

發明專利說明書 200422351

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92130279

※申請日期：92年10月30日

※IPC分類：C08J3/00

壹、發明名稱：

(中) 難燃性聚矽氧橡膠組成物

(外) 難燃性シリコンゴム組成物

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 林田修

(英) HAYASHIDA, OSAMU

地址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一一一〇

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/10/31 ; 2002-317490 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書 200422351

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92130279

※申請日期：92年10月30日

※IPC分類：C08J3/00

壹、發明名稱：

(中) 難燃性聚矽氧橡膠組成物

(外) 難燃性シリコンゴム組成物

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川千尋

(英)

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英)

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 林田修

(英) HAYASHIDA, OSAMU

地址：(中) 日本國群馬縣碓氷郡松井田町大字人見一一一〇

(英)

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2002/10/31 ; 2002-317490 ☒ 有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種賦予難燃性之改良的硬化物(聚矽氧橡膠)，且可適合使用於電器、電子相關零件、汽車零件等之領域的難燃性聚矽氧橡膠組成物。

【先前技術】

聚矽氧橡膠係具有耐熱性、耐候性、耐久性、離型性、電氣特性等優異之優點，故加工於以往之各種形態，且可使用於電氣、電子相關零件、汽車零件、OA、機器零件、建築材料等各種領域。此時，於聚矽氧橡膠中，添加各種之添加劑而賦予難燃性亦可實施。作為於此種聚矽氧橡膠組成物中之賦予難燃性之方法，一般可使用作為難燃劑之鉑化合物。然而，僅有鉑化合物並不十分充分，但可考慮作為助劑之各種。例如，美國專利第 3,652,488 號公報舉例為炭黑，但美國專利第 3,635,874 號公報舉例為氧化鈦。又，日本特公昭 51-24301 號公報揭示出可使用添加黑氧化鐵紅 $(\text{FeO})_x(\text{FeO}_3)_y$ 之方法，其中黑氧化鐵紅 (Fe_3O_4) 為有效果。又，此些方法具有無法使化合物著色，且具有難燃性經時變化而惡化之缺點。又，日本特公昭 53-16019 號公報揭示出添加苯并三唑等之三唑化合物，但難燃性並不充分。

【專利文獻 1】

美國專利公報第 3,652,488 號公報

(2)

【專利文獻 2】

美國專利公報第 3,635,874 號公報

【專利文獻 3】

日本特公昭 51-24301 號公報

【專利文獻 4】

日本特公昭 53-16019 號公報

【發明內容】

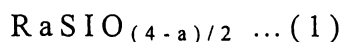
〔本發明所欲解決之課題〕

本發明鑒於該情況，故以提供一種賦予具有優異之難然性的硬化物之聚矽氧橡膠組成物作為目的。

〔欲解決課題之方法及本發明之實施形態〕

本發明者們欲達成該目的而專心檢討之結果，發現於鉑化合物中經油合併使用下述一般式(2)所示之胺化合物，可大幅改善難然性，以完成本發明。

因此，本發發明係提供一種難燃性聚矽氧橡膠組成物，其特徵為含有下述(a)下述平均組成式(1)



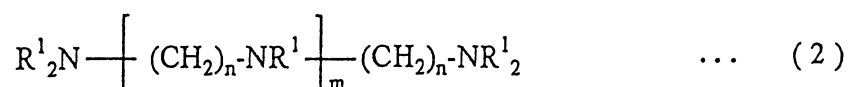
(式中、R 為同一或不同之非取代或取代之 1 價烴基，a 為 1.90 ~ 2.05 之正數)所示之聚有機基矽氧烷 100 重量份

(b)比表面積至少為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之補強性二氧化矽 5 ~ 100 重量份

(3)

(c)對於鉑量換算之(a)、(b)成分之合計量而言為 1~500ppm 之鉑量的鉑化合物

(d) 選自下述一般式(2)所示之胺化合物 之 1 種或 2 種以上

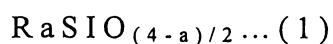


(式中， R_1 係相同或相異皆可，氫原子或碳數 1~8 之非取代 1 價烴基， n 係 2~4 之整數， m 係 0 或 1 以上之整數) 對於鉑原子而言，以分子內之氮原子之比率為 1~200 倍莫耳之量

(e)硬化劑。

以下，更進一步詳細說明本發明。

本發明中，作為基材成份使用之(a)聚有機基矽氧烷係下述平均組成式(1)



所示者。

因此，具體而言， R 係甲基、乙基、丙基、丁基等之烷基、環己基等之環烷基、乙烯基、丙烯基、丁烯基等之鏈烯基、苯基、甲苯基等之芳基、苄基、苯乙基等之芳烷基或於此些基之碳數原子鍵結後之氫原子之一部份或全部以鹵原子、氰基等取代後之氯甲基、三氟丙基、氰乙基等中選出相同或相異者，最佳為碳數 1~10，更佳為碳數 1~8 之非取代或取代之 1 價烴基。其中，甲基、苯基、乙

(4)

烯基為佳，且甲基為 R 之 50 莫耳% 以上，特別是 80 莫耳% 以上者為佳。此時，R 係後述之硬化劑(e)為有機氫化聚矽氧烷且將組成物經由加成反應構成硬化型時，必需具有至少 2 個脂肪族不飽和基(鏈烯基)，或構成有機過氧化物硬化型時，R 係含有脂肪族不飽和基(鏈烯基)為佳，但具有至少 2 個脂肪族不飽和基(鏈烯基)為佳。此時，R 中脂肪族不飽和基之含有量為 0.001~20 莫耳%，特別是 0.025~5 莫耳% 為佳。又，a 為 1.90~2.05 之正數。

上述(1)之聚有機氫化聚矽氧烷，基本上直鏈狀為佳，但分子構造之相異的 1 種或 2 種以上之混合物為佳。又，其平均聚合度為 100~20,000，特別是 3,000~10,000 為佳。

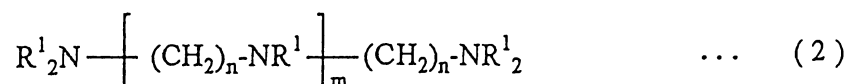
作為一種本發明使用之(b)二氧化矽填充劑，欲提昇聚矽氧橡膠為適當之強度與拉伸強度等之機械強度，故可使用比表面積至少為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上，最佳為 $100\sim400\text{m}^2/\text{g}$ 之補強性二氧化矽。作為此種二氧化矽係可單獨使用燻過的二氧化矽、燒成二氧化矽、沈澱二氧化矽等或使用組合二種以上。最佳為燻過的二氧化矽。又，此些二氧化矽係以鏈狀聚有機基矽氧烷、環狀聚有機基矽氧烷、六甲基二矽氧烷、二甲基二氯矽烷等表面處理者為佳。二氧化矽係以對於(a)成份之聚有機基矽氧烷 100 重量份而言為 5~100 重量份，最佳為 10~50 重量份之比例添加，且即使經由大量添加或少量添加，聚矽氧橡膠組成物為不佳或不易製得充分之機械強度。

(5)

(C)成份之鉑化合物係可舉例如醇改性氯化鉑酸、氯化鉑酸與烯與之錯體、氯化鉑酸與二乙烯基四甲基矽氧烷與之錯體等。

其鉑化合物係對於作為鉑金屬之(a)、(b)成份之合計量而言為1~500PPM，特別是5~200ppm。其量過於少，則難燃性無法發揮充份效果，而過多亦無進一步提昇效果、不利於經濟。

(d)成份之胺化合物係下述一般式(2)所示。



(R₁為相同或相異皆可，且氫原子或碳數原子1~8之非取代1價烴基，n為2~4之整數，m為0或1以上)。

因此，R₁係氫原子或碳數1~8，最佳為氫原子、碳數1~2之非取代1價烴基，n為2~4，最佳為2或3，特別佳為0~3之整數，m為0或1以上，最佳為0~5，特別佳為0~3之整數。

該式(2)之胺化合物係單獨使用其一種或組合2種以上使用皆可，但經由添加該式(2)之化合物，此些之分子內之氮原子使鉑原子產生輕微鍵結而保護鉑，因此可提高聚矽氧橡膠組成物之難燃性。又，取代基R₁最為佳係氫原子，而若為烴基時，碳數為3以上且體積密度為高，對於鉑之鍵結作用減弱，有對於難燃性之效果減小的疑慮，故甲基或乙基為佳。

(6)

代表例係可舉例如乙撐二胺、二乙撐三胺、三乙撐四胺、四乙撐五胺、丙撐二胺、二丙撐三胺、丁撐二胺、二丁撐三胺等，而二乙撐三胺、三乙撐四胺、四乙撐五胺、二丙撐三胺為佳。

該(d)成份之添加量對於鉑原子而言，以分子內之氮原子之比率為1~200倍莫耳之量，更佳為10~100倍莫耳。若未滿1倍莫耳則難然性之效果不充分，而超過200莫耳則對於鉑之鍵結過強且使難然性不佳。

作為一種(e)成份之硬化劑，最佳為有機過氧化物或有機氫化聚矽氧烷，特別是有機過氧化物為佳。

作為一種有機過氧化物係可使用作為有機過氧化物硬化型聚矽氧橡膠組成物之交聯劑使用者任一者或昔知者。例如，苯醌過氧化物、2,4-二氯苯醌過氧化物、對甲基苯醌過氧化物、間甲基苯醌基過氧化物、2,4-二枯烯基過氧化物、2,5-二甲基-雙(2,5-t-丁基過氧基)己烷、二-t-丁基過氧化物、第三丁基過苯甲酸酯、1,1-雙(第三丁基過氧基羧基)己烷等，但並不特別限定於此者。

又，有機過氧化物之添加量為觸媒量，適其硬化速度適當選擇為佳，一般對於(a)成份100重量份而言為0.1~10重量份，最佳可為2~3重量份之範圍。

另一方面，加成反應交聯係將有機氫化聚矽氧烷作為硬化劑使用，但作為有機氫化聚矽氧烷係下述平均組成式(3)



(7)

(式中， R' 係碳數 1~10 之取代或非取代之 1 價烴基。又， b 為 $0 \leq b < 3.0$ ，最佳為 $0.7 \leq b \leq 2.1$ 、 c 為 $0 < c \leq 3$ ，最佳為 $0.001 \leq c \leq 1.0$ ，且 $b + c$ 為 $0 < b + c \leq 3$ ，最佳為滿足 $0.8 \leq b + c \leq 3.0$ 之正數。)所示，且一分子中至少為 2 個，最佳為 3 個以上(一般約 3~200 個)，更佳為具有 3~100 個之矽原子鍵結氫原子(SiH 基)。

因此，作為 R' 係可舉出與式(1)中之 R 相同的基，但最佳為不具有脂肪族不飽和鍵結者為佳。

作為該有機氫化聚矽氧烷係可舉例如 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、兩末端三甲基矽氧烷基封端甲基有機氫化聚矽氧烷、兩末端三甲基矽氧烷基封端二甲基矽氧烷、甲基有機氫化聚矽氧烷共聚合物、兩末端二甲基有機氫化聚矽氧烷基封端甲基聚矽氧烷、兩末端二甲基有機氫化聚矽氧烷基封端甲基聚矽氧烷、甲基有機氫化聚矽氧烷共聚合物、兩末端三甲基矽氧烷基封端甲基有機氫化聚矽氧烷、二苯基矽氧烷共聚合物、兩末端三甲基矽氧烷基封端甲基有機氫化聚矽氧烷、二苯基矽氧烷、二甲基矽氧烷共聚合物、 $(CH_3)_2HsiO_{1/2}$ 單位與 $SiO_{4/2}$ 單位所成之共聚合物、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 單位與 $SiO_{4/2}$ 單位與 $(C_6H_5)_3SiO_{3/2}$ 單位所成之共聚合物。

其有機氫化聚矽氧烷之分子構造係直鏈狀、環狀、分支狀、三次元網狀構造中任一者為佳，但一分子中之矽原子數(或聚合度)係可使用 3~1,000、特別是約 3~300 者。

(8)

其有機氫化聚矽氧烷之添加量係對於(a)成份之聚有機基矽氧烷 100 重量份而言為 0.1~50 重量份，特別是 0.3~30 重量份為佳。

又，其有機氫化聚矽氧烷係對於(a)成份中矽原子鍵結之鏈烯基而言，鍵結於矽原子之氫原子(即，SiH基)之莫耳比為 0.5~5 莫耳，最佳為 0.8~4 莫耳/莫耳，更佳以 1~3 莫耳/莫耳之量添加為佳。

使用該有機氫化聚矽氧烷之加成反應交聯時，作為硬化觸媒，鉑族系觸媒為必要成份，但作為鉑族系觸媒，該(c)成份之鉑化合物同時具有其觸媒作用，且另外不必添加硬化觸媒。

又，本發明之聚矽氧橡膠組成物係作為(f)成份，且添加該一般式(4)



(式中， R^2 係相同或相異皆可、甲基、乙烯基或苯基、K 為 1~50，最佳為 1~30 之整數。)所示之化合物為佳。經由此，組成物之加工性顯著提昇同時，各成份之分散性提昇。(f)成份對於(a)成份 100 重量份而言為 0.1~20 重量份，特別是可添加 0.5~10 重量份為佳。

又，本發明之聚矽氧橡膠組成物，必要時燻過的鈦等之難燃劑、碳酸鈣之此類填充劑、補強劑之矽系之機械脂、

(9)

炭黑、導體性氧化鋅、金屬粉等之導電劑、乙炔化合物、磷化合物、腈化合物、羧酸酯、錫化合物、水銀化合物、硫磺化合物等之氫化矽烷基反應控制劑、氧化鐵、氧化鈾之此種耐熱劑、二甲基矽油等之內部離型劑、接著性付予劑、搖溶性付予劑於不損害本發明效果之範圍下可任意添加。

本發明之聚矽氧橡膠組成物之製造方法並不特別限制，但將(a)~(c)成份以公知之方法混合後，可採用以輥輥機與班伯理混煉機等混練添加(d)成份之方法等。又，添加將(d)成份以矽油、醇等稀釋者為佳。其後，添加隨意之加硫劑成份，以公知之方法加熱硬化為佳。

由此方法製得知聚矽氧組成物係經由射出成形、注塑成形、金型加壓成形、押出成形等之各種成型法，而可成形必要之聚矽氧橡膠。

又，硬化條件係可適當調整，但為 80~200℃，最佳為 100~180℃ 下為 5 秒~60 分鐘，最佳約為 20 秒~30 分為適當。

由此製成之硬化物係因具有良好之難燃性，故適合用於建築材料、電線材料、電子零件等。

【實施方式】

〔實施例〕

以下係實施例與比較例，以具體地說明本發明，但本發明並不特別限定於下述之實施例。又，下述例之份為重

(10)

量份。

〔實施例 1,2、比較例 1,2〕

作為(a)成份之聚有機基矽氧烷係(CH₃)₂SiO單位99.85莫耳%、(CH₃)(CH₂=CH)SiO單位0.15莫耳%所成，且使用分子鏈末端為(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO單位封端之聚合度約7000之甲基乙烯基聚矽氧烷生膠，且混合其甲基乙烯基聚矽氧烷生膠100份、比表面積為200m²/g之燻過的二氧化矽25份、作為分散劑係含有於分子鏈末端含有羥基之二甲基聚矽氧烷(聚合度10)1份及於分子兩末端含有羥基之甲基乙烯基聚矽氧烷(聚合度15、對於全有機基之乙烯基含有量5莫耳%)3份，於捏和機中均勻混合，於150℃下進行2小時熱處理。其作為混合之難然助劑係將四氧化三鐵KN320(戶田工業(股份有限公司)製作)3份及氧化鈦P-25(日本愛羅世(股份有限公司)製作)2份及結晶性微晶VXS((股份有限公司)龍森製作)40份、再將乙醇改性氯化鉑酸(鉑含有量2wt%)0.1份，經由2台輥製得基材(1)。

接者，製作二乙撐三胺及三乙撐四胺之10WT%乙醇溶液，於上述製作之矽基材(1)100份中，使用輥各別添加0.008份及.01份〔實施例1,2〕。

比較例係於基材(1)添加乙醇0.1份〔比較例1〕，再進一步添加苯并三唑之10wt%乙醇溶液0.08份〔比較例2〕。

(11)

於此些之組成物各自加入 2,5-雙(第三丁基過氧基)2,5-二甲基己烷 0.5 份後， $170^{\circ}\text{C} \times 10$ 分鐘後預硬化後，經由 $200^{\circ}\text{C} \times 240$ 分鐘後後硬化，製得 0.8mm 厚之片狀的成形物。關於其片以 UL94 訂定之方法計測難燃秒數。

表 1

		實 施 例 1	實 施 例 2	比 較 例 1	比 較 例 2
基 質 1	重 量 份	100	100	100	100
二 乙 撐 三 胺 之 乙 醇 溶 液		0.08			100
三 乙 撐 四 胺 之 乙 醇 溶 液			0.1		
乙 醇				0.1	
苯 并 三 唑 10%乙 醇 溶 液					0.08
N 原 子 /Pt 原 子 之 莫 耳 比		30	40	0	30
0.8mmUL94 有 火 焰 的 燃 燒 秒 數		32	25	112	76

〔實施例 3、比較例 3,4〕

將二丙撐三胺以乙醇作為 10wt% 溶液。其溶液對於實施例 1 之基材 100 份而言，添加各自為 0.001 份〔比較例 3〕、0.097 份〔實施例 3〕、0.966 份〔比較例 4〕。

(12)

表 2

		比較 例 3	實施 例 3	比較 例 4
基 質 1	重 量 份	100	100	100
二 丙 撐 三 胺 焊 錫 膏		0.001	0.097	0.966
N 原 子 /Pt 原 子 之 莫 耳 比		0.3	30	300
0.8mmUL94 有 火 焰 的 燃 燒 秒 數		98	29	100

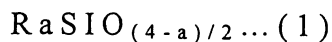
〔發明之效果〕

依據本發明，可製得於燃性聚矽氧橡膠組成物中，經由添加混合鉑化合物與特定之胺化合物，而可製得賦予具有優異之難燃性的硬化物(聚矽氧橡膠)之聚矽氧橡膠組成物。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：難燃性聚矽氧橡膠組成物

一種難燃性聚矽氧橡膠組成物，其特徵為含有(a)式(1)所示之聚有機基矽氧烷

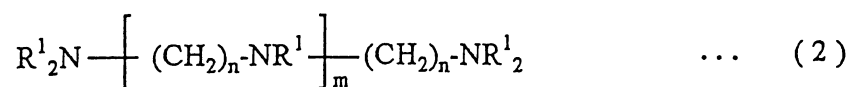


(R 係 1 價烴基，a 係 1.90 ~ 2.05 之正數)

(b)補強性二氧化矽

(c)鉑化合物

(d)下述式(2)所示之胺化合物



(R¹ 係氫原子或非取代 1 價烴基，n 係 2 ~ 4 之整數、m 係 0 或 1 以上之整數)

(e)硬化劑。

依據本發明，於聚矽氧橡膠組成物中，添加混合鉑化合物與特定之胺化合物，而可製得賦予具有優異之難燃性的硬化物(聚矽氧橡膠)之聚矽氧橡膠組成物。

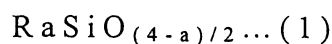
陸、英文發明摘要

發明之名稱：

(1)

拾、申請專利範圍

1. 一種難燃性聚矽氧橡膠組成物，其特徵為含有(a)下述平均組成式(1)



(式中，R 為相同或不同之非取代或取代之 1 價烴基，a 為 1.90～2.05 之正數)

所示之聚有機基矽氧烷

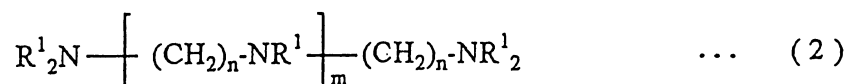
100 重量份

(b) 比表面積至少為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 之補強性二氧化矽

5～100 重量份

(c) 對於鉑量換算之(a)、(b)成分之合計量而言為 1～500ppm 之鉑量的鉑化合物

(d) 選自下述一般式(2)所示之胺化合物 中之 1 種或 2 種以上



(式中， R_1 係相同或相異皆可之氫原子或碳數 1～8 之非取代 1 價烴基、n 係 2～4 之整數、m 係 0 或 1 以上之整數)

對於鉑原子而言，分子內之氮原子之比率為 1～200 倍莫耳之量

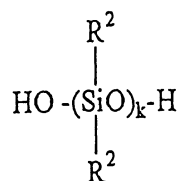
(e) 硬化劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項之難燃性聚矽氧橡膠組成物，(d) 成分為二乙撐三胺、三乙撐四胺、四乙撐五胺或

(2)

二丙撐三胺。

3.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之難燃性聚矽氧橡膠組成物，其中尚含有(f)下述式之化合物，對於(a)成分 100 重量份而言為 0.1～20 重量份，



(式中、 R_2 為相同或相異皆可，且為甲基、乙烯基或苯基， k 為 1～50 之整數)。

4.如申請專利範圍第 1～3 項中任一項之難燃性聚矽氧組成物，其中(e)成分之硬化劑為有機過氧化物。

柒、(一)、本案指定之代表圖為:無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明:無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：
無