(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119095913 A
(43)申请公布日 2024.12.06

(21)申请号 202380036397.7
(22)申请日 2023.04.14
(30)优先权数据
2022-074784 2022.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.25
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/015105 2023.04.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/210400 JA 2023.11.02
(71)申请人 信越化学工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 朝日智之
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 杜丽利
(51)Int.Cl.
C08L 71/00(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08K 3/36(2006.01)
C08K 5/541(2006.01)

权利要求书1页 说明书51页

(54)发明名称

热固化性全氟聚醚橡胶组合物

(57)摘要

以特定比例含有(A)在分子链中具有至少2个烯基的特定结构的全氟聚醚聚合物、(B)在1分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子的含氟有机氢聚硅氧烷、(C)氢化硅烷化反应催化剂、和(D)BET比表面积为50m^2/g以上的疏水性二氧化硅粉末的热固化性全氟聚醚橡胶组合物能够形成耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异的固化物(全氟聚醚橡胶固化物),并且注射成型性和模具脱模性优异。

CN 119095913 A

1.热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其含有:

(A)由下述通式(1)或(2)表示的在分子链中具有至少2个烯基的全氟聚醚聚合物:100质量份,

$Rf(L\text{-}MW_a)_2$(1)

$Rf(Q\text{-}(Y)_b\text{-}B)_2$(2)

式中,Rf为由下述通式(3)表示的全氟聚氧亚烷基,L独立地为单键、或氧原子、硫原子、或二价的有机基团,M独立地为单键、或氮原子、硅原子、碳原子、磷原子或包含这些的基团、或2～8价的有机基团,W独立地为烯基、或在末端具有烯基的一价的有机基团,a独立地为1～7的整数,Q独立地为单键或二价的有机基团,Y独立地为具有烯基的二价的有机基团,b独立地为1～10的整数,B独立地为氢原子、碳原子数1～4的烷基、或卤素原子,

[化1]

$$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u(CF_2)_v-$$

(3)

式中,p、q、r、s、t和u各自独立地为0～450的整数,并且p+q+r+s+t+u为20～450的整数,用带有p、q、r、s、t、u的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元的排列可为嵌段,也可为无规,v在每个单元独立地为1～3的整数,

(B)在1分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子的含氟有机氢聚硅氧烷:其量使得相对于(A)成分中的烯基1摩尔,(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)成为0.5～5摩尔,

(C)氢化硅烷化反应催化剂:催化量,和

(D)BET比表面积为50m^2/g以上的疏水性二氧化硅粉末:10～40质量份。

2.根据权利要求1所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其中,在(A)成分的式(1)、(2)中,Rf为由下述通式(3')表示的全氟聚氧亚烷基,

[化2]

$$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(CF_2)_v-$$

(3')

式中,p、q、r、s和v与上述相同,并且p+q+r+s为20～450的整数,用带有p、q、r、s的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元可为嵌段,也可为无规。

3.根据权利要求1所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其中,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末用选自有机氯硅烷、有机烷氧基硅烷、有机二硅氮烷和环状有机聚硅氮烷中的至少一种的有机硅化合物进行了表面疏水化处理。

4.根据权利要求1所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其中,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末的表面碳量为该疏水性二氧化硅粉末整体的0.1～20质量%。

5.根据权利要求1所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其还含有(E)氢化硅烷化反应控制剂。

6.根据权利要求1～5中任一项所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其用于注射成型。

热固化性全氟聚醚橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及能够形成耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异的固化物(全氟聚醚橡胶固化物)、并且注射成型性和模具脱模性优异的热固化性全氟聚醚橡胶组合物。

背景技术

[0002] 近年来,在橡胶成型物的生产中为了进行自动化等引起的省力化,采用注射成型进行生产的情形在增加。由这些出发,希望有能够形成耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异的固化物、并且能够简便地进行注射成型的橡胶组合物。

[0003] 专利文献1(日本特开2002-167502号公报)公开了耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性等优异的固化性组合物等。但是,对于该组合物而言,要获得高强度的橡胶物理性质时,存在粘度取决于组成而升高、从而难以在液体注射成型系统(LIMS:Liquid Injection Molding System)中将固化物成型的情形。

[0004] 另外,在LIMS中,为了提高生产率,需要在成型后能够将固化物容易地从模具中脱模。但是,由专利文献1中公开的组合物得到的固化物的模具脱模性尚有改善的余地。

[0005] 在专利文献2(国际公开第2019/088132号)的实施例中,记载了由$CH_2=CHCH_2OCH_2CF_2(OC_2F_4)_e-(OCF_2)_f-CF_2CH_2OCH_2CH=CH_2$(式中,e=40、f=58)表示的全氟聚醚化合物、在1分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子的有机硅化合物和催化剂构成的固化性组合物。但是,本发明人研究的结果,可知该组合物的固化物的橡胶物理性质不充分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2002-167502号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2019/088132号

[0010] 专利文献3:日本特开2005-24695号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供能够形成耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异的固化物(全氟聚醚橡胶固化物)并且液体注射成型性和模具脱模性优异的热固化性全氟聚醚橡胶组合物。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了实现上述目的而反复深入研究,结果发现:以特定比例含有(A)由后述的通式(1)或(2)表示的在分子链中具有至少2个烯基的全氟聚醚聚合物、(B)在1分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子的含氟有机氢聚硅氧烷、(C)氢化硅烷化反应催化剂、和(D)BET比表面积为$50m^2/g$以上的疏水性二氧化硅粉末的热固化性全氟聚醚橡胶组合物

的注射成型性和模具脱模性优异,进而得到的固化物(全氟聚醚橡胶固化物)的耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异,完成了本发明。

[0015] 因此,本发明提供下述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物。

[0016] [1]热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其含有:

[0017] (A)由下述通式(1)或(2)表示的在分子链中具有至少2个烯基的全氟聚醚聚合物:100质量份,

[0018] $Rf(L\text{-}MW_a)_2$ (1)

[0019] $Rf(Q\text{-}(Y)_b\text{-}B)_2$ (2)

[0020] [式中,Rf为由下述通式(3)表示的全氟聚氧亚烷基。L独立地为单键、或氧原子、硫原子、或二价的有机基团,M独立地为单键、或氮原子、硅原子、碳原子、磷原子或包含这些的基团、或2~8价的有机基团,W独立地为烯基、或在末端具有烯基的一价的有机基团,a独立地为1~7的整数。Q独立地为单键或二价的有机基团,Y独立地为具有烯基的二价的有机基团,b独立地为1~10的整数,B独立地为氢原子、碳原子数1~4的烷基、或卤素原子。

[0021] [化1]

[0022] $$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(C_5F_{10}O)_t(C_6F_{12}O)_u(CF_2)_v-$$ (3)

[0023] (式中,p、q、r、s、t和u各自独立地为0~450的整数,并且p+q+r+s+t+u为20~450的整数,用带有p、q、r、s、t、u的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元的排列可为嵌段,也可为无规。v在每个单元独立地为1~3的整数。)]

[0024] (B)在1分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子的含氟有机氢聚硅氧烷:其量使得相对于(A)成分中的烯基1摩尔,(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)成为0.5~5摩尔,

[0025] (C)氢化硅烷化反应催化剂:催化量,和

[0026] (D)BET比表面积为50m^2/g以上的疏水性二氧化硅粉末:10~40质量份。

[0027] [2]根据[1]所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其中,在(A)成分的式(1)、(2)中,Rf为由下述通式(3')表示的全氟聚氧亚烷基。

[0028] [化2]

[0029] $$-(CF_2)_v O(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q(CF_2CF_2CF_2O)_r(C_4F_8O)_s(CF_2)_v-$$ (3')

[0030] (式中,p、q、r、s和v与上述相同,并且p+q+r+s为20~450的整数,用带有p、q、r、s的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元可为嵌段,也可为无规。)

[0031] [3]根据[1]或[2]所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其中,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末用选自有机氯硅烷、有机烷氧基硅烷、有机二硅氮烷和环状有机聚硅氮烷中的至少一种的有机硅化合物进行了表面疏水化处理。

[0032] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其中,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末的表面碳量为该疏水性二氧化硅粉末整体的0.1~20质量%。

[0033] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其还含有(E)氢

化硅烷化反应控制剂。

[0034] [6]根据[1]～[5]中任一项所述的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,其用于注射成型。

[0035] 发明的效果

[0036] 根据本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物,能够提供能够形成耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异的固化物(全氟聚醚橡胶固化物)并且液体注射成型性和模具脱模性优异的热固化性全氟聚醚橡胶组合物。

具体实施方式

[0037] 以下对于本发明详细地说明。

[0038] [(A)成分]

[0039] (A)成分为由下述通式(1)或(2)表示的在分子链中具有至少2个烯基的全氟聚醚聚合物,作为本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物的主剂(基础聚合物)发挥作用。

[0040] $Rf(L\text{-}MW_a)_2$ (1)

[0041] $Rf(Q\text{-}(Y)_b\text{-}B)_2$ (2)

[0042] [式中,Rf为由下述通式(3)

[0043] [化3]

[0044] $$-(CF_2)_v-O-(CF_2O)_p-(CF_2CF_2O)_q-(CF_2CF_2CF_2O)_r-(C_4F_8O)_s-(C_5F_{10}O)_t-(C_6F_{12}O)_u-(CF_2)_v- \quad (3)$$

[0045] (式中,p、q、r、s、t和u各自独立地为0～450的整数,并且p+q+r+s+t+u为20～450的整数,被带有p、q、r、s、t、u的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元的排列可为嵌段,也可为无规。v在每个单元独立地为1～3的整数。)

[0046] 表示的全氟聚氧亚烷基。L独立地为单键、或氧原子、硫原子、或二价的有机基团,M独立地为单键、或者氮原子、硅原子、碳原子、磷原子或包含这些的基团、或者2～8价的有机基团,W独立地为烯基、或在末端具有烯基的一价的有机基团,a独立地为1～7的整数。Q独立地为单键或二价的有机基团,Y独立地为具有烯基的二价的有机基团,b独立地为1～10的整数,B独立地为氢原子、碳原子数1～4的烷基、或卤素原子。]

[0047] 在式(1)、(2)中,Rf为由下述通式(3)表示的全氟聚氧亚烷基。

[0048] [化4]

[0049] $$-(CF_2)_v-O-(CF_2O)_p-(CF_2CF_2O)_q-(CF_2CF_2CF_2O)_r-(C_4F_8O)_s-(C_5F_{10}O)_t-(C_6F_{12}O)_u-(CF_2)_v- \quad (3)$$

[0050] (式中,p、q、r、s、t和u各自独立地为0～450的整数,并且p+q+r+s+t+u为20～450的整数,用带有p、q、r、s、t、u的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元的排列可为嵌段,也可为无规。v在每个单元独立地为1～3的整数。)

[0051] 在上述式(3)中,p、q、r、s、t和u各自独立地为0～450的整数,优选地,p为1～200的整数,q为1～200的整数,r为0～200的整数,s为0～200的整数,t为0～200的整数,u为0～200的整数,并且p+q+r+s+t+u为20～450的整数,优选为25～300的整数。

[0052] 再有,用带有s、t、u的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元优选各自为直链状。即,

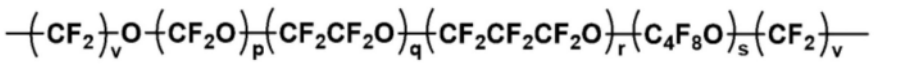
关于(A)成分的全氟聚氧亚烷基,从由于为低粘度,因此得到注射成型性优异的组合物的方面出发,优选各氟代氧亚烷基单元全部为直链状。

[0053] 进而,用带有p、q、r、s、t、u的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元的排列可为嵌段,也可为无规。

[0054] 另外,v在每个单元独立地为1～3的整数,优选为1或2,该亚烷基可为直链状,也可为分支状。

[0055] 作为由式(3)表示的全氟聚氧亚烷基,更优选由下述通式(3')表示的全氟聚氧亚烷基。

[0056] [化5]

[0057] 

(3')

[0058] 上述式(3')中,p、q、r、s和v与上述式(3)相同,优选地,p为1～200的整数,q为1～200的整数,r为0～200的整数,s为0～200的整数,并且p+q+r+s为20～450的整数,优选为25～300的整数,v优选为1或2(即,式(3)中,为t＝u＝0。)。再有,用带有p、q、r和s的括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元可为嵌段,也可为无规。另外,用带有s的括弧括起来的氟代氧亚烷基单元优选为直链状。

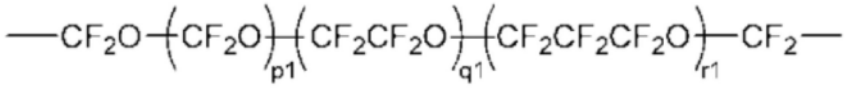
[0059] 作为Rf,能够例示下述所示的基团。

[0060] [化6]

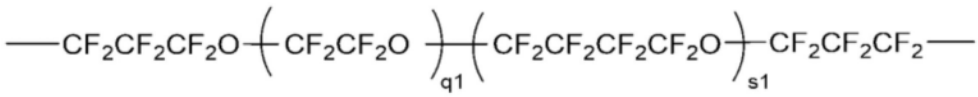
[0061] $-CF_2-O-(CF_2O)_{p1}-(CF_2CF_2O)_{q1}-CF_2-$

[0062] $-CF_2-CF_2-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{r1}-CF_2-$

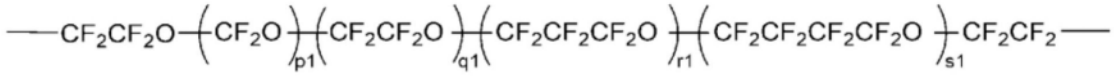
[0063] [化7]

[0064] 

[0065] [化8]

[0066] 

[0067] [化9]

[0068] 

[0069] (式中,p1为1～200的整数,q1为1～200的整数,r1为1～200的整数,s1为1～200的整数,各个式中的p1、q1、r1、s1的合计为20～450的范围的整数。再有,用括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元可为嵌段,也可为无规。)

[0070] 在上述式(1)中,L为单键、或氧原子、硫原子、或二价的有机基团,是Rf基与M基(或W基)的连接基团。作为二价的有机基团,优选为可包含选自酰胺键、醚键、羰基键、酯键、或二甲基亚甲硅烷基等二有机亚甲硅烷基、由$-Si[OH][(CH_2)_{c1}Si(Me)_3]-$(c1为2～4的整数,Me为甲基)表示的基团中的1种或2种以上的未取代或取代的碳原子数1～12的二价有机基团,更优选为可包含上述结构的未取代或取代的碳原子数1～12的二价烃基。

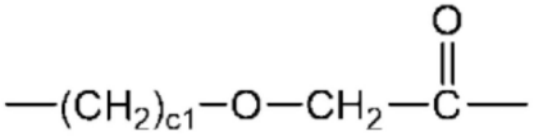
[0071] 作为上述未取代或取代的碳原子数1～12的二价烃基,例如可列举出亚甲基、亚乙

基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)、六亚甲基、八亚甲基等亚烷基、亚苯基等亚芳基、或这些基团的2种以上的组合(亚烷基-亚芳基等)。此外,还可以是将这些基团的与碳原子键合的氢原子的一部分或全部用氟、碘等卤素原子取代的基团。其中,优选未取代或取代的碳原子数1～4的亚烷基或亚苯基。

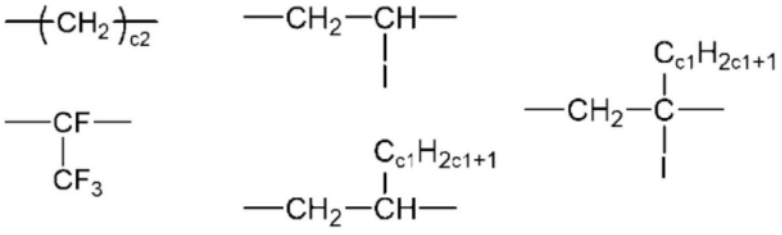
[0072] 作为L的二价的有机基团,例如可列举出由下述结构表示的基团。再有,在下述的结构中,优选左侧的键合端与Rf键合,右侧的键合端与M或W键合。

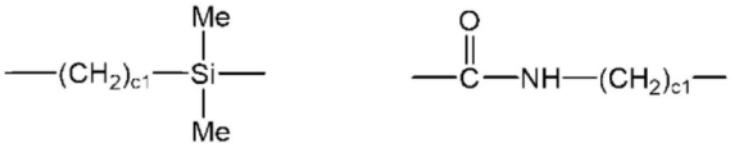
[0073] [化10]

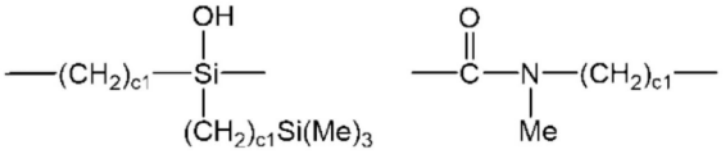
[0074] $-(CH_2)_{c2}-O-(CH_2)_{c2}-$

[0075] 

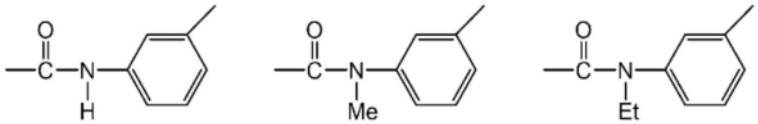
[0076] [化11]

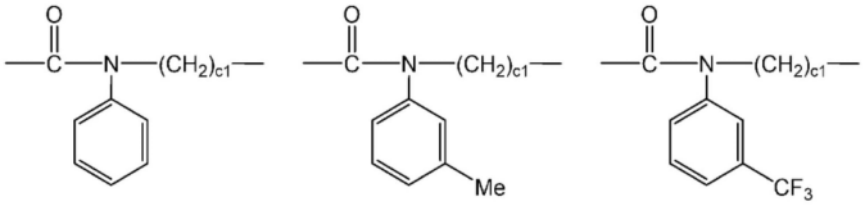


[0077] 

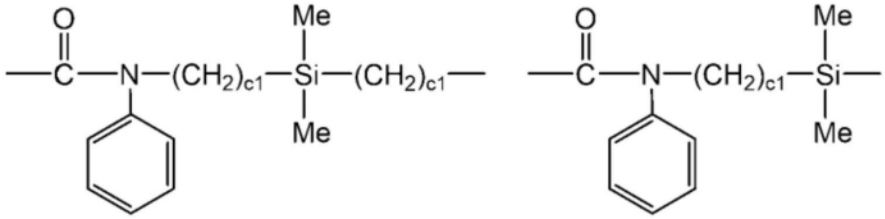


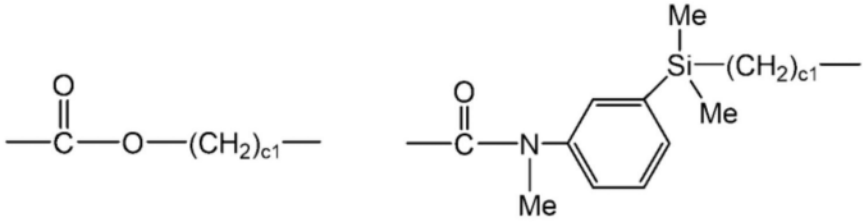
[0078] [化12]



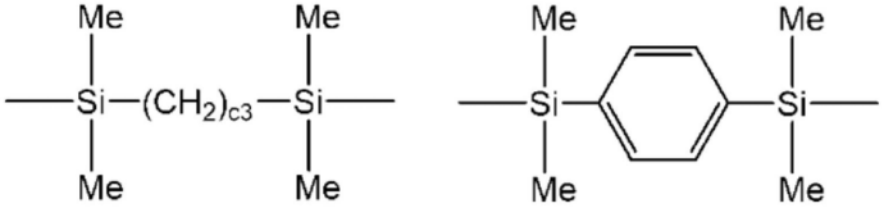
[0079] 

[0080] [化13]

[0081] 



[0082] [化14]

[0083] 

[0084] (式中,c1独立地为2～4的整数,c2独立地为1～4的整数,c3为2～6的整数,优选为2～4的整数,Me为甲基,Et为乙基。)

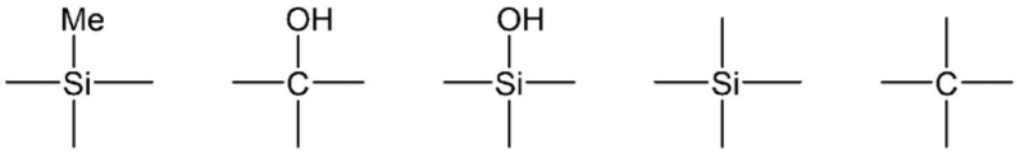
[0085] 另外,在上述式(1)中,M为单键、或氮原子、硅原子、碳原子、磷原子或包含这些的基团、或2～8价(上述(a+1)价)的有机基团,且是L基(或Rf基)与W基的连接基团。具体地,能够例示单键、由-R^1_2C-表示的二价的基团、由-R^3_2Si-表示的二价的基团、由-NR^4-表示的二价的基团、由-N＝表示的3价的基团、由-CO-N＝表示的3价的基团、由-P＝表示的3价的基团、由-PO＝表示的3价的基团、由-R^1C＝表示的3价的基团、由-R^3Si＝表示的3价的基团、3价的异氰脲酸基、由-C≡表示的4价的基团、由-O-C≡表示的4价的基团、和由-Si≡表示的4价的基团、2～8价的硅氧烷残基等。

[0086] 上述中,R^1相互独立地优选为碳原子数1～3的烷基、羟基、具有可以介入硅原子数2～51个的二有机硅氧烷结构的碳原子数1～3的氧亚烷基重复单元的基团、或由R^2_3SiO-表示的甲硅烷基醚基,R^2相互独立地为氢原子、优选碳原子数1～3的烷基、苯基等芳基、或碳原子数1～3的烷氧基。R^3相互独立地优选为碳原子数1～3的烷基、碳原子数2或3的烯基、碳原子数1～3的烷氧基、或氯基。R^4为碳原子数1～3的烷基、苯基等碳原子数6～10的芳基。

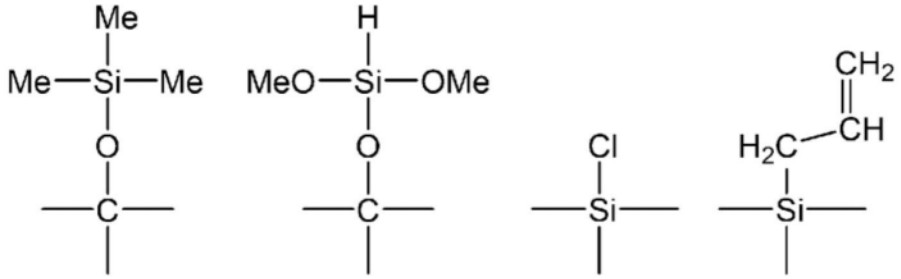
[0087] 在M为硅氧烷残基的情况下,优选具有硅原子数2～51个、优选硅原子数2～13个、更优选硅原子数2～11个、进一步优选硅原子数2～5个的直链状、分支状或环状的有机聚硅氧烷结构。该有机聚硅氧烷可具有碳原子数1～8、更优选碳原子数1～4的甲基、乙基、丙基、丁基、和由C_3F_7-C_3H_6-等未取代或氟取代烷基或苯基。另外,可包含2个硅原子用亚烷基键合的硅亚烷基结构、即Si-$(CH_2)_{c3}$-Si。上述式中,c3为2～6的整数,优选为2～4的整数。

[0088] 作为这样的M,可列举出下述所示的结构。再有,在下述的结构中,优选由-CO-N＝表示的3价的基团的碳原子与L或Rf键合,其中的氮原子与W键合。

[0089] [化15]

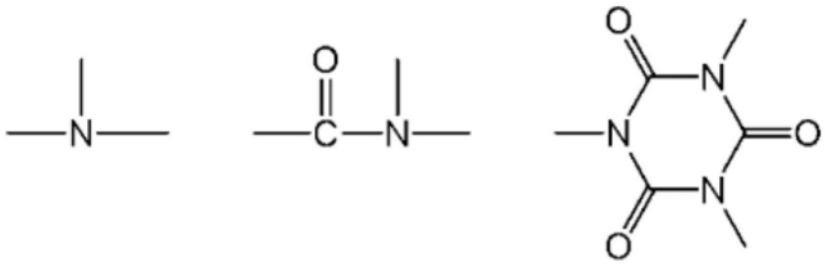


[0090]



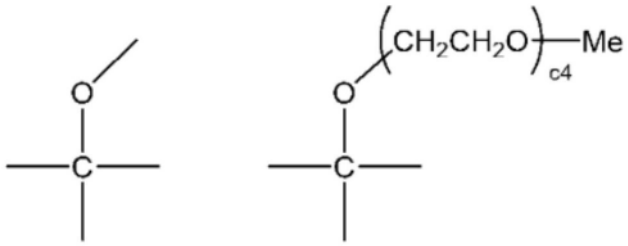
[0091] [化16]

[0092]



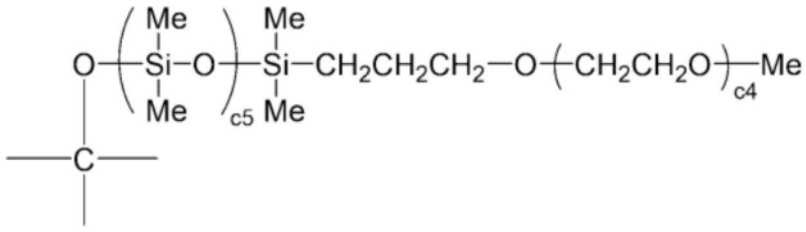
[0093] [化17]

[0094]

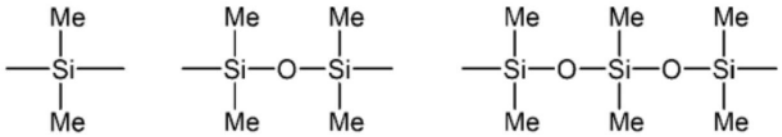


[0095] [化18]

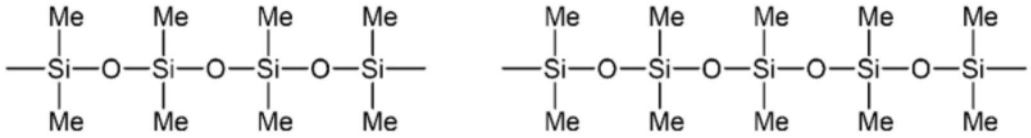
[0096]



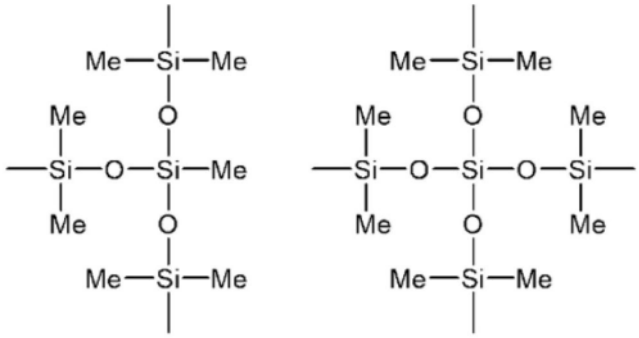
[0097] [化19]



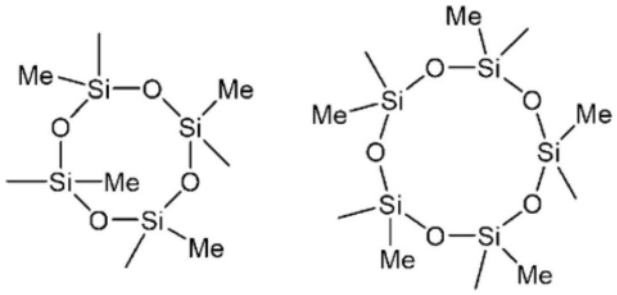
[0098]



[0099] [化20]

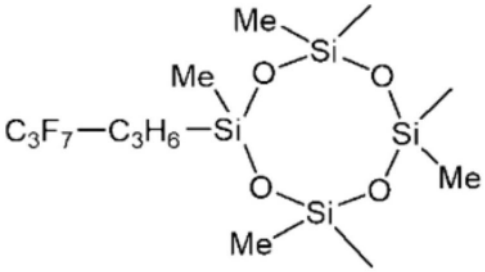


[0100]



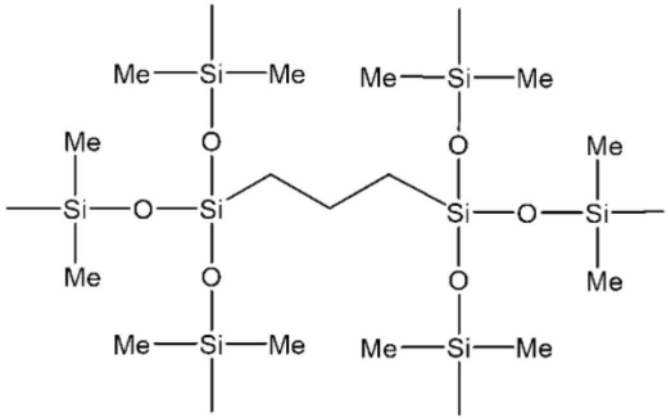
[0101] [化21]

[0102]



[0103] [化22]

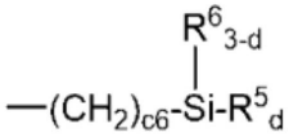
[0104]



[0105] (式中,c4为1～20的整数,c5为1～50的整数,Me为甲基。)

[0106] 上述式(1)中,W为烯基或在末端具有烯基的一价的有机基团,优选为烯基或由下述式表示的基团。

[0107] [化23]

[0108] 

[0109] (式中,R^5为烯基,R^6为碳原子数1～4的烷基、或苯基,c6为0～10的整数,d为1～3的整数。)

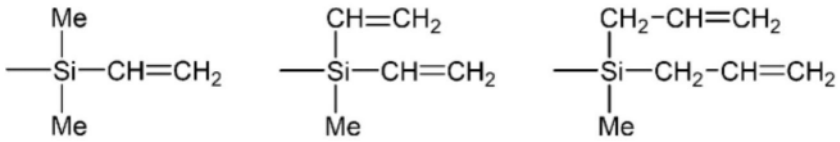
[0110] 其中,作为W的烯基和上述式中的R^5的烯基,优选乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、已烯基等碳原子数2～10、优选碳原子数2～5的烯基。这些中,作为W的烯基,优选乙烯基、丁烯基、戊烯基,作为R^5的烯基,优选乙烯基、烯丙基。

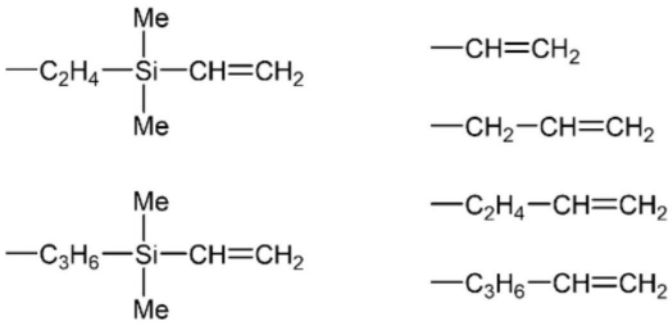
[0111] 另外,R^6为碳原子数1～4的甲基、乙基等烷基、或苯基,优选甲基。

[0112] c6为0～10的整数,优选为0～3的整数,d为1～3的整数,优选为1。

[0113] 作为这样的W,可列举出下述所示的基团。

[0114] [化24]

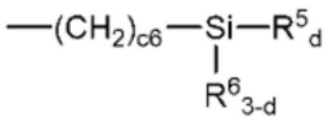


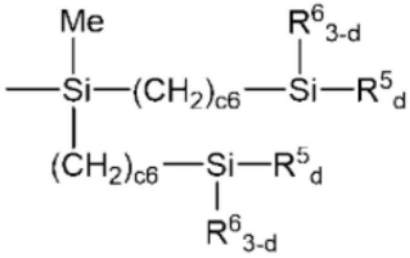
[0115] 

[0116] 式(1)中,a为1～7的整数,优选为1～3的整数。

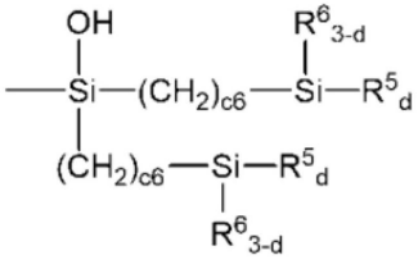
[0117] 式(1)中,作为由-MW_a表示的结构,可列举出下述的结构。

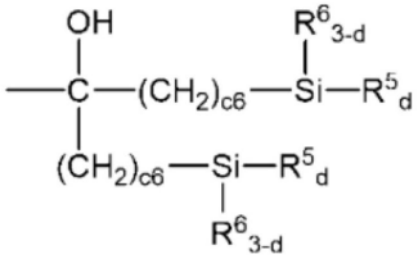
[0118] [化25]



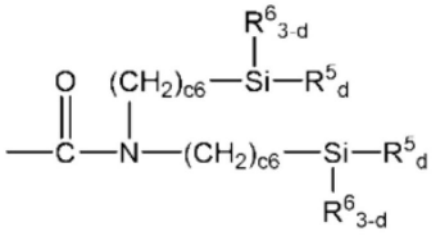


[0119]

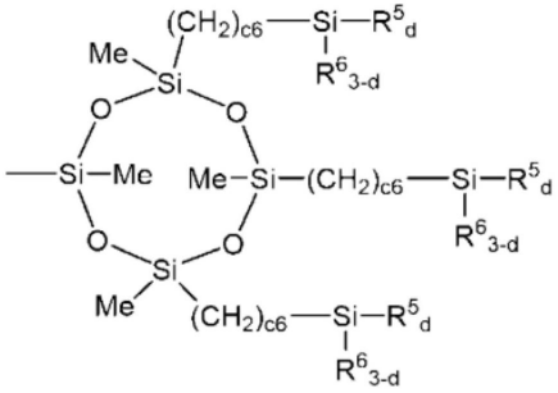




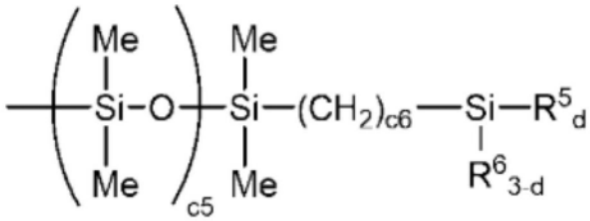
[0120] [化26]



[0121]

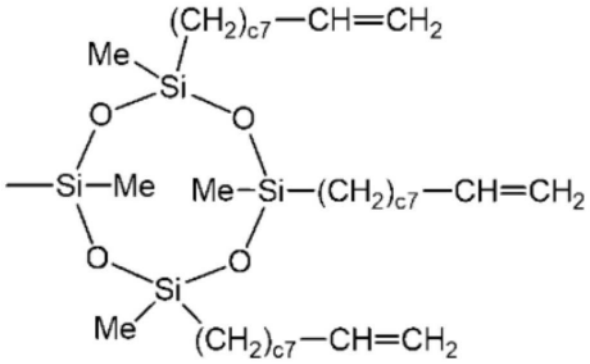


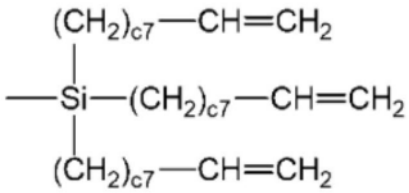
[0122] [化27]

[0123] 

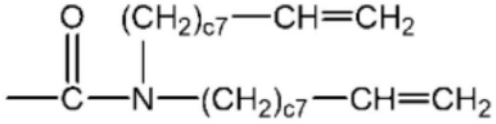
[0124] [化28]

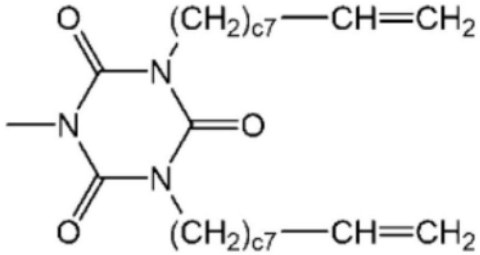
[0125] -$(CH_2)_{c7}$-CH=CH_2

[0126] 



[0127] [化29]



[0128] 

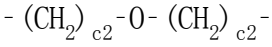
[0129] (式中,R^5、R^6、c5、c6、d如上所述,c7为0～8的整数,优选为0～3的整数,Me为甲基。)

[0130] 上述式(2)中,Q为单键或二价的有机基团,且是Rf基与Y基的连接基团。作为该Q的二价的有机基团,优选为可包含选自酰胺键、醚键、酯键、或二甲基亚甲硅烷基等二有机亚甲硅烷基、由-Si[OH][$(CH_2)_{c1}$Si(Me)$_3$]-(c1为2～4的整数,Me为甲基)表示的基团中的1种或2种以上的未取代或取代的碳原子数1～12的二价有机基团,更优选为可包含上述结构的未取代或取代的碳原子数1～12的二价烃基。

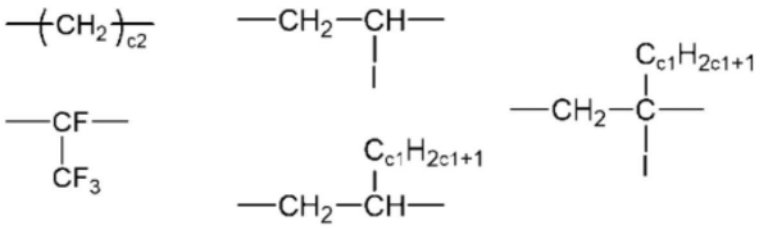
[0131] 作为上述未取代或取代的碳原子数1～12的二价烃基,能够例示与上述L中例示的未取代或取代的碳原子数1～12的二价烃基同样的基团。

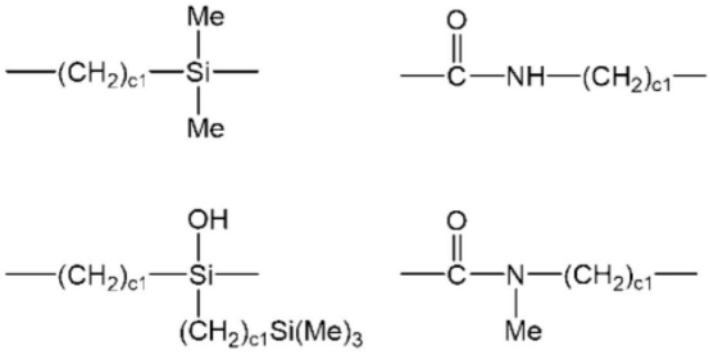
[0132] 作为Q的二价的有机基团,例如可列举出由下述结构表示的基团。再有,在下述的结构中,优选左侧的键合端与Rf键合,右侧的键合端与Y键合。

[0133] [化30]

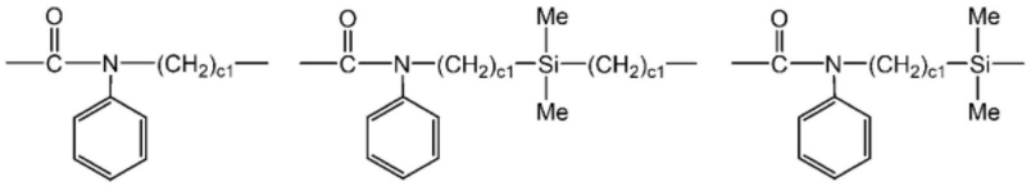
[0134] 

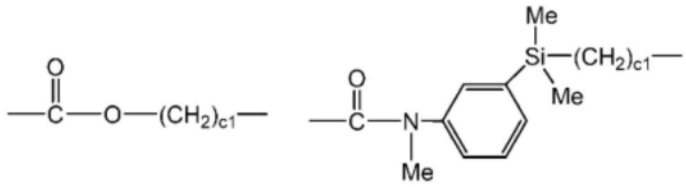
[0135] [化31]



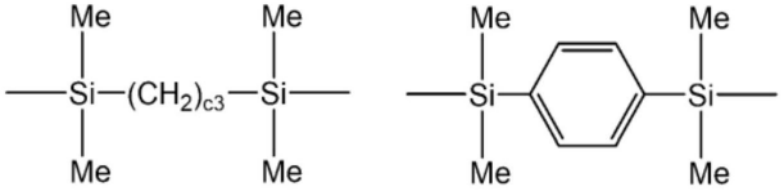
[0136] 

[0137] [化32]



[0138] 

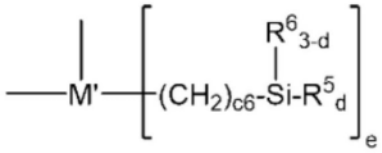
[0139] [化33]

[0140] 

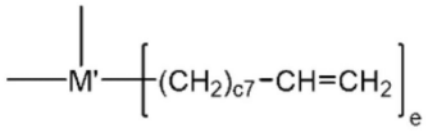
[0141] (式中,c1、c2、c3与上述相同,Me为甲基。)

[0142] 在上述式(2)中,Y为具有烯基的二价的有机基团,优选为由下述式表示的结构的有机基团。

[0143] [化34]



[0144]



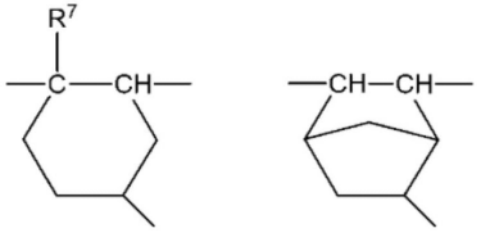
[0145] (式中,R^5、R^6、c6、c7和d如上所述。e为1～6的整数,优选为1或2,M'为未取代或取代的3～8价、优选3价或4价的烃基,该烃基中的碳原子的一部分或全部可被硅原子替换,另外,与该碳原子键合的氢原子的一部分或全部可被氟原子等卤素原子取代。)

[0146] 作为M',优选为由下述结构表示的基团。

[0147] [化35]



[0148]

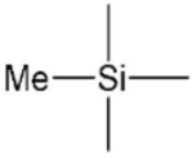


[0149] (上述中,M^1为单键、碳原子数1～6的未取代或取代的二价烃基或二甲基亚甲硅烷基等二有机亚甲硅烷基,M^2为由-R^1C＝表示的3价的基团或由-R^3Si＝表示的3价的基团,R^1、R^3与上述相同。R^7为氢原子或碳原子数1～6的甲基、乙基、丙基等烷基等一价烃基。)

[0150] 作为M^1,能够例示单键、亚苯基、二甲基亚甲硅烷基、四氟亚乙基等。另外,作为M^2,可列举出下述所示的基团。

[0151] [化36]

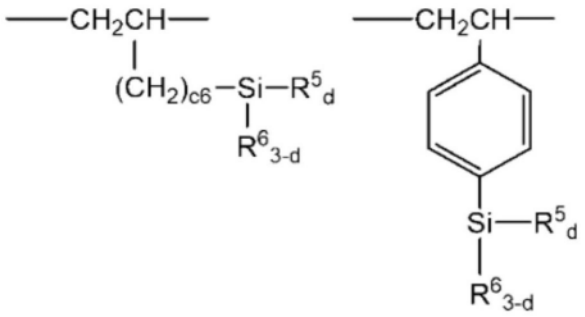
[0152]



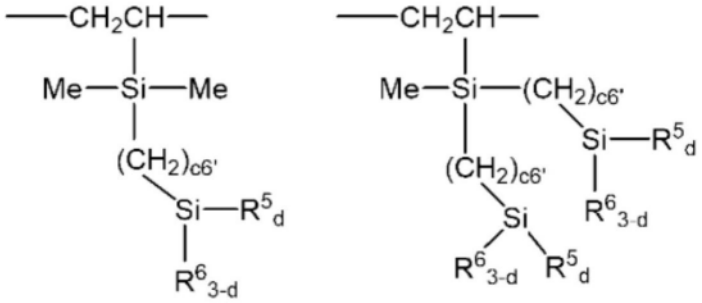
[0153] (式中,Me为甲基。)

[0154] 作为这样的Y,例如可列举出下述的基团。再有,优选左侧为与Q或Rf键合的方向,右侧为与B键合的方向。

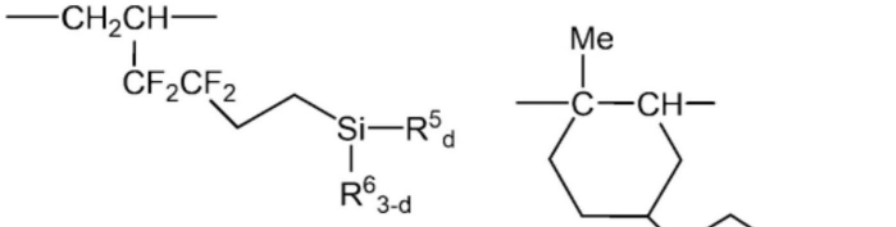
[0155] [化37]



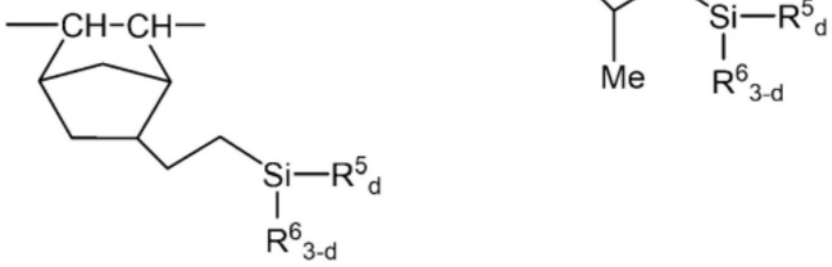
[0156]



[0157] [化38]

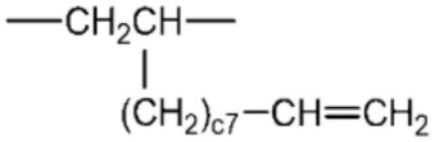


[0158]



[0159] [化39]

[0160]



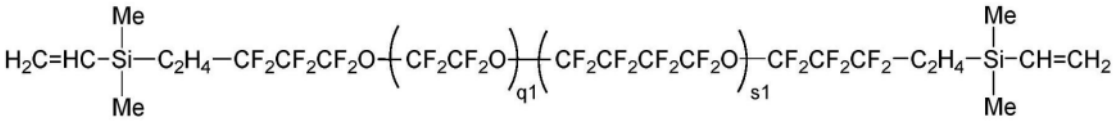
[0161] (式中,R^5、R^6、c6、c7和d与上述相同,c6'为2～10的整数,优选为2或3,Me为甲基。)

[0162] 在上述式(2)中,b独立地为1～10的整数,优选为1～4的整数。

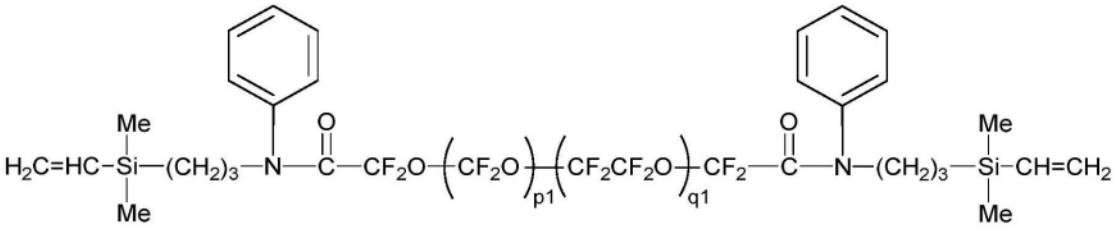
[0163] 另外,B为氢原子、碳原子数1～4的甲基、乙基、丙基和丁基等烷基、或氟原子、氯原子、溴原子和碘原子等卤素原子。

[0164] 作为由上述式(1)或(2)表示的含有烯基的全氟聚醚聚合物,例如可列举出下述结构。应予说明,下述式中,Me表示甲基。

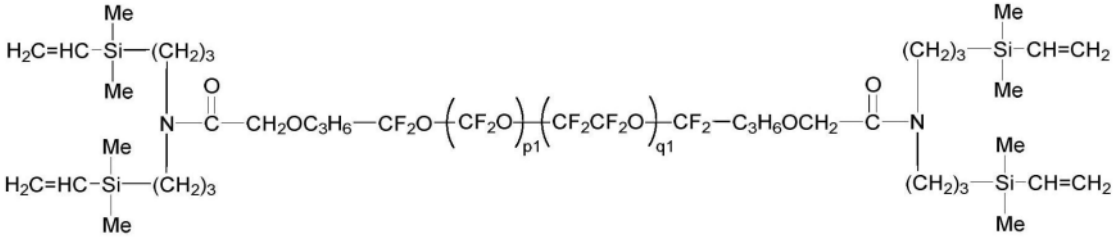
[0165] [化40]

[0166] 

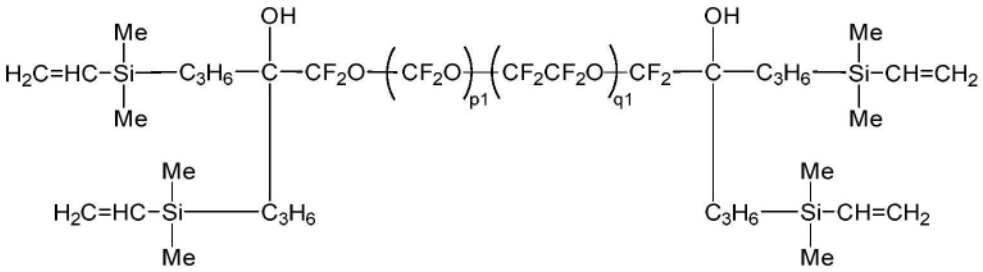
[0167] [化41]

[0168] 

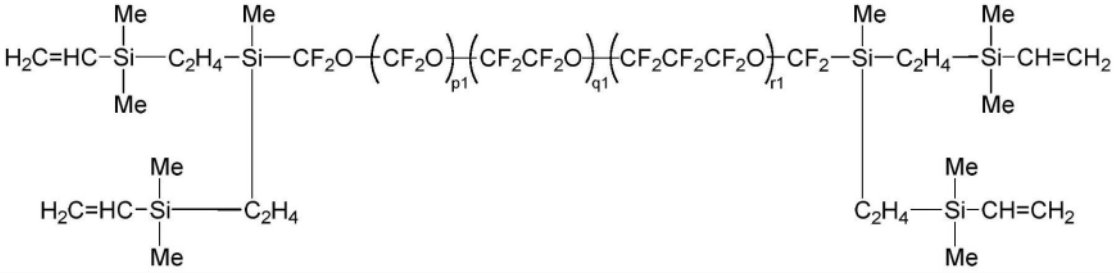
[0169] [化42]

[0170] 

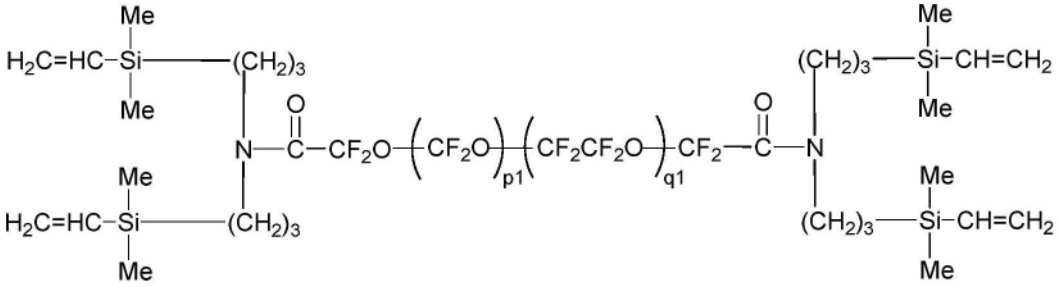
[0171] [化43]

[0172] 

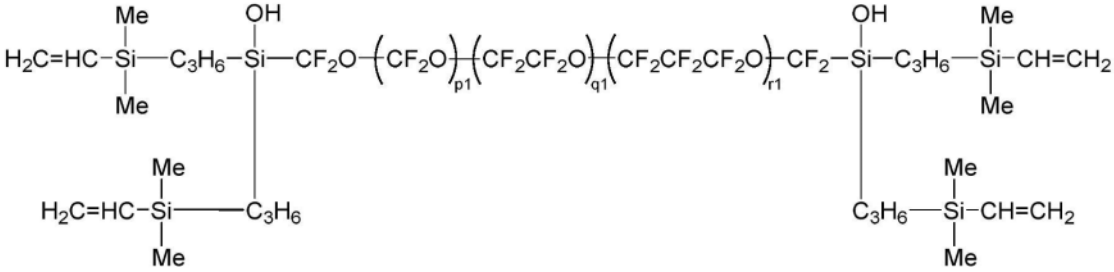
[0173] [化44]

[0174] 

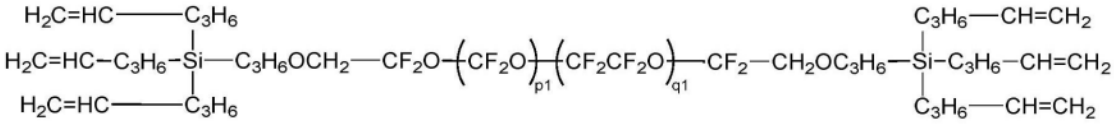
[0175] [化45]

[0176] 

[0177] [化46]

[0178] 

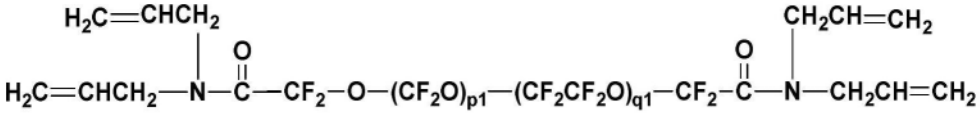
[0179] [化47]

[0180] 

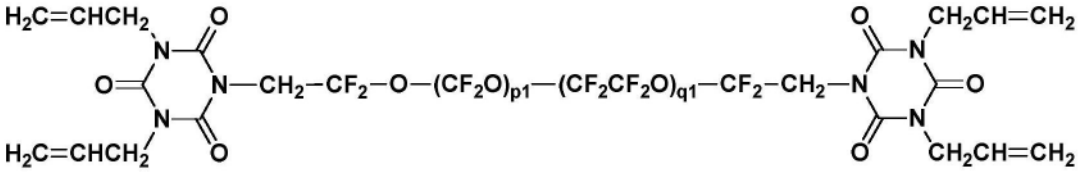
[0181] [化48]

[0182] H2C＝CH-CH2-O-CH2-CF2-O-(CF2O)p1(CF2CF2O)q1-CF2-CH2-O-CH2-CH＝CH2

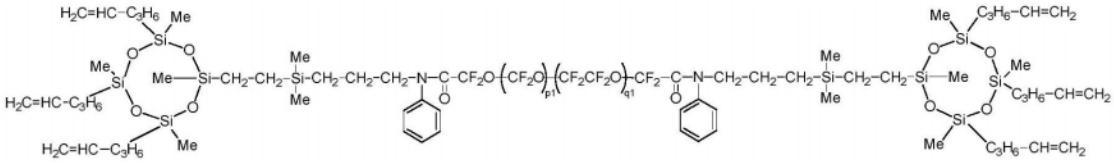
[0183] [化49]

[0184] 

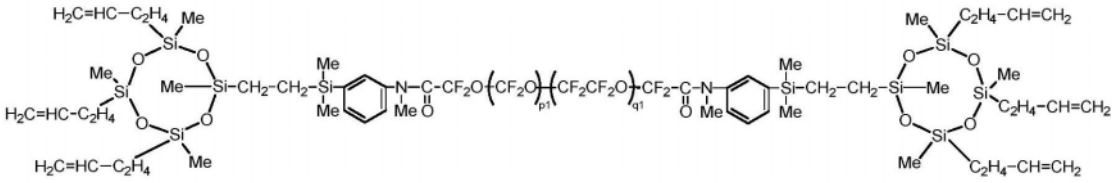
[0185] [化50]

[0186] 

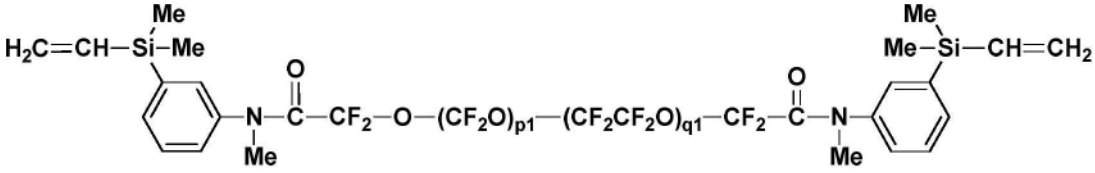
[0187] [化51]

[0188] 

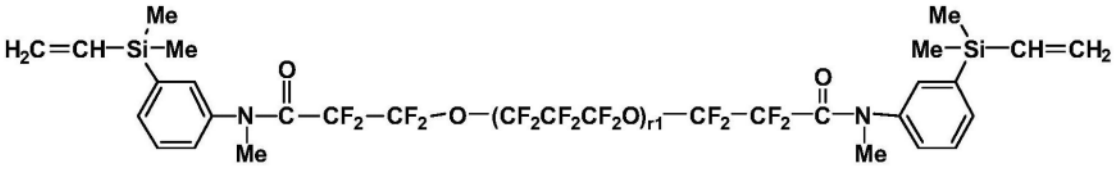
[0189] [化52]

[0190] 

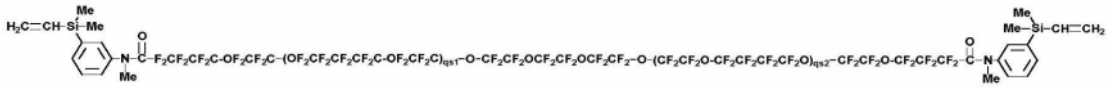
[0191] [化53]

[0192] 

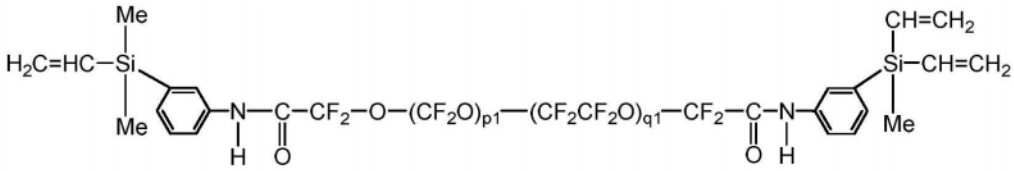
[0193] [化54]

[0194] 

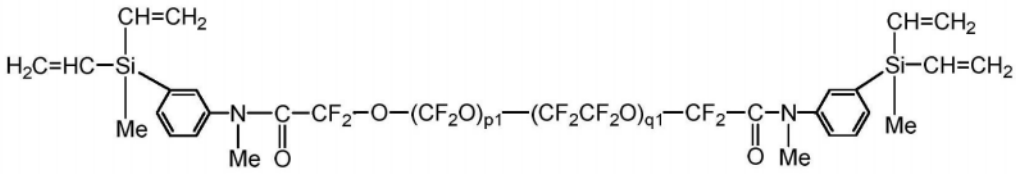
[0195] [化55]

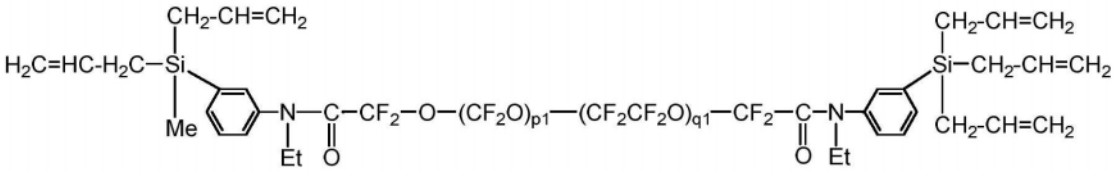
[0196] 

[0197] [化56]

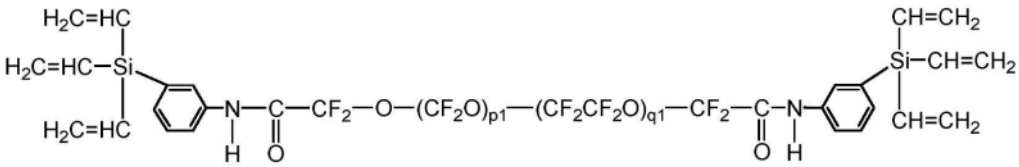


[0198]

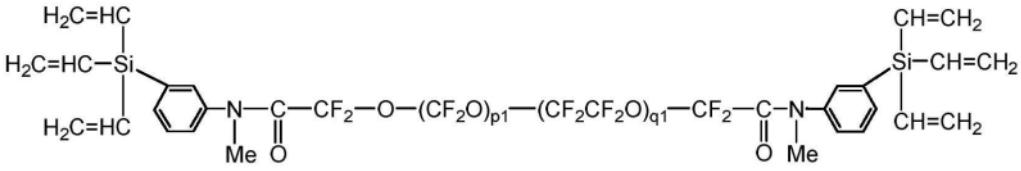


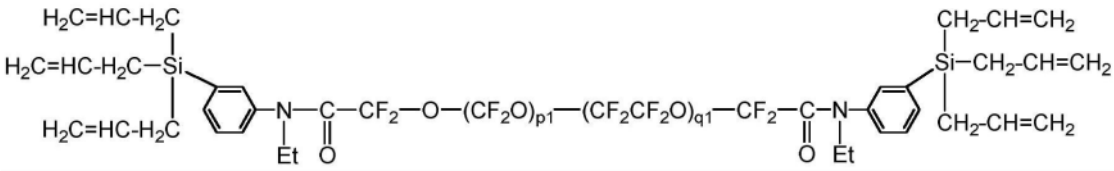


[0199] [化57]

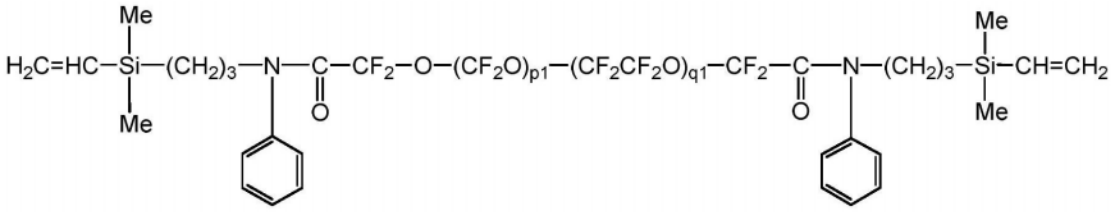


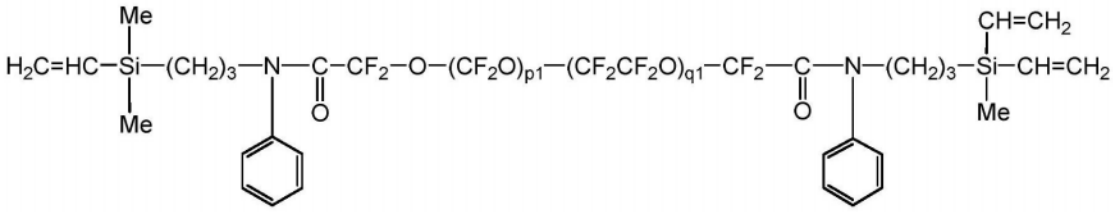
[0200]

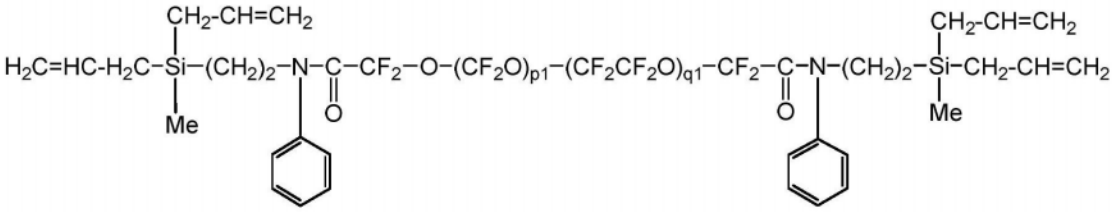




[0201] [化58]

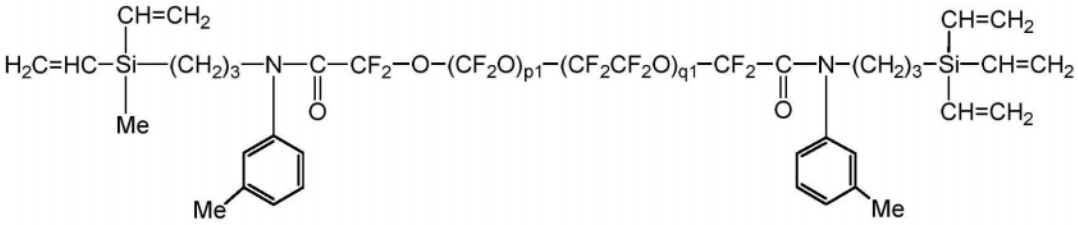


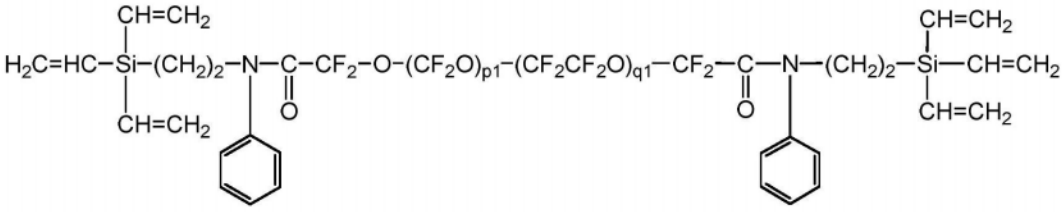


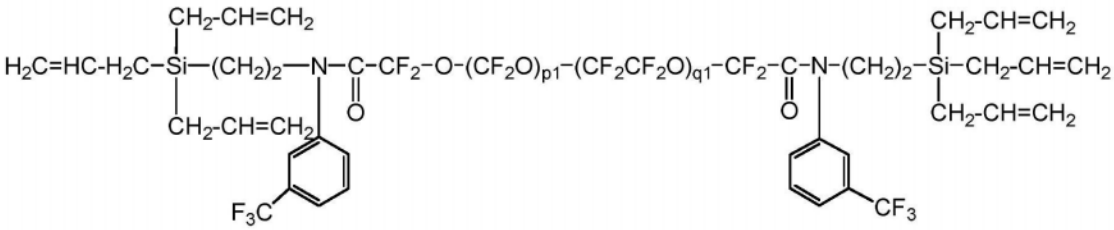


[0202]

[0203] [化59]

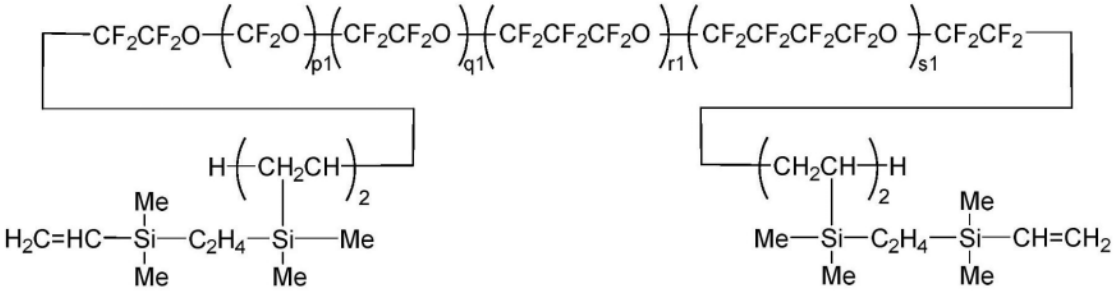






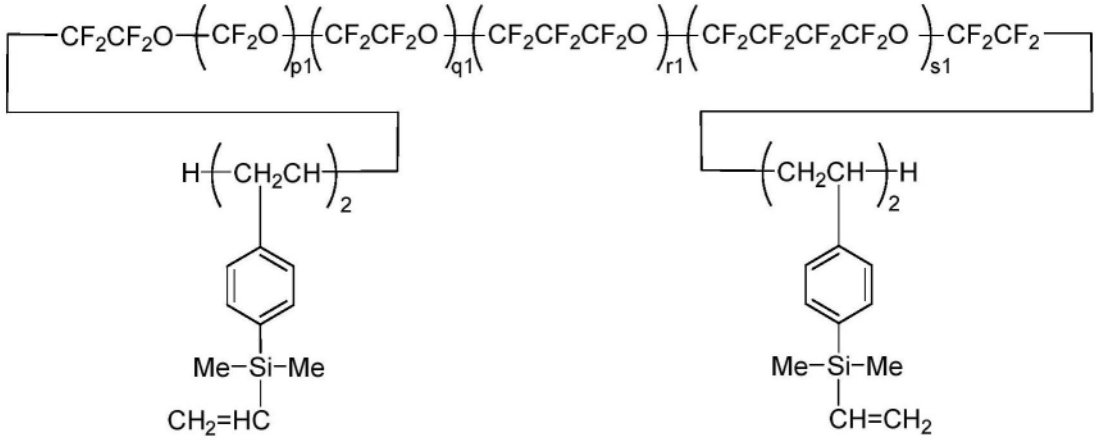
[0204]

[0205] [化60]



[0206]

[0207] [化61]

[0208] 

[0209] (式中,p1、q1、r1、s1和各个式中的p1、q1、r1、s1的合计与上述相同。qs1为0～222的整数,qs2为0～222的整数,qs1与qs2的合计为8～222的整数。再有,用括弧括起来的各氟代氧亚烷基单元可为嵌段,也可为无规。)

[0210] (A)成分在分子链中具有至少2个、优选2～6个的烯基,该烯基的含量优选0.005～0.3摩尔/100g,更优选为0.007～0.2摩尔/100g。应予说明,在本发明中,烯基含量为采用^{1}H-NMR测定的值。

[0211] (A)成分的全氟聚醚聚合物可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0212] [(B)成分]

[0213] (B)成分为在1分子中具有2个以上与硅原子键合的氢原子的含氟有机氢聚硅氧烷,优选为在1分子中具有全氟烷基或全氟氧烷基、或具有全氟亚烷基或全氟氧亚烷基、还具有2个以上与硅原子直接键合的氢原子(SiH基)、并且在分子中不具有环氧基和与硅原子直接键合的烷氧基的含氟有机氢聚硅氧烷(含氟有机氢聚硅氧烷),作为上述(A)成分的交联剂发挥功能。

[0214] 上述全氟烷基、全氟氧烷基、全氟亚烷基和全氟氧亚烷基是从与上述(A)成分的相容性、分散性和固化后的均匀性等的观点出发引入的基团。

[0215] 作为该全氟烷基或全氟氧烷基,可列举出由下述通式(4)、(5)或(6)表示的基团。

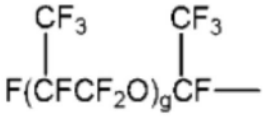
[0216] C_fF_{2f+1}-(4)

[0217] (式(4)中,f为1～10的整数,优选为3～7的整数。)

[0218] CF_3O-$(CF_2CF_2O)_k(CF_2O)_l$-CF_2-(5)

[0219] (式(5)中,k和l各自为1～50的整数,优选为1～30的整数,k+l的平均值为2～100,优选为2～60。各重复单元之间可无规地键合。)

[0220] [化62]

[0221] 

(6)

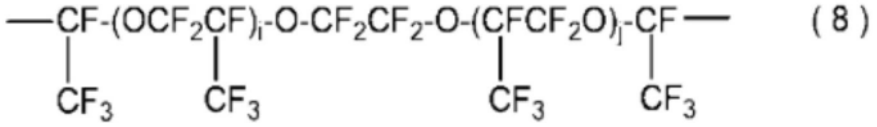
[0222] (式(6)中,g为1～50的整数,优选为2～30的整数。)

[0223] 另外,作为上述全氟亚烷基或全氟氧亚烷基,可列举出由下述通式(7)～(9)表示的基团。

[0224] -C_hF_{2h}-(7)

[0225] (式(7)中,h为1～20的整数,优选为2～10的整数。)

[0226] [化63]

[0227] 

[0228] (式(8)中,i和j各自为1以上的整数,优选为1～100的整数,i+j的平均值为2～200,优选为2～100。)

[0229] $-CF_2O-(CF_2CF_2O)_k(CF_2O)_l-CF_2-$ (9)

[0230] (式(9)中,k和l各自为1～50的整数,优选为1～30的整数,k+l的平均值为2～100,优选为2～60。各重复单元之间可无规地键合。)

[0231] 另外,优选将这些全氟烷基、全氟氧烷基、全氟亚烷基或全氟氧亚烷基与构成聚硅氧烷的硅原子通过二价的连接基团连接。作为该二价的连接基团,优选为可具有氧原子、氮原子或硅原子的、未取代或取代的、碳原子数2～13、特别是碳原子数2～8的二价的烃基。具体地,能够例示亚烷基、亚芳基和它们的组合、或者在这些基团中介入有选自醚键氧原子、酰胺键、羰基键、酯键、和二甲基亚甲硅烷基等二有机亚甲硅烷基中的1种或2种以上的结构等的基团,例如可列举出

[0232] $-CH_2CH_2-$、

[0233] $-CH_2CH_2CH_2-$、

[0234] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$、

[0235] $-CH_2CH_2CH_2$-NH-CO-、

[0236] $-CH_2CH_2CH_2$-N(Ph)-CO-、

[0237] $-CH_2CH_2CH_2$-N(Me)-CO-、

[0238] $-CH_2CH_2CH_2$-N(Et)-CO-、

[0239] $-CH_2CH_2CH_2$-N(iPr)-CO-、

[0240] $-CH_2CH_2CH_2$-O-CO-、

[0241] $-CH_2CH_2$-Si(Me)$_2$-Ph'-N(Me)-CO-、

[0242] $-CH_2CH_2CH_2$-Si(Me)$_2$-Ph'-N(Me)-CO-

[0243] (其中,Me为甲基,Et为乙基,iPr为异丙基,Ph为苯基,Ph'为亚苯基。)

[0244] 等碳原子数2～13的基团。再有,在上述例示的结构中,优选左侧的键合端与构成聚硅氧烷的硅原子键合,右侧的键合端与全氟烷基、全氟氧烷基、全氟亚烷基或全氟氧亚烷基键合。

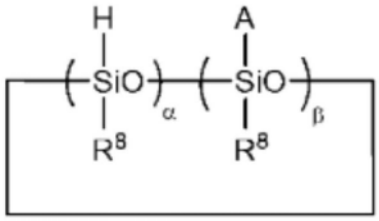
[0245] 另外,该(B)成分的含氟有机氢聚硅氧烷中的上述的一价或二价的含氟有机基团和与硅原子直接键合的氢原子以外的与硅原子键合的一价的取代基为碳原子数1～20、优选1～12的未取代或取代的烷基或碳原子数6～20、优选6～12的芳基,例如可列举出甲基、乙基、丙基、丁基、己基、环己基、辛基、癸基等烷基;苯基、甲苯基、萘基等芳基、和这些基团的氢原子的一部分或全部被氯原子等卤素原子、氰基等取代的、例如氯甲基、氯丙基、氰基乙基等。这些中,优选甲基。再有,不具有环氧基和烷氧基。

[0246] 作为(B)成分的含氟有机氢聚硅氧烷的结构,环状、链状、三维网状和它们的组合均可。对该含氟有机氢聚硅氧烷的硅原子数并无特别限制,通常为2～60,优选为3～30,更优选为4～30左右。

[0247] 另外,(B)成分在1分子中具有2个以上、优选3个以上的SiH基,该SiH基的含量优选0.0001～0.02摩尔/g,更优选为0.0002～0.01摩尔/g。应予说明,在本发明中,SiH基的含量为采用^{1}H-NMR测定的值。

[0248] 作为上述(B)成分,例如可列举出由下述通式(10)～(16)表示的化合物。

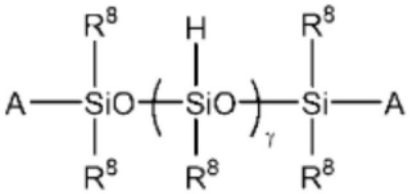
[0249] [化64]

[0250] 

(10)

[0251] (式(10)中,A相互独立地为经由上述的可具有氧原子、氮原子或硅原子的二价的烃基与构成硅氧烷的硅原子键合的全氟烷基或全氟氧烷基,作为全氟烷基或全氟氧烷基,可列举出由上述通式(4)～(6)表示的基团。R^8相互独立地为上述的碳原子数1～20、优选1～12的未取代或取代的烷基或碳原子数6～20、优选6～12的芳基。另外,α为2～6的整数,优选为3～6的整数,β为1～4的整数,优选为1～3的整数,α+β为4～10的整数,优选为4～9的整数。不过,对-(Si(H)(R^8)O)-与-(Si(A)(R^8)O)-的键合的顺序并无限定。)

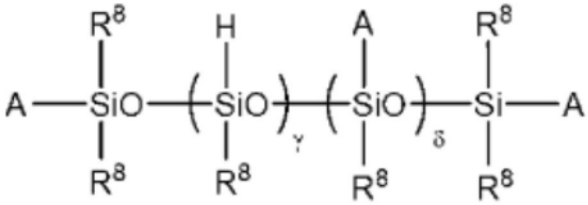
[0252] [化65]

[0253] 

(11)

[0254] (式(11)中,A相互独立地与上述A相同,R^8相互独立地与上述R^8相同。另外,γ为2～50的整数,优选为3～30的整数。)

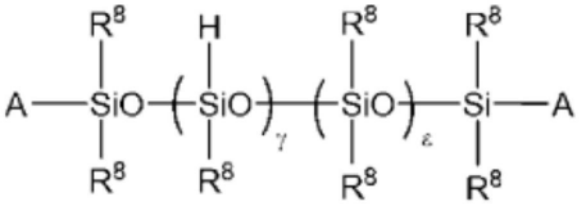
[0255] [化66]

[0256] 

(12)

[0257] (式(12)中,A相互独立地与上述A相同,R^8相互独立地与上述R^8相同。γ为2～50的整数,优选为3～30的整数,δ为1～40的整数,优选为1～20的整数,γ+δ为4～60的整数,优选为4～50的整数。不过,对-(Si(H)(R^8)O)-与-(Si(A)(R^8)O)-的键合的顺序并无限定。)

[0258] [化67]

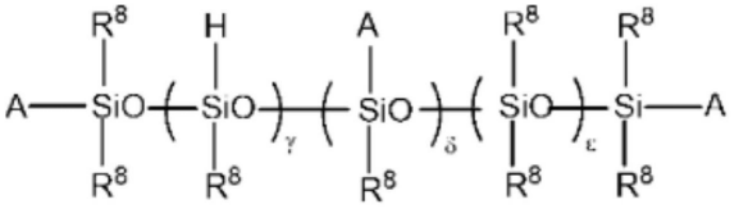
[0259] 

(13)

[0260] (式(13)中,A相互独立地与上述A相同,R^8相互独立地与上述R^8相同。γ为2～50的

整数,优选为3～30的整数,ε为1～40的整数,优选为1～20的整数,γ+ε为4～60的整数,优选为4～50的整数。不过,对-(Si(H)(R^8)O)-与-(Si(R^8)$_2$O)-的键合的顺序并无限定。)

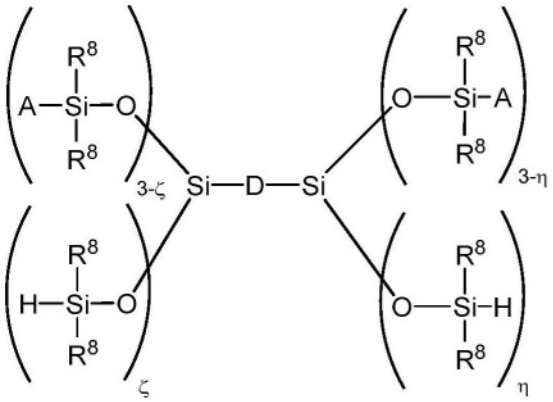
[0261] [化68]

[0262] 

(14)

[0263] (式(14)中,A相互独立地与上述A相同,R^8相互独立地与上述R^8相同。γ为2～50的整数,优选为3～30的整数,δ为1～40的整数,优选为1～20的整数,ε为1～40的整数,优选为1～20的整数,γ+δ+ε为5～60的整数,优选为5～50的整数。不过,对-(Si(H)(R^8)O)-、-(Si(A)(R^8)O)-和-(Si(R^8)$_2$O)-的键合的顺序并无限定。)

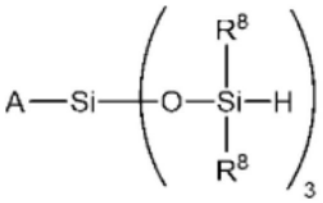
[0264] [化69]

[0265] 

(15)

[0266] (式(15)中,D为经由氧原子、亚烷基、或可具有氧原子或氮原子的二价的烃基与邻接的硅原子分别键合的全氟亚烷基或全氟氧亚烷基,作为全氟亚烷基或全氟氧亚烷基,可列举出由上述通式(7)～(9)表示的任一个基团。另外,A相互独立地与上述A相同,R^8相互独立地与上述R^8相同。另外,ζ为0～3的整数,η为0～3的整数,ζ+η为2～6的整数,优选为3～5的整数。不过,在式(15)中具有至少一个选自全氟烷基、全氟氧烷基、全氟亚烷基和全氟氧亚烷基中的基团。)

[0267] [化70]

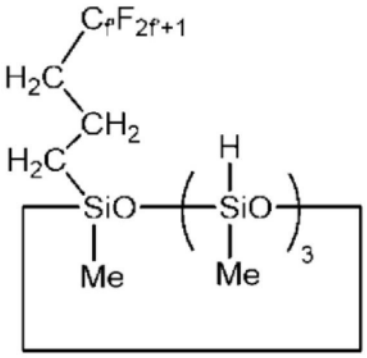
[0268] 

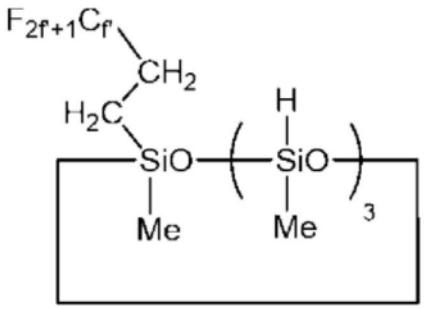
(16)

[0269] (式(16)中,A与上述A相同,R^8相互独立地与上述R^8相同。)

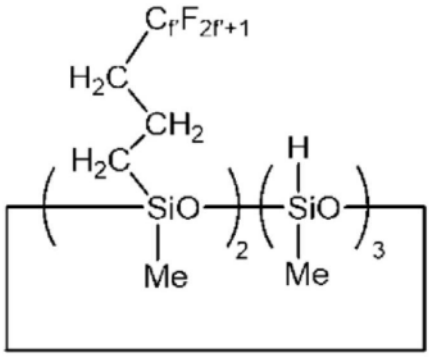
[0270] 作为(B)成分,具体地可列举出下述的化合物。这些化合物可单独使用1种,也可将2种以上并用。应予说明,在下述式中,Me表示甲基,Ph表示苯基。另外,各硅氧烷单元的排列是无规的。

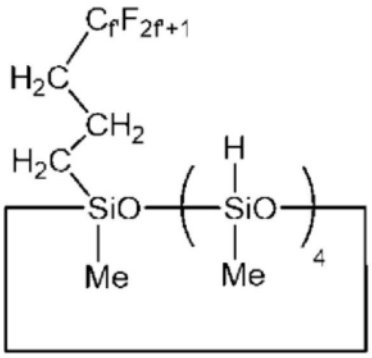
[0271] [化71]

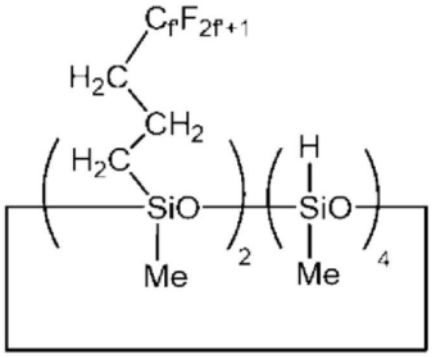




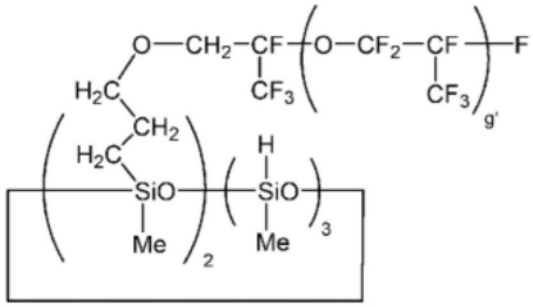
[0272]

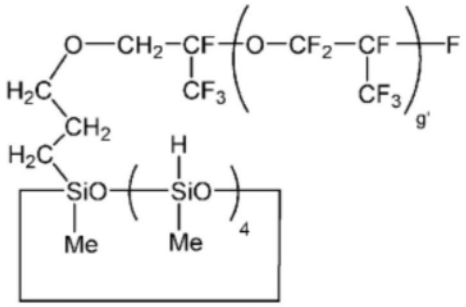




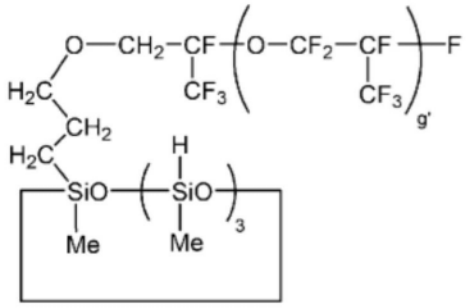


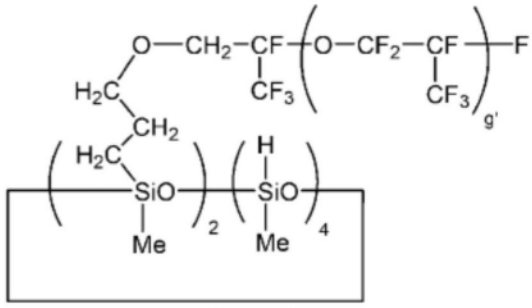
[0273] [化72]



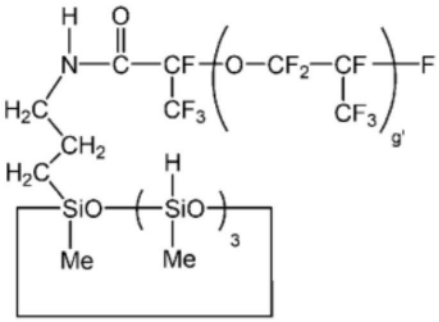


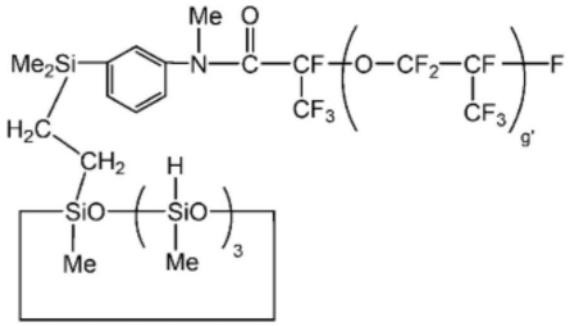
[0274]



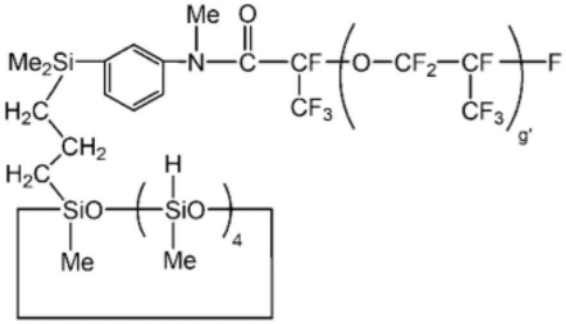


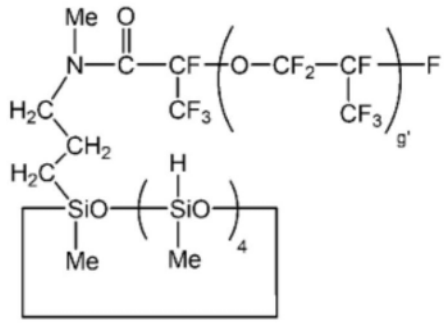
[0275] [化73]



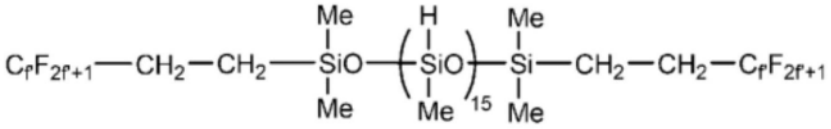


[0276]

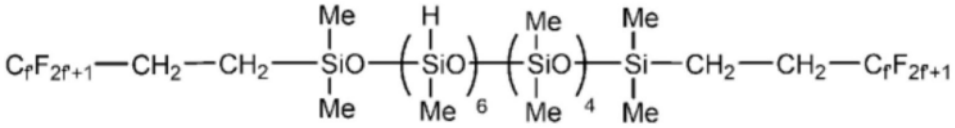


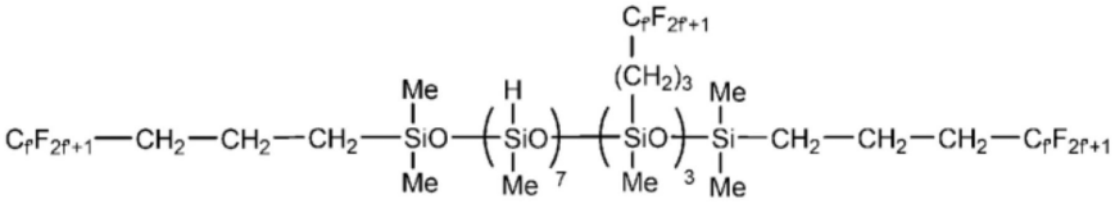


[0277] [化74]



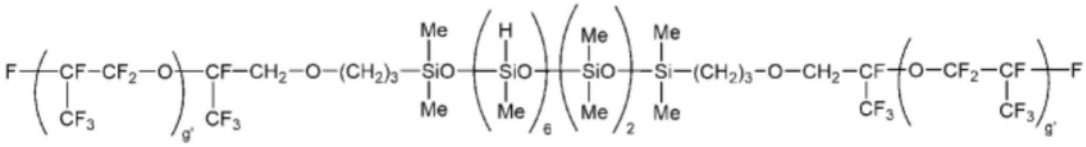
[0278]



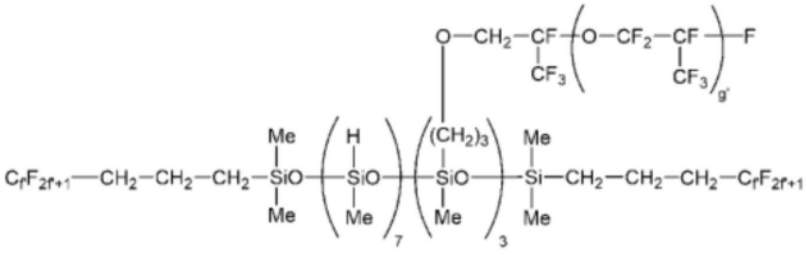


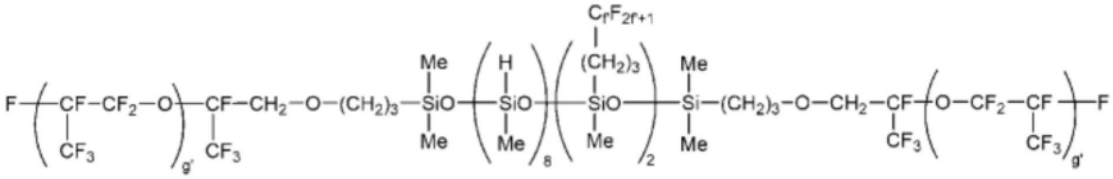
[0279] [化75]



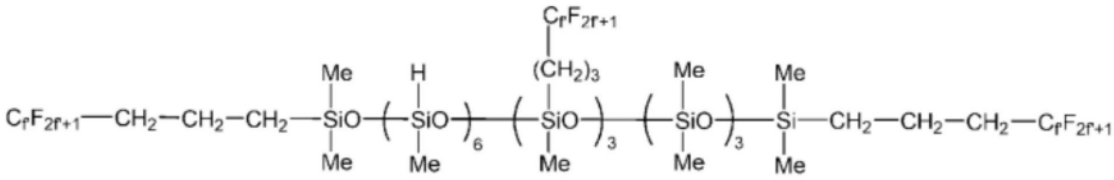


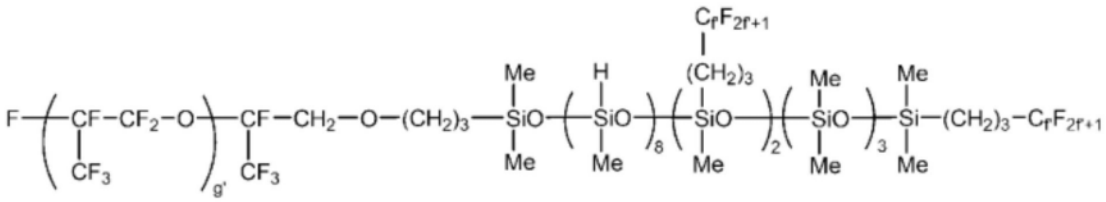
[0280]



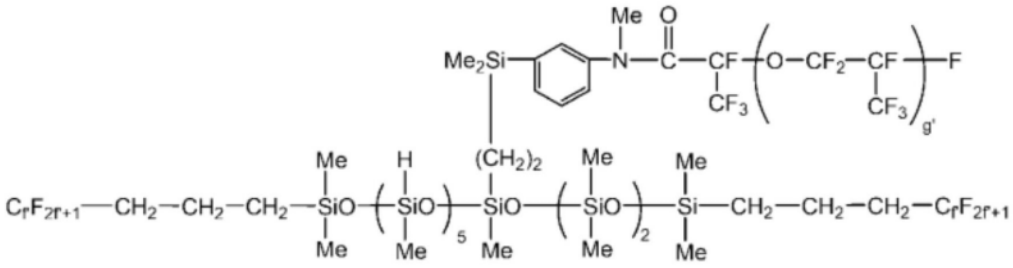


[0281] [化76]

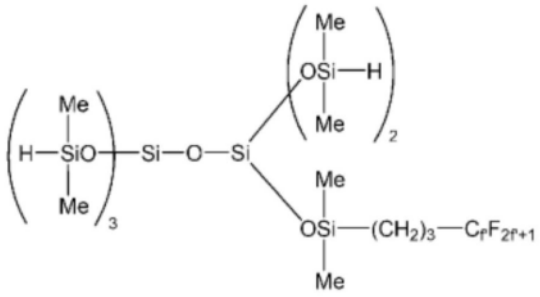


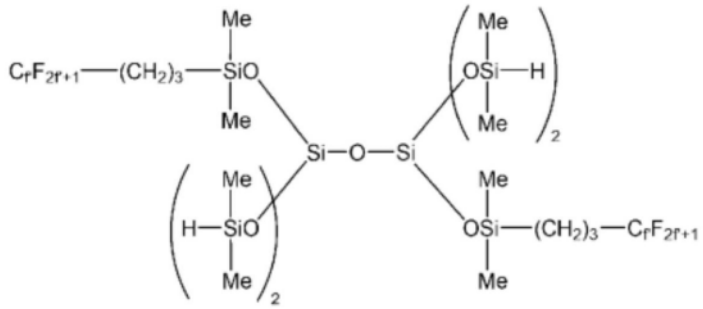


[0282]

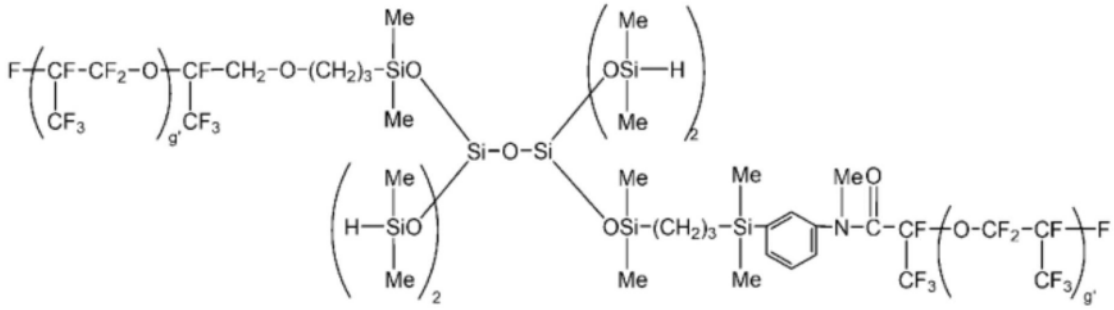


[0283] [化77]

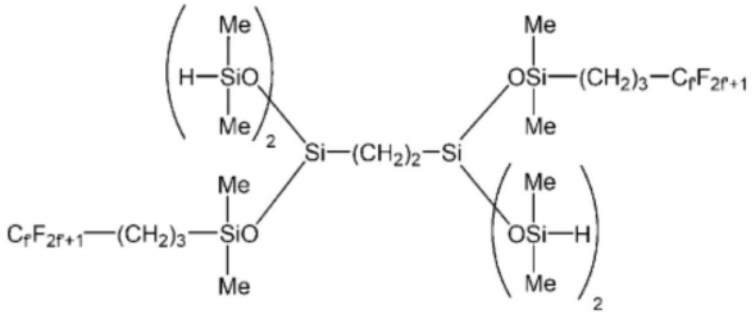




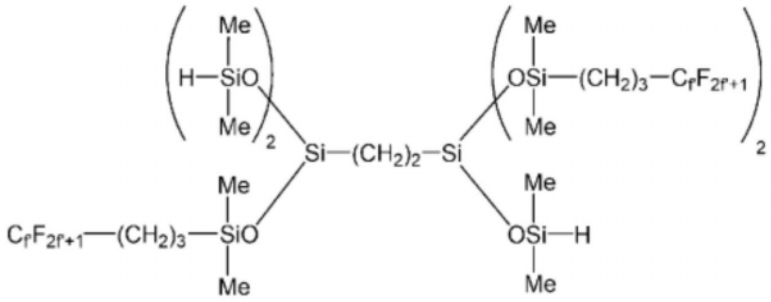
[0284]

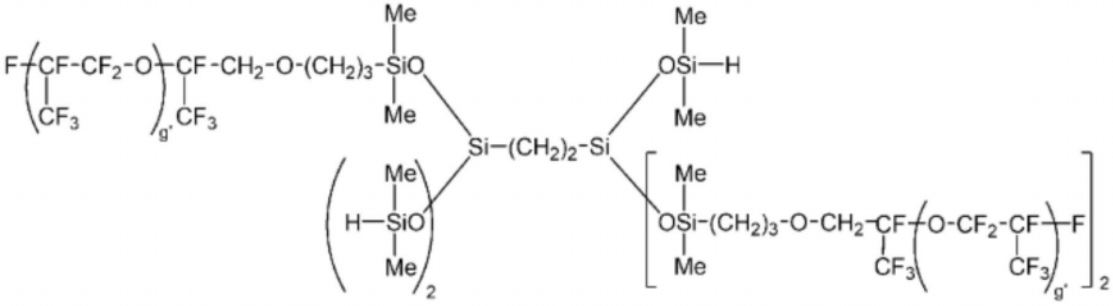


[0285] [化78]

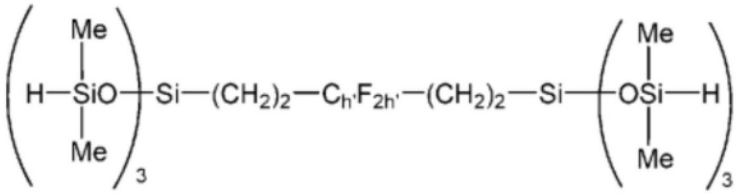


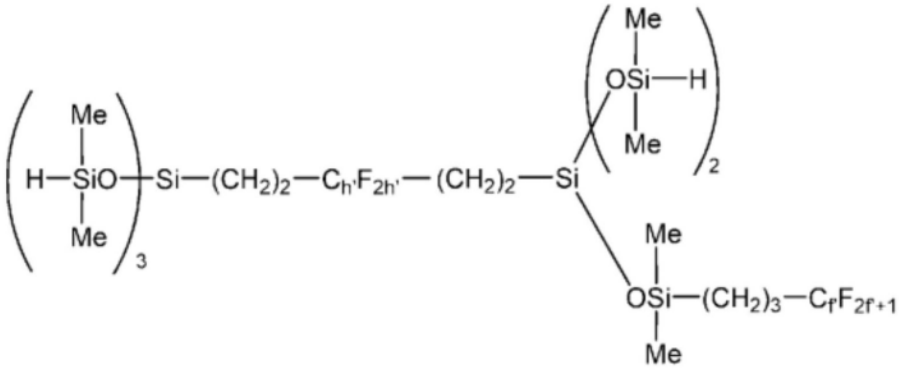
[0286]



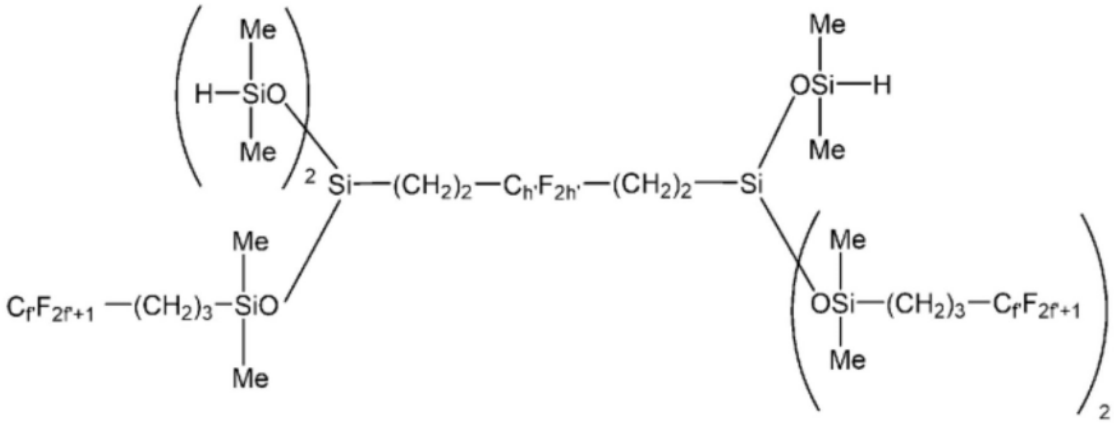


[0287] [化79]

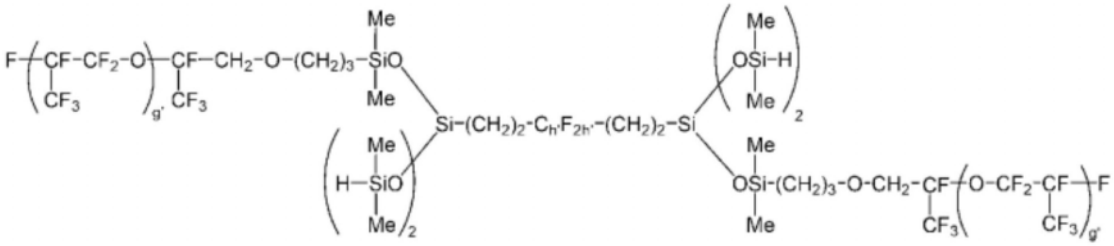




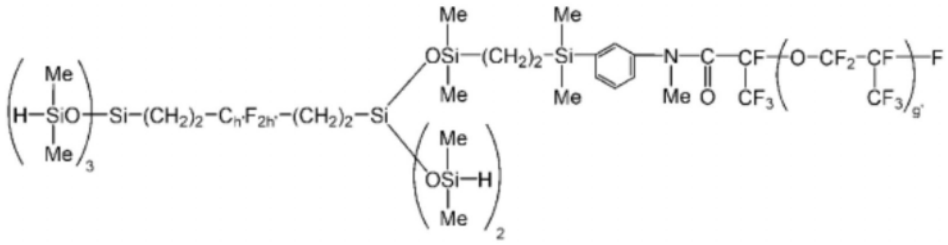
[0288]



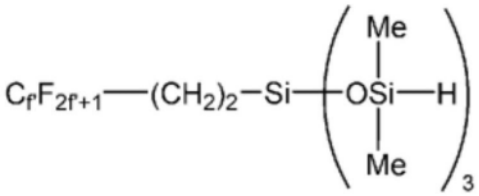
[0289] [化80]

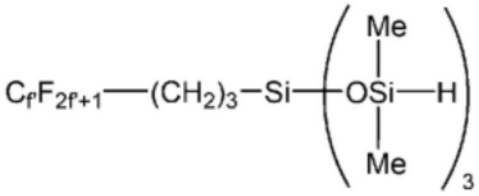


[0290]

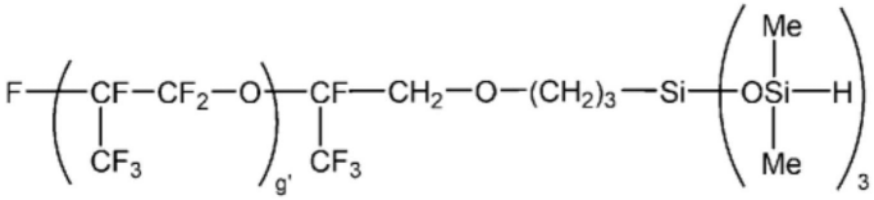


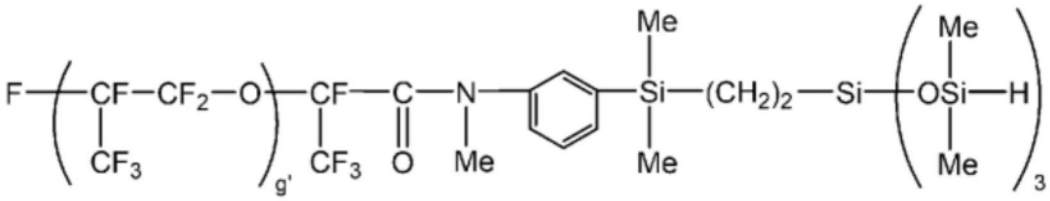
[0291] [化81]



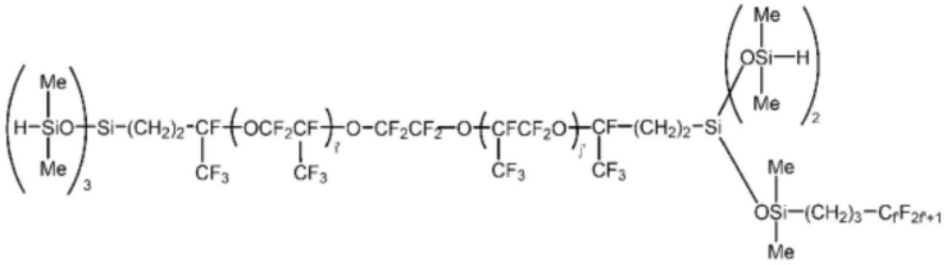


[0292]

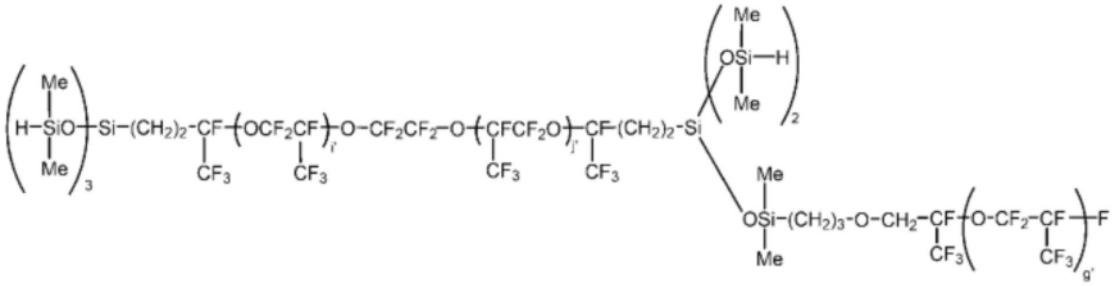




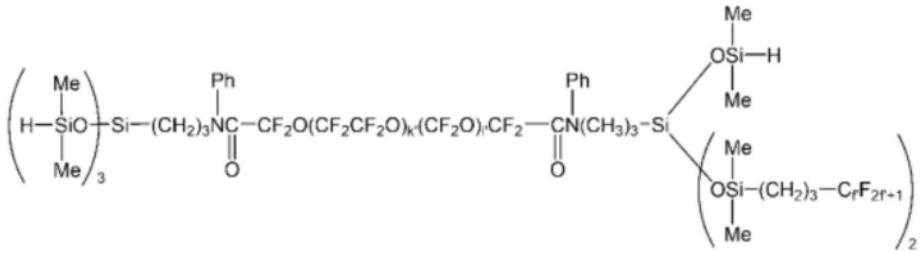
[0293] [化82]



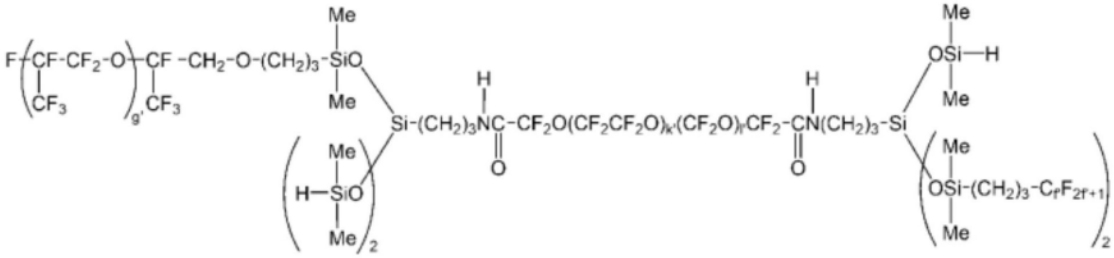
[0294]



[0295] [化83]



[0296]



[0297] (式中,f'为1～10的整数,g'为1～50的整数,h'为1～20的整数。i'和j'各自为1～100的整数,i'+j'为2～200的整数。k'和l'各自为1～50的整数,k'+l'为2～100的整数。另外,用带有k'和l'的括弧括起来的各重复单元可无规地键合。)

[0298] 上述(B)成分的配混量为相对于(A)成分中的烯基1摩尔,使(B)成分中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)成为0.5～5摩尔的量(摩尔比),优选为使其成为0.6～3摩尔的量(摩尔比)。如果SiH基比0.5摩尔少,则交联程度变得不充分,另一方面,如果比5摩尔多,则损害保存稳定性,或者固化后得到的固化物的耐热性降低。

[0299] 再有,作为任选成分,在配混后述的聚氟单烯基化合物(增塑剂、粘度调节剂和/或可挠性赋予剂)、粘接性提高剂的情况下,优选为相对于本发明的组合物中所含的烯基(特别是上述的(A)成分和后述的聚氟单烯基化合物(增塑剂、粘度调节剂和/或可挠性赋予剂)中的烯基的合计)1摩尔,组合物中所含的与硅原子键合的氢原子(SiH基)(特别是上述的(B)成分和粘接性提高剂中所含的与硅原子键合的氢原子(SiH基)的合计)成为0.5～5摩尔的量。

[0300] (B)成分的含氟有机氢聚硅氧烷可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0301] [(C)成分]

[0302] 作为(C)成分的氢化硅烷化反应催化剂是促进(A)成分与(B)成分的加成反应的催化剂。该氢化硅烷化反应催化剂一般为贵金属(特别是铂族金属)或其化合物,由于价格高,因此经常使用比较容易获得的铂或铂化合物。

[0303] 作为铂化合物,例如能够列举出氯铂酸或氯铂酸与乙烯等烯烃的络合物、氯铂酸与醇或乙烯基硅氧烷的络合物、负载于二氧化硅、氧化铝、碳等的金属铂等。

[0304] 作为铂或铂化合物以外的氢化硅烷化反应催化剂,也已知铑、钌、铱、钯系化合物,例如能够例示$RhCl(PPh_3)_3$、$RhCl(CO)(PPh_3)_2$、$Ru_3(CO)_{12}$、$IrCl(CO)(PPh_3)_2$、$Pd(PPh_3)_4$等。再有,在上述式中,Ph为苯基。

[0305] 使用这些催化剂时,在其为固体催化剂时,虽然也能够以固体状使用,但为了得到更均匀的固化物,优选将氯铂酸、络合物例如作为在甲苯、乙醇等适当的溶剂中溶解的溶液的形态在组合物中溶解并使用。

[0306] 该(C)成分可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0307] 对这些催化剂的使用量并无特别限制,能够以催化量获得所需的固化速度,从经济的观点出发或为了得到良好的固化物,通常,相对于(A)成分的质量,为0.1～2000ppm,优选为0.1～500ppm,特别优选为0.5～200ppm(铂族金属原子的质量换算),能够根据所需的固化速度适当地增减。

[0308] 能够适当地选择上述加成反应(氢化硅烷化反应)的条件,反应可在室温(25℃±10℃、下同)下进行,为了使反应加速,能够加热到50～200℃进行。

[0309] [(D)成分]

[0310] (D)成分的疏水性二氧化硅粉末作为补强性填料发挥作用,在提高使本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物固化而得到的橡胶状弹性体(弹性体)即固化物(全氟聚醚橡胶固化物)的机械强度(橡胶硬度、拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率)等橡胶物理性质的同时,进而发挥将本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物采用注射成型(injection molding)的手段固化时显现良好的注射成型性和模具脱模性的作用。

[0311] 作为(D)成分的疏水性二氧化硅粉末,可列举出将烟雾质二氧化硅(气相法二氧化硅或干法二氧化硅)、沉淀性二氧化硅(湿法二氧化硅)、球状二氧化硅(熔融二氧化硅)、溶胶凝胶法二氧化硅、二氧化硅气溶胶等二氧化硅粉末的表面用选自二甲基二氯硅烷、三甲基氯硅烷、甲基三氯硅烷、乙烯基二甲基氯硅烷、二乙烯基甲基氯硅烷、三乙烯基氯硅烷等有机氯硅烷、或二甲基二甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲基甲氧基硅烷、二乙烯基甲基甲氧基硅烷、三乙烯基甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、三甲基乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙烯基二甲基乙氧基硅烷、二乙烯基甲基乙氧基硅烷、三乙烯基乙氧基硅烷等有机烷氧基硅烷等具有水解性基团的硅烷化合物、六甲基二硅氮烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、1,3-二苯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、七甲基二硅氮烷、1,3-双(氯甲基)-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷等有机二硅氮烷、1,3,5-三甲基-1,3,5-三乙烯基环三硅氮烷、1,1,3,3,5,5-六甲基环三硅氮烷等环状有机聚硅氮烷等中的至少一种的有机硅化合物进行了疏水化处理而成的疏水性二氧化硅粉末(表面疏水化处理二氧化硅粉末)、进而从分散性的提高的方面出发将该表面疏水化处理二氧化硅粉末的表面用具有全氟烷基或全氟氧烷基的含氟有机硅烷或含氟有机硅氧烷再处理而成的疏水性二氧化硅粉末,以及与上述同样地进行了表面疏水化处理的石英粉末(结晶性二氧化硅)、熔融石英粉末、硅藻土等。这些中,从机械强度的提高、液体注射成型性(LIMS成型性)和模具脱模性的提高、各组成的分散稳定性提高等方面出发,特别优选气相法二氧化硅。

[0312] 在该疏水化处理中,使用表面处理剂对二氧化硅表面进行了处理的二氧化硅粉末优选为预先在粉体的状态下直接处理的二氧化硅粉末,作为通常处理方法,能够采用一般公知的技术,例如,在常压下密闭的机械混炼装置中,或者在流动层中放入上述未处理的二氧化硅粉末和1种或2种以上的处理剂,根据需要,在非活性气体存在下在室温或热处理下进行混合处理,根据情形可使用催化剂和用于促进水解的水,通过在混炼后干燥,从而能够制备。表面处理剂的配混量只要为由该表面处理剂能够将二氧化硅粉末的表面被覆的面积计算的量以上即可。

[0313] (D)成分的疏水性二氧化硅粉末的疏水化处理度以处理后的该疏水性二氧化硅粉末整体中的表面碳量(碳含有率:质量%)计,优选为0.1～20质量%的范围,更优选为0.5～10质量%的范围。如果表面碳量不到0.1质量%,则有时与(A)成分的均匀的混炼变得困难,

如果表面碳量超过20质量%,则有时对于该组合物的固化物,得不到充分的机械强度。再有,在本发明中,表面碳量为采用公知的元素分析法测定的值。

[0314] 再有,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末在处理后的表面碳中具有烯基的情况下,优选该表面烯基量为1.0×10^{-3}～2.0×10^{-2}mol/100g的范围,更优选为1.5×10^{-3}～1.5×10^{-2}mol/100g的范围。如果表面烯基量超过2.0×10^{-2}mol/100g,则与(A)成分的均匀的混炼有时变得困难。再有,在本发明中,表面烯基量为采用FT-IR测定的值。

[0315] 再有,上述的各种二氧化硅粉末如果不是将表面进行了疏水化处理的疏水性二氧化硅粉末(即,在为表面未被疏水化处理的未处理的亲水性二氧化硅粉末的情况下),不能充分地提高固化物的橡胶物理性质,另外,也不能使优异的液体注射成型性(LIMS成型性)、模具脱模性显现。

[0316] 另外,为了提高固化物的机械强度(橡胶硬度、拉伸强度、撕裂强度、断裂伸长率)等橡胶物理性质,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末的采用BET法得到的比表面积必须为50m^2/g以上,优选为100m^2/g以上,另一方面,由于在组合物中配混二氧化硅粉末时的粘度增加变大,有时配混变得困难,因此优选为300m^2/g以下。

[0317] 进而,(D)成分的疏水性二氧化硅粉末优选堆积密度为30～180g/L,特别优选为40～150g/L。如果疏水性二氧化硅粉末的堆积密度比30g/L小,则组合物的粘度增大,因此有时配混变得困难,如果超过180g/L,则有时无法赋予充分的补强效果。再有,在本发明中,堆积密度是采用轻敲法等测定的值。

[0318] (D)成分的疏水性二氧化硅粉末可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0319] 该(D)成分的疏水性二氧化硅粉末的配混量相对于(A)成分100质量份,为10～40质量份,更优选为15～30质量份。如果不到10质量份,则看不到机械强度的提高,另外,如果比40质量份多,则粘度的上升大,配混变得困难。

[0320] [(E)成分]

[0321] (E)成分为氢化硅烷化反应控制剂,是根据需要配混的任选成分。作为氢化硅烷化加成反应控制剂的例子,可列举出1-乙炔基-1-环己醇(别名:1-乙炔基-1-羟基环己烷)、3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、苯基丁炔醇等炔属醇、或具有由上述通式(4)表示的全氟烷基、或者由上述通式(5)、(6)表示的全氟氧烷基的氯硅烷与炔属醇的反应产物、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、异氰脲酸三烯丙酯等、或者聚乙烯基硅氧烷、有机磷化合物等,通过其添加,能够适度地保持固化反应性和保存稳定性。该(E)成分可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0322] (E)成分的配混量在不损害本发明的目的的范围内是任意的,配混(E)成分时的配混量相对于(A)成分100质量份,优选0.05～5质量份,更优选0.1～2质量份。在配混的情况下,如果过少,则有时作业性差(得不到充分的货架期、适用期),如果过多,则有时组合物的固化性降低。

[0323] [其他成分]

[0324] 在本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物中,为了提高其实用性,除了上述(A)～(E)成分以外,作为任选成分,根据需要可配混(D)成分以外的填充剂、能够对该组合物的固化物赋予自粘接性的粘接助剂(粘接性提高剂)、增塑剂、粘度调节剂、可挠性赋予剂、氧化钛、氧化铁、炭黑、铝酸钴等无机颜料、氧化钛、氧化铁、炭黑、氧化铈、氢氧化铈、碳酸锌、碳

酸镁、碳酸锰等耐热提高剂、氧化铝、氮化硼、碳化硅、金属粉末等热传导性赋予剂、炭黑、银粉末、导电性氧化锌等导电性赋予剂等。这些添加剂的配混量在不损害本发明的目的的范围内是任意的。

[0325] [粘接助剂(粘接性提高剂)]

[0326] 粘接助剂为在1分子中具有与硅原子直接键合的氢原子、全氟烷基或全氟氧烷基、和经由可包含氧原子的二价的烃基与硅原子键合的环氧基或三烷氧基甲硅烷基或其两者的有机聚硅氧烷,具有作为对将本发明的组合物固化而得到的固化物给予自粘接性的粘接赋予剂的功能。

[0327] 上述全氟烷基或全氟氧烷基为从与上述(A)成分的相容性、分散性和固化后的均匀性等的观点出发而被引入的基团。

[0328] 作为该全氟烷基或全氟氧烷基,可列举出由上述的通式(4)~(6)表示的基团。

[0329] 另外,上述全氟烷基或全氟氧烷基优选经由可包含选自硅原子、氧原子和氮原子中的至少一种的二价的烃基(连接基团)与构成聚硅氧烷的硅原子连接,作为该二价的烃基,可为介入有亚烷基、亚芳基和它们的组合、或者在这些基团中使选自醚键氧原子、酰胺键、羰基键、酯键和二甲基亚甲硅烷基等二有机亚甲硅烷基中的1种或2种以上的结构等的基团,例如可列举出

[0330] $-CH_2CH_2-$、

[0331] $-CH_2CH_2CH_2-$、

[0332] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$、

[0333] $-CH_2CH_2CH_2-NH-CO-$、

[0334] $-CH_2CH_2CH_2-N(Ph)-CO-$、

[0335] $-CH_2CH_2CH_2-N(Me)-CO-$、

[0336] $-CH_2CH_2CH_2-N(Et)-CO-$、

[0337] $-CH_2CH_2CH_2-N(iPr)-CO-$、

[0338] $-CH_2CH_2CH_2-O-CO-$、

[0339] $-CH_2CH_2CH_2-Si(Me)_2-O-Si(Me)_2-CH_2CH_2CH_2-$、

[0340] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-O-Si(Me)_2-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$、

[0341] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-Ph'-N(Me)-CO-$、

[0342] $-CH_2CH_2-Si(Me)_2-O-Si(Me)_2-CH_2CH_2-Si(Me)_2-Ph'-N(Me)-CO-$、

[0343] $-CH_2-[CH_2CH_2-Si(Me)_2]_3-Ph'-NH-CO-$、

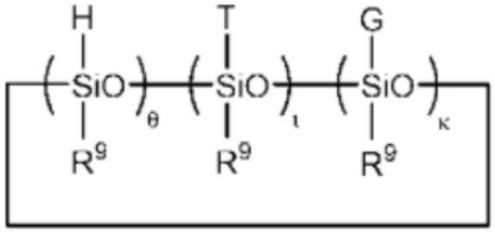
[0344] $-[CH_2CH_2-Si(Me)_2]_3-Ph'-N(Me)-CO-$

[0345] (其中,Me为甲基,Et为乙基,iPr为异丙基,Ph为苯基,Ph'为亚苯基。)

[0346] 等碳原子数2~12的基团。再有,在上述例示的结构中,优选左侧的键合端与构成聚硅氧烷的硅原子键合,右侧的键合端与全氟烷基或全氟氧烷基键合。

[0347] 作为上述的有机聚硅氧烷,优选由下述通式(17)表示的环状有机聚硅氧烷。

[0348] [化84]

[0349] 

(17)

[0350] (式中,θ为1～6的整数,优选为1～5的整数,ι为1～4的整数,优选为1～3的整数,κ为1～4的整数,优选为1～3的整数,θ+ι+κ为4～10的整数,优选为4～8的整数。另外,R^9相互独立地为未取代或取代的一价的烃基,T相互独立地为经由可包含选自硅原子、氧原子和氮原子中的至少一种的二价的烃基与硅原子键合的全氟烷基或全氟氧烷基,G相互独立地为经由可包含氧原子的二价的烃基与硅原子键合的环氧基或三烷氧基甲硅烷基。不过,对-(SiO)(H)R^9-、-(SiO)(T)R^9-和-(SiO)(G)R^9-的键合的顺序并无限定。)

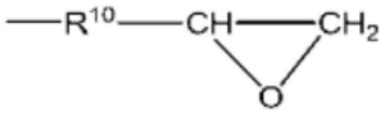
[0351] 上述通式(17)中,R^9相互独立地为未取代或取代的一价的烃基,可列举出与上述的R^8同样的基团,优选甲基、乙基。

[0352] 另外,T相互独立地为经由可包含选自硅原子、氧原子和氮原子中的至少一种的二价的烃基与硅原子键合的全氟烷基或全氟氧烷基,作为该全氟烷基或全氟氧烷基,可列举出由上述的通式(4)～(6)表示的基团。另外,作为可包含选自硅原子、氧原子和氮原子中的至少一种的二价的烃基,能够例示上述的亚烷基、亚芳基和它们的组合、或者在这些基团中介入有选自醚键氧原子、酰胺键、羰基键、酯键和二甲基亚甲硅烷基等二有机亚甲硅烷基中的1种或2种以上的结构等的基团等。

[0353] 另外,G相互独立地为经由可包含氧原子的二价的烃基与硅原子键合的环氧基或三烷氧基甲硅烷基。

[0354] 作为这样的环氧基,例如可列举出由下述通式(18)表示的环氧基和由后述的通式(19)表示的脂环式环氧基。

[0355] [化85]

[0356] 

(18)

[0357] 在上述通式(18)中,R^{10}为可包含氧原子、特别是醚键氧原子、羰基键或酯键的优选碳原子数1～10、更优选碳原子数1～5的二价的烃基,具体地,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基等亚烷基、亚环己基等亚环烷基、氧亚乙基、氧亚丙基、氧亚丁基等氧亚烷基、下述所示的结构

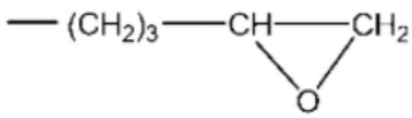
[0358] $-CH_2CH_2CH_2OCH_2-$、

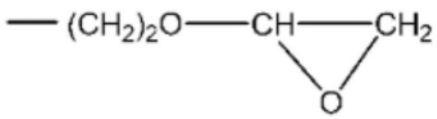
[0359] $-CH_2CH_2CH_2OCO-$

[0360] 等。

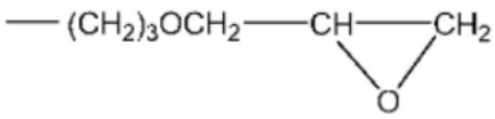
[0361] 作为这样的环氧基的具体例,可列举出下述所示的实例。

[0362] [化86]





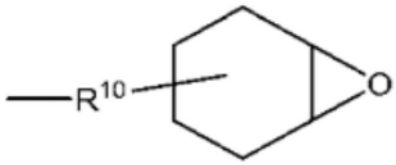
[0363]



[0364] 另外,作为上述脂环式环氧基,优选由下述式(19)

[0365] [化87]

[0366]



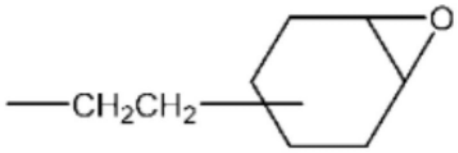
(19)

[0367] (式中,R^{10}与上述相同。)

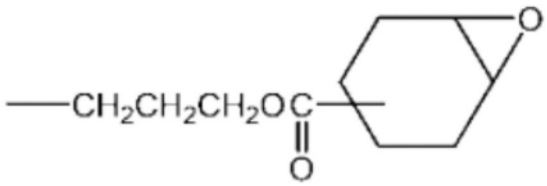
[0368] 表示的环氧环已基。

[0369] 作为这样的环氧环已基的具体例,可列举出下述所示的实例。

[0370] [化88]



[0371]



[0372] 另一方面,作为上述三烷氧基甲硅烷基,例如可列举出由下述通式(20)表示的基团。

[0373] $-R^{11}-Si(OR^{12})_3$ (20)

[0374] 上述通式(20)中,R^{11}为优选碳原子数1~10、更优选碳原子数1~5的二价的烃基,具体地,可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚环己基、亚辛基等亚烷基等。另外,R^{12}为优选碳原子数1~8、更优选碳原子数1~4的一价的烃基,具体地,可列举出甲基、乙基、正丙基等烷基等。

[0375] 作为这样的三烷氧基甲硅烷基的具体例,可列举出下述所示的实例。

[0376] $-(CH_2)_2-Si(OMe)_3$

[0377] $-(CH_2)_3-Si(OMe)_3$

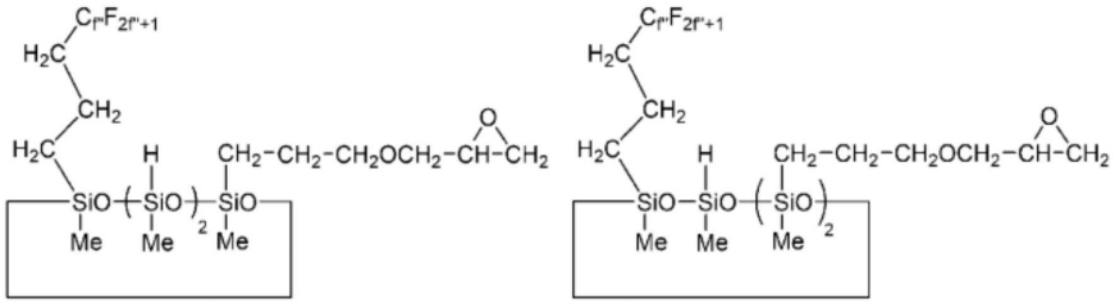
[0378] $-(CH_2)_2-Si(OEt)_3$

[0379] $-(CH_2)_3-Si(OEt)_3$

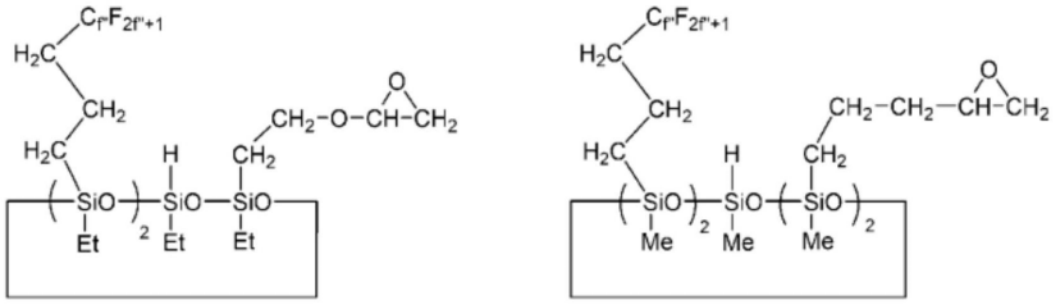
[0380] (其中,Me为甲基,Et为乙基。)

[0381] 作为这样的粘接助剂,例如可列举出下述的化合物。应予说明,Me表示甲基,Et表示乙基。另外,各硅氧烷单元的排列是无规的。

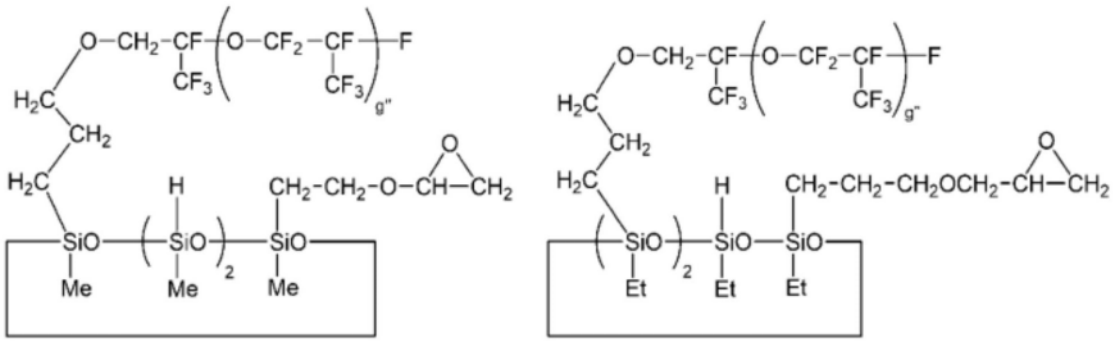
[0382] [化89]



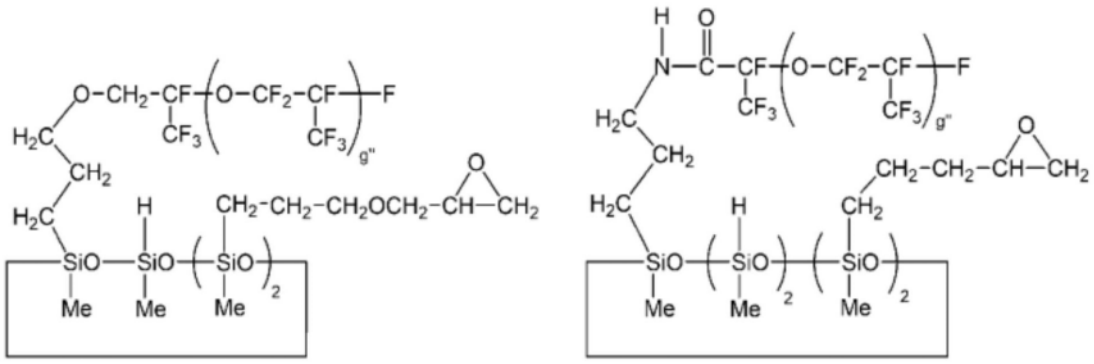
[0383]



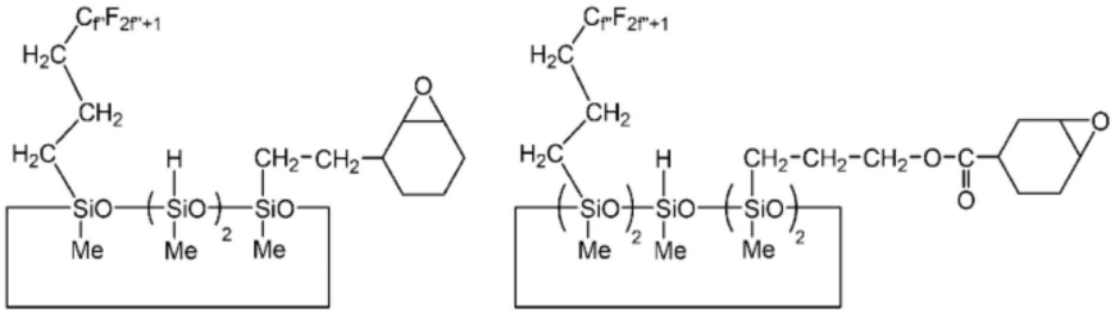
[0384] [化90]



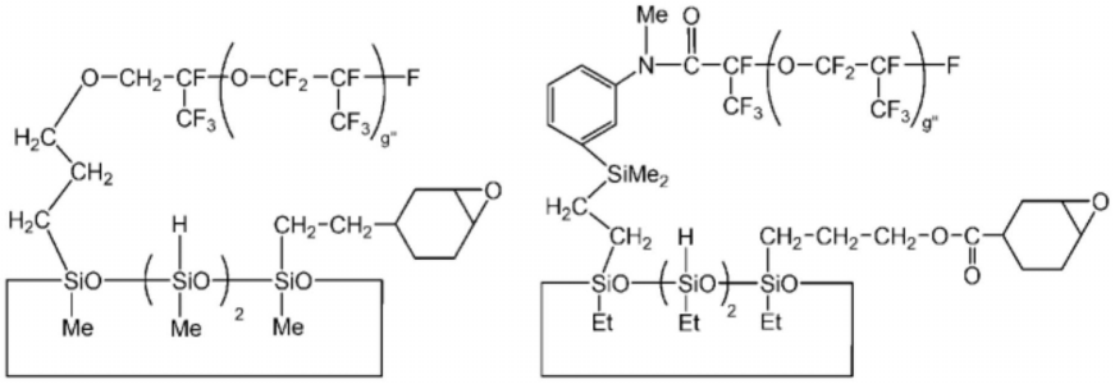
[0385]

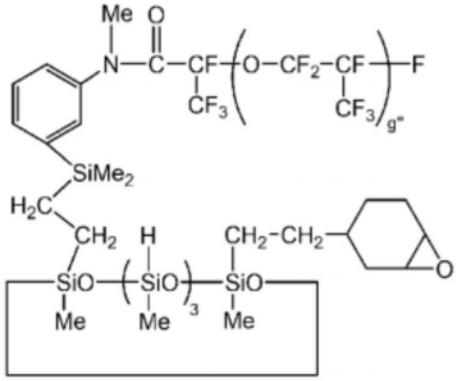


[0386] [化91]

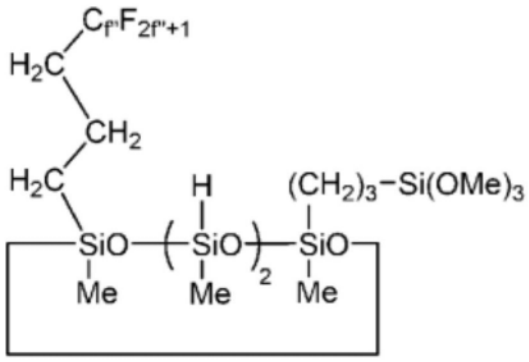
[0387] 

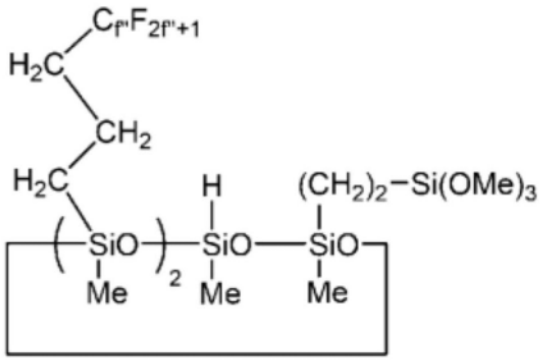
[0388] [化92]



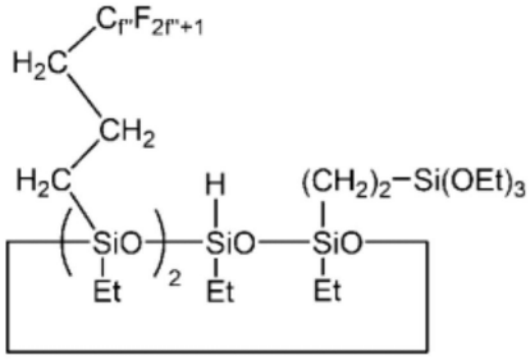
[0389] 

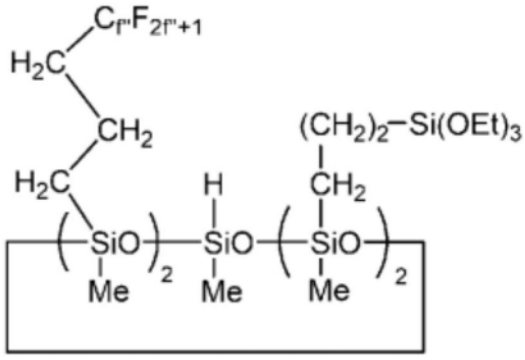
[0390] [化93]



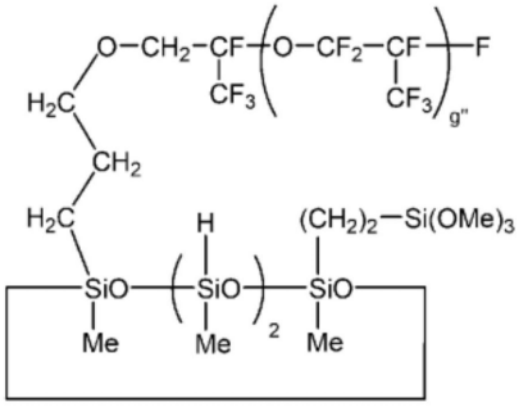


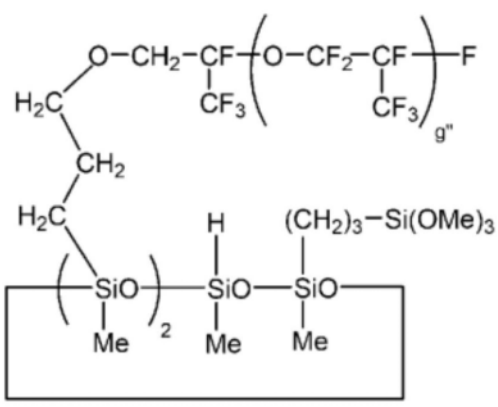
[0391]



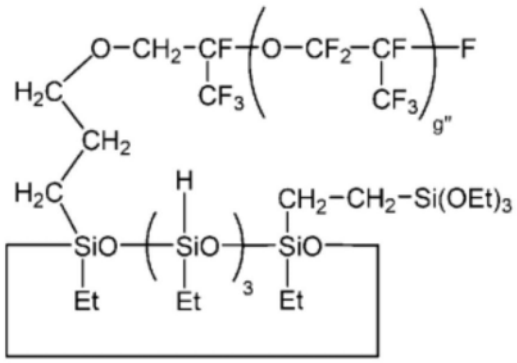


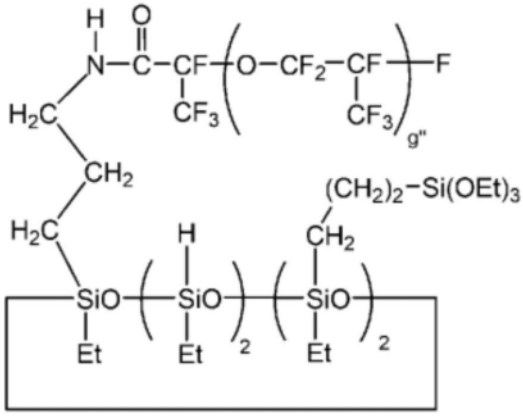
[0392] [化94]



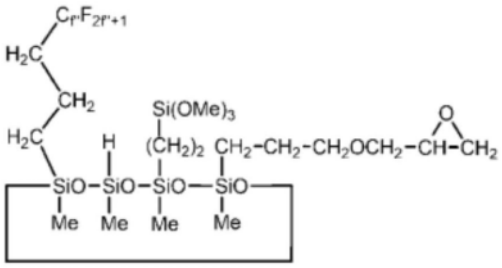


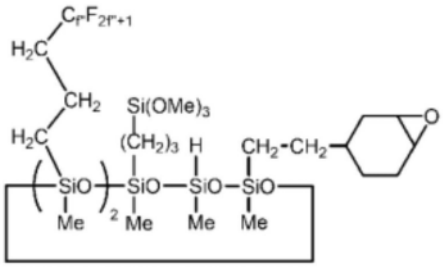
[0393]



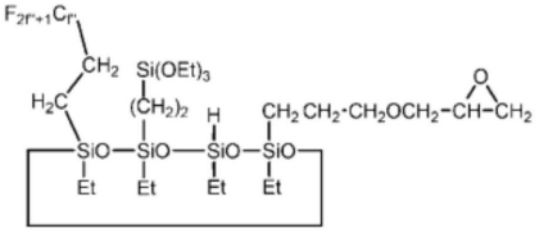


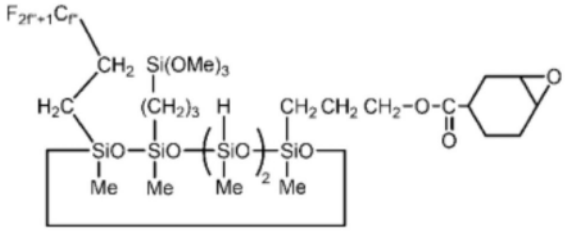
[0394] [化95]



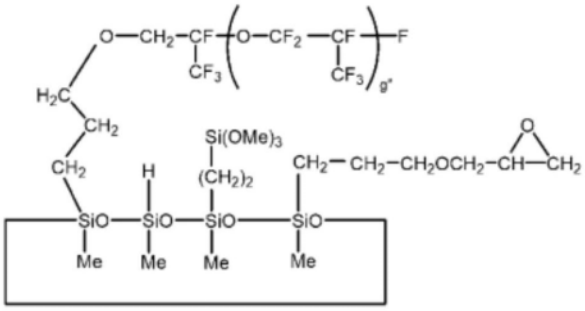


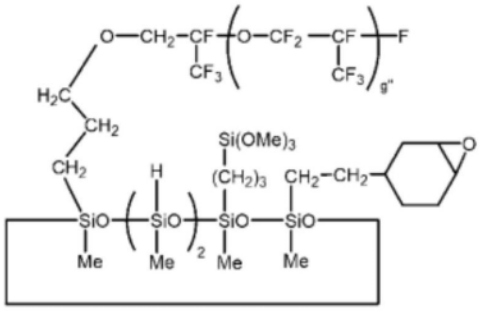
[0395]



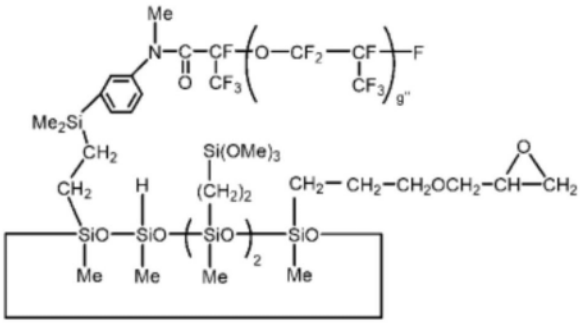


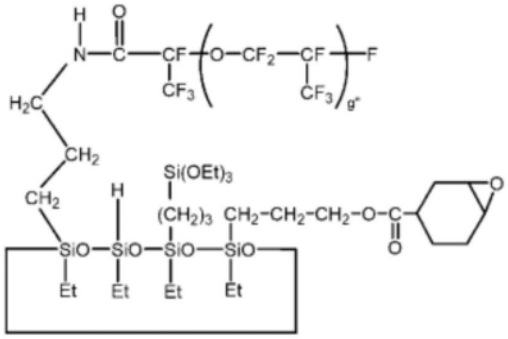
[0396] [化96]





[0397]





[0398] (式中,f”为1～10的整数,g”为1～50的整数。)

[0399] 该粘接助剂可单独使用1种,也可将2种以上并用。另外,配混粘接助剂时的使用量相对于(A)成分100质量份,优选0.01～20质量份的范围,更优选为0.01～10质量份的范围,进一步优选为0.01～8质量份的范围。在不到0.01质量份的情况下,有可能得不到充分的粘接性,如果超过20质量份,将本发明的组合物固化而得到的固化物的物理强度有可能降低。

[0400] 作为增塑剂、粘度调节剂、可挠性赋予剂,能够使用由下述通式(21)、(22)表示的、在分子中不具有参与氢化硅烷化加成反应的官能性基团(烯基和氢甲硅烷基)的非反应性(无官能性)的直链状多氟化合物、和/或由下述通式(23)表示的多氟单烯基化合物。

[0401] $F-(CF_2CF_2CF_2O)_w-J$ (21)

[0402] (式(21)中,J为由$C_oF_{2o+1}-$(o为1～3的整数)表示的基团,w为1～500的整数,优选为2～300的整数。)

[0403] $J-\{(OCF(CF_3)CF_2)_x-(OCF_2CF_2)_y-(OCF_2)_z\}-O-J$ (22)

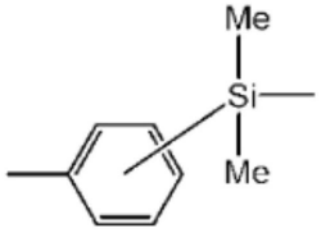
[0404] (式(22)中,J与上述相同,x和y各自为0～300的整数,优选为0～150的整数。不过,不包括x和y都为0的情形。另外,z为1～300的整数,优选为1～150的整数。各重复单元之间可无规地键合。)

[0405] $F-[CF(CF_3)CF_2O]_m-C_nF_{2n}-U-CH=CH_2$ (23)

[0406] [式(23)中,m为1～200的整数,优选为1～150的整数,n为1～3的整数,U为单键、或$-CH_2-$、$-OCH_2-$、$-CH_2OCH_2-$或$-CO-NR^{13}-V-$。

[0407] [再有,这些各基团的左端与C_nF_{2n}基键合,右端与CH基键合。另外,R^{13}为氢原子、甲基、苯基或烯丙基,V为$-CH_2-$、由下述结构式(24)表示的基团或由下述结构式(25)表示的基团。

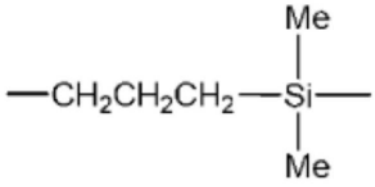
[0408] [化97]

[0409] 

(24)

[0410] (该基团是在邻位、间位或对位所示的二甲基苯基亚甲硅烷基,左端与氮原子键合,右端与碳原子键合。Me表示甲基。)

[0411] [化98]

[0412] 

(25)

[0413] (左端与氮原子键合,右端与碳原子键合。Me表示甲基。)]]

[0414] 作为由上述通式(21)或(22)表示的直链状多氟化合物的具体例,可列举出下述的化合物。

[0415] $F-(CF_2CF_2CF_2O)_{w'}-CF_2CF_3$

[0416] (w'为1～200的整数。)

[0417] $CF_3-\{(OCF(CF_3)CF_2)_{x'}-(OCF_2)_{z'}\}-O-CF_3$

[0418] (x'为1～200的整数,z'为1～200的整数。各重复单元之间可无规地键合。)

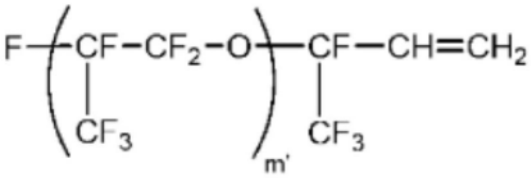
[0419] $CF_3-\{(OCF_2CF_2)_{y'}-(OCF_2)_{z'}\}-O-CF_3$

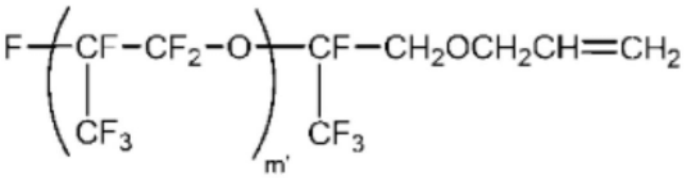
[0420] (y'为1～200的整数,z'为1～200的整数。各重复单元之间可无规地键合。)

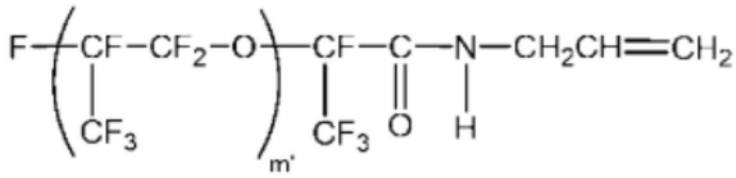
[0421] 由上述通式(21)或(22)表示的直链状多氟化合物可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0422] 作为由上述通式(23)表示的多氟单烯基化合物的具体例,可列举出下述的实例。

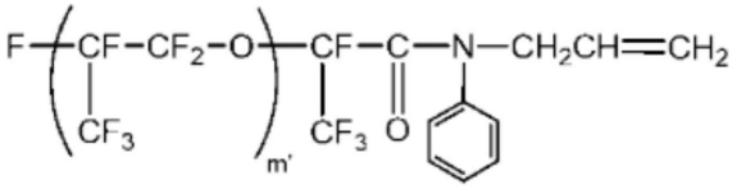
[0423] [化99]

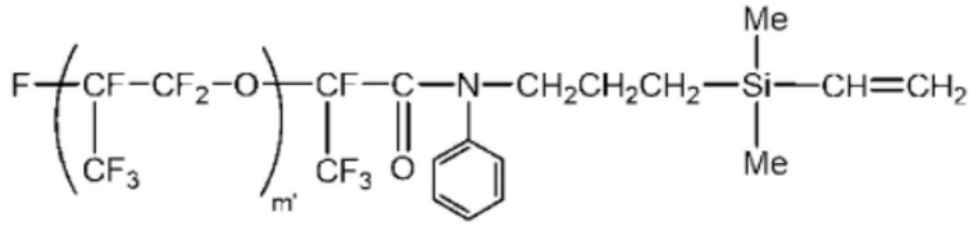


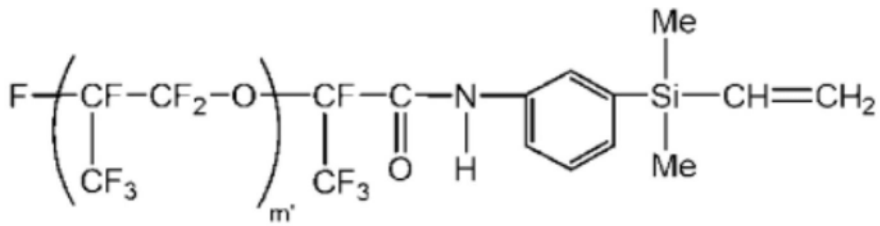


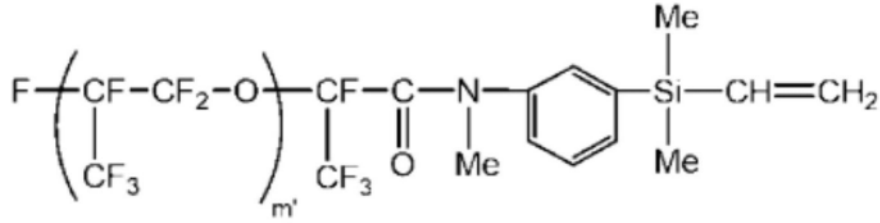


[0424]









[0425] (其中,m'为1～200的整数。Me表示甲基。)

[0426] 由上述通式(23)表示的多氟单烯基化合物可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0427] 这些添加剂的配混量在不损害本发明的目的的范围内是任意的。

[0428] 本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物能够通过将上述的(A)～(D)成分、根据需要使用的(E)成分和其他成分的规定量采用公知的方法均匀地混合而制备,特别优选采用

下述方法制备。首先,将(A)成分和(D)成分的规定量,使用行星式混合机和捏合机等设备进行混炼。配混这些时,即使是室温也没有任何问题,根据使剪切热稳定等目的,可在聚合物没有分解的温度范围中加热,其条件优选在100～300℃下进行10分～8小时左右。其次,将该混炼物冷却到室温,进而,使用三辊磨机等设备,在室温(25℃±10℃)下处理(混炼)。其次,在得到的混炼物中,使用行星式混合机等设备,加入(C)成分的规定量,在室温下混炼1～120分钟,进而,根据需要加入(E)成分和其他任选成分的规定量,在室温下混炼1～120分钟后,加入(B)成分的规定量,在室温下混炼1～120分钟,从而能够制备热固化性全氟聚醚橡胶组合物。

[0429] 作为本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物的成型方法,可采用常规方法,能够从注射成型、传递成型、注入成型、压缩成型、挤出成型、涂布等中选择与目的相符的最佳的手段。特别地,本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物在固化前为低粘度的液体,注射成型性和模具脱模性优异,因此优选采用注射成型进行成型。

[0430] 这种情况下,作为热固化性全氟聚醚橡胶组合物的固化条件,通过在100～200℃、特别在110～190℃、尤其在120～170℃的温度下加热0.1～30分钟、特别是1～30分钟、尤其是5～20分钟,从而能够使其固化。进而,根据需要,任选地,可在100～230℃下进行1～24小时左右的二次硫化(后固化)。

[0431] 这样得到的本发明的热固化性全氟聚醚橡胶组合物的固化物的耐热性、耐化学品性、耐溶剂性、低温特性和橡胶物理性质(机械强度、伸长率等)等优异,因此能够适用于燃料调节器用隔膜、脉动阻尼器用隔膜、油压开关用隔膜、EGR用隔膜等隔膜类、滤罐用阀、动力控制用阀等阀门类、快速接头用O形环、喷射器用O形环等O形环类、或者油封、气缸盖用垫圈等密封材料等、化学设备用橡胶部件、具体地泵用隔膜、阀类、O形环类、软管类、填料类、油封、垫圈等密封材料等、喷墨打印机用橡胶部件、半导体制造线用橡胶部件、具体地化学品接触的设备用的隔膜、阀、O形环、填料、垫圈等密封材料等、需要低摩擦耐磨损性的阀等、分析、理化设备用橡胶部件、具体地泵用隔膜、阀、密封部件(O形环、填料等)、医疗设备用橡胶部件、具体地泵、阀、接头等、以及帐篷膜材料、密封剂、成型部件、挤出部件、被覆材料、复印机辊材料、电气用防湿涂布材料、传感器用封装材料、燃料电池用密封材料、层叠橡胶布等用途。

[0432] 实施例

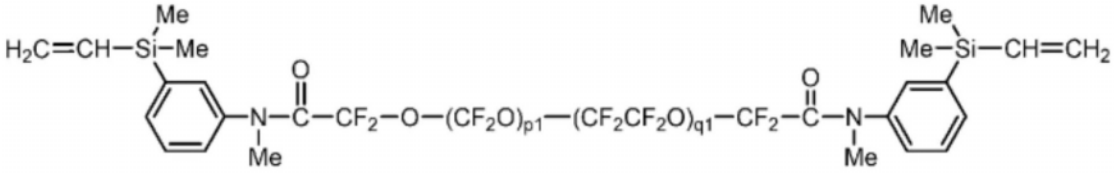
[0433] 以下示出合成例、实施例和比较例,对本发明具体地说明,但本发明并不限定于下述的实施例。再有,在下述的例示式中,Me为甲基。另外,在下述的例示中,烯基含量和SiH基含量采用^{1}H-NMR测定。室温表示25℃。

[0434] 以下示出下述实施例和比较例中使用的(A)～(E)成分。

[0435] (A)成分

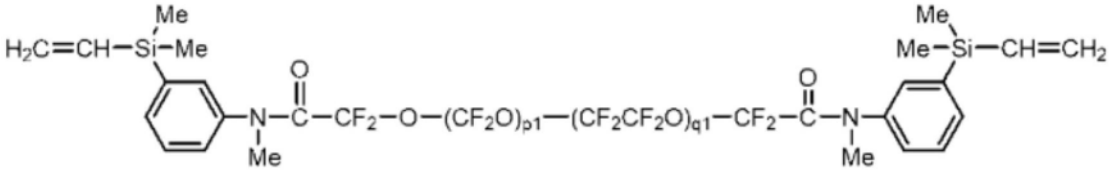
[0436] (A-1):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝120、p1:q1＝48:52、烯基含量0.017摩尔/100g)

[0437] [化100]

[0438] 

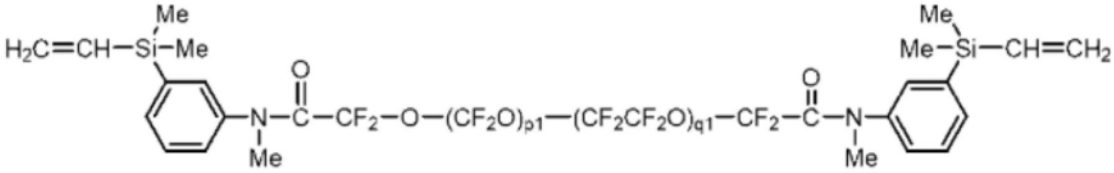
[0439] (A-2):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝90、p1:q1＝48:52、烯基含量0.023摩尔/100g)

[0440] [化101]

[0441] 

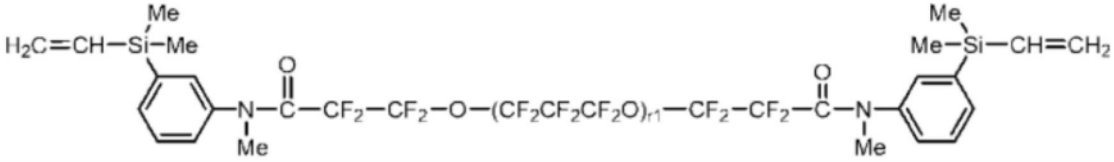
[0442] (A-3):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝35、p1:q1＝48:52、烯基含量0.053摩尔/100g)

[0443] [化102]

[0444] 

[0445] (A-4):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(r1＝120、烯基含量0.0098摩尔/100g)

[0446] [化103]

[0447] 

[0448] (A-5):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(qs1+qs2＝58、烯基含量0.0097摩尔/100g)

[0449] [化104]

[0450] 

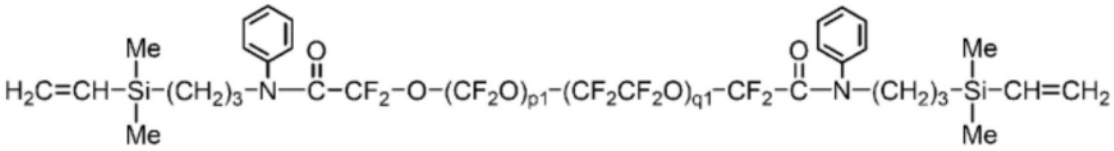
[0451] (A-6):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝120、p1:q1＝48:52、烯基含量0.018摩尔/100g)

[0452] [化105]

[0453] $H_2C=CH-CH_2-O-CH_2-CF_2-O-(CF_2O)_{p1}-(CF_2CF_2O)_{q1}-CF_2-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$

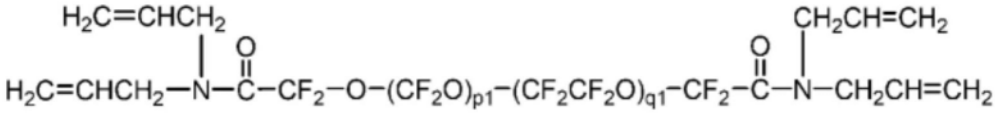
[0454] (A-7):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝120、p1:q1＝48:52、烯基含量0.017摩尔/100g)

[0455] [化106]

[0456] 

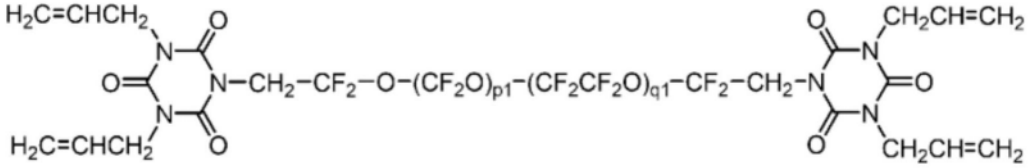
[0457] (A-8):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝120、p1:q1＝48:52、烯基含量0.036摩尔/100g)

[0458] [化107]

[0459] 

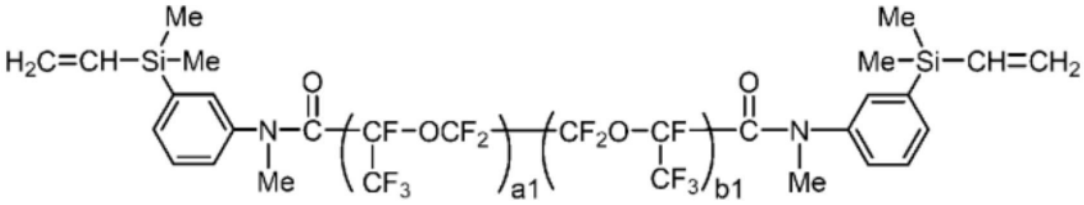
[0460] (A-9):由下述式表示的全氟聚醚聚合物(p1+q1＝120、p1:q1＝48:52、烯基含量0.034摩尔/100g)

[0461] [化108]

[0462] 

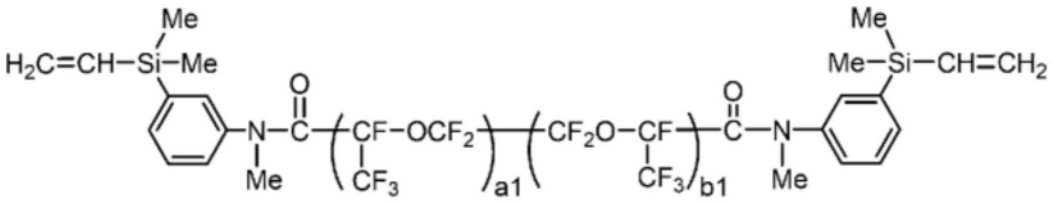
[0463] (A-10):由下述式表示的含有烯基的聚合物(a1+b1＝120、a1:b1＝1:1、烯基含量0.0092摩尔/100g)

[0464] [化109]

[0465] 

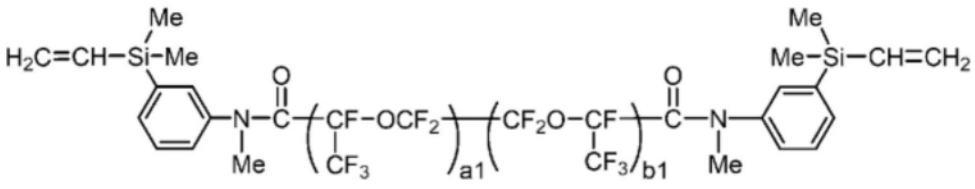
[0466] (A-11):由下述式表示的含有烯基的聚合物(a1+b1＝100、a1:b1＝1:1、烯基含量0.012摩尔/100g)

[0467] [化110]

[0468] 

[0469] (A-12):由下述式表示的含有烯基的聚合物(a1+b1＝35、a1:b1＝1:1、烯基含量0.030摩尔/100g)

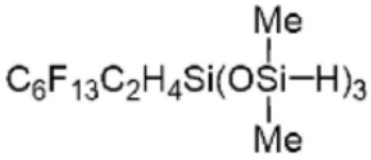
[0470] [化111]

[0471] 

[0472] (B)成分

[0473] (B-1):由下述式表示的化合物(SiH基含量0.0050摩尔/g)

[0474] [化112]

[0475] 

[0476] (C)成分

[0477] (C-1):铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液(铂浓度0.5质量%)

[0478] (D)成分

[0479] (D-1):将A-130(日本AEROSIL株式会社制。亲水性气相法二氧化硅。)用六甲基二硅氮烷和1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氮烷的混合处理剂进行了表面疏水化处理的疏水性气相法二氧化硅。(BET比表面积:约200m^2/g、表面碳量(碳含有率):约5.0质量%、表面乙烯基量:3.00×10^{-3}mol/100g、堆积密度:约50g/L)

[0480] (D-2):R-972(日本AEROSIL株式会社制。用二甲基二氯硅烷将表面疏水化处理的疏水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约110m^2/g、表面碳量(碳含有率):0.6~1.2质量%、堆积密度:约50g/L)

[0481] (D-3):R-974(日本AEROSIL株式会社制。用二甲基二氯硅烷将表面疏水化处理的疏水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约170m^2/g、表面碳量(碳含有率):0.9~1.5质量%、堆积密度:约50g/L)

[0482] (D-4):R-976(日本AEROSIL株式会社制。用二甲基二氯硅烷将表面疏水化处理的疏水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约250m^2/g、表面碳量(碳含有率):约1.5质量%、堆积密度:约50g/L)

[0483] (D-5):R-8200(日本AEROSIL株式会社制。用六甲基二硅氮烷将表面疏水化处理的疏水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约160m^2/g、表面碳量(碳含有率):约2.0~4.0质量%、堆积密度:约140g/L)

[0484] (D-6):A-130(日本AEROSIL株式会社制。亲水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约130m^2/g、堆积密度:约50g/L)

[0485] (D-7):A-200(日本AEROSIL株式会社制。亲水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约200m^2/g、堆积密度:约50g/L)

[0486] (D-8):A-300(日本AEROSIL株式会社制。亲水性气相法二氧化硅。BET比表面积:约300m^2/g、堆积密度:约50g/L)

[0487] (E)成分

[0488] (E-1):1-乙炔基-1-羟基环已烷的50质量%甲苯溶液

[0489] [实施例1~17、比较例1~13]

[0490] 在实施例1~17、比较例1~13中,对于各成分,使用表3~6中所示的规定的量,如下所述制备了组合物。另外,按照下述方法,使该组合物成型固化,制作固化物,进行了拉伸强度、断裂时伸长率、LIMS成型性、模具脱模性的评价。

[0491] 〈实施例1~17、比较例1~13的组合物的制备〉

[0492] 首先,使用行星式混合机,将(A)成分和(D)成分以表3～6所示的规定的量在120℃下混炼了1小时。将混炼物冷却到室温后,在室温下实施2次三辊磨机处理。对于得到的混炼物130质量份,加入表3～6中所示的规定的量的(C)成分,使用行星式混合机在室温下混炼了10分钟。进而,加入表3～6中所示的规定的量的(E)成分,使用行星式混合机,在室温下混炼了10分钟后,加入表3～6中所示的规定的量的(B)成分,使用行星式混合机在室温下混炼了10分钟,得到了组合物。再有,(B)成分以成为[(B)成分的SiH基/(A)成分的烯基]＝1.2(摩尔比)的方式添加。

[0493] 〈实施例1～17、比较例1～13的固化物的制作〉

[0494] 对于实施例1～17、比较例1～13的组合物,进行150℃×10分钟的模压交联(一次交联),成型了厚2.0mm的橡胶片材。进而,进行200℃×4小时的烘箱交联(二次交联),制作了固化物。

[0495] 〈固化物的拉伸强度〉

[0496] 按照JIS K6249测定实施例1～17、比较例1～13的固化物的拉伸强度,基于以下的标准评价。将结果示于表3～6。

[0497] [评价标准]

[0498] ◎:10.0MPa以上

[0499] ○:7.0MPa以上且不到10.0MPa

[0500] △:4.0MPa以上且不到7.0MPa

[0501] ×:不到4.0MPa

[0502] 〈固化物的断裂时伸长率〉

[0503] 按照JIS K6249测定实施例1～17、比较例1～13的固化物的断裂时伸长率,基于以下的标准评价。将结果示于表3～6。

[0504] [评价标准]

[0505] ◎:300%以上

[0506] ○:200%以上且不到300%

[0507] △:100%以上且不到200%

[0508] ×:不到100%

[0509] 〈LIMS成型性、模具脱模性〉

[0510] 使用注射成型机(10吨LIMS成型机,NS-10LIMS规格,日精树脂株式会社制)和带有O形环(尺寸214)9个的模具,参考日本特开2005-24695号公报(专利文献3),在表1所示的注射成型条件下成型了O形环(尺寸214)。采用以下的4个阶段评价了各组合物的成型性。LIMS成型性由成型加工时的“注射成型性”和完成的成型品的“成型品外观”这2个评价项目组成,分别设置了下述表2所示的评价标准。进而,作为模具脱模性,采用下述所示的标准评价了从模具将O形环取出的容易性。将结果示于表3～6。

[0511] 〈模具脱模性的评价标准〉

[0512] ◎:非常良好

[0513] ○:良好

[0514] △:略微良好

[0515] ×:困难

[0516] [表1]

[0517]

材料供给量（mm）		6
成型温度（℃）	固定型	190
	移动型	190
注射压力（%）	1次压力	60
	2次压力	20
注射速度（%）	1次速度	5
	2次速度	5
注射时间（sec）		1.5
硫化时间（sec）		30
减压动作		ON
减压度（Pa）		0.1

[0518] [表2]

[0519]

评价标准	注射成型性	成型品外观
◎	表1的注射条件下未确认到组合物的流动不良等	未确认到外观不良等
○	如果调整注射条件，则未确认到流动不良等	未确认到外观不良等
△	如果调整注射条件，则未确认到流动不良等	少量地发现混入空气或浇口部受损
×	即使调整注射条件，仍确认到流动不良等	大量地发现混入空气或浇口部受损

[0520] [表3]

[0521]

组合物配混量（质量份）		实施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A)成分	A-1	100	100	100	100	100	100	100	80	80
	A-2	–	–	–	–	–	–	–	20	–
	A-3	–	–	–	–	–	–	–	–	20
	A-4	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-8	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-9	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-10	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-11	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	A-12	–	–	–	–	–	–	–	–	–
(B)成分	B-1	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.37	5.81
(C)成分	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)成分	D-1	30	15	40	–	–	–	–	30	30
	D-2	–	–	–	30	–	–	–	–	–
	D-3	–	–	–	–	30	–	–	–	–
	D-4	–	–	–	–	–	30	–	–	–
	D-5	–	–	–	–	–	–	30	–	–
	D-6	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	D-7	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	D-8	–	–	–	–	–	–	–	–	–
(E)成分	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
评价结果										
拉伸强度（MPa）		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
断裂伸长率（%）		◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○
LIMS成型性		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
模具脱模性		◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎

[0522] [表4]

[0523]

组合物配混量（质量份）		实施例							
		10	11	12	13	14	15	16	17
(A)成分	A-1	-	90	-	-	-	-	-	-
	A-2	90	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	10	10	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	100	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	100	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	100	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	100	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	100	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	100
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-
(B)成分	B-1	6.24	4.94	2.35	2.33	4.32	4.08	8.64	8.16
(C)成分	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)成分	D-1	30	30	30	30	30	30	30	30
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-6	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-7	-	-	-	-	-	-	-	-
	D-8	-	-	-	-	-	-	-	-
(E)成分	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
评价结果									
拉伸强度（MPa）		○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
断裂伸长率（%）		△	○	◎	◎	◎	◎	○	○
LIMS成型性		◎	◎	○	○	○	○	○	○
模具脱模性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0524] [表5]

[0525]

组合物配混量（质量份）		比较例					
		1	2	3	4	5	6
(A)成分	A-1	100	100	100	100	100	100
	A-2	–	–	–	–	–	–
	A-3	–	–	–	–	–	–
	A-4	–	–	–	–	–	–
	A-5	–	–	–	–	–	–
	A-6	–	–	–	–	–	–
	A-7	–	–	–	–	–	–
	A-8	–	–	–	–	–	–
	A-9	–	–	–	–	–	–
	A-10	–	–	–	–	–	–
	A-11	–	–	–	–	–	–
	A-12	–	–	–	–	–	–
(B)成分	B-1	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08	4.08
(C)成分	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)成分	D-1	–	–	–	–	5	50
	D-2	–	–	–	–	–	–
	D-3	–	–	–	–	–	–
	D-4	–	–	–	–	–	–
	D-5	–	–	–	–	–	–
	D-6	30	–	–	–	–	–
	D-7	–	30	–	–	–	–
	D-8	–	–	30	–	–	–
(E)成分	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
评价结果							
拉伸强度（MPa）		△	△	△	×	×	×
断裂伸长率（%）		△	○	△	×	△	×
LIMS成型性		○	△	○	○	○	○
模具脱模性		×	△	△	×	△	◎

[0526] [表6]

[0527]

组合物配混量（质量份）		比较例						
		7	8	9	10	11	12	13
(A)成分	A-1	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-
	A-10	100	80	80	-	90	100	-
	A-11	-	20	-	90	-	-	-
	A-12	-	-	20	10	10	-	100
(B)成分	B-1	2.21	2.34	3.21	3.31	2.71	2.21	7.20
(C)成分	C-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(D)成分	D-1	30	30	30	30	30	5	50
	D-2	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-
	D-4	-	-	-	-	-	-	-
	D-5	-	-	-	-	-	-	-
	D-6	-	-	-	-	-	-	-
	D-7	-	-	-	-	-	-	-
	D-8	-	-	-	-	-	-	-
(E)成分	E-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
评价结果								
拉伸强度（MPa）		◎	◎	○	△	○	×	×
断裂伸长率（%）		◎	○	○	△	△	△	×
LIMS成型性		×	×	×	△	△	○	○
模具脱模性		○	○	◎	◎	○	△	◎