



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110892023 B

(45) 授权公告日 2022.01.04

(21) 申请号 201880051508.0

(22) 申请日 2018.07.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110892023 A

(43) 申请公布日 2020.03.17

(30) 优先权数据
2017-152347 2017.08.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.02.07

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/027884 2018.07.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/031245 JA 2019.02.14

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都千代田区大手町2丁目6番
1号

(72) 发明人 芦田谅 首藤重挥 水嶋英典

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 张桂霞 彭昶

(51) Int.Cl.

C08L 83/07 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/3475 (2006.01)

C08L 83/05 (2006.01)

审查员 吴迪

权利要求书1页 说明书14页

(54) 发明名称

加成固化型有机硅组合物和硅橡胶固化物

(57) 摘要

本发明是鉴于上述情况而进行的发明,其目的在于:提供保存稳定性优异的加成固化型有机硅组合物,该有机硅组合物可以给予具有优异的阻燃性的硅橡胶,并且,不会随时间而发生由脱氢反应引起的增稠。加成固化型有机硅组合物,含有下述的(A)~(E)成分:(A)1分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基、且25°C下为液态的有机聚硅氧烷:100质量份;(B)1分子中具有2个以上的与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:该(B)成分中所含的与硅原子键合的氢原子的个数相对于上述(A)成分中所含的与硅原子键合的每1个烯基达到1~10个的量;(C)铂族金属系催化剂:催化剂量;(D)滑石微粉:10~100质量份;以及(E)1,2,3-苯并三唑或其衍生物:相对于(C)成分的1摩尔铂族金属原子达到2~500摩尔的量。

1. 加成固化型有机硅组合物,其含有下述的(A)~(E)成分:

(A) 1分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基、且25℃下为液态的有机聚硅氧烷:100质量份;

(B) 1分子中具有2个以上的与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:该(B)成分中所含的与硅原子键合的氢原子的个数相对于上述(A)成分中所含的与硅原子键合的每1个烯基达到1~10个的量;

(C) 铂族金属系催化剂:催化剂量;

(D) 具有基于激光衍射法的0.1~50 μm 的中位直径的滑石微粉:20~90质量份;以及

(E) 1,2,3-苯并三唑或其衍生物:相对于(C)成分的1摩尔铂族金属原子达到2~500摩尔的量。

2. 权利要求1所述的加成固化型有机硅组合物,其中,上述滑石微粉通过有机硅化合物进行了表面处理。

3. 权利要求1所述的加成固化型有机硅组合物,该组合物进一步含有1~100质量份的(F)补强性填充剂。

4. 权利要求2所述的加成固化型有机硅组合物,该组合物进一步含有1~100质量份的(F)补强性填充剂。

5. 权利要求3所述的加成固化型有机硅组合物,其中,(F)成分是具有BET法中的比表面积为50 m^2/g 以上的气相二氧化硅。

6. 权利要求4所述的加成固化型有机硅组合物,其中,(F)成分是具有BET法中的比表面积为50 m^2/g 以上的气相二氧化硅。

7. 硅橡胶,该硅橡胶是将权利要求1~6中任一项所述的加成固化型有机硅组合物固化而形成的。

8. 权利要求7所述的硅橡胶,该硅橡胶在0.5mm以上的厚度下具有UL94标准中的V-0的阻燃性。

加成固化型有机硅组合物和硅橡胶固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及加成固化型有机硅组合物,该有机硅组合物可以给予(提供)具有优异的阻燃性的硅橡胶固化物、且保存稳定性优异。

背景技术

[0002] 硅橡胶因具有耐热性、耐候性、电特性等优异的特性而在各种领域使用。然而,硅橡胶呈可燃性,具有以下性质:若接近火焰,虽然不会简单地燃烧,但一旦着火就会持续燃烧。因此,为了提高硅橡胶的阻燃性,尝试了各种开发。

[0003] 例如,专利文献1中记载了:通过在加成反应固化型液态硅橡胶组合物中掺混氢氧化铝粉末和碳酸锌粉末,给予成型性等优异、并且阻燃性和电特性优异的硅橡胶成型品。另外,专利文献2中记载了:含有炭黑和氢氧化铝作为阻燃性提升材料的硅橡胶组合物给予在流动性、成型性和固化性优异的同时还具有阻燃性的硅橡胶。然而,若在液态硅橡胶组合物中掺混氢氧化铝、碳酸锌等碱性无机填料,则交联材料中所含的氢化硅烷基(hydrosilyl)会随时间而发生脱氢反应,存在着会增稠的问题。

[0004] 专利文献3中记载了下述方法:在液态加成固化型硅橡胶组合物中,掺混有机聚硅氧烷树脂、二氧化硅等无机填充剂和氧化铁微粉,通过控制有机氢聚硅氧烷的加热减量(heat loss,热损失)来提高阻燃性。专利文献4中记载了一种加成固化性硅橡胶组合物,通过在硅橡胶组合物中掺混三唑系化合物和异氰酸酯系化合物,不会损及作为基础的硅橡胶的物理性质,而且还会给予阻燃性高的硅橡胶固化物。然而,这些硅橡胶组合物仍然无法获得充分的阻燃性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平9-316335号公报;

[0008] 专利文献2:日本特开2004-161944号公报;

[0009] 专利文献3:日本特开2014-040522号公报;

[0010] 专利文献4:日本特开2016-094514号公报。

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 因此,希望开发一种能够给予具有优异的阻燃性的硅橡胶、且保存稳定性优异的有机硅组合物。

[0013] 本发明是鉴于上述情况而进行的发明,其目的在于:提供一种可以给予具有优异的阻燃性的硅橡胶、并且不会随时间发生由脱氢反应引起的增稠的、保存稳定性优异的加成固化型有机硅组合物。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 为了达到上述目的,本发明人进行了深入研究,结果发现了:在含有包含与硅原子

结合的烯基的有机聚硅氧烷、有机氢聚硅氧烷和氢化硅烷化催化剂的加成固化型硅橡胶组合物中,通过将滑石微粉和1,2,3-苯并三唑或其衍生物分别以特定的掺混量组合添加,可以给予阻燃性高的硅橡胶固化物。

[0016] 特别是发现了:即使在加成固化型硅橡胶组合物中只掺混滑石微粉或者只掺混1,2,3-苯并三唑或其衍生物,阻燃性提升效果也不充分(特别是无法获得具有相当于UL94标准中的V-0的阻燃性的硅橡胶),但通过将滑石微粉和1,2,3-苯并三唑或其衍生物组合掺混,可以提供具有优异的阻燃性的硅橡胶(特别是具有相当于UL94标准中的V-0的阻燃性的硅橡胶),从而完成了本发明。

[0017] 进一步发现了:该硅橡胶组合物具有优异的保存稳定性。

[0018] 即,本发明提供加成固化型有机硅组合物和将该组合物固化而形成的硅橡胶,所述加成固化型有机硅组合物含有下述的(A)~(E)成分:

[0019] (A) 1分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基、且25℃下为液态的有机聚硅氧烷:100质量份;

[0020] (B) 1分子中具有2个以上的与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:该(B)成分中所含的与硅原子键合的氢原子的个数相对于上述(A)成分中所含的与硅原子键合的每1个烯基达到1~10个的量;

[0021] (C) 铂族金属系催化剂:催化剂量;

[0022] (D) 滑石微粉:10~100质量份;以及

[0023] (E) 1,2,3-苯并三唑或其衍生物:相对于(C)成分的1摩尔铂族金属原子达到2~500摩尔的量。

[0024] 发明效果

[0025] 本发明的有机硅组合物可以给予具有相当于UL94标准中的V-0的阻燃性的硅橡胶。另外,该有机硅组合物几乎不会随时间而增稠,保存稳定性高。

具体实施方式

[0026] 以下,对本发明进行更详细的说明。

[0027] [(A)有机聚硅氧烷]

[0028] (A)成分是1分子中具有2个以上的与硅原子键合的烯基、且25℃下为液态的有机聚硅氧烷。作为(A)成分的分子结构,例如可以列举直链状、环状、支链状等分子结构,但优选主链基本由二有机硅氧烷重复单元构成、且分子链两末端用三有机甲硅烷氧基封端的直链状二有机聚硅氧烷。需要说明的是,优选不含三维网状(树脂状)结构。另外,在该有机聚硅氧烷的分子结构为直链状或支链状的情况下,该有机聚硅氧烷的分子中烯基所键合的硅原子可以是位于分子链末端(即三有机甲硅烷氧基(M单元))的硅原子和位于分子链中途(即位于分子链非末端的二官能性的二有机硅氧烷单元(D单元)或三官能性的单有机硅倍半氧烷单元(T单元))的硅原子中的任意一者也可以是两者。(A)成分可以使用已知的化合物,但特别优选为至少具有与分子链两末端的硅原子键合的烯基的直链状二有机聚硅氧烷。

[0029] 作为烯基,例如可以列举碳原子数为2~8、优选碳原子数为2~4的烯基,可以列举:乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、环己烯基和庚烯基等,特别优选乙烯

基。(A)成分中所含的烯基的量优选相对于与硅原子键合的一价烃基的整体(总计个数)为0.001~10%,特别是优选为0.01~5%左右。

[0030] 作为有机聚硅氧烷所具有的与硅原子键合的烯基以外的一价有机基团,例如彼此独立地列举碳原子数为1~12、优选碳原子数为1~10的一价烃基。例如可以列举:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基和庚基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基等芳基;苄基和苯乙基等芳烷基等,特别优选甲基。

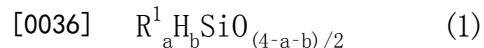
[0031] (A)成分在25℃下的粘度优选为100~500,000mPa·s的范围内,特别优选为1,000~200,000mPa·s的范围内。若该粘度在此范围内,则所得组合物的处理作业性良好,另外,所得的硅橡胶固化物的机械特性良好。需要说明的是,(A)成分的粘度是指使用JIS K 7117-1:1999中记载的旋转粘度计测定的值。

[0032] 作为上述有机聚硅氧烷,例如可以列举:分子链两末端用三甲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、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基聚硅氧烷、分子链两末端用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、分子链两末端用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/甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用二乙基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端用二乙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、分子链两末端用三乙基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、以及分子链两末端用三乙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。这些有机聚硅氧烷可以并用两种以上。

[0033] [(B)有机氢聚硅氧烷]

[0034] (B)成分是1分子中具有至少2个与硅原子键合的氢原子(SiH基)的有机氢聚硅氧烷,其与(A)成分中的烯基发生氢化硅烷化反应,起到交联剂(固化剂)的作用。该有机氢聚硅氧烷只要是已知的化合物即可,可以是分子中实质上不含与硅原子键合的羟基(即硅醇基)的有机氢聚硅氧烷。有机氢聚硅氧烷可以单独使用一种,也可以并用两种以上。需要说明的是,在本发明中SiH基是指氢化硅烷基。

[0035] 作为该有机氢聚硅氧烷,可以使用下述平均组成式(1)所示的物质。



[0037] 上述式(1)中,R¹彼此独立地为未取代或取代的、优选碳原子数1~10的一价烃基,但不具有烯基等的脂肪族不饱和键。作为未取代或取代的一价烃基,例如可以列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基和癸基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基等芳基;苄基、苯基乙基和苯基丙基等芳烷基等。其中,优选烷基或芳基,更优选为甲基。另外,a为0.7~2.1的正数,b为0.001~1.0的正数,并且a+b为满足0.8~3.0的范围的数。优选a为1.0~2.0的正数,b为0.01~1.0的正数,并且a+b为满足1.5~2.5的范围的数。

[0038] 该有机氢聚硅氧烷在1分子中具有至少2个(通常为2~200个)、优选3个以上(例如3~100个)、更优选4~50个的SiH基。该SiH基可位于分子链末端、分子链中途的任一位置,

也可以是位于这两处的SiH基。该有机氢聚硅氧烷的分子结构可以是直链状、环状、支链状和三维网状结构的任一种。1分子中的硅原子数(或聚合度)通常为2~300个,优选3~150个,更优选为4~100个。需要说明的是,聚合度例如可以以甲苯作为展开溶剂,作为GPC(凝胶渗透层析)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度(数均分子量)来计算。

[0039] (B)成分在25℃下的粘度通常为0.1~1,000mPa·s,优选可为0.5~500mPa·s,优选在25℃下为液态。粘度是指利用JIS K 7117-1:1999中记载的旋转粘度计测定的值。

[0040] 作为该有机氢聚硅氧烷,可以列举:1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(氢二甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(氢二甲基甲硅烷氧基)苯基硅烷、甲基氢环聚硅氧烷、甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷环状共聚物、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/二苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷、以及分子链两末端用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二苯基聚硅氧烷、上述各化合物中甲基的一部分或全部被乙基、丙基等其他烷基取代而得到的化合物、由式 $R^2_3SiO_{1/2}$ (式中的 R^2 为烯基以外的一价烃基,是与上述 R^1 同样的基团。)所示的硅氧烷单元和式 $R^2_2HSiO_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元构成的有机硅氧烷共聚物、由式 $R^2_2HSiO_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元和式 $SiO_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元构成的有机硅氧烷共聚物、由式 $R^2HSiO_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元和式 $R^2SiO_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元或式 $HSiO_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元构成的有机硅氧烷共聚物。这些有机氢聚硅氧烷可以并用两种以上。

[0041] (B)成分的掺混量为:相对于(A)成分中的1个与硅原子键合的烯基,(B)成分中的与硅原子键合的氢原子的个数为1~10个、优选1.5~5个的范围内的量比。若(B)成分的量不足上述下限值,则组合物有可能不会充分固化。另外,若超过上述上限值,则所得的硅橡胶固化物的耐热性有可能极端恶化。

[0042] [(C)铂族金属系催化剂]

[0043] 铂族金属系催化剂只要是以以往作为加成反应催化剂而已知的催化剂即可。例如可以列举:铂系催化剂、钯系催化剂和钌系催化剂等。其中优选铂系催化剂,例如可以列举:铂黑、氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的络合物、双乙酰乙酸酯合铂(platinum bisacetoacetate)等。需要说明的是,该铂族金属系催化剂的掺混量只要是用于促进上述的(A)成分与(B)成分的加成反应的催化剂量即可。通常,相对于(A)和(B)成分的总计质量,以铂族金属(质量换算)计为1~1,000ppm、特别是1~500ppm左右。若添加量过少,则发生固化性的降低,若添加量过多,则经济上不利。

[0044] [(D)滑石微粉]

[0045] 滑石微粉是作为耐热性提高剂等而已知的无机粉末(非补强性填充剂)。即使在加成反应固化型有机硅组合物中仅掺混滑石微粉,阻燃性提升效果也不充分,无法给予具有

相当于UL94标准中的V-0的阻燃性的硅橡胶,但通过与后述的(E)苯并三唑或苯并三唑衍生物组合掺混,可给予具有优异的阻燃性(例如,相当于UL94标准中的V-0的阻燃性)的硅橡胶。而且,不会随时间发生由脱氢反应引起的增稠,可以提供保存稳定性优异的组合物。所涉及的滑石微粉通过激光衍射法测得的中位直径优选为0.1~50 μm ,进一步更优选为5~40 μm 。若中位直径大于上述上限值,则有时会引起有机硅组合物的机械特性的降低,另外,若小于上述下限值,则有机硅组合物的粘度会升高,操作性有时会恶化。可以单独使用具有上述中位直径的滑石微粉的一种,或者也可以并用两种以上。

[0046] 上述滑石微粉可以是未进行表面处理的滑石微粉,但优选为后述的利用有机硅化合物进行了表面处理的滑石微粉。由于利用有机硅化合物进行了表面处理的滑石微粉与有机硅树脂的亲合性提高,因此组合物的粘度降低,处理操作性变得良好。

[0047] 作为滑石微粉的表面处理方法,没有特别限定,例如可以在常压下将上述未处理的滑石微粉和有机硅化合物装入密闭的机械混炼装置或流化床中,根据需要在惰性气体存在下、在室温(25 $^{\circ}\text{C}$)或热处理(加热下)下进行混合处理。根据情况,可以使用水或催化剂(水解促进剂等)来促进表面处理。混炼后,通过干燥能够制造表面处理滑石微粉。有机硅化合物的掺混量只要是由其表面处理剂的包覆面积计算的量以上即可,通常相对于100质量份未处理的滑石微粉,可以是0.1~20质量份,优选为0.1~15质量份,更优选为0.1~10质量份。

[0048] 作为有机硅化合物,例如可以列举:六甲基二硅氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基环三硅氮烷等硅氮烷类;甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷、氯丙基三甲氧基硅烷等烷氧基硅烷类;三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷等氯硅烷类;三甲基硅烷醇和羟基五甲基二硅氧烷等硅烷偶联剂;或者聚甲基硅氧烷、有机氢聚硅氧烷等。但是,可以是不同于上述的(A)成分和(B)成分的有机硅化合物。

[0049] 相对于100质量份的(A)成分,(D)成分的掺混量为10~100质量份,优选为20~90质量份,更优选为30~80质量份。若(D)成分的掺混量少于上述下限值,则无法获得充分的阻燃性提升效果,另外,若多于上述上限值,则有机硅组合物的粘度升高,操作性恶化。

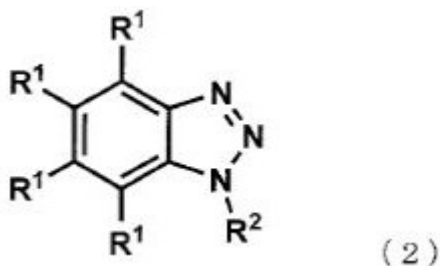
[0050] [(E) 1,2,3-苯并三唑或其衍生物]

[0051] (E)成分为1,2,3-苯并三唑或其衍生物,起到阻燃性提升材料的作用。即使在加成固化型有机硅组合物中仅掺混1,2,3-苯并三唑或其衍生物,也无法赋予充分的阻燃性,但通过与上述的(D)滑石微粉组合掺混,可以提供具有优异的阻燃性(即UL94标准中的V-0的阻燃性)的硅橡胶。需要说明的是,在本发明中,苯并三唑衍生物是指苯并三唑中的碳原子或氮原子所键合的氢原子取代成了一价有机基团的化合物。例如可以列举:在苯并三唑的至少一个碳原子上键合有取代或未取代的一价烃基的化合物、或者在苯并三唑的氮原子上经由羰基、酰胺键或酯键等键合有取代或未取代的一价烃基、烷氧基甲硅烷基或有机甲硅烷氧基甲硅烷基的化合物。

[0052] 1,2,3-苯并三唑或其衍生物优选下述式(2)表示。

[0053] [化学式1]

[0054]

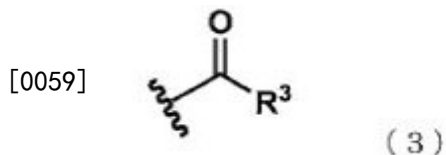


[0055] 式(2)中, R^1 彼此独立地为氢原子、或者取代或未取代的碳原子数1~10的、优选碳原子数1~6的一价烃基。作为该一价烃基,可以列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基和环己基等烷基;或者将这些基团的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤原子、氰基等取代而得到的基团、例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等。其中, R^1 优选为氢原子,特别优选所有的 R^1 均为氢原子。

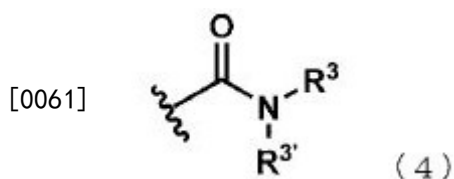
[0056] R^2 为氢原子、或者可具有杂原子的取代或未取代的碳原子数1~20、优选碳原子数1~14、进一步优选碳原子数1~10的一价烃基,末端可以具有烷氧基甲硅烷基或有机甲硅烷氧基甲硅烷基。作为一价烃基,可以列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基和环己基等烷基;或者将这些基团的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤原子、氰基等取代而得到的基团、例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基和氰基乙基等。作为具有杂原子的基团,可以列举具有醚键或羰基的基团,例如为具有酮基、酰胺基、羧基等的一价烃基。例如可以列举:上述一价烃基经由酮基、酰胺基或羧基与苯并三唑的氮原子键合的化合物。作为末端具有烷氧基甲硅烷基或有机甲硅烷氧基甲硅烷基的化合物,可以列举:烷氧基甲硅烷基烷基或有机甲硅烷氧基甲硅烷基烷基经由酮基、酰胺基或羧基与苯并三唑的氮原子键合的化合物。

[0057] 作为具有酮基、酰胺基或羧基的基团,例如可以列举下述式(3)~(5)所示的基团。

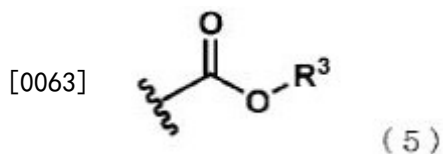
[0058] [化学式2]



[0060] [化学式3]



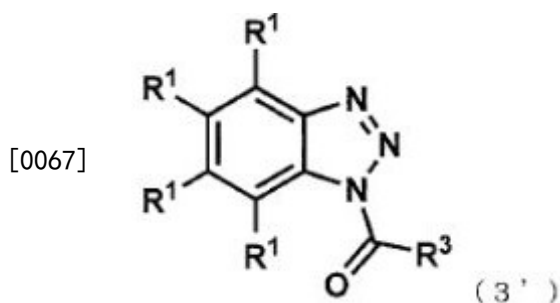
[0062] [化学式4]



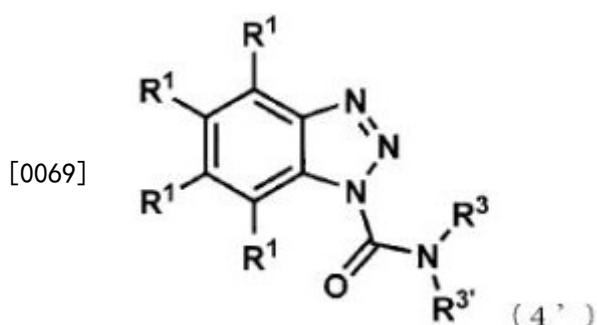
[0064] 式(3)~(5)中, R^3 和 $R^{3'}$ 彼此独立地为氢原子、或者碳原子数1~10的烷基等一价烃基、或 $-(CH_2)_p-Si(OR^4)_3$ 。 R^4 为碳原子数1~4的烷基或 SiR^5_3 基, R^5 为碳原子数1~3的烷基, R^4 优选为甲基。 p 为1~6的整数,优选为1~3的整数。作为一价烃基,可以列举上述的基团。

[0065] 具有上述式(3)、(4)或(5)所示基团的苯并三唑衍生物用下述式(3')~(5')表示。

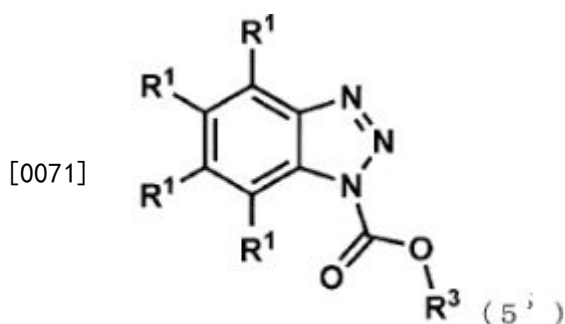
[0066] [化学式5]



[0068] [化学式6]



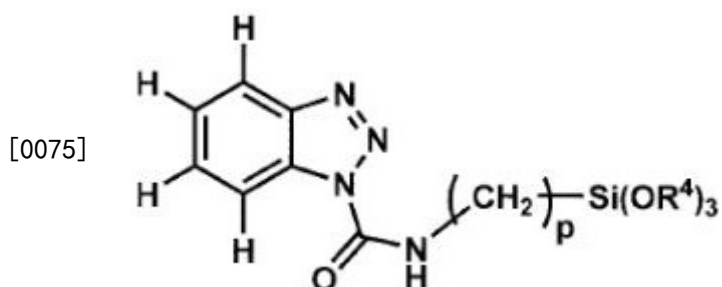
[0070] [化学式7]



[0072] 上述各式中, R^1 、 R^3 和 $R^{3'}$ 如上所述。更优选所有的 R^1 均为氢原子。另外, R^3 优选 $-(CH_2)_p-Si(OR^4)_3$ 。 $R^{3'}$ 优选为氢原子。 R^4 和 p 如上所述,优选 R^4 为甲基, p 为1~3的整数。

[0073] (E)成分特别优选为上述式(2)中 R^1 和 R^2 均为氢原子的1,2,3-苯并三唑、或者上述式(3')~(5')的任一者所示的苯并三唑衍生物。作为该苯并三唑衍生物,进一步优选为下述结构所表示的化合物。

[0074] [化学式8]



[0076] (式中, R^4 和 p 如上所述,优选 R^4 为甲基, p 为1~3的整数,特别优选 p 为3)

[0077] (E)成分的掺混量为相对于(C)成分所具有的1摩尔铂族金属原子达到2~500摩

尔、优选2.5~300摩尔、进一步优选3~200摩尔、尤其优选4~100摩尔的量。若(E)成分的量少于上述下限值,则无法获得充分的阻燃性提升效果,若超过上述上限值,则有时硅橡胶无法固化。

[0078] [(F) 补强性填充剂]

[0079] 本发明的有机硅组合物优选进一步含有(F)补强性填充剂。作为补强性填充剂,优选补强性二氧化硅微粉。补强性二氧化硅微粉对二氧化硅的种类没有特别限定,只要是一直以来在给予硅橡胶的组合物中用作橡胶补强剂的二氧化硅即可。该补强性二氧化硅微粉优选具有基于BET法的比表面积为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上。特别是,适合使用基于BET法的比表面积为 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、尤其是 $100\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 的沉淀二氧化硅(湿式二氧化硅)、气相二氧化硅(干式二氧化硅)、锻制二氧化硅等。从提高橡胶强度的角度考虑,气相二氧化硅特别适合。该补强性二氧化硅微粉可以利用有机硅化合物等表面处理剂进行疏水化处理。作为有机硅化合物,例如可以列举:氯硅烷、烷氧基硅烷、有机硅氮烷等(通常为水解性)。在进行表面处理的情况下,二氧化硅微粉可以在与树脂混合前预先以粉体的状态利用表面处理剂进行疏水化处理,也可以在上述(A)成分的含烯基的有机聚硅氧烷与二氧化硅微粉的混炼时添加该表面处理剂进行表面疏水化处理。

[0080] 表面处理的方法只要依照已知技术即可。例如,在常压下将上述未处理的二氧化硅微粉和处理剂装入密闭的机械混炼装置或流化床中,根据需要在惰性气体存在下、在室温或热处理下(加热下)进行混合处理。根据情况,可以使用催化剂(水解促进剂等)来促进处理。混炼后,通过干燥能够制造已处理的二氧化硅微粉。处理剂的掺混量只要是由其处理剂的包覆面积计算的量以上即可。

[0081] 作为表面处理剂,可以列举:作为上述(D)滑石微粉的表面处理剂而记载的物质。作为表面处理剂,特别优选硅氮烷类。

[0082] 相对于100质量份的(A)成分,(F)成分的掺混量为1~100质量份,优选为5~60质量份,更优选为10~60质量份。若少于上述下限值,则无法获得充分的补强效果,若超过上述上限值,则有机硅组合物的粘度变得过高,操作性、加工性变差。

[0083] 本发明的有机硅组合物除了上述(A)~(F)成分以外,还可以在不损及本发明目的范围内掺混其他的任选成分。其他成分可以单独使用一种,也可以并用两种以上。例如可以列举:炭黑、二氧化钛、氧化铁等除(D)成分和(E)成分以外的阻燃性提升材料。相对于100质量份的(A)成分,除(D)成分和(E)成分以外的阻燃性提升材料的掺混量优选为0~10质量份,特别优选为0.1~5质量份。

[0084] 除上述以外,例如还可以掺混:1分子中含有1个与硅原子键合的氢原子、而不含其他官能性基团的有机聚硅氧烷;1分子中含有1个与硅原子键合的烯基、而不含其他官能性基团的有机聚硅氧烷;不含与硅原子键合的氢原子、与硅原子键合的烯基和其他官能性基团的无官能性有机聚硅氧烷(所谓的二甲基硅油);有机溶剂、防蠕变固化剂(クリープハーディング防止剤)、增塑剂、触变性赋予剂、颜料、染料和防霉剂等。这些添加剂的掺混量只要适当调整而不损及本发明效果即可。

[0085] 作为本发明的加成反应型有机硅组合物的调制方法,没有特别限定,优选将组合物分成双组份(2液)进行保存以使不进行固化,在使用时(临固化前)混合该双组份使其固化。这种情况下,若一同掺混(A)成分、(B)成分和(C)成分,则即使在室温下也会进行交联,

组合物有时会增稠或发生凝胶化,因此(B)成分和(C)成分优选分开。例如,先分别调制混合(A)成分的一部分、(D)成分的一部分和(C)成分、以及任选的(F)成分而得到的混合物(以下称为A材料)和混合(A)成分的余量、(B)成分、(D)成分的余量和(E)成分、以及任选的(F)成分而得到的混合物(以下称为B材料),在临固化前混合A材料和B材料。另外,优选在B材料中先掺混乙炔醇等反应调控剂。由此,通过延迟固化,可以确保A材料与B材料的混合时间和进行加工成型的时间。本发明的有机硅组合物在25℃下为液态。优选在25℃下具有1,000mPa·s~5,000,000mPa·s的粘度。另外,在含有(F)成分的情况下,25℃下的粘度为10,000mPa·s~10,000,000mPa·s。粘度测定例如可以使用粘度/粘弹性测定装置(HAKKE MARS40、Thermo Fisher Scientific株式会社制造)来测定。

[0086] 对加成固化性有机硅组合物的成型、固化方法没有特别限定,只要遵照以往已知的方法即可。作为成型方法,例如只要从注塑成型、移模成型、浇注成型和压缩成型等中选择符合目的的最适方法即可。作为固化条件,该组合物例如可以通过在80~230℃、优选100~180℃下加热来进行固化。加热时间优选30秒~3小时左右,特别优选1分钟~1小时左右。而且,根据需要,可以任选地在40~230℃下进行10分钟~24小时左右的二次硫化(后固化)。对硅橡胶固化物的厚度没有特别限定,可以是0.5~10mm,特别是1~6mm。

[0087] 将本发明的有机硅组合物固化而得到的硅橡胶固化物在上述厚度下具有特别优异的阻燃性。特别是,具有0.5mm以上、优选1mm以上的厚度的硅橡胶固化物,在基于UL94标准的阻燃性试验中,具有V-0的阻燃性。基于UL94标准的阻燃性试验是指,例如以具有1mm厚度的短条状硅橡胶固化物作为试验片,在垂直支撑的该试验片的下端安放燃烧器火焰(Burner flame)使其燃烧,在其燃烧进行的速度下判定阻燃性能(垂直燃烧试验)。V-0是指,接触火焰2次,接触火焰结束后的有火焰燃烧持续时间在第1次和第2次均为10秒以内,第2次接触火焰结束后的有火焰燃烧持续时间和无火焰燃烧时间的总计为30秒以内、以及5根试验片的有火焰燃烧时间的总计为50秒以内。

[0088] 本发明的有机硅组合物由于可以提供具有优异的阻燃性的硅橡胶,并且保存稳定性优异,因此对要求阻燃性的电器、电缆终端部件、汽车材料等有用。

实施例

[0089] 以下,显示实施例和比较例,以更详细地说明本发明,但本发明并不受下述实施例的限定。

[0090] 需要说明的是,在下述中,份表示质量份。另外,平均聚合度是指以甲苯作为展开溶剂的凝胶渗透层析(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度。

[0091] 下述实施例和比较例中使用的(A)~(D)成分如下所述。

[0092] (A) 25℃下为液态的有机聚硅氧烷

[0093] (A1) 分子链两末端用乙烯基二甲基甲硅烷氧基封端、且25℃下的粘度为30,000mPa·s的二甲基聚硅氧烷;

[0094] (A2) 用下式表示、且在25℃下具有700mPa·s的粘度的二甲基-乙烯基甲基聚硅氧烷;

[0095] $\text{Me}_3\text{SiO}-[\text{ViMeSiO}]_n-[\text{Me}_2\text{SiO}]_m-\text{SiMe}_3$

[0096] (Me为甲基,Vi为乙烯基,n和m为n/m=5/95(摩尔%),括弧内所示的硅氧烷单元的键

合顺序并不限于上述)；

[0097] (B) 有机氢聚硅氧烷

[0098] 分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端、且侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷；

[0099] (平均聚合度为40、粘度为18mPa·s、SiH基量为0.0074mol/g的分子链两末端用三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷/甲基氢硅氧烷共聚物)；

[0100] (C) 铂催化剂

[0101] 铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(铂原子为1质量%)；

[0102] (D) 滑石微粉

[0103] (D1) 中位直径为30 μ m的滑石微粉(日本滑石株式会社制造:商品名PAOG-R)；

[0104] (D2) 表面处理滑石微粉

[0105] [调制例2]

[0106] 将100份滑石微粉PAOG-R(日本Talc株式会社制造、中位直径:30 μ m)投入亨舍尔混合机中,之后边搅拌边喷洒5份甲基三甲氧基硅烷(信越化学工业公司制造:商品名KBM-13),之后在150 $^{\circ}$ C下进行2小时的热处理,得到了表面处理滑石(D2)。

[0107] [实施例1]

[0108] (A材料的调制)

[0109] 将100份的有机聚硅氧烷(A1)、5份的有机聚硅氧烷(A2)和70份的滑石微粉(D1)混合,搅拌15分钟。然后,添加0.60份的铂催化剂(C),搅拌10分钟。

[0110] (B材料的调制)

[0111] 将100份的有机聚硅氧烷(A1)、5份的有机聚硅氧烷(A2)、4.08份的甲基氢聚硅氧烷(B)(将A材料和B材料以质量比1:1混合时,SiH基/乙烯基=2.2mol/mol)、70份的滑石微粉(D1)和0.24份作为反应调控剂的乙炔基环己醇混合,搅拌15分钟。然后,添加0.24份1,2,3-苯并三唑的10%乙醇溶液(E1)(将A材料和B材料以质量比1:1混合时,相对于1mol的铂原子为6.9mol),搅拌10分钟。

[0112] (加成反应固化型有机硅组合物的调制和固化)

[0113] 将A材料和B材料以质量比1:1混合10分钟,调制了均匀的25 $^{\circ}$ C下为液态的有机硅组合物。然后,在120 $^{\circ}$ C下进行10分钟的加压固化,从而制作了130mm \times 170mm \times 1.0mm的硅橡胶固化物片材。依据UL-94标准对该片材进行阻燃性试验。结果见表1。

[0114] 另外,对A材料和B材料分别测定刚刚调制后的粘度和密封放入70 $^{\circ}$ C的干燥机中2周后测定的粘度。粘度测定使用Thermo Fisher Scientific株式会社制造的HAKKE MARS40以25 $^{\circ}$ C下的剪切速度0.9s $^{-1}$ 进行测定。结果见表1。

[0115] [调制例1]

[0116] 将60份有机聚硅氧烷(A1)、8份六甲基二硅氮烷、2份水、40份基于BET法的比表面积为300m 2 /g的二氧化硅微粉(F)(Aerosil 300、日本AEROSIL公司制造)投入捏合机中,在室温下混合1小时。之后,将温度升至150 $^{\circ}$ C,继续混合2小时。然后,降至室温,进一步在该混合物中添加25份有机聚硅氧烷(A1)和5份有机聚硅氧烷(A2),混合直至均匀,得到了基础复合物(I)。

[0117] [实施例2]

[0118] (A材料的调制)

[0119] 在调制例1中得到的130份基础复合物(I)中添加19份有机聚硅氧烷(A1)、30份滑石微粉(D1),搅拌15分钟。然后,添加0.60份铂催化剂(C),搅拌10分钟。

[0120] (B材料的调制)

[0121] 在调制例1中调制的130份基础复合物(I)中添加15份有机聚硅氧烷(A1)、4.4份甲基氢聚硅氧烷(B)(将A材料和B材料以1:1混合时, $\text{SiH基/乙烯基}=2.3\text{mol/mol}$)、30份滑石微粉(D1)和0.24份作为反应调控剂的乙炔基环己醇,搅拌15分钟。然后,添加0.24份1,2,3-苯并三唑的10%乙醇溶液(E1)(将A材料和B材料以质量比1:1混合时,相对于1mol的铂原子为6.9mol),搅拌10分钟。

[0122] (加成固化型有机硅组合物的调制和固化)

[0123] 将A材料和B材料以质量比1:1混合10分钟,调制了均匀的25℃下为液态的有机硅组合物。利用与实施例1相同的方法制作了硅橡胶固化物片材。依据UL-94对该片材进行垂直阻燃性试验。另外,与实施例1一样,对A材料和B材料分别测定刚刚调制后的粘度和在70℃下保管2周后的粘度。这些结果见表1。

[0124] [实施例3]

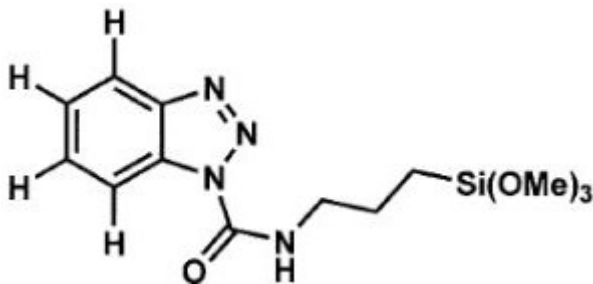
[0125] 在实施例2中除了将滑石微粉(D1)换成表面处理滑石(D2)且以相同质量份进行掺混以外,重复实施例2的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0126] [实施例4]

[0127] 在实施例2中,除了将滑石微粉(D1)换成表面处理滑石(D2)且以相同质量份进行掺混、并进一步将1,2,3-苯并三唑的10%乙醇溶液(E1)换成0.08质量份下述的苯并三唑衍生物(E2)(将A材料和B材料以质量比1:1混合时,相对于1mol的铂原子为8.1mol)以外,重复实施例2的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0128] [化学式9]

[0129]



[0130] [实施例5]

[0131] 在实施例4中,除了将苯并三唑衍生物(E2)的添加量设为4.7质量份(将A材料和B材料以质量比1:1混合时,相对于1mol的铂原子为475.0mol)以外,重复实施例4的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0132] [比较例1]

[0133] 在实施例1中,除了未掺混滑石微粉(D)以外,重复实施例1的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0134] [比较例2]

[0135] 在实施例2中,除了未掺混滑石微粉(D)以外,重复实施例2的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0136] [比较例3]

[0137] 在实施例2中,除了未掺混1,2,3-苯并三唑的10%乙醇溶液(E)以外,重复实施例2的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0138] [比较例4]

[0139] 在实施例2中,除了掺混3.8份1,2,3-苯并三唑的50%乙醇溶液(E) (将A材料、B材料以质量比1:1混合时,相对于1mol的铂原子为550mol)以代替1,2,3-苯并三唑的10%乙醇溶液(E)以外,重复实施例2的操作,得到了有机硅组合物。虽然在与实施例1相同的条件下进行加热,但无法固化。

[0140] [比较例5]

[0141] 在实施例2中,除了以相同质量份掺混氢氧化铝微粉(昭和电工株式会社制造;商品名Heidilight H-32)以代替滑石微粉(D)、并进一步在B材料中添加0.5份炭黑(电气化学工业公司制造;商品名DENKA BLACK)以外,重复实施例2的操作,调制有机硅组合物,得到了硅橡胶固化物片材。

[0142] 利用与实施例1相同的方法对上述实施例3~5和比较例1~5中的硅橡胶固化物进行阻燃性试验。另外,利用上述方法测定各实施例和比较例中的A材料和B材料在刚刚调制后的粘度和在70℃下保管2周后的粘度。这些结果见表1。

[0143] [表1]

[0144]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
无机粉末	滑石微粉 (D1)		表面处理滑石微粉 (D2)			-	-	滑石微粉 (D1)		氢氧化铝微粉
每100质量份(A)成分的无机粉末的质量份	67	30	30	30	30	0	0	30	30	30
(B)成分的掺混量 (相对于1摩尔铂原子的(E)成分的摩尔)	6.9mol			8.1mol	475mol	6.9mol		0	550mol	6.9mol
粘度 (Pa·S)	A材料	120	720	720	720	30	1080	1060	1080	980
	刚刚调制后	140	750	750	750	30	1080	1140	1080	1100
UL-94燃烧试验	B材料	115	740	770	2700	28	1020	1010	1050	1080
	刚刚调制后	133	780	790	2820	29	1020	1130	1200	2020
	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	完全燃烧	完全燃烧	V-1	未固化	V-0

[0145] 如表1所示,使用包含1,2,3-苯并三唑、而不含滑石微粉的加成固化型有机硅组合物(比较例1、2)时无法提高阻燃性,所得的硅橡胶在燃烧试验中完全燃烧。使用包含滑石微

粉、而不含1,2,3-苯并三唑的加成固化型有机硅组合物(比较例3)时阻燃性提升效果不充分,无法得到具有UL94标准中的V-0的阻燃性的硅橡胶。另外,掺混氢氧化铝微粉以代替滑石微粉的比较例5的组合物的粘度随时间而上升,保存稳定性差。相对于此,本发明的有机硅组合物的经时保存稳定性优异,通过将滑石微粉和苯并三唑或其衍生物组合掺混,可以提供具有优异的阻燃性(即,UL94标准中的V-0的阻燃性)的硅橡胶。

[0146] 产业实用性

[0147] 本发明的加成型有机硅组合物的保存稳定性优异,并且给予具有优异的阻燃性的硅橡胶。该有机硅组合物对要求阻燃性的电器、电缆终端部件和汽车材料有用。