

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880009709.0

[51] Int. Cl.

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 2 月 3 日

[11] 公开号 CN 101641412A

[22] 申请日 2008.3.14

[21] 申请号 200880009709.0

[30] 优先权

[32] 2007.3.26 [33] JP [31] 080292/2007

[86] 国际申请 PCT/JP2008/055345 2008.3.14

[87] 国际公布 WO2008/126658 英 2008.10.23

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.24

[71] 申请人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 关场一广

[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 张 钦

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

硅氧烷弹性体组合物和硅氧烷弹性体

[57] 摘要

一种硅氧烷弹性体组合物，它包含：(A) 一个分子内平均具有至少 0.1 个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷；(B) 一个分子内平均具有至少 2 个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷；(C) 铂族金属催化剂；(D) 导热填料；(E) 一个分子内具有链烯基和与硅键合的烷氧基的有机基硅氧烷；和 (F) 烷氧基硅烷化合物，它适合于生产特征在于甚至在热老化之后硬度变化下降的弹性体。

1. 一种硅氧烷弹性体组合物, 它包含:

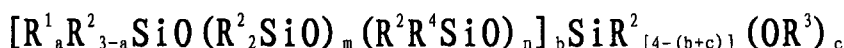
(A) 一个分子内平均具有至少 0.1 个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷;

(B) 一个分子内平均具有至少 2 个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷, 其用量使得在组合物内包含的与硅键合的氢原子的含量为 0.1-10mol/mol 在组分(A)内包含的与硅键合的链烯基;

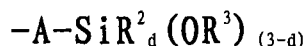
(C) 铂族金属催化剂, 其用量使得以重量单位计铂族金属的含量范围为 0.01-1000ppm/组分(A)和(B)的总重量;

(D) 导热填料, 其用量以 100 重量份组分(A)计为 25-4500 重量份;

(E) 用下述通式表示的有机基硅氧烷:



其中, R^1 表示具有不饱和脂族键的单价烃基, R^2 表示不含不饱和脂族键的相同或不同的单价烃基, R^3 表示烷基或烷氧基烷基, R^4 是用下述通式表示的基团:

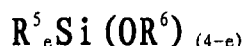


其中 A 表示氧原子或具有 2-10 个碳原子的二价烃基, R^2 和 R^3 与以上定义的不同, 和 d 是整数 0-2,

a 是整数 1-3, b 是整数 1-3, c 是整数 0-3, (b+c) 是整数 1-4, m 是等于或大于 0 的整数, n 是等于或大于 0 的整数, 但当 c 为 0 时, n 的数值是等于或大于 1 的整数,

以每 100 重量份组分(D)计组分(E)的用量为 0.005-10 重量份;
和

(F) 用下述通式表示的硅烷化合物:



其中 R^5 表示相同或不同的单价烃基、含环氧基的有机基团、含甲基丙烯酸的有机基团、或含丙烯酸的有机基团, R^6 表示烷基或烷氧基烷基, 和 e 是整数 1-3,

以每 100 重量份组分 (D) 计组分 (F) 的用量为 0.005-10 重量份。

2. 权利要求 1 的硅氧烷弹性体组合物, 其中组分 (D) 是金属氧化物、金属氢氧化物、氮化物、碳化物、石墨、金属或其混合物。

3. 权利要求 1 的硅氧烷弹性体组合物, 其中组分 (D) 是选自氧化铝、结晶二氧化硅、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化铍、氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种组分。

4. 权利要求 1 的硅氧烷弹性体组合物, 其中用在组分 (A) 内的组分 (E) 和 (F) 表面处理组分 (D) 的表面。

5. 通过固化权利要求 1 的硅氧烷弹性体组合物获得的硅氧烷弹性体。

硅氧烷弹性体组合物和硅氧烷弹性体

技术领域

[0001]本发明涉及适合于生产弹性体的硅氧烷弹性体组合物，该弹性体的特征在于甚至热老化之后硬度的变化下降。

背景技术

[0002]硅氧烷弹性体是改进含热辐射元件的电子器件、暴露于高温下的机动车中的电子器件等的电绝缘和导热性能所使用的材料。例如，改进导热性能的导热硅氧烷弹性体组合物由一个分子内平均具有至少 0.1 个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷，一个分子内平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷，导热填料，铂族金属催化剂，和具有可水解基团和乙烯基的甲基聚硅氧烷组成(参见未审的专利申请公布 2003-213133)。

[0003]然而，为了改进通过固化前述导热的硅氧烷弹性体组合物获得的硅氧烷弹性体的导热性能，所述组合物应当与大量的导热填料配混，但当这一组合物进行热老化时，提供前述填料引起所得弹性体硬度显著下降。

[0004]本发明的目的是提供生产硅氧烷弹性体的硅氧烷弹性体组合物，所述弹性体的特征在于甚至热老化之后硬度的变化下降。

发明公开

[0005]本发明提供一种硅氧烷弹性体组合物，它包含：

(A) 一个分子内平均具有至少 0.1 个与硅键合的链烯基的有机基聚硅氧烷；

(B) 一个分子内平均具有至少 2 个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷 {其用量使得在组合物内包含的与硅键合的氢原子的含量为 0.1-10mol/mol 在组分(A)内包含的与硅键合的链烯基}；

(C) 铂族金属催化剂 {其用量使得以重量单位计，铂族金属的含量

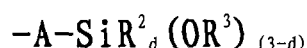
范围为 0.01-1000ppm/组分(A)和(B)的总重量}；

(D)导热填料{以 100 重量份组分(A)计,用量为 25-4500 重量份}；

(E)用下述通式表示的有机基硅氧烷：

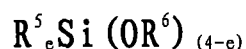


{其中 R^1 表示具有不饱和脂族键的单价烃基； R^2 表示不含不饱和脂族键的相同或不同的单价烃基； R^3 表示烷基或烷氧基烷基； R^4 是用下述通式表示的基团：



(其中 A 表示氧原子或具有 2-10 个碳原子的二价烃基； R^2 和 R^3 与以上定义的相同；和 d 是整数 0-2)；a 是整数 1-3；b 是整数 1-3；c 是整数 0-3；(b+c)是整数 1-4；m 是等于或大于 0 的整数；n 是等于或大于 0 的整数，但当 c 为 0 时，n 的数值是等于或大于 1 的整数}{以每 100 重量份组分(D)计，用量为 0.005-10 重量份}；和

(F)用下述通式表示的硅烷化合物：



(其中 R^5 表示相同或不同的单价烃基，含环氧基的有机基团，含甲基丙烯酸的有机基团，或含丙烯酸的有机基团， R^6 表示烷基或烷氧基烷基；和 e 是整数 1-3) (以每 100 重量份组分(D)计，用量为 0.005-10 重量份)。

[0006]在本发明的硅氧烷弹性体组合物中，组分(D)可包括金属氧化物、金属氢氧化物、氮化物、碳化物、石墨、金属、或其混合物。

[0007]在本发明的硅氧烷弹性体组合物中，组分(D)可包括选自氧化铝、结晶二氧化硅、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化铍、氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种组分。

[0008]在本发明的硅氧烷弹性体组合物中，可用在组分(A)内的组分(E)和(F)表面处理组分(D)的表面。

[0009]本发明的硅氧烷弹性体是通过固化前述硅氧烷弹性体组合物获得的硅氧烷弹性体。

发明效果

[0010]本发明的效果在于在热老化由本发明的硅氧烷弹性体组合物获得的硅氧烷弹性体之后，该弹性体的硬度变化下降。

发明详述

[0011]更详细地进一步描述本发明的硅氧烷弹性体组合物。

[0012]构成组分(A)的有机基聚硅氧烷是本发明组合物中的重要组分之一。它在一个分子内平均含有至少 0.1，优选至少 0.5，更优选至少 0.8，和最优选至少 2 个与硅键合的链烯基。若一个分子平均含有小于推荐下限量的链烯基，则所得组合物固化不完全。

[0013]组分(A)中与硅键合的链烯基可例举乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或庚烯基，其中优选乙烯基、烯丙基或己烯基。这一组分可含有除了链烯基以外的有机基团，例如甲基、乙基、丙基、丁基、辛基或类似烷基；环戊基、环己基或类似环烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基；苄基、苯乙基或类似芳烷基；或 3,3,3-三氟丙基或类似卤代烷基。进一步的实例可包括少量的硅烷醇基。优选甲基和苯基。

[0014]对组分(A)的分子结构没有特别限定，和这一组分可具有直链、支链、部分支化的直链或枝状分子结构。组分(A)可包括直链聚合物，部分支化的单一聚合物，具有前述分子结构的共聚物，或两种或更多种前述聚合物的混合物。

[0015]对组分(A)在 25℃下的粘度没有特别限定，但为了改进固化时所得硅氧烷弹性体组合物的可操作性，和为了改进由前述组合物获得的硅氧烷弹性体的物理性能，粘度范围应当为 50-1,000,000mPa.s，优选范围为 200-500,000mPa.s，和最优选范围为 1000-100,000mPa.s。若组合物在 25℃下的粘度低于推荐下限，则这将损害所得硅氧烷弹性体的物理性能，另一方面，若粘度超过推荐上限，则这将损害硅氧烷弹性体组合物在工业条件下的处理性。

[0016]前述组分(A)可例举下述化合物：分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷；分子两端均用甲基苯基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷；分子两端均用二甲基乙烯基甲硅

烷氧基封端的甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)聚硅氧烷；分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用硅烷醇基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用硅烷醇基封端的甲基乙烯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；或用下式表示的硅氧烷单元组成的有机基硅氧烷共聚物： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 。

[0017]组分(B)是组合物中的交联剂。这一组分包括一个分子内平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷。对与硅键合的氢原子位于其内的位置没有特别限定，氢原子可键合到分子末端、分子侧链，或者分子末端和分子侧链这二者上。除了与硅键合的氢原子以外的组分(B)中与硅键合的基团可例举不含不饱和脂族键的单价烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或类似烷基；环戊基、环己基或类似环烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基；苄基、苄乙基或类似芳烷基；或3,3,3-三氟丙基、3-氟丙基或类似卤代烷基。优选烷基和芳基，尤其甲基和苯基。对组分(B)的分子结构没有特别限定，和这一组分可具有直链、支链、部分支化的直链、环状或枝状分子结构。组分(B)可包括具有这些分子结构的单一聚合物，具有这些分子结构的共聚物，或其混合物。对组分(B)的粘度没有特别限定，其在25℃下的粘度范围可以是1-100,000mPa.s，优选1-10,000mPa.s，和最优选1-5,000mPa.s。

[0018]前述类型的组分(B)可例举下述化合物：分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷；分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷；分子两端均用二甲基氢甲硅

烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷；分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；环状甲基氢聚硅氧烷；由下式表示的硅氧烷单元组成的有机基硅氧烷： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 和 $\text{SiO}_{4/2}$ ；四(二甲基氢甲硅烷氧基)硅烷；或甲基-三(二甲基氢甲硅烷氧基)硅烷。

[0019]在本发明的组合物中，组分(B)的用量可以是0.1-10mol，优选0.1-5mol，和最优选0.1-3mol/mol在组分(A)中的与硅键合的链烯基。若组分(B)的添加量小于推荐下限，则由所得硅氧烷弹性体组合物生产的硅氧烷弹性体固化不充分。另一方面，若组分(B)的用量超过推荐上限，则所得硅氧烷弹性体将释放出气态氢气。

[0020]构成组分(C)的铂族金属催化剂是加速组合物固化所使用的催化剂。组分(C)可例举铂族催化剂，例如铂微粉、铂黑、氯铂酸、四氯化铂、醇改性的氯铂酸、烯烃的铂络合物、链烯基硅氧烷的铂络合物、羰基的铂络合物；由甲基丙烯酸甲酯树脂、碳酸酯树脂、聚苯乙烯树脂、硅氧烷树脂或类似树脂和前述铂组催化剂组成的热塑性有机树脂粉末；用下式表达的铑族催化剂： $[\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]_2$ 、 $\text{Rh}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3$ 、 $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_4$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)(\text{CO})_2$ 、 $\text{Rh}(\text{CO})[\text{Ph}_3\text{P}](\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$ 、 $\text{RhX}_3[(\text{R})_2\text{S}]_3$ 、 $(\text{R}'_3\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{X}$ 、 $(\text{R}'_2\text{P})_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ 、 $\text{Rh}_2\text{X}_2\text{Y}_4$ 、 $\text{H}_f\text{Rh}_g(\text{En})_h\text{Cl}_i$ 或 $\text{Rh}[\text{O}(\text{CO})\text{R}]_{3-j}(\text{OH})_j$ （其中X表示氢原子、氯原子、溴原子或碘原子；Y表示甲基、乙基或类似烷基、CO、 C_8H_{14} 或 $0.5\text{C}_8\text{H}_{12}$ ；R表示甲基、乙基、丙基或类似烷基，环庚基、环己基或类似环烷基，或苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基，R'表示甲基、乙基或类似烷基，苯基、甲苯基或者类似芳基，甲氧基、乙氧基或类似烷氧基；En表示乙烯、丙烯、丁烯、己烯或类似烯烃；f为0或1；g为1或2；h为整数1-4；i为2、3或4；和j为0或1）；用下式表示的铱族催化剂： $\text{Ir}(\text{OOCCH}_3)_3$ 、 $\text{Ir}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、 $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{En})_2]_2$ 或 $[\text{Ir}(\text{Z})(\text{Dien})]_2$ （其中Z表示氯原子、溴原子、碘原子或甲氧基、乙氧基或类似烷氧基；En表示乙烯、丙烯、丁烯、己烯或类似烯烃；和Dien表示环辛二烯）。

[0021]在本发明的组合物中，组分(C)的用量以重量单位计，使得

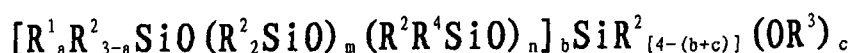
铂族金属的含量范围为 0.01-1000ppm, 优选 0.1-500ppm/组分(A)和(B)的总重量。若组分(C)的用量小于推荐下限, 则所得硅氧烷弹性体组合物固化不充分。另一方面, 若组分(C)的添加量超过推荐上限, 则这不会显著加速固化操作。

[0022] 组分(D)是赋予通过固化本发明的组合物获得的硅氧烷弹性体强度和导热性能的导热填料。组分(D)的填料可例举氧化铝、结晶二氧化硅、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化铍或类似金属氧化物; 氢氧化铝、氢氧化镁或类似金属氢氧化物; 氮化铝、氮化硅、氮化硼或类似氮化物; 碳化硼、碳化钛、碳化硅或类似碳化物; 石墨、铝、铜、镍、银或类似金属; 以及上述的混合物。当需要赋予所得弹性体电绝缘性能时, 组分(D)可包括金属氧化物、金属氢氧化物、氮化物、碳化物或上述的混合物。优选使用选自氧化铝、结晶二氧化硅、氧化锌、氧化镁、氧化钛、氧化铍、氢氧化铝或氢氧化镁中的至少一种化合物。

[0023] 对组分(D)的形式没有特别限制, 它可具有球形、针状形状、鳞片状形状或不规则形状。当组分(D)是氢氧化铝或结晶二氧化硅时, 推荐组分(D)为球形或不规则颗粒形式。球形氧化铝主要包括通过热喷洒方法或者热水处理氢氧化铝获得的 α -氧化铝。填料不一定理想地为球形, 和大致圆形的颗粒也是可接受的。对组分(D)颗粒的平均直径没有特别限定, 但一般地, 粒度范围应当为 0.01-200 微米, 优选范围为 0.1-150 微米, 和最优选范围为 0.1-100 微米。

[0024] 对本发明组合物中可使用的组分(D)的用量没有特别限定, 但可推荐组分(D)的添加量为 25-4500 重量份, 优选 50-4000 重量份, 和最优选 100-3000 重量份/100 重量份组分(A)。若组分(D)的添加量小于推荐下限, 则通过填料赋予硅氧烷弹性体的性能不足, 另一方面, 若组分(D)的添加量超过推荐上限, 则这会引起组分(D)在所得硅氧烷弹性体组合物内分布不均匀。

[0025] 组分(E)的有机基硅氧烷用下式表示:



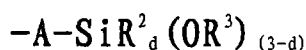
在这一式中, R^1 表示具有不饱和脂族键的单价烃基。以下是这种

基团的实例：乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基、癸烯基、十一烯基、十二烯基、十三烯基、十四烯基、十五烯基、十六烯基、十七烯基、十八烯基、十九烯基、二十烯基或类似的直链烯基；异丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、2-甲基-10-十一烯基或类似的支链烯基；乙烯基-环己基、乙烯基-环十二烷基或类似具有不饱和脂族键的环烷基；乙烯基苯基或类似具有不饱和脂族键的芳基；乙烯基苄基、乙烯基苯乙基或具有不饱和脂族键的类似芳烷基。优选直链烯基，尤其是乙烯基、烯丙基或己烯基。对不饱和脂族键在 R^1 表示的基团内的位置没有特别限定。然而，优选远离键合的硅原子的位置。

[0026]在上式中， R^2 表示不含不饱和脂族键的相同或不同的单价烃基。这种基团的实例是下述：甲基、乙基、丙基、丁基、己基、癸基或类似直链烷基；异丙基、叔丁基、异丁基或类似的支链烷基；环己基或类似环烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基；苄基、苯乙基或类似芳烷基。优选烷基和芳基。最优选的基团是具有 1-4 个碳原子的烷基，特别是甲基和乙基。

[0027]在上式中， R^3 表示烷基或烷氧基烷基。这种基团可例举甲基、乙基、丙基、丁基、己基、癸基或类似直链烷基；异丙基、叔丁基、异丁基或类似的支链烷基；环己基或类似环烷基；甲氧基乙基、乙氧基乙基、甲氧基丙基或类似烷氧基烷基。优选烷基，特别是甲基、乙基和丙基。

[0028]在上式中， R^4 是用下述通式表示的基团：



其中 A 表示氧原子或具有 2-10 个碳原子的二价烃基。二价烃基可例举下述：亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基或 2-甲基亚丙基。优选亚乙基。在上式中， R^2 表示不含不饱和脂族键的单价烃基。这一基团可例举以上提及的相同的相应基团。最优选甲基和苯基。此外，在上式中， R^3 表示烷基或烷氧基烷基。这些基团与以上提及的相应基团相同，其中优选甲基。在上式中，d 是整数 0-2，其中优选 0。

[0029]在上式中，a 是整数 1-3，优选 1 或 2，和最优选 1；b 是

整数 1-3, 优选 1 或 2, 最优选 1; c 是整数 0-3, 优选 2 或 3, 和最优选 3; (b+c) 是整数 1-4, 优选 3 或 4, 和最优选 4。

[0030] 在上式中, m 是等于或大于 0 的整数, 优选整数 0-150, 更优选 0-100, 和最优选 0-50; n 是等于或大于 0 的整数, 优选 0-50, 但当 c 为 0 时, n 的数值是等于或大于 1 的整数, 优选 1-50, 更优选 1-10, 和最优选 1-5。

[0031] 制备组分 (E) 的有机基硅氧烷的方法可由例如下述步骤组成: 进行在分子末端用硅烷醇基封端且用通式: $R^1_a R^{2}_{3-a} SiO(R^2_2 SiO)_m H$ 表示的低聚硅氧烷和一个分子内具有至少两个与硅键合的烷氧基的烷氧基硅烷化合物之间的烷氧基交换反应, 其中该反应在酸催化剂例如乙酸存在下进行。

[0032] 在上式中, R^1 表示具有不饱和脂族键的单价烃基。这种单价烃基可例举以上提及的相同基团。此外, 在上式中, R^2 可表示不含不饱和脂族键的相同或不同的单价烃基, 和这些烃基可例举以上作为实例给出的各基团。

[0033] 在上式中, a 是整数 1-3, 优选 1 或 2, 和最优选 1; m 是等于或大于 0 的整数, 优选范围为 0-150 的整数, 更优选范围为 0-100 的整数, 和最优选范围为 0-50 的整数。

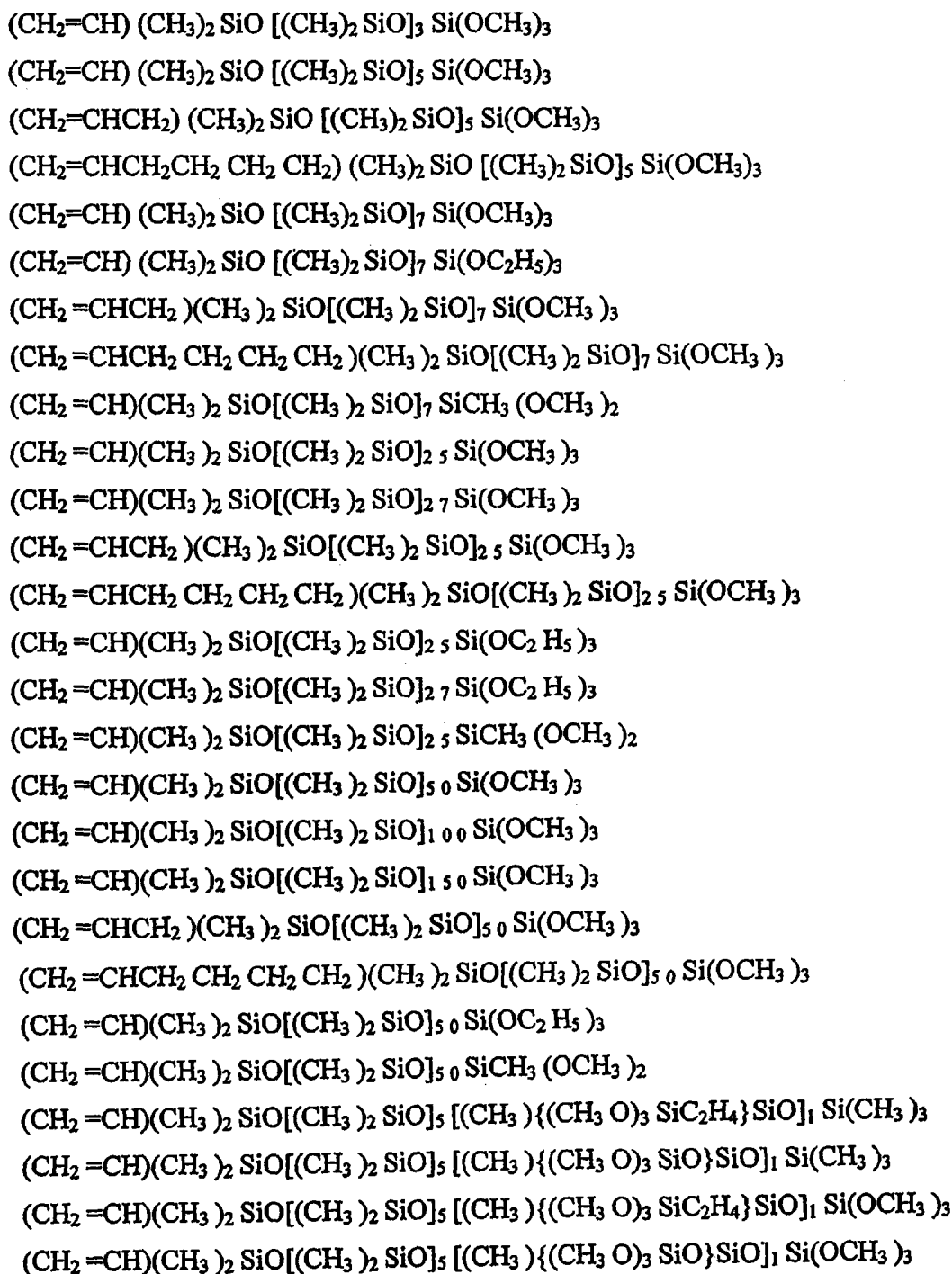
[0034] 另一方面, 一个分子内具有至少两个与硅键合的烷氧基的烷氧基硅烷化合物用下述通式表示:



这一化合物可例举以上提及的相同的合适化合物。在上式中, R^3 是烷基或烷氧基烷基, 和可例举与以上针对这一基团给出的相同化合物。在上式中, k 是整数 2-4, 和优选 4。以下是前述烷氧基硅烷化合物的实例: 二甲氧基二甲基硅烷、二甲氧基二乙基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、二乙氧基二乙基硅烷或类似二烷氧基二烷基硅烷化合物; 三甲氧基甲基硅烷、三甲氧基乙基硅烷、三甲氧基丙基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三乙氧基乙基硅烷或类似三烷氧基烷基硅烷化合物; 四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、四丙氧基硅烷或类似四烷氧基硅烷化合

物。此外，催化剂可包括乙酸、丙酸或类似酸。

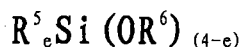
[0035] 前述组分(E)的有机基硅氧烷可例举下式的化合物：



[0036] 在本发明的组合物中，组分(E)的用量应当为 0.005-10 重量份，优选 0.01-8 重量份，和最优选 0.01-5 重量份/100 重量份组分(D)。若组分(E)的用量小于推荐下限，则增加量的组分(D)将损害组合物的可模塑性或者将加速组合物储存过程中组分(D)的分离和沉淀。另一方面，若组分(E)的添加量大于推荐上限，则这将损害所得硅氧烷弹

性体的物理性能。

[0037]含有可水解基团的硅烷化合物(F)用下述通式表示:



(其中 R^5 表示单价烃基, 含环氧基的有机基团, 含甲基丙烯酸有机基团, 或含丙烯酸的有机基团。用 R^5 表示的前述单价烃基可包括取代或未取代的单价烃基, 例如甲基、乙基、丙基、丁基、己基、癸基或类似直链烷基; 异丙基、叔丁基、异丁基或类似的支链烷基; 环己基或类似环烷基; 乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、癸烯基或类似链烯基; 苯基、甲苯基、二甲苯基或类似芳基; 苄基、苯乙基或类似芳烷基; 3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基或类似卤代烷基。用 R^5 表示的含环氧基的有机基团例举 3-环氧丙氧丙基或 2-(3,4-环氧基环己基)乙基。用 R^5 表示的含甲基丙烯酸的有机基团可例举 3-甲基丙烯酰氧基丙基。用 R^5 表示的含丙烯酸的有机基团可例举 3-丙烯酰氧基丙基。在上式中, R^6 表示烷基或烷氧基烷基, 它与前述用 R^3 表示的基团相同; 和 e 是整数 1-3, 优选 1 或 2, 和最优选 1。

[0038]组分(F)的前述硅烷化合物可例举下述: 甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、正丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、戊基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基甲基二甲氧基硅烷、丁烯基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或 3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0039]在本发明的组合物中, 组分(F)的用量应当为 0.005-10 重量份, 优选 0.01-8 重量份, 和最优选 0.01-5 重量份/100 重量份组分(D)。若组分(F)的含量低于推荐下限, 则这将增加组分(D)的含量, 和这会损害硅氧烷弹性体组合物的成形性, 或者会引起储存过程中组分

(D)的分离与沉淀。另一方面,若组分(F)的含量超过推荐上限,则这将损害所得硅氧烷弹性体的物理强度。

[0040]可通过以下的不同方法,用组分(E)和(F)处理组分(D)的表面:首先用组分(E),然后用组分(F)处理组分(D)的表面;首先用组分(F),然后用组分(E)处理组分(D)的表面;同时用组分(E)和(F)二者处理组分(D)的表面;用在组分(A)内的组分(E),然后用组分(F)处理组分(D)的表面;用在组分(A)内的组分(F),然后用组分(E)处理组分(D)的表面;用组分(E)和(F)同时处理在组分(A)内的组分(D)的表面;用在组分(A)内的组分(E)处理用组分(F)处理过的组分(D)的表面;用在组分(A)内的组分(F)处理用组分(E)处理过的组分(D)的表面。因此,组分(E)和(F)可以在组分(D)表面上的涂层形式存在于本发明的组合物内或者可单独添加。

[0041]在不与本发明目的冲突的极限内,该组合物可与各种任意的组分结合,例如热解法二氧化硅、沉淀二氧化硅、热解法氧化钛或类似填料,用有机硅化合物疏水处理过的相同填料的表面,颜料,染料,荧光,耐热添加剂,除了三唑基化合物以外的阻燃剂,增塑剂或粘合赋予剂。

[0042]为了在工业条件下调节固化速度和改进组合物的处理性,该组合物可进一步与诸如下述化合物结合:2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-环己醇或类似的炔基化合物;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔或类似的烯炔化合物。其他添加剂可包括胍基化合物、膦基化合物、硫醇基化合物或类似的固化抑制剂。尽管对可使用的固化抑制剂的用量没有特别限定,但推荐以0.0001-1.0重量份/100重量份组分(A)的用量添加这一组分。

[0043]对组合物的形式没有限定,和在室温下,该组合物可以是油脂、淤浆、糊剂或粘土状物质形式。此外,对固化方法没有特别限定。例如,可通过在形成之后,在室温下保留组合物,或者通过在形成之后在50-200℃下对组合物进行热处理,从而进行固化。对由该组合物制备的硅氧烷弹性体的形式也没有限定,和该弹性体可以是凝胶、

软橡胶或硬橡胶形式。此外，为了改进弹性体的处理性，推荐根据 JIS K 6253，弹性体的 A 型硬度计硬度等于或大于 5。

实施例

[0044] 以下参考实践例，更详细地描述硅氧烷弹性体组合物和硅氧烷弹性体。在这些实施例中，所有粘度值在 25℃ 下测量。通过以下给出的方法，评价硬度、拉伸强度、伸长率和拉伸粘接剪切强度，且在表 1 中示出了结果。

[硬度测量]

[0045] 在 150℃ 下对硅氧烷弹性体组合物进行压力硫化 15 分钟，然后在 150℃ 烘箱内热处理 1.5 小时。结果生产厚度为 2mm 的硅氧烷弹性体片材，并用于形成三片层压体，使用所述三片层压体，根据 JIS K 6253，使用 A 型硬度计 (Asuka Rubber Hardness Tester，弹簧型硬度测量仪器，Kobunshi Keiki Co., Ltd. 的产品)，测量硬度。

[拉伸强度和伸长率的测量]

[0046] 在 150℃ 下对硅氧烷弹性体组合物进行压力固化 15 分钟，然后在 150℃ 烘箱内热处理 1.5 小时。结果生产厚度为 2mm 的硅氧烷弹性体片材。使用这一片材，根据 JIS K 6251，采用哑铃型样品 No. 3，在 Shimazu Corporation 的自动橡胶拉伸强度测试系统 AGS-J 上，测量拉伸强度和伸长率。

[拉伸粘接剪切强度的测量]

[0047] 将厚度为 1mm 的硅氧烷弹性体组合物夹在铝板 (A1050P) 之间，以便形成 (25mm × 10mm) 的粘结区域。在 150℃ 下加热该组合件 1 小时并固化，于是形成粘结测试样品。使用所得样品，根据 JIS K6850，在 Orientec Co., Ltd. 的万用拉伸测试仪 RTC-1325A 上，测量拉伸粘接剪切强度。

[导热率的测量]

[0048] 在 150℃ 下对硅氧烷弹性体组合物进行压力固化 15 分钟，然后在 150℃ 烘箱内加热 1 小时。使用尺寸为 50mm × 100mm × 20mm 的硅氧烷弹性体的所得固化体，通过热丝方法，并使用 Kyoto

Electronics Manufacturing Co., Ltd. 的快速导热仪 QTM-500, 测量导热率。

[热老化试验]

[0049] 在 150℃ 烘箱内加热硅氧烷弹性体片材 168 小时, 然后通过与以上所述的相同方法测量硬度。通过下式测量硬度变化系数:

$$\text{硬度变化系数 (\%)} = [(H_1 - H_0) \times 100] / H_0$$

其中 H_0 是起始硬度, 和 H_1 是热老化之后的硬度。

[实践例 1]

[0050] 通过在 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的 T.K. HIVIS MIX[®] 内, 在室温下 15 分钟, 然后在低于 -0.09MPa 的减压下在 150℃ 下 1 小时, 混合以下给出的各组分, 制备硅氧烷基料: 18.70 重量份粘度为 10,000mPa.s 的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(乙烯基含量=0.135wt%); 80.0 重量份具有平均直径为 11 微米的圆形颗粒的氧化铝粉末(AS-40; Showa Denko Co., Ltd. 的产品); 0.5 重量份下式表示的二甲基聚硅氧烷: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{27}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 0.15 重量份甲基三甲氧基硅烷。

[0051] 在冷却所得基料到室温之后, 混合它与下述组分: 0.55 重量份粘度为 5.5mPa.s 在一个分子内平均具有 3 个与硅键合的氢原子且分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物(与硅键合的氢原子含量=0.33wt%; 这一组分中与硅键合的氢原子含量为 1.5mol/mol 在前述基料中二甲基聚硅氧烷内包含的乙烯基); 和 0.005 重量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇形式的固化抑制剂。进一步结合所得混合物与 0.1 重量份 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液形式的铂催化剂(其金属铂的含量等于 0.5wt%) 并均匀地混合。结果, 制备了硅氧烷弹性体组合物。

[实践例 2]

[0052] 通过在 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的 T.K. HIVIS MIX[®] 内, 在室温下 15 分钟, 然后在低于 -0.09MPa 的减压下在 150℃ 下 1 小时, 混合以下给出的各组分, 制备硅氧烷基料: 19.70 重量份粘度

为 10,000mPa.s 的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(乙烯基含量=0.135wt%); 80.0 重量份具有平均直径为 11 微米的圆形颗粒的氧化铝粉末(AS-40; Showa Denko Co., Ltd. 的产品); 0.1 重量份下式表示的二甲基硅氧烷: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 0.15 重量份甲基三甲氧基硅烷。

[0053]在冷却所得基料到室温之后,混合它与下述组分: 0.55 重量份粘度为 5.5mPa.s 在一个分子内平均具有 3 个与硅键合的氢原子且分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物(与硅键合的氢原子含量=0.33wt%;这一组分中与硅键合的氢原子含量为 1.5mol/mol 在所述基料中二甲基聚硅氧烷内包含的乙烯基); 和 0.005 重量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇形式的固化抑制剂。进一步结合所得混合物与 0.1 重量份 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液形式的铂催化剂(其金属铂的含量等于 0.5wt%)并均匀地混合。结果,制备了硅氧烷弹性体组合物。

[实践例 3]

[0054]通过在 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的 T.K. HIVIS MIX[®] 内,在室温下 15 分钟,然后在低于-0.09MPa 的减压下在 150℃下 1 小时,混合以下给出的各组分,制备硅氧烷基料: 38.30 重量份粘度为 10,000mPa.s 的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(乙烯基含量=0.135wt%); 60.0 重量份平均粒度为 15 微米的具有不规则形状的颗粒的结晶二氧化硅粉末(TMC-1; Tatsumori Co., Ltd. 的产品); 0.50 重量份下式表示的二甲基聚硅氧烷: $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 0.10 重量份甲基三甲氧基硅烷。

[0055]在冷却所得基料到室温之后,混合它与下述组分: 1.00 重量份粘度为 5.5mPa.s 在一个分子内平均具有 3 个与硅键合的氢原子且分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物(与硅键合的氢原子含量=0.33wt%;这一组分中与硅键合的氢原子含量为 1.5mol/mol 在所述基料中二甲基聚硅氧烷内包含的乙烯

基); 和 0.005 重量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇形式的固化抑制剂。进一步结合所得混合物与 0.1 重量份 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液形式的铂催化剂(其金属铂的含量等于 0.5wt%)并均匀地混合。结果,制备了硅氧烷弹性体组合物。

[实践例 4]

[0056]通过与实践例 1 相同的方法制备硅氧烷弹性体组合物,所不同的是,不是通过在室温下混合 15 分钟,随后在低于-0.09MPa 的减压下在 150℃下混合 1 小时制备硅氧烷基料,而是在室温下和在低于-0.09MPa 的减压下进行混合 1.5 小时。

[对比例 1]

[0057]通过在 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的 T.K. HIVIS MIX[®] 内,在室温下 15 分钟,然后在低于-0.09MPa 的减压下在 150℃下 1 小时,混合以下给出的各组分,制备硅氧烷基料: 15.87 重量份粘度为 10,000mPa.s 的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(乙烯基含量=0.135wt%); 80.0 重量份平均粒度为 11 微米的具有圆形形状颗粒的氧化铝粉末(AS-40; Showa Denko Co., Ltd. 的产品); 和 3.0 重量份下式表示的二甲基聚硅氧烷:
$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{27}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3。$$

[0058]在冷却所得基料到室温之后,混合它与下述组分: 1.03 重量份粘度为 5.5mPa.s 在一个分子内平均具有 3 个与硅键合的氢原子且分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物(与硅键合的氢原子含量=0.33wt%;这一组分中与硅键合的氢原子含量为 1.5mol/mol 在前述基料中二甲基聚硅氧烷内包含的乙烯基); 和 0.005 重量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇形式的固化抑制剂。进一步结合所得混合物与 0.1 重量份 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液形式的铂催化剂(其金属铂的含量等于 0.5wt%)并均匀地混合。结果,制备了硅氧烷弹性体组合物。

[对比例 2]

[0059]通过在 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的 T.K. HIVIS MIX[®]

内, 在室温下 15 分钟, 然后在低于-0.09MPa 的减压下在 150℃下 1 小时, 混合以下给出的各组分, 制备硅氧烷基料: 18.25 重量份粘度为 10,000mPa.s 的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(乙烯基含量=0.135wt%); 80.0 重量份平均粒度为 11 微米的具有圆形形状颗粒的氧化铝粉末(AS-40; Showa Denko Co., Ltd. 的产品); 和 0.6 重量份下式表示的二甲基聚硅氧烷:
$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3。$$

[0060]在冷却所得基料到室温之后, 混合它与下述组分: 1.05 重量份粘度为 5.5mPa.s 在一个分子内平均具有 3 个与硅键合的氢原子且分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物(与硅键合的氢原子含量=0.33wt%;这一组分中与硅键合的氢原子含量为 1.5mol/mol 在所述基料中二甲基聚硅氧烷内包含的乙烯基); 和 0.005 重量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇形式的固化抑制剂。进一步结合所得混合物与 0.1 重量份 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液形式的铂催化剂(其金属铂的含量等于 0.5wt%)并均匀地混合。结果, 制备了硅氧烷弹性体组合物。

[对比例 3]

[0061]通过在 Tokushu Kika Kogyo Co., Ltd. 的 T.K. HIVIS MIX® 内, 在室温下 15 分钟, 然后在低于-0.09MPa 的减压下在 150℃下 1 小时, 混合以下给出的各组分, 制备硅氧烷基料: 36.50 重量份粘度为 10,000mPa.s 的分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(乙烯基含量=0.135wt%); 60.0 重量份平均粒度为 15 微米的具有不规则形状的颗粒的结晶二氧化硅粉末(TMC-1; Tatsumori Co., Ltd. 的产品); 和 2.10 重量份下式表示的二甲基聚硅氧烷:
$$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_{27}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3。$$

[0062]在冷却所得基料到室温之后, 混合它与下述组分: 1.30 重量份粘度为 5.5mPa.s 在一个分子内平均具有 3 个与硅键合的氢原子且分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物(与硅键合的氢原子含量=0.33wt%;这一组分中与硅键合的氢

原子含量为 1.5mol/mol 在前述基料中二甲基聚硅氧烷内包含的乙烯基); 和 0.005 重量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇形式的固化抑制剂。进一步结合所得混合物与 0.1 重量份 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的铂络合物溶液形式的铂催化剂(其金属铂的含量等于 0.5wt%)并均匀地混合。结果,制备了硅氧烷弹性体组合物。

[0063]

[表 1]

实施例		实践例				对比例		
性能		1	2	3	4	1	2	3
硬度	起始	64	63	46	63	59	63	44
	热老化之后的变化(%)	0	2	0	3	12	11	5
拉伸强度(MPa)		3.3	2.6	2.1	3.1	3.0	3.6	2.1
伸长率(%)		122	122	151	116	117	122	161
拉伸粘接剪切强度(N/cm ²)		199	73	49	187	101	98	116
导热率(W/m. K)		1.8	1.8	0.5	1.8	1.8	1.8	0.5

[0064]本发明的硅氧烷弹性体组合物适合于生产硅氧烷弹性体,该弹性体的特征在于在热老化之后硬度的变化下降。当这种弹性体用于制备放热电子器件中的部件或在升高的温度条件下操作的机动车的电子部件时,可改进各器件的性能可靠度。