乙烯基硅氧端基的聚二甲基硅氧烷被混和。让混合物冷却至 100℃ 以下，余下的组份进行混和。

硅氧烷弹性体由实施例和比较例中的任一组合物来制备，通过混和 A 部分和相应的 B 部分，并且在 150℃ 下，列于表 1 或表 2 的时间下固化组合物。实施例和比较例中的任一约 0.5 克的 A 和 B 部分的混合物被置于钢载片上。将带有组合物的钢载片放入一烘箱中，于 150℃ 下使组合物固化如表一的分钟数。

硅弹性体的溶胀和渗出性能依照以下方法来确定。在有机硅氧烷施予钢载片之前，钢载片进行称重。钢载片的重量被记为 W1，当有机硅氧烷组合物施予钢载片并且固化后，固化的弹性体和钢载片的重量 W2 被确定。钢载片和固化的弹性体在烃液体中浸泡列于表 1 和表 2

中“溶胀时间”栏的小时数，烃液体为 Mobil® 5W 30 SG 油。

“MOBIL”为 Fairfax, Va. 的 Mobil oil 公司的注册商标。然后带有固化硅氧烷弹性体的钢载片从烃液体中取出，多余的液体从钢载片和弹性体上擦去。然后钢载片和弹性体进行称重，重量记为 W3，让钢载片和弹性体置于室温下如表 1 或表 2 中“渗出时间”栏所列的小时数。在“渗出时间”从硅氧烷弹性体渗出的过量的烃液体从钢载片和硅氧烷弹性体上擦去。钢载片和弹性体然后被称重，重量记为 W4。在提高的温度下%溶胀如以下进行计算：

$$\% \text{提高温度下的溶胀} = \left((W3 - W1) - (W2 - W1) \right) / (W2 - W1)。$$

在室温下%溶胀如以下进行计算：

$$\% \text{室温下的溶胀} = \left((W4 - W1) - (W2 - W1) \right) / (W2 - W1)。$$

渗出数（渗出井）如以下进行计算：

渗出井 = %提高温度下的溶胀 - %室温下的溶胀。溶胀百分比和渗出数记在表 1 和表 2 中。

比较例 1

A 部分

49 重量份的液体二甲基乙烯基甲硅烷氧端基聚二甲基硅氧烷，25℃ 下粘度为 55,000mPa.s。

3.69 重量份的二甲基乙烯基甲硅烷氧端基二甲基硅氧烷；甲基乙烯基硅氧烷共聚物，粘度为 420mm²/s。

0.13 重量份的四甲基二乙烯基二硅氮烷。

6.15 重量份的六甲基二硅氮烷。

0.52 重量份的羟基封端的聚二甲基硅氧烷流体，25℃ 下粘度为 41mm²/s.；羟基的含量约为 3.1wt %。

10.5 重量份的石英，具有少于 5 微米的典型的颗粒尺寸。

18.4 重量份的无定型二氧化硅，具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的平均表面积。

3.1 重量份的水。

0.35 部分氯铂酸二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物，用二甲基乙烯基甲基硅烷氧封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.65 重量百分比的铂。

2.11 重量份的氢氧化钙。

0.018 重量份的甲苯。

3.34 重量份的混合物，包含 40 % 重量的碳黑和 60 % 重量的三甲基甲基硅烷氧端基二甲基硅氧烷。

0.001 重量份的乙酰丙酮铝。

2.05 重量份的二甲基乙烯基甲基硅烷氧端基的二甲基硅氧烷中的 20wt % 酞菁铜和 25wt % 碳黑。

B 组份

52.4 重量份的液体二甲基乙烯基甲基硅烷氧端基聚二甲基硅氧烷，25 °C 下粘度为 55,000mPa.s。

3.94 重量份的二甲基乙烯基甲基硅烷氧端基二甲基硅氧烷：甲基乙烯基硅氧烷共聚物，25 °C 下粘度为 $420\text{mm}^2/\text{s}$ 。

0.14 重量份的四甲基二乙烯基二硅氮烷。

6.57 重量份的六甲基二硅氮烷。

11.3 重量份的石英，具有少于 5 微米的典型的颗粒尺寸。

19.71 重量份的无定型二氧化硅，具有 $400\text{m}^2/\text{g}$ 的平均表面积。

3.3 重量份的水。

0.04 重量份的 99 % 1 - 乙炔 - 1 - 环己醇。

0.56 重量份羟基封端的聚二甲基硅氧烷液体，25 °C 下粘度约 $41\text{mm}^2/\text{s}$ ；羟基含量约 3.1wt %。

1.97 重量份的二甲基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷共聚物与甲基硅倍半氧化物，与硅键合的氢含量为约 0.81wt %。

0.3 重量份的 r - 缩水甘油基氧丙基 - 三甲氧基硅烷。

比较例 2**A 部分**

25.00g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

25.00g 比较例 1 中的 B 部分。

实施例 1**A 部分**

23.36g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

23.36g 比较例 1 中的 B 部分。

1.73g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

2.35g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物, 每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.1g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物, 用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释, 提供 0.7 重量百分比的铂。

0.05g 二(甲氧基甲基乙基)马来酸酯。

实施例 2**A 部分**

22.47g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

22.47g 比较例 1 中的 B 部分。

3.24g 乙氧基化的 MQ 树脂, 按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

1.75g 二甲基硅氧烷: 甲基氢硅氧烷共聚物, 具有约 30mm²/s 的

粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.05g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.025g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 3

A 部分

6.74g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

6.74g 比较例 1 中的 B 部分。

0.97g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.54g 二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.026g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.02g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 4

A 部分

6.74g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

6.74g 比较例 1 中的 B 部分。

0.97g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.54g 二甲基硅氧烷：甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.026g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.02g 二(甲氧基甲基乙基)马来酸酯。

实施例 5

A 部分

6.74g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

6.74g 比较例 1 中的 B 部分。

0.97g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.54g 二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物, 具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度, 并且与硅键合的氢的含量为约 1%。

0.026g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物, 用二甲基乙烯基硅氧烷封端的聚二甲基硅氧烷稀释, 提供 0.7 重量百分比的铂。

0.02g 二(甲氧基甲基乙基)马来酸酯。

实施例 6

A 部分

6.35g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

6.35g 比较例 1 中的 B 部分。

0.98g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

1.33g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物, 每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.005g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物, 用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释, 提供 0.7 重量百分比的铂。

0.004g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 7

A 部分

22.5g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

22.5g 比较例 1 中的 B 部分。

4.02g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.99g 二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.05g 氯铂酸二乙烯基四甲基二硅氧烷配合物，用二甲基乙烯基甲基硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.025g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 8

A 部分

22.5g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

22.5g 比较例 1 中的 B 部分。

4.14g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.87g 二甲基硅氧烷：甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.05g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲基硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.025g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 9

A 部分

22.5g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

22.5g 比较例 1 中的 B 部分。

4.21g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.8g 二甲基硅氧烷：甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.05g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.025g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 10

A 部分

22.5g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

22.5g 比较例 1 中的 B 部分。

4.02g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

1.98g 二甲基硅氧烷：甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.05g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.025g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 11

A 部分

22.5g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

22.5g 比较例 1 中的 B 部分。

4.02g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

2.97g 二甲基硅氧烷：甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.05g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.025g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 12

A 部分

3.71g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

3.71g 比较例 1 中的 B 部分。

0.82g 乙氧基化的 MQ 树脂。按照美国专利号 5, 391, 673 的方法来制备。

0.44g 二甲基硅氧烷—甲基氢硅氧烷共聚物，具有约 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 的粘度，并且与硅键合的氢的含量为约 1 %。

0.001g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.0005g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 13

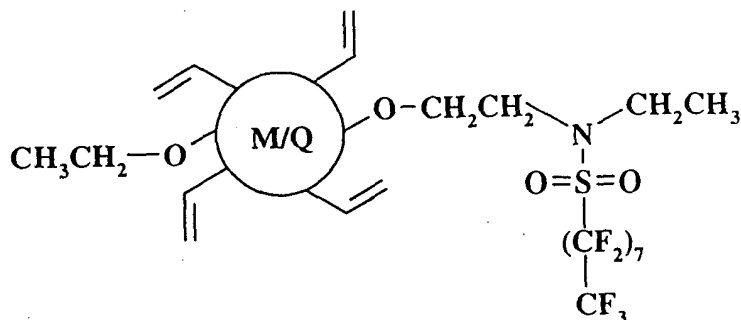
A 部分

31.09g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

31.09g 比较例 1 中的 B 部分。

3.67g 含氟原子的 MQ，具有通式；



(下文记为“FMQ1”)。FMQ1 如以下制备。乙氧基化的 MQ 树脂， M_n 为 1427，每分子平均约 4 个乙烯基团，每分子平均约 0.6 个乙氧基基团，依照美国专利 5,391,673 的方法制备。烧杯中装有 77.30g 这种乙氧基化的 M/Q 树脂和 50.06g 全氟烷基磺酰胺基 (N-乙基) 乙醇。然后将混合物加热到 70℃，此时加入 1.35g 四丁基钛酸酯 (TBT)。温度 2 小时升至 100℃，然后 1 小时升至 140℃，然后在加入另外的 0.6g TBT 之前，于 120℃ 下维持 1 小时，让反应在停止前继续反应附加的 4.5 小时。

3.12g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物，每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.135g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.071g 二(甲氧基甲基乙基)马来酸酯。

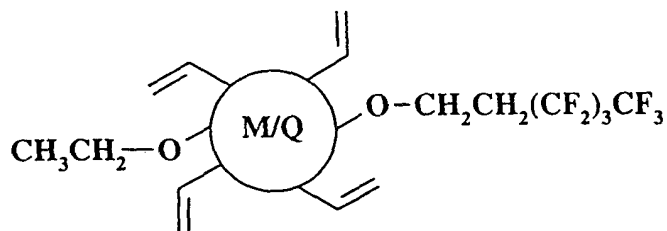
实施例 14**A 部分**

29.57g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

29.57g 比较例 1 中的 B 部分。

2.88g 含氟原子的 MQ 树脂, Mn 为约 5000, 每分子有约 4 个乙烯基, 具有通式如下;



(下文记为“FMQ2”)。FMQ2 如以下制备。乙氧基化的 MQ 树脂, Mn 为 1427, 每分子平均有约 4 个乙烯基, 每分子平均约 0.6 个乙氧基基团, 依照美国专利 5, 391, 673 的方法制备。烧瓶中装以 20.00g 这种乙氧基化的 M/Q 树脂和 6.21g 全氟丁基乙醇。然后将混合物加热到 120C, 然后再加入另 0.262gTBT。让反应再继续进行 12 小时。

1.28g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物, 每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.067g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物, 用二甲基乙烯基甲硅烷氧封端的聚二甲基硅氧烷稀释, 提供 0.7 重量百分比的铂。

0.039g 二(甲氧基甲基乙基)马来酸酯。

实施例 15**A 部分**

21.91g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

21.91g 比较例 1 中的 B 部分。

2.39g FMQ2 类型的树脂, 分子量为约 1620。

2.48g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物, 每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

烷单元。

0.097g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.048g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 16

A 部分

6.73g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

6.73g 比较例 1 中的 B 部分。

0.75g FMQ2 类型的树脂，分子量为约 1620。

0.78g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物，每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.002g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，得到 0.7 重量百分比的铂。

0.001g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 17

A 部分

20.76g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

20.76g 比较例 1 中的 B 部分。

4.55 g FMQ2。

2.02g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物，每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.106g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯

基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。
0.062g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

实施例 18

A 部分

19.31g 比较例 1 中的 A 部分。

B 部分

19.31g 比较例 1 中的 B 部分。

4.74g FMQ2 类型的树脂，分子量为约 1620。

4.91g 三甲基甲硅烷氧端基甲基全氟丁基乙基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物，每个甲基全氟丁基乙基硅氧烷单元有约 2.3 个甲基氢硅氧烷单元。

0.193g 二乙烯基四甲基二硅氧烷的氯铂酸配合物，用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷稀释，提供 0.7 重量百分比的铂。

0.096g 二（甲氧基甲基乙基）马来酸酯。

表 1
由含 MQ 树脂的组合物制备的硅氧烷弹性体的溶胀和渗出性能与不含这样的树脂的组合物制备的硅氧烷弹性体的比较。

	比较 例 1	比较 例 2	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12
wt %树脂	-	-	3.41	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	8.03	8.27	8.41	7.88	7.73	9.5
并 乙 烯 基 / 树脂分子	-	-	4	4	4	4	4	4	2	2.5	3	4	6	4
树脂分子量	-	-	1497	1497	1497	1497	1497	1497	947	1382	1794	>>950	>>950	1497
固化时间(分钟)	1440	12	1440	960	12	960	12	12	12	12	12	12	12	12
溶胀时间(小时)	48	51	48	60	48	48	48	56	51	51	51	51	51	48
%溶胀(150 °C)	27.7	29.2	24.4	20.4	18.3	18.8	18.1	22.9	23.8	23.3	23.6	24.4	21.7	16.9
渗出时间(小时)	24	39	48	48	48	48	48	48	72	72	72	39	39	48
%室温下的溶胀	20.2	18.1	21.9	18.9	13.4	14	13.2	19.1	20.1	18.9	19.4	21.5	19.5	11.2
渗出井	7.6	11.1	2.4	1.5	4.9	4.8	5	3.8	3.7	4	4.2	2.8	2.2	5.7

表 2
由含氟化的 MQ 树脂的组合物制备的硅氧烷弹性体的溶胀和渗出性能与不含这样的树脂的组合物制备的硅氧烷弹性体的比较。

	比较例 1	比较例 2	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
wt % 树脂	-	-	5.32	4.38	4.91	5.00	8.77	9.83
卅乙烯基/树脂分子	-	-	4	4	4	4	4	4
氟化树脂类型	-	-	FMQ1	FMQ2	FMQ2	FMQ2	FMQ2	FMQ2
树脂分子量	-	-	>1650	>5000	1620	1620	>5000	1620
固化时间 (分钟)	1440	12	1440	1440	960	12	1440	960
溶胀时间 (小时)	48	51	48	48	48	56	48	48
%溶胀 (150 ℃)	27.7	29.2	23.8	23.7	23.3	24.3	21.4	21.3
渗出时间 (小时)	24	39	24	24	48	48	24	48
%室温下的溶胀	20.2	18.1	21.5	19.3	21.4	20.4	17.1	19.3
渗出卅	7.6	11.1	2.3	3.8	2	4	4.3	2