



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202000793 A

(43)公開日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：108113948

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 04 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

A61J11/00 (2006.01)

A61J17/00 (2006.01)

(30)優先權：2018/05/24 日本

2018-099376

(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：加藤野步 KATO, NOBU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 40 頁

(54)名稱

加硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體

(57)摘要

提供加硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體。

一種加硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其含有

(A)僅於分子鏈兩末端含有 1 個與矽原子鍵結之烯基，且平均聚合度 1500 以下之於 25°C 為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷、

(B)於分子鏈兩末端含有 2~3 個之與矽原子鍵結之烯基，且平均聚合度 1500 以下之於 25°C 為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷、

(C)由

(C-1)含有至少 3 個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷，及

(C-2)分子鏈兩末端二有機氫矽烷氧基封端直鏈狀有機氫聚矽氧烷

所構成之有機氫聚矽氧烷、

(D)將 BET 法比表面積為 130m²/g 以上之發煙二氧化矽經疏水化處理的補強性二氧化矽、

(E)加成反應觸媒。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體

【技術領域】

【0001】本發明係關於加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體。

【先前技術】

【0002】聚矽氧橡膠由於耐熱性、耐寒性、安全性、外觀良好(透明性)、肌膚觸感良好、進而耐久性良好，故廣泛使用作為使幼兒用遊具或食器、牙刷、奶瓶用奶嘴或嬰兒用奶嘴成形的材料。特別是加成反應硬化型之聚矽氧橡膠組成物，不會產生如有機過氧化物硬化型之聚矽氧橡膠組成物般因有機過氧化物分解所生成的副生成物，特別是就安全面而言，較佳地使用於上述用途。

【0003】目前，廣為使用之聚矽氧橡膠的硬度(橡膠硬度計A型)為30~70，但為了實現其設計或用途的多樣化，期望有更低硬度者。然而，為了以聚矽氧橡膠製作低硬度者，而減少補強性二氧化矽的量時，強度消失，成形後由模具取出成型物時會於橡膠產生龜裂或於使用時橡膠容易切斷。又，不減少補強性二氧化矽，而使加成交聯之平衡崩解而成為低硬度時，係成為彈性疲乏的橡膠或表面

具黏著性的橡膠，作為奶瓶用奶嘴或面罩材料而言，會成為觸感不舒適者。

【0004】為了解決上述問題，提出有對液狀聚矽氧橡膠組成物添加聚矽氧生橡膠與不具加成反應基之聚矽氧油，在維持高的撕裂強度下進行橡膠之低硬度化的方法(專利文獻1：日本特開2003-321609號公報)。但是，使用專利文獻1之方法進行低硬度化時，作為食品容器使用時會有不具加成反應基之聚矽氧油滲入含油成分的食品中之問題。又，有報告藉由合併使用具有鏈長延長效果之兩末端具有鍵結於矽原子之氫原子的直鏈狀有機聚矽氧烷與1分子中具有至少3個鍵結於矽原子之氫原子的有機氫矽氧烷作為交聯劑，得到即使低硬度亦成為高的撕裂強度之橡膠(專利文獻2：日本特開2002-179921號公報、專利文獻3：日本特開2017-222814號公報)。但是，該方法中，硬化後之橡膠中含有因鏈長延長所產生的交聯不完全之聚矽氧成分，仍有與含多量油分之食品接觸時會使交聯不完全之聚矽氧成分滲入的問題。特別是美國食品藥物管理局(FDA)係於接觸於食品，而「以重複使用為目的之橡膠製品」的規格(21CFR177.2600)中，對於與脂肪性食品接觸之橡膠製品設定了以n-己烷之萃取量之規定值。以上述方法所製作之橡膠製品，當根據該FDA規格進行萃取試驗時，超出規格值之萃取物可能會出現。進一步地，報告了將一分子中含有2個烯基之有機聚矽氧烷，與一分子中含有3個以上烯基之有機聚矽氧烷，以一分子中含有2個鍵結

於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷進行硫化，而得到低硬度之橡膠(專利文獻4：日本特開2007-103494號公報)。

但是，此時，係有成型物表面之黏性強，直接接觸於肌膚使用時出現不快感的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2003-321609號公報

[專利文獻2]日本特開2002-179921號公報

[專利文獻3]日本特開2017-222814號公報

[專利文獻4]日本特開2007-103494號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明係為了改善上述情狀而為者，其目的為提供可賦予硬化後之硬度(橡膠硬度計A型)即使為25以下撕裂強度亦高，且基於FDA規格(21CFR177.2600)之以n-己烷的萃取成分少的低硬度聚矽氧橡膠之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及其成形體。

[用以解決課題之手段]

【0007】 本發明者為了達成上述目的進行深入探討的結果，發現藉由組合僅於分子鏈兩末端各自具有1個之與

矽原子鍵結的烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷、於分子鏈兩末端各自具有2~3個之與矽原子鍵結的烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷、具有特定數目的鍵結於矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷，與補強性二氧化矽，可得到可賦予硬化後之硬度(橡膠硬度計A型)即使為25以下，撕裂強度(月牙形)亦高達15kN/m以上，且基於FDA規格(21CFR177.2600)之以n-己烷的萃取成分少的低硬度聚矽氧橡膠之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，而完成本發明。

【0008】因此，本發明提供下述所示之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體。

1.一種加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其含有

(A)僅於分子鏈兩末端各自含有1個之與矽原子鍵結的烯基，且平均聚合度1,500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷：100質量份、

(B)於分子鏈兩末端各自含有2~3個之與矽原子鍵結的烯基，且平均聚合度1,500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷：1~30質量份、

(C)由

(C-1)1分子中含有至少3個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷，及

(C-2)分子鏈兩末端經二有機氫矽烷氧基封端，且僅於兩末端含有與矽原子鍵結的氫原子之直鏈狀有機氫聚矽氧烷

所構成之有機氫聚矽氧烷：相對於(C-1)成分及(C-2)

成分的鍵結於矽原子之氫原子的合計莫耳數[合計 Si-H 基]而言，(C-1)成分的 Si-H 基之莫耳數[Si-H 基(C-1)]，為[Si-H 基(C-1)]/[合計 Si-H 基] $\times 100=60\sim 95$ 莫耳%，且相對於組成物中之烯基的合計莫耳數[合計烯基]而言，上述[合計 Si-H 基]之莫耳數的莫耳比，成為[合計 Si-H 基]/[合計烯基] $=1.0\sim 3.0$ 之量、

(D)將以 BET 法所得之比表面積為 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的發煙二氧化矽進行疏水化處理而得的補強性二氧化矽：相對於(A)成分及(B)成分之合計 100 質量份而言為 $5\sim 60$ 質量份、

(E)加成反應觸媒：相對於(A)成分及(B)成分之合計質量而言，以鉑族金屬(質量換算)計為 $0.5\sim 1,000\text{ppm}$ 。

2.如上述 1 之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中當用於(D)成分之疏水化處理的二氧化矽表面處理劑含有烯基時，相對於組成物中之(A)成分、(B)成分及(D)成分的烯基之合計莫耳數[合計烯基]而言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計 Si-H 基的莫耳數[合計 Si-H 基]之莫耳比，為[合計 Si-H 基]/[合計烯基] $=1.0\sim 3.0$ 。

3.如上述 1 或 2 之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中進一步含有相對於(A)成分 100 質量份而言，為 $1\sim 200$ 質量份的(F)平均聚合度為 2,000 以上，且於 25°C 為生橡膠狀的有機聚矽氧烷。

4.如上述 3 之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中當(F)成分之有機聚矽氧烷具有烯基時，相對於含有該烯基之組成物中的全部烯基之合計莫耳數[合計烯基]而

言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計Si-H基的莫耳數[合計Si-H基]之莫耳比，為[合計Si-H基]/[合計烯基]=1.0~3.0。

5.如上述1~4中任一項之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中(B)成分為於分子鏈兩末端各自含有3個之與矽原子鍵結的烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷。

6.如上述1~5中任一項之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中(C-1)成分為1分子中含有3~6個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷。

7.一種接觸於食品或飲料物之聚矽氧橡膠成形體，其係使如上述1~6中任一項之組成物硬化所得到的厚度2mm之聚矽氧橡膠成形體，其於基於FDA規格(21CFR177.2600)之以n-己烷的萃取試驗中，最初之7小時的萃取量為175mg/inch²以下，且追加2小時的萃取量為4mg/inch²以下。

[發明之效果]

【0009】依照本發明，可得到可賦予即使硬化後之硬度(橡膠硬度計A型)為25以下，撕裂強度亦高，且基於FDA規格(21CFR177.2600)之以n-己烷的萃取成分少的低硬度聚矽氧橡膠之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體。

【實施方式】

【0010】以下更詳細說明本發明。

<加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物>

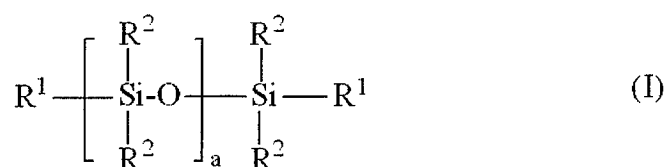
本發明之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其特徵為含有下述(A)~(E)成分。

(A)於分子鏈兩末端各自含有1個烯基之有機聚矽氧烷

(A)成分之有機聚矽氧烷，為本發明之組成物之主劑(基底聚合物)，具體而言，係僅於分子鏈兩末端各自含有1個之鍵結於矽原子之烯基，分子鏈途中不具有烯基，且平均聚合度1,500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷(亦即，於分子中，於分子鏈之各末端各自含有1個烯基的2官能性之直鏈狀有機聚矽氧烷)。

【0011】該(A)成分，可適合使用下述通式(I)表示者。

[化1]



(式中， R^1 為相同或相異的碳數2~10、較佳為2~8之烯基， R^2 為不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵的相同或相異的碳數1~10、較佳為1~8之非取代或取代之1價烴基， a 為1,500以下、通常100~1,500、較佳為300~1,200之整數)。

【0012】 R^1 表示之烯基，例如可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、辛烯基等，較佳可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基；更佳可列舉乙烯基。

【0013】 R^2 表示之1價烴基，可列舉不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵者，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基等，或此等之基之氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等之鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等，較佳全部之 R^2 之90莫耳%以上、特佳全部之 R^2 基為甲基。

【0014】如通式(I)表示，(A)成分之有機聚矽氧烷之結構，較佳為分子鏈兩末端經烯基二有機矽烷氧基(例如乙烯基二甲基矽烷氧基、乙烯基甲基苯基矽烷氧基、烯丙基二甲基矽烷氧基等)封端，且主鏈為由二有機矽氧烷單位(例如、二甲基矽氧烷單位、甲基苯基矽氧烷單位、二苯基矽氧烷單位、甲基三氟丙基矽氧烷單位等)之隨機重複所成的直鏈狀結構。

如此地，(A)成分之有機聚矽氧烷，為分子鏈兩末端二有機烯基矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷。再者，此時之矽氧烷中之「有機基」，與式(I)中之 R^2 表示者同樣地，為意指烯基以外的非取代或取代之1價烴基者。

【0015】該有機聚矽氧烷之平均聚合度，必需為1,500以下，通常係100~1,500、較佳為300~1,200。未達100時，可能無法得到充分的橡膠感，高於1,500時黏度增高，可能會成形困難。

再者，本發明中所提及的平均聚合度，係指數平均聚合度，其係指以下述條件測定之以凝膠滲透層析(GPC)所進行之以聚苯乙烯為標準物質的平均聚合度。

[測定條件]

展開溶劑：甲苯

流量：1mL/min

檢測器：示差折射率檢測器(RI)

管柱：KF-805L×2(Shodex公司製)

管柱溫度：25℃

試樣注入量：30μL(濃度0.2質量%之甲苯溶液)

【0016】作為(A)成分，只要係含有鍵結於分子鏈兩末端之矽原子的烯基之直鏈狀之有機聚矽氧烷，則可合併使用分子結構(例如分子鏈末端之烯基二有機矽烷氧基或主鏈之二有機矽氧烷單位之取代基種類或該等的比率)或聚合度相異的1種或2種以上者。

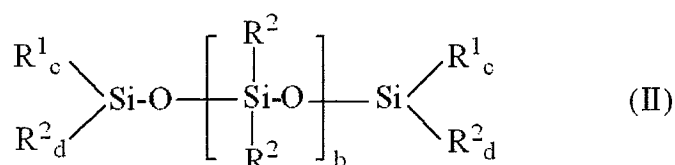
【0017】

(B)於分子鏈兩末端各自含有2~3個烯基之有機聚矽氧烷

(B)成分之有機聚矽氧烷，為具有抑制因(A)成分與(C-2)成分之鏈長延長所產生之未交聯有機矽氧烷的生成之作用者。具體而言，係於分子鏈兩末端各自含有2~3個鍵結於矽原子之烯基，且平均聚合度1,500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷。於分子鏈末端的烯基各自為2~3個的這點，係與(A)成分明確相異的成分。

【0018】作為該(B)成分，可適合使用下述通式(II)表示者。

[化2]



(式中， R^1 為相同或相異的碳數2~10、較佳為2~8之烯基， R^2 為不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵之相同或相異的碳數1~10、較佳為1~8之非取代或取代之1價烴基， b 為1,500以下之整數， c 為2~3之整數、 d 為0~1之整數， $c+d=3$)。

【0019】此處， R^1 表示之烯基，例如可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、己烯基、辛烯基等，較佳可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基；更佳可列舉乙烯基。

【0020】又， R^2 表示之1價烴基，為不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵者，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基等，或此等之基之氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等之鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等，較佳為全部之 R^2 之90莫耳%以上、特佳為全部之 R^2 基為甲基。

【0021】如通式(II)表示，(B)成分之有機聚矽氧烷之結構，較佳為分子鏈兩末端經二烯基有機矽烷氧基(例如

二烯基甲基矽烷氧基、二烯基苯基矽烷氧基、二烯丙基甲基矽烷氧基等)或三烯基矽烷氧基(例如三乙基矽烷氧基、三烯丙基矽烷氧基等)封端，且主鏈為由二有機矽氧烷單位(例如二甲基矽氧烷單位、甲基苯基矽氧烷單位、二苯基矽氧烷單位、甲基三氟丙基矽氧烷單位等)之隨機重複所成的直鏈狀結構。

如此地，(B)成分之有機聚矽氧烷，為分子鏈兩末端二烯基有機矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷、分子鏈兩末端三烯基有機矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷，或分子鏈單末端二烯基有機矽烷氧基/單末端三烯基矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷。再者，此時之矽氧烷中之「有機基」，係與式(I)、(II)中之 R^2 表示者同樣地，意指烯基以外的非取代或取代之1價烴基。

【0022】該有機聚矽氧烷之平均聚合度，必需為1,500以下，通常係100~1,500、較佳為200~1,500、更佳為300~1,200。使用該範圍之(B)成分時，可得到低硬度而高撕裂強度且以n-己烷之萃取成分少的聚矽氧橡膠。

【0023】再者，作為(B)成分，只要係各自含有2~3個之鍵結於分子鏈兩末端之矽原子的烯基之直鏈狀之有機聚矽氧烷，則可合併使用分子結構(例如分子鏈末端之烯基二有機矽烷氧基或主鏈之二有機矽氧烷單位之取代基種類或該等的比率)或聚合度相異之1種或2種以上者。

【0024】

(C)有機氫聚矽氧烷

(C)成分，為具有鍵結於矽原子之氫原子(Si-H基)的有機氫聚矽氧烷，其特徵為合併使用由(C-1)成分之1分子中含有至少3個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷與(C-2)成分之分子鏈兩末端經二有機氫矽烷氧基封端，且僅於該兩末端含有與矽原子鍵結的氫原子，分子中不含有烯基的直鏈狀有機氫聚矽氧烷之2種有機氫聚矽氧烷所成者。

(C)成分為作為硬化劑而作用者，該硬化劑係用以將分子中之Si-H基與前述(A)成分及(B)成分等之鍵結於矽原子之烯基藉由矽氫化加成反應而交聯，使組成物硬化者。

【0025】(C-1)成分之有機氫聚矽氧烷，係以下述平均組成式(III)表示，且1分子中具有至少3個之鍵結於矽原子之氫原子(Si-H基)。

[化3]



(式中， R^2 係互為相同或相異的碳數1~10、較佳為1~8之非取代或取代之不包含烯基等之脂肪族不飽和鍵結基的1價烴基。又， e 為0.7~2.1、 f 為0.001~1.0，且 $e+f$ 為滿足0.8~3.0之正數)。

【0026】此處， R^2 表示之1價烴基，為不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵者，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之

芳烷基等，或此等基之氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等之鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等，較佳全部的 R^2 之90莫耳%以上、特佳全部的 R^2 基為甲基。

又， e 為0.7~2.1、較佳為0.8~2.0， f 為0.001~1.0、較佳為0.01~1.0， $e+f$ 為滿足0.8~3.0、較佳為滿足1.0~2.5之整數，有機氫聚矽氧烷之分子結構，可為直鏈狀、環狀、分支狀、三維網目狀之任意結構。

【0027】(C-1)成分之Si-H基，為1分子中具有至少3個、較佳為3~30、更佳為3~10個、又更佳為3~6個者，又，Si-H基之含量，於該有機氫聚矽氧烷中，係0.0005~0.017mol/g、較佳為0.0008~0.010mol/g、更佳為0.0008~0.005mol/g。

【0028】此時，1分子中之矽原子數目(或平均聚合度)，適合使用6~300個、特別是8~150個左右的於25℃為液狀者。再者，鍵結於矽原子之氫原子，可位於分子鏈末端、分子鏈途中的任意者，亦可位於兩方。

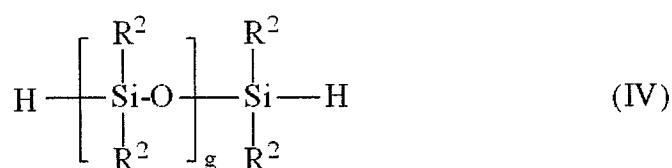
【0029】(C-1)成分之有機氫聚矽氧烷，可列舉甲基氫環聚矽氧烷、甲基氫矽氧烷/二甲基矽氧烷環狀共聚物、兩末端三甲基矽烷氧基封端甲基氫聚矽氧烷、兩末端三甲基矽烷氧基封端二甲基矽氧烷/甲基氫矽氧烷共聚物、兩末端二甲基氫矽烷氧基封端二甲基矽氧烷/甲基氫矽氧烷共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 單位與 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 單位與 $SiO_{4/2}$ 單位所構成的共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 單位與

SiO_{4/2}單位所構成的共聚物，或此等例示化合物中甲基的一部分或全部經其他之烷基等取代者等。其中尤特別以兩末端二甲基氫矽烷氧基封端二甲基矽氧烷/甲基氫矽氧烷共聚物，在低硬度/撕裂強度方面較佳。

(C-1)成分可1種單獨使用亦可合併使用2種以上。

【0030】(C-2)成分之有機氫聚矽氧烷，適合使用下述通式(IV)表示，分子鏈兩末端經二有機氫矽烷氧基封端，且僅於該兩末端含有與矽原子鍵結的氫原子，分子中不含有烯基的直鏈狀有機氫聚矽氧烷。

[化4]



(式中，R²係互為相同或相異的碳數1~10、較佳為1~8之非取代或取代之不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵的1價烴基。又，g為1~300之整數、較佳為1~100之整數、更佳為2~25之整數)。

【0031】此處，R²表示之1價烴基，為不含有烯基等之脂肪族不飽和鍵者，例如可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基等，或此等基之氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等之鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、

溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等，較佳全部的 R^2 之90莫耳%以上、特佳全部的 R^2 基為甲基。

【0032】(C-2)成分之Si-H基，為1分子中僅具有2個(分子鏈兩末端)者，又，Si-H基之含量，於該有機氫聚矽氧烷中，係0.00009~0.012mol/g、較佳為0.0002~0.0085mol/g。

【0033】此時，適合使用1分子中之矽原子數目(或平均聚合度)為2~300個、特別是3~150個左右的於25℃為液狀者。

【0034】(C-2)成分之有機氫聚矽氧烷，為兩末端二甲基氫矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷，特佳為兩末端二甲基氫矽烷氧基封端二甲基聚矽氧烷。

(C-2)成分可1種單獨使用亦可合併使用2種以上。

【0035】(C-1)成分與(C-2)成分之摻合比，相對於各自之鍵結於矽原子之氫原子的合計莫耳數[合計Si-H基]而言，(C-1)成分之Si-H基的莫耳數[Si-H基(C-1)]，係[Si-H基(C-1)]/[合計Si-H基] $\times 100=60\sim 95$ 莫耳%、較佳為70~90莫耳%。在該範圍使用(C-1)成分與(C-2)成分時，硬化後之橡膠成為低硬度且撕裂強度高，且以n-己烷的萃取成分少者。

(C-1)成分與(C-2)成分之合計摻含量，相對於組成物中之烯基的合計莫耳數[合計烯基](上述(A)成分與(B)成分之烯基以外，後述(D)成分及/或(F)成分具有烯基時，係此等(A)成分、(B)成分、(D)成分及/或(F)成分中之烯基的合計莫耳數)而言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計Si-H基的莫

耳數[合計Si-H基]之莫耳比，係成為[合計Si-H基]/[合計烯基]=1.0~3.0之量、較佳成為1.1~2.5之量。該比若為1.0以上，則成為具有充分之交聯密度的橡膠硬化物，因此表面亦不具黏著性，若為3.0以下，則熱時硬度亦不會大幅上昇，硬化時亦無發泡之虞。

【0036】

(D)補強性二氧化矽

(D)成分之補強性二氧化矽，係為了對所得聚矽氧橡膠賦予充分的強度所必需者。(D)成分係將發煙二氧化矽經疏水化處理者，所使用的發煙二氧化矽之以BET法得到的比表面積必需為 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上，通常係 $130\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、較佳為 $200\sim 380\text{m}^2/\text{g}$ 。使用該範圍的補強性二氧化矽時，可得到具有良好強度之聚矽氧橡膠。

【0037】(D)成分之補強性二氧化矽，當使用對發煙二氧化矽(以下有僅稱為「二氧化矽」者)表面經實施疏水化處理者時，於對聚矽氧油之分散性或補強性方面較佳。

(D)成分之補強性二氧化矽，可使用預先以粉體狀態藉由二氧化矽表面處理劑直接經表面疏水化處理者，亦可藉由於二氧化矽微粉末與(A)成分或(B)成分的混合時添加二氧化矽表面處理劑，並加熱混合，使表面被疏水化處理。

作為表面處理法，可藉由週知技術來表面處理，例如對於常壓下密閉之機械混練裝置或流動層，加入上述未處理之二氧化矽微粉末與二氧化矽表面處理劑，依需要在惰

性氣體存在下，以室溫或熱處理來進行混合處理。亦可依情況使用觸媒來促進表面處理。混練後藉由乾燥，可製造將表面經疏水化處理之補強性二氧化矽微粉末。

【0038】二氧化矽表面處理劑，為可用以將作為(D)成分之基底的發煙二氧化矽之表面疏水性處理者，具體而言，可列舉六甲基二矽氮烷、二乙基四甲基二矽氮烷等之矽氮烷類；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、二乙基二甲氧基矽烷及氯丙基三甲氧基矽烷等之矽烷系偶合劑；聚甲基矽氧烷、有機氫聚矽氧烷等之有機矽化合物。二氧化矽表面處理劑，特佳為矽烷系偶合劑或矽氮烷類。

再者，少量使用含有烯基之矽烷系偶合劑或矽氮烷類時，由於提高橡膠之補強性，通常以使用 $0.00065\sim 0.025\text{mol/g}$ 、較佳 $0.0013\sim 0.012\text{mol/g}$ 之含有烯基之矽烷系偶合劑或矽氮烷類為佳。

二氧化矽表面處理劑之使用量，相對於發煙二氧化矽100質量份而言，係 $5\sim 75$ 質量份、較佳為 $5\sim 60$ 質量份。又，相對於發煙二氧化矽100質量份而言，使用 $0.1\sim 1.0$ 質量份之含有烯基之矽烷系偶合劑或矽氮烷類時，硬化後之橡膠容易成為低硬度且高強度。

當用於(D)成分之疏水化處理的二氧化矽表面處理劑含有烯基時，相對於組成物中之(A)成分、(B)成分及(D)成分的烯基之合計莫耳數[合計烯基]而言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計Si-H基的莫耳數[合計Si-H基]之莫耳比，較佳為[合計Si-H基]/[合計烯基]=1.0~3.0。

【0039】(D)成分之補強性二氧化矽之摻含量，相對於(A)成分及(B)成分之合計100質量份而言，係5~60質量份、較佳為10~50質量份。(D)成分之摻含量若為5質量份以上，則展現補強效果，若為60質量份以下，則可防止黏度異常所致之成型不良。

【0040】

(E)加成反應觸媒

(E)成分之加成反應觸媒，可列舉鉑黑、氯化鉑(IV)、氯化鉑酸、氯化鉑酸與1元醇之反應物、氯化鉑酸與烯烴類之錯合物、雙乙醯乙酸鉑等之鉑系觸媒；鈦系觸媒、鎢系觸媒等。

加成反應觸媒之摻含量可為催化量，通常相對於(A)成分及(B)成分之合計質量而言，以鉑族金屬(質量換算)計，係0.5~1,000ppm、特別是1~500ppm左右。

【0041】

(F)生橡膠狀有機聚矽氧烷

本發明之組成物中，可摻合(F)成分。該(F)成分為使用於組成物之黏度調整(高黏度化)或硬化物之低硬度化者。(F)成分為平均聚合度(數平均聚合度)2,000以上，且

於 25℃ 為生橡膠狀(亦即，無自我流動性之非液狀)之有機聚矽氧烷，該有機聚矽氧烷，可使用下述平均組成式(V)表示者。

[化5]



(式中， R^3 係互為相同或相異的碳數 1~10、較佳為 1~8 之非取代或取代之 1 價烴基， h 為 1.8~2.5、較佳為 1.9~2.1、更佳為 1.98~2.01 之正數)。

【0042】 R^3 表示之 1 價烴基，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基；苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等之烯基，或此等基之氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等之鹵素原子、氰基等取代者，例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等，較佳全部的 R^3 之 90 莫耳 % 以上為甲基，剩餘的為乙烯基。

【0043】 R^3 當中，可含有亦可不含有烯基(較佳為碳數 2~8 者、更佳為 2~6、特佳為乙烯基)，含有時，就低硬度化的觀點，該烯基之含量較佳為 0.0026mol/g 以下、特佳為 0.0014mol/g 以下。該烯基可鍵結於分子鏈末端之矽原子、可鍵結於分子鏈途中之矽原子、亦可鍵結於其兩方。

【0044】該有機聚矽氧烷之結構，基本上係具有分子鏈兩末端經三有機矽烷氧基封端，且主鏈為由二有機矽氧烷單位之重複所成的直鏈狀結構，但一部分亦可為分支狀之結構、環狀結構等。

【0045】前述有機聚矽氧烷之平均聚合度係2,000以上(通常2,000~100,000左右)，且於25℃為生橡膠狀(亦即，無自我流動性之非液狀)者，較佳為平均聚合度3,000以上(通常3,000~80,000左右)者。平均聚合度若為2,000以上，則適合作為黏度調整劑(高黏度化)。

【0046】如此的(F)成分之有機聚矽氧烷，具體而言，就分子中不含有烯基者而言，可列舉分子鏈兩末端三有機矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷生橡膠等，又，就分子中含有烯基者而言，可列舉分子鏈兩末端二有機烯基矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷生橡膠、分子鏈兩末端有機二烯基矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷生橡膠、分子鏈兩末端三烯基矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷生橡膠、分子鏈兩末端三有機矽烷氧基封端二有機矽氧烷/有機烯基矽氧烷共聚物生橡膠、分子鏈兩末端二有機烯基矽烷氧基封端二有機矽氧烷/有機烯基矽氧烷共聚物生橡膠、分子鏈之單末端經二有機烯基矽烷氧基封端且另一方之單末端經三有機矽烷氧基封端之二有機矽氧烷/有機烯基矽氧烷共聚物生橡膠等，較佳為分子鏈兩末端三有機矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷生橡膠、分子鏈兩末端二有機烯基矽烷氧基封端二有機聚矽氧烷生橡膠、分子鏈兩末端三有機矽烷氧基封端

二有機矽氧烷/有機烯基矽氧烷共聚物生橡膠及/或分子鏈兩末端二有機烯基矽氧烷封端二有機矽氧烷/有機烯基矽氧烷共聚物生橡膠。再者，上述各矽氧烷中之「有機基」，意指與式(V)中之 R^3 當中，烯基以外的非取代或取代之1價烴基相同者。

當(F)成分之有機聚矽氧烷具有烯基時，相對於含有該烯基之組成物中的全部烯基之合計莫耳數[合計烯基]而言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計Si-H基的莫耳數[合計Si-H基]之莫耳比，較佳為[合計Si-H基]/[合計烯基]=1.0~3.0。

【0047】(F)成分雖為任意成分，但摻合時，相對於(A)成分100質量份而言，係1~200質量份、較佳為3~150質量份、更佳為5~120質量份。摻合量未達1質量份時，見不到添加的效果，超過200質量份時，可能會組成物之黏度高而形成困難。

【0048】

其他成分

本發明之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物中，依需要任意摻合如沈降二氧化矽、石英粉、矽藻土、碳酸鈣之填充劑，或碳黑、導電性鋅華、金屬粉等之導電劑；含氮化合物或乙炔化合物、磷化合物、腈化合物、羧酸酯、錫化合物、水銀化合物、硫化合物等之矽氫化反應控制劑；如氧化鐵、氧化鈾之耐熱劑；二甲基聚矽氧油等之內部脫模劑；接著性賦予劑(特別是分子中含有由烯基、環氧

基、胺基、(甲基)丙烯醯氧基、巯基等中選出的至少1種官能性基，並且分子中不含有Si-H基之烷氧基矽烷等之有機矽化合物等)、搖變性賦予劑等，作為其他成分。

【0049】

<加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物之調製及成形等>

如此所得的(A)~(E)成分、較佳為(A)~(F)成分，可藉由依需要進一步添加其他任意成分並均勻混合，調製加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物。

加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物之成形、硬化方法，可採用常規方法，成形法適合採用液狀射出成形法。又，硬化條件可採用100~230℃ 3秒~30分鐘、較佳為110~210℃ 5秒~20分鐘、特別是120~200℃ 5秒~10分鐘左右的加熱處理條件。此時，可依需要，進行於80~230℃、特別是100~210℃ 10分鐘~24小時、特別是30分鐘~10小時的後硬化(二次硫化)。

【0050】

<聚矽氧橡膠成形體>

本發明之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，為可獲得以120℃/10分鐘的加壓硬化，之後150℃/1小時的後硬化之條件硬化而得到的聚矽氧橡膠成形體(彈性體)，為基於JIS K 6253-3：2012之硬度(橡膠硬度計A型)10~25左右的低硬度聚矽氧橡膠者，再者，較佳為，可獲得基於JIS K 6252：2007之撕裂強度(月牙形)為15kN/m以上、又更佳為18kN/m以上之雖為低硬度但高強度的聚矽氧橡膠者。

又，特別是厚度2mm之聚矽氧橡膠成形體，可滿足於基於接觸於食品或飲料物，意圖為反覆使用之橡膠製品相關的FDA規格(21CFR177.2600)之以n-己烷的萃取試驗中，最初之7小時的萃取量為175mg/inch²以下，且追加2小時的萃取量為4mg/inch²以下之規定。

【0051】如此地，本發明之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，為賦予硬化性優良，硬化後具有低硬度且高撕裂強度，對高脂肪食品等之食用油之溶出成分少的聚矽氧橡膠者，特別是於意圖為反覆使用之橡膠製品中，可適合使用作為奶瓶用奶嘴或食品容器、飲料容器等。

[實施例]

【0052】以下，藉由實施例與比較例以具體說明本發明，但本發明不限定於以下實施例。再者，下述例中，份表示質量份。又，平均聚合度表示數平均聚合度。

【0053】

[實施例1]

將兩末端經二甲基乙烷基矽烷氧基封端之平均聚合度為750之二甲基聚矽氧烷(A-1)65份，與以BET法所得到之比表面積為300m²/g之發煙二氧化矽(日本Aerosil 公司製、Aerosil 300)40份、六甲基二矽氮烷8份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(乙烯基量0.0116mol/g)0.1份、水2.0份((D))於25℃混合30分鐘後，昇溫至150℃，持續攪拌3小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底 105 份，加入上述二甲基聚矽氧烷 (A-1) 33 份、兩末端經三乙基矽烷氧基封端之平均聚合度為 1,100 之二甲基聚矽氧烷 (B-1) 20 份、兩末端經二甲基乙基矽烷氧基封端之平均聚合度為 8,000 之二甲基聚矽氧烷生橡膠 (F-1) 30 份，持續攪拌 30 分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈平均具有 2 個 Si-H 基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷 (C-1-1) (平均聚合度 40、Si-H 基量 0.0014 mol/g) 3.62 份、兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈不含有 Si-H 基的二甲基聚矽氧烷 (C-2-1) (平均聚合度 20、Si-H 基量 0.0014 mol/g) 1.21 份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇 0.075 份，持續攪拌 15 分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，相對於混合物全體中之 Si-H 基之合計而言，(C-1-1) 成分、(C-2-1) 成分之 Si-H 基的摻合比係 (C-1-1) 成分 75 莫耳 %、(C-2-1) 成分 25 莫耳 %，又，組成物中之總 Si-H 基量，與 (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分及 (F) 成分之合計乙烯基量的莫耳比 (Si-H 基/乙烯基) 為 1.3。

【0054】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒 (Pt 濃度 1 質量 %)(E) 0.05 份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行 120℃ / 10 分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行 150℃ / 1 小時的後硬化所得到之硬化物，基於 JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計 A 型測定硬度，及基於 JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表 1；對於經上述條件硬化之 2mm

厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【0055】

[實施例2]

將兩末端經二甲基乙烷基矽烷氧基封端之平均聚合度為750之二甲基聚矽氧烷(A-1)65份，與以BET法所得到之比表面積為 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之發煙二氧化矽(日本Aerosil 公司製、Aerosil 300)40份、六甲基二矽氮烷8份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(乙烯基量 0.0116mol/g)0.1份、水2.0份((D))於 25°C 混合30分鐘後，昇溫至 150°C ，持續攪拌3小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底105份，加入上述二甲基聚矽氧烷(A-1)43份、兩末端經三乙烷基矽烷氧基封端之平均聚合度為1,100之二甲基聚矽氧烷(B-1)10份、兩末端經二甲基乙烷基矽烷氧基封端之平均聚合度為8,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠(F-1)30份，持續攪拌30分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈平均具有2個Si-H基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷(C-1-1)(平均聚合度40、Si-H基量 0.0014mol/g)3.89份、兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈不含有Si-H基的二甲基聚矽氧烷(C-2-1)(平均聚合度20、Si-H基量 0.0014mol/g)1.30份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇0.075份，持續攪拌15分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，相對於混合物全體中之Si-H基之

合計而言，(C-1-1)成分、(C-2-1)成分之Si-H基的摻合比係(C-1-1)成分75莫耳%、(C-2-1)成分25莫耳%，又，組成物中之總Si-H基量，與(A)成分、(B)成分、(D)成分及(F)成分之合計乙烯基量的莫耳比(Si-H基/乙烯基)係1.5。

【0056】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒(Pt濃度1質量%)(E)0.05份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行120℃/10分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行150℃/1小時的後硬化所得到之硬化物，基於JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計A型測定硬度，及基於JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表1；對於經上述條件硬化之2mm厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【0057】

[實施例3]

將兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為750之二甲基聚矽氧烷(A-1)65份，與以BET法所得到之比表面積為300m²/g之發煙二氧化矽(日本Aerosil公司製、Aerosil 300)40份、六甲基二矽氮烷8份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(乙烯基量0.0116mol/g)0.1份、水2.0份((D))於25℃混合30分鐘後，昇溫至150℃，持續攪拌3小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底105份，加入上述二甲基聚矽氧烷(A-1)43份、兩末端經三乙烯基矽烷氧基封端之平均聚

合度為400之二甲基聚矽氧烷(B-2)10份、兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為8,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠(F-1)30份，持續攪拌30分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈平均具有2個Si-H基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷(C-1-1)(平均聚合度40、Si-H基量0.0014mol/g)3.97份、兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈不含有Si-H基的二甲基聚矽氧烷(C-2-1)(平均聚合度20、Si-H基量0.0014mol/g)1.70份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇0.075份，持續攪拌15分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，相對於混合物全體中之Si-H基之合計而言，(C-1-1)成分、(C-2-1)成分之Si-H基的摻合比係(C-1-1)成分70莫耳%、(C-2-1)成分30莫耳%，又，組成物中之總Si-H基量，與(A)成分、(B)成分、(D)成分及(F)成分之合計乙烯基量的莫耳比(Si-H基/乙烯基)係1.3。

【0058】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒(Pt濃度1質量%)(E)0.05份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行120℃/10分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行150℃/1小時的後硬化所得到之硬化物，基於JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計A型測定硬度，及基於JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表1；對於經上述條件硬化之2mm厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【 0059】

[實施例 4]

將兩末端經二甲基乙基矽烷氧基封端之平均聚合度為 750 之二甲基聚矽氧烷 (A-1) 65 份，與以 BET 法所得到之比表面積為 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之發煙二氧化矽 (日本 Aerosil 公司製、Aerosil 300) 40 份、六甲基二矽氮烷 8 份、1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷 (乙基基量 0.0116mol/g) 0.1 份、水 2.0 份 ((D)) 於 25°C 混合 30 分鐘後，昇溫至 150°C ，持續攪拌 3 小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底 105 份，加入上述二甲基聚矽氧烷 (A-1) 25 份、兩末端經二甲基乙基矽烷氧基封端之平均聚合度為 1,100 之二甲基聚矽氧烷 (A-2) 40 份、兩末端經三乙基矽烷氧基封端之平均聚合度為 1,100 之二甲基聚矽氧烷 (B-1) 10 份，持續攪拌 30 分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈平均具有 2 個 Si-H 基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷 (C-1-1) (平均聚合度 40、Si-H 基量 0.0014mol/g) 3.80 份、兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈不含有 Si-H 基的二甲基聚矽氧烷 (C-2-1) (平均聚合度 20、Si-H 基量 0.0014mol/g) 1.25 份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇 0.075 份，持續攪拌 15 分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，相對於混合物全體中之 Si-H 基之合計而言，(C-1-1) 成分、(C-2-1) 成分之 Si-H 基的摻合比係 (C-1-1) 成分 75 莫耳 %、(C-2-1) 成分 25 莫耳 %，又，組成物

中之總 Si-H 基量，與 (A) 成分、(B) 成分及 (D) 成分之合計乙烯基量的莫耳比 (Si-H 基 / 乙烯基) 係 1.3。

【0060】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒 (Pt 濃度 1 質量 %)(E) 0.05 份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行 120℃ / 10 分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行 150℃ / 1 小時的後硬化所得到之硬化物，基於 JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計 A 型測定硬度，及基於 JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表 1；對於經上述條件硬化之 2mm 厚的硬化物，基於 FDA 規格 (21CFR177.2600) 以 n-己烷進行萃取試驗，結果示於表 2。

【0061】

[比較例 1]

將兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為 750 之二甲基聚矽氧烷 (A-1) 65 份，與以 BET 法所得到之比表面積為 300m²/g 之發煙二氧化矽 (日本 Aerosil 公司製、Aerosil 300) 40 份、六甲基二矽氮烷 8 份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷 (乙烯基量 0.0116mol/g) 0.1 份、水 2.0 份 ((D)) 於 25℃ 混合 30 分鐘後，昇溫至 150℃，持續攪拌 3 小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底 105 份，加入上述二甲基聚矽氧烷 (A-1) 53 份、兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為 8,000 之二甲基聚矽氧烷生橡膠 (F-1) 30 份，持續攪拌 30 分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經二甲

基氫矽烷氧基封端且側鏈平均具有2個Si-H基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷(C-1-1)(平均聚合度40、Si-H基量0.0014mol/g)2.96份、兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈不含有Si-H基的二甲基聚矽氧烷(C-2-1)(平均聚合度20、Si-H基量0.0014mol/g)0.99份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇0.075份，持續攪拌15分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，相對於混合物全體中之Si-H基之合計而言，(C-1-1)成分、(C-2-1)成分之Si-H基的摻合比係(C-1-1)成分75莫耳%、(C-2-1)成分25莫耳%，又，組成物中之總Si-H基量，與(A)成分、(D)成分及(F)成分之乙烯基量的莫耳比(Si-H基/乙烯基)係1.3。

【0062】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒(Pt濃度1質量%)(E)0.05份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行120℃/10分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行150℃/1小時的後硬化所得到之硬化物，基於JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計A型測定硬度，及基於JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表1；對於經上述條件硬化之2mm厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【0063】

[比較例2]

將兩末端經二甲基乙炔基矽烷氧基封端之平均聚合度為750之二甲基聚矽氧烷(A-1)65份，與以BET法所得到之

比表面積為 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之發煙二氧化矽 (日本 Aerosil 公司製、Aerosil 300)40份、六甲基二矽氮烷8份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(乙烯基量 0.0116mol/g)0.1份、水2.0份((D))於 25°C 混合30分鐘後，昇溫至 150°C ，持續攪拌3小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底105份，加入上述二甲基聚矽氧烷(A-1)25份、兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為8,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠(F-1)30份、兩末端經三甲基矽烷氧基封端之平均聚合度為60之二甲基聚矽氧烷(無烯基)30份，持續攪拌30分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經三甲基矽烷氧基封端且側鏈平均具有12個Si-H基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷(C-1-2)(平均聚合度25、Si-H基量 0.0070mol/g)0.88份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇0.05份，持續攪拌15分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，組成物中之總Si-H基量，與(A)成分、(D)成分及(F)成分之乙烯基量的莫耳比(Si-H基/乙烯基)係1.8。

【0064】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒(Pt濃度1質量%)(E)0.05份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行 120°C /10分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行 150°C /1小時的後硬化所得到之硬化物，基於 JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計A型測定硬度，及基於 JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判

定橡膠表面，結果示於表1；對於經上述條件硬化之2mm厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【0065】

[比較例3]

將兩末端經二甲基乙炔基矽烷氧基封端之平均聚合度為750之二甲基聚矽氧烷(A-1)65份，與以BET法所得到之比表面積為 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之發煙二氧化矽(日本Aerosil 公司製、Aerosil 300)40份、六甲基二矽氮烷8份、水2.0份於 25°C 混合30分鐘後，昇溫至 150°C ，持續攪拌3小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底105份，加入上述二甲基聚矽氧烷(A-1)50份、兩末端經二甲基乙炔基矽烷氧基封端之平均聚合度為8,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠(F-1)16份、兩末端經三甲基矽烷氧基封端之平均聚合度為8,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠(F-2)16份，持續攪拌30分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經三甲基矽烷氧基封端且側鏈平均具有12個Si-H基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷(C-1-2)(平均聚合度25、Si-H基量 0.0070mol/g)1.22份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇0.05份，持續攪拌15分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，組成物中之總Si-H基量，與(A)成分及(F)成分之乙烯基量的莫耳比(Si-H基/乙烯基)係1.6。

【0066】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒(Pt濃度1質量%)(E)0.05份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行120℃/10分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行150℃/1小時的後硬化所得到之硬化物，基於JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計A型測定硬度，及基於JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表1；對於經上述條件硬化之2mm厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【0067】

[比較例4]

將兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為750之二甲基聚矽氧烷(A-1)65份，與以BET法所得到之比表面積為300m²/g之發煙二氧化矽(日本Aerosil 公司製、Aerosil 300)40份、六甲基二矽氮烷8份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(乙烯基量0.0116mol/g)0.1份、水2.0份((D))於25℃混合30分鐘後，昇溫至150℃，持續攪拌3小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。

對該聚矽氧橡膠基底105份，加入上述二甲基聚矽氧烷(A-1)33份、兩末端經三乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為1,100之二甲基聚矽氧烷(B-1)20份、兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之平均聚合度為8,000之二甲基聚矽氧烷生橡膠(F-1)30份，持續攪拌30分鐘後，進一步添加作為交聯劑的兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端且側鏈平均

具有2個Si-H基之甲基氫/二甲基聚矽氧烷(C-1-1)(平均聚合度40、Si-H基量0.0014mol/g)2.60份、兩末端經二甲基氫矽氧烷基封端且側鏈不含有Si-H基的二甲基聚矽氧烷(C-2-1)(平均聚合度20、Si-H基量0.0014mol/g)2.60份、作為反應控制劑的乙炔基環己醇0.075份，持續攪拌15分鐘，得到聚矽氧橡膠混合物。

再者，該混合物中，相對於混合物全體中之Si-H基之合計而言，(C-1-1)成分、(C-2-1)成分之Si-H基的摻合比係(C-1-1)成分50莫耳%、(C-2-1)成分50莫耳%，又，組成物中之總Si-H基量，與(A)成分、(B)成分、(D)成分及(F)成分之合計乙烯基量的莫耳比(Si-H基/乙烯基)係1.3。

【0068】於該聚矽氧橡膠混合物中，混合鉑觸媒(Pt濃度1質量%)(E)0.05份，作為聚矽氧橡膠組成物。對於將該組成物進行120℃/10分鐘加壓硬化後，於烘箱內進行150℃/1小時的後硬化所得到之硬化物，基於JIS K 6253-3：2012，以橡膠硬度計A型測定硬度，及基於JIS K 6252：2007，以月牙形試驗片測定撕裂強度，及以指觸判定橡膠表面，結果示於表1；對於經上述條件硬化之2mm厚的硬化物，基於FDA規格(21CFR177.2600)以n-己烷進行萃取試驗，結果示於表2。

【0069】

[比較例5]

將兩末端經二甲基乙烯基矽氧烷基封端之平均聚合度為1,800之二甲基聚矽氧烷65份，與以BET法所得到之比表

面積為 300m²/g 之發煙二氧化矽 (日本 Aerosil 公司製、Aerosil 300)40 份、六甲基二矽氮烷 8 份、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氮烷(乙烯基量 0.0116mol/g)0.1 份、水 2.0 份 ((D))於 25℃ 混合 30 分鐘後，昇溫至 150℃，持續攪拌 3 小時，冷卻而得到聚矽氧橡膠基底。但是，該聚矽氧橡膠基底黏度非常高，操作困難，因此中止其後的探討。

【 0070】

[表1]

	實施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
硬度:橡膠硬度計A型	22	21	23	25	21	23	20	17
撕裂強度(kN/m)	20	24	20	17	20	22	12	24
表面觸感(指觸)	無黏性	無黏性	無黏性	無黏性	無黏性	無黏性	無黏性	有黏性

【 0071】

[表2]

己烷萃取試驗	實施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
最初7小時之萃取量 (mg/inch ²)	16.5	16.9	16.9	17.2	25.5	110	13.5	18.0
追加2小時之萃取量 (mg/inch ²)	1.8	3.6	2.9	3.2	13.0	45	1.9	6.5



202000793

【發明摘要】

【中文發明名稱】

加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體

【中文】

提供加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物及聚矽氧橡膠成形體。

一種加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其含有

(A)僅於分子鏈兩末端含有1個與矽原子鍵結之烯基，且平均聚合度1500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷、

(B)於分子鏈兩末端含有2~3個之與矽原子鍵結之烯基，且平均聚合度1500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷、

(C)由

(C-1)含有至少3個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷，及

(C-2)分子鏈兩末端二有機氫矽烷氧基封端直鏈狀有機氫聚矽氧烷

所構成之有機氫聚矽氧烷、

(D)將BET法比表面積為130m²/g以上之發煙二氧化矽經疏水化處理的補強性二氧化矽、

(E)加成反應觸媒。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其含有

(A)僅於分子鏈兩末端各自含有1個之與矽原子鍵結的烯基，且平均聚合度1,500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷：100質量份、

(B)於分子鏈兩末端各自含有2~3個之與矽原子鍵結的烯基，且平均聚合度1,500以下之於25℃為液狀的含有烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷：1~30質量份、

(C)由

(C-1)1分子中含有至少3個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷，及

(C-2)分子鏈兩末端經二有機氫矽烷氧基封端，且僅於兩末端含有與矽原子鍵結的氫原子之直鏈狀有機氫聚矽氧烷

所構成之有機氫聚矽氧烷：相對於(C-1)成分及(C-2)成分的鍵結於矽原子之氫原子的合計莫耳數[合計Si-H基]而言，(C-1)成分的Si-H基之莫耳數[Si-H基(C-1)]，為[Si-H基(C-1)]/[合計Si-H基] $\times 100=60\sim 95$ 莫耳%，且相對於組成物中之烯基的合計莫耳數[合計烯基]而言，上述[合計Si-H基]之莫耳數的莫耳比，成為[合計Si-H基]/[合計烯基] $=1.0\sim 3.0$ 之量、

(D)將以BET法所得之比表面積為 $130\text{m}^2/\text{g}$ 以上的發煙二氧化矽進行疏水化處理而得的補強性二氧化矽：相對於

(A)成分及(B)成分之合計100質量份而言為5~60質量份、

(E)加成反應觸媒：相對於(A)成分及(B)成分之合計質量而言，以鉑族金屬(質量換算)計為0.5~1,000ppm。

【第2項】

如請求項1之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中當用於(D)成分之疏水化處理的二氧化矽表面處理劑含有烯基時，相對於組成物中之(A)成分、(B)成分及(D)成分的烯基之合計莫耳數[合計烯基]而言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計Si-H基的莫耳數[合計Si-H基]之莫耳比，為[合計Si-H基]/[合計烯基]=1.0~3.0。

【第3項】

如請求項1或2之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其進一步含有相對於(A)成分100質量份而言，為1~200質量份的(F)平均聚合度為2,000以上，且於25℃為生橡膠狀的有機聚矽氧烷。

【第4項】

如請求項3之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中當(F)成分之有機聚矽氧烷具有烯基時，相對於含有該烯基之組成物中的全部烯基之合計莫耳數[合計烯基]而言，(C-1)成分與(C-2)成分之合計Si-H基的莫耳數[合計Si-H基]之莫耳比，為[合計Si-H基]/[合計烯基]=1.0~3.0。

【第5項】

如請求項1~4中任一項之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中(B)成分為於分子鏈兩末端各自含有3個之與

矽原子鍵結的烯基之直鏈狀有機聚矽氧烷。

【第6項】

如請求項1~5中任一項之加成硬化性液狀聚矽氧橡膠組成物，其中(C-1)成分為1分子中含有3~6個之鍵結於矽原子之氫原子的有機氫聚矽氧烷。

【第7項】

一種接觸於食品或飲料物之聚矽氧橡膠成形體，其係使如請求項1~6中任一項之組成物硬化而得到的厚度2mm之聚矽氧橡膠成形體，其於基於FDA規格(21CFR177.2600)之以n-己烷的萃取試驗中，最初之7小時的萃取量為175mg/inch²以下，且追加2小時的萃取量為4mg/inch²以下。