



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217460 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100134759

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C08L83/07 (2006.01)**

C08K3/36 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

C08K5/3472 (2006.01)

H01B3/46 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/01 日本

2010-223409

2011/09/15 日本

2011-202046

(71)申請人：邁圖高新材料日本合同公司 (日本) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC (JP)

日本

(72)發明人：松倉俊彥 MATSUKURA, TOSHIHIKO (JP)；飯島宏義 IJIMA, HIROYOSHI (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

高電壓電氣絕緣零件用液狀聚矽氧橡膠組成物

(57)摘要

本發明提供一種耐電痕性(anti-tracking)聚矽氧橡膠組成物，其係提供一種拉伸永久形變小、且拉伸強度等機械強度亦優異，進一步具有良好耐電痕性之高電壓電氣絕緣硬化物者。該聚矽氧橡膠組成物其特徵在於含有：相對於(A)分子鏈兩末端經二甲基乙烯基矽氧基封鎖之二甲基聚矽氧烷 100 重量份，(B)經含有乙烯基之有機矽化合物處理，且比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽 5 至 100 重量份；(C)二甲基矽氧烷・甲基氫矽氧烷共聚物 5 至 100 重量份；(D)作為硬化劑的鉑或鉑化合物：相對於(A)成分及(C)成分之合計，以鉑原子計為 1 至 1000ppm；及(E)三唑或其衍生物：相對於(A)成分及(C)成分之合計為 1 至 10000ppm；且來自(B)成分之乙烯基量在組成物之總乙烯基量中為 40 莫耳%以上；而組成物中鍵結於矽原子之氫原子莫耳數與鍵結於矽原子之烯基莫耳數的比在 3.0 至 10.0 之範圍內。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201217460 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100134759

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **C08L83/07 (2006.01)**

C08K3/36 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

C08K5/3472 (2006.01)

H01B3/46 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/01 日本

2010-223409

2011/09/15 日本

2011-202046

(71)申請人：邁圖高新材料日本合同公司 (日本) MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS JAPAN LLC (JP)

日本

(72)發明人：松倉俊彥 MATSUKURA, TOSHIHIKO (JP)；飯島宏義 IJIMA, HIROYOSHI (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

高電壓電氣絕緣零件用液狀聚矽氧橡膠組成物

(57)摘要

本發明提供一種耐電痕性(anti-tracking)聚矽氧橡膠組成物，其係提供一種拉伸永久形變小、且拉伸強度等機械強度亦優異，進一步具有良好耐電痕性之高電壓電氣絕緣硬化物者。該聚矽氧橡膠組成物其特徵在於含有：相對於(A)分子鏈兩末端經二甲基乙烯基矽氧基封鎖之二甲基聚矽氧烷 100 重量份，(B)經含有乙烯基之有機矽化合物處理，且比表面積為 50m²/g 以上的乾式二氧化矽 5 至 100 重量份；(C)二甲基矽氧烷・甲基氫矽氧烷共聚物 5 至 100 重量份；(D)作為硬化劑的鉑或鉑化合物：相對於(A)成分及(C)成分之合計，以鉑原子計為 1 至 1000ppm；及(E)三唑或其衍生物：相對於(A)成分及(C)成分之合計為 1 至 10000ppm；且來自(B)成分之乙烯基量在組成物之總乙烯基量中為 40 莫耳%以上；而組成物中鍵結於矽原子之氫原子莫耳數與鍵結於矽原子之烯基莫耳數的比在 3.0 至 10.0 之範圍內。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種用於電纜線等電力用途零件之液狀聚矽氧組成物，並進一步有關電纜線彼此連接之終端連接部，及連接電纜線末端與端子夾具之終端連接部等用於電纜線連接部之高電壓電氣絕緣零件用的液狀聚矽氧橡膠組成物，及使用其之電纜線等電力用途零件。

特別是，關於一種液狀聚矽氧橡膠組成物，及使用其之電纜線等電力用途零件；該液狀聚矽氧橡膠組成物係可提供在電纜線的冷縮連接工法中很重要的拉伸永久形變特性極為優異，且具有高耐電痕特性而高電壓電氣絕緣性優異，進一步，對作為電力用途零件所要求之機械特性優異的聚矽氧橡膠硬化物。

【先前技術】

發明背景

迄今，聚矽氧橡膠因耐熱性、電氣特性、耐候性等極為優異之故，在電纜線的連接部被用作為電纜附屬品等的電力用途零件。

特別是對在高電壓下使用的HVI (High Voltage Insulator)被覆材料使用絕緣性高的聚矽氧橡膠，在進行該高電壓電纜的分歧/連接施工時，係頻繁地使用下述冷縮連接工法：將分歧/連接導體插入經預先擴徑之聚矽氧橡膠絕緣材料再抽出隔板使其收縮。

此時，為了將聚矽氧橡膠作為絕緣材料使用於電纜附屬品，必須具有可耐受高電壓之耐電痕性且需為高電壓電氣絕緣性優異；進一步，為了適用於冷縮連接工法，經擴徑之橡膠在抽出隔板時收縮至接近擴徑前原本的尺寸而緊密地持續緊貼於導體是重要的。

亦即，一般要求在具有耐電痕性而高電壓電氣絕緣性優異的同時，具有良好的拉伸永久形變特性。除此之外，在該等特性並存時，不會損及作為電力用途零件所必需之機械特性也是重要的。

迄今，從高電壓用耐久材料等觀點看來，為了提高耐電痕性，有配入會滲出至硬化物表面之低黏度的二甲基聚矽氧烷者，或配入具有直接鍵結於二甲基聚矽氧烷的兩末端矽原子之羥基或烷氧基等者(日本特開平7-57574號公報、日本特開平9-324123號公報、日本特開平11-111087號公報)。

又有加入了碳酸鋅或氫氧化鋁等無機質填充劑者(日本特開平9-320342號公報、日本特開平4-209655號公報)等，又有以不含無機填充劑的形式含有聚矽氧樹脂者(日本特開平11-12470號公報)。

進一步，有將三唑系化合物等含氮有機化合物與鉑觸媒或無機填充劑併用而以提高耐電痕性為目標者(日本特開平9-316336號公報)。

確實，使用該等技術可藉以提高耐電痕性，但針對拉伸永久形變特性不管用何種方法都只能得到無效結果，而

無法使良好耐電痕性與優良低拉伸永久形變特性並存。

就使優良耐電痕性與低拉伸永久形變並存的習知技術而言，提案有配入含氮有機化合物，一方面使其具有低拉伸永久形變特性，又令其符合3.5KV的耐電痕性試驗者；又有藉由配入含苯基之矽酮油令其符合4.5KV之耐電痕性試驗者，但卻不是可滿足作為構成電力零件之構件的嚴格品質要求者(日本特開2004-18701號公報)。

【發明內容】

發明概要

然而，就揭示於日本特開平7-57574號公報、日本特開平9-324123號公報、日本特開平11-111087號公報、日本特開平9-320342號公報、日本特開平4-209655號公報、日本特開平11-12470號公報及日本特開平9-316336號公報的習知技術而言，有下述課題。即，只要是含有會滲出至橡膠硬化物表面的油者就會有機械特性降低的傾向，在配入碳酸鋅或氫氧化鋁等無機填充劑時也無法獲得如以冷縮工法可得到那樣的強度。進一步，還會有下述問題點：若高度填充無機填充劑則黏度會變高，無法使用於如射出成型用材料或注入成型用材料等要求流動性的用途。

又，含有聚矽氧樹脂者機械強度低劣，無法使用於冷縮法。

進一步，若含有含苯基矽酮油則機械強度降低，且由於以聚矽氧生橡膠作為基底，故無法使用於射出成型用材料或注入成型用材料等要求流動性的用途。此外，由於在

所有的實施例中都配入有氧化金屬化合物之故，結果是無法獲得冷縮工法所必要之機械特性。

又，不僅有不含苯基者無法通過4.5kV之電痕試驗等的問題點，在拉伸永久形變特性上也無法滿足近來嚴格的品質要求。

本發明細為了解決上述問題點而完成者，其目的在於提供一種液狀聚矽氧橡膠組成物及使用其之電力用途零件；該液狀聚矽氧橡膠組成物係提供一種因拉伸永久形變極小，故適於電纜線的冷縮連接工法，同時具有作為電力用途零件所必要之拉伸強度等機械特性，及良好的耐電痕性而高電壓電氣絕緣性優異的硬化物。

亦即，本發明係一種聚矽氧橡膠組成物，其特徵在於含有：相對於(A)分子鏈兩末端經二甲基乙烯基矽氧基封鎖之二甲基聚矽氧烷100重量份，

(B)經含有乙烯基之有機矽化合物處理，且比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽5至100重量份；

(C)二甲基矽氧烷・甲基氫矽氧烷共聚物5至100重量份；

(D)作為硬化劑的鉑或鉑化合物：相對於(A)成分及(C)成分之合計，以鉑原子計為1至1000ppm；及

(E)三唑或其衍生物：相對於(A)成分及(C)成分之合計為1至10000ppm；且來自(B)成分之乙烯基在組成物之總乙烯基量中為40莫耳%以上而組成物中鍵結於矽原子之氫原子莫耳數與鍵結於矽原子之烯基莫耳數的比在3.0至10.0之

範圍內。

又，本發明係包含上述液狀聚矽氧橡膠組成物之硬化物的高電壓電氣絕緣零件。

以下詳細地說明本發明。

(A)成分所使用之分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖之二甲基聚矽氧烷係以黏度在100~1000000cSt範圍者為佳，以1000~100000cSt者為更佳。此時可單獨或混合使用黏度在指定範圍者。又，亦可併用添加二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物。

(B)成分所使用之乾式二氧化矽係比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽，宜為 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽。乾式二氧化矽亦可為經六甲基矽氮烷或三甲基氯矽烷等進行了表面處理者。

本發明的特徵在於，使用藉由將該比表面積 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽以含乙烯基之有機矽化合物進行處理而使乾式二氧化矽受載有乙烯基者。

在此，一般知道將利用含乙烯基之有機矽化合物等之乾式二氧化矽的表面處理用作為提升適度硬度與機械強度的方法(日本特開2010-13495號公報)。

作為含乙烯基之有機矽化合物，除了二乙烯四甲基二矽氮烷之外，還有含乙烯基之氯矽烷、含乙烯基之有機矽烷單體、含乙烯基之分支狀有機聚矽氧烷等，只要是會與乾式二氧化矽表面的矽醇反應之含乙烯基的表面處理劑即可。

就(B)成分的調製法而言，亦可預先以含乙烯基的有機矽化合物將乾式二氧化矽進行表面處理，在調製材料時，即在調製聚矽氧化合物時，亦可藉由與(A)成分一起和含乙烯基之有機矽化合物及乾式二氧化矽混合來調製。

此時給乾式二氧化矽之乙烯基賦予率係與給予與含乙烯基有機矽化合物原料所含有之乙烯基同等的乙烯基，可利用 ^{29}Si NMR來確認。

在此，(B)成分的配入量相對於(A)成分100重量份為5~100重量份，又，為了達成本發明之目的，來自(B)成分之乙烯基量必須在組成物總乙烯基量中佔40莫耳%以上。

若來自(B)成分的乙烯基量在組成物總乙烯基量中佔不到40莫耳%，則無法獲得拉伸永久形變、耐電痕性皆良好者。

作為(C)成分所配入之二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物由於是藉由與含烯基之有機聚矽氧烷的加成反應將其交聯而使組成物形成橡膠彈性體，因此，其為每1分子具有2個以上，且以3個以上為佳之直接鍵結於矽原子上的氫原子者。氫原子以外的鍵結於矽原子之有機基係選自烷基、苯基及3,3,3-三氟丙基所構成群組之基團，但從合成容易的點看來，以甲基為最佳。

作為該二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物，矽氧烷骨架可為直鏈狀、分支狀或環狀任一者皆可。又，該二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物在25°C時的黏度為10~1000厘泊，且特宜為20~500厘泊。

(C)成分的配入量相對於(A)成分100重量份係5~100重量份。特別以5~50重量份為佳。此時，相對於結合至(A)成分及(B)成分所含矽原子之烯基，結合至(C)成分所含矽原子之氫原子的莫耳數比為3.0~10.0，且以3.0~8.0為佳，以3.0~6.0為較佳。

此係意圖令(C)成分相對於來自(A)、(B)成分之烯基進行過量配入(莫耳比)，藉以使矽石表面所預先受載的乙烯基在足夠的情況下與屬絕緣體之二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物進行結合。

此係謀求藉由將屬通電原因之矽石表面以絕緣體材料進行保護，來提高耐電痕性。當(C)成分的配入量不滿5重量份或該莫耳比未滿3.0，則無法滿足耐電痕性，又，當(C)成分的配入量多於100重量份或該莫耳比大於10.0，則會對機械特性造成不良影響。

又，總乙烯基量並無特別規定，可依橡膠硬度等特性適宜選擇，但要以至少使其具備作為橡膠之機能的方式進行調整。

作為(D)成分所配入的鉑系觸媒為矽氫化觸媒，在此所使用的鉑系觸媒矽可例示如：Lamoreaux觸媒(鉑-辛醇錯合物，美國專利第473377號說明書)、Ashby觸媒(鉑-含乙烯基之環狀矽氧烷錯合物，美國專利第4288345號說明書)、Karstedt觸媒(鉑-含乙烯基之二矽氧烷錯合物，美國專利第3814730號說明書)等。

本發明之鉑系觸媒的配入量係使用相對於(A)成分及

(B)成分之合計，以鉑的形式為1~1000ppm，宜為5~100ppm之範圍內。視需要可適宜添加1-乙炔基-1-環己醇等的加成反應抑制劑。

(E)成分係使用三唑或其衍生物。

一般知道對聚矽氧橡膠組成物添加三唑或其衍生物係具有低壓縮形變效果(日本特開平2-242854)、難燃性賦予效果(日本特開平4-33961)、防黴性效果(日本特開平9-25410)等。

又，三唑或其衍生物對耐電痕性的效果亦為公知(日本特開平8-152977號公報，日本特開2004-18701號公報)。

然而，一般卻不知道像這樣使加成反應硬化型的液狀聚矽氧橡膠含有三唑或其衍生物時，在冷縮連接工法中為重要特性的拉伸永久形變特性會產生極度惡化；於是如何使優異耐電痕性與低拉伸永久形變並存便成為一個大問題。

在此，三唑或其衍生物的具體例有苯并三唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑及該等之衍生物。

具體而言係可例示如：苯并三唑、1-甲基苯并三唑、5,6-二甲基苯并三唑、2-苯基苯并三唑、1-甲基-1,2,3-三唑、1-苯基-1,2,3-三唑、4-甲基-2-苯基-1,2,3-三唑、1-甲基-1,2,4-三唑、1,3-二苯基-1,2,4-三唑等。三唑或其衍生物可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

本發明中，在三唑或其衍生物之中尤其以1,2,4-三唑的使用為佳。

該(E)成分的配入量相對於(A)成分及(C)成分之合計為1~10000ppm，宜為1~1000ppm。進一步以10~500ppm為佳。

(E)成分在1ppm以下時，耐電痕性會降低，在10000ppm以上則不僅會對作為本發明目的之低拉伸永久形變產生不良影響，還會產生硬化阻礙無法充分硬化。

該(E)成分一般而言由於熔點高(例如1,2,4-三唑的融點為120~121℃)，常溫下為固體之故，宜使其溶解於水；甲醇、乙醇、異丙醇等醇類；丙酮等酮類等溶媒中再行使用。藉由使其溶解於溶媒中再行使用，可使其均勻地分散在硬化物中，而可獲得較大的效果。就溶媒而言，係以水、甲醇、乙醇為佳。

再者，該等溶媒係宜在使組成物硬化前藉由加熱及/或減壓除去。此時的加熱溫度宜為100~200℃。又，進行加熱減壓時以50kPa以下為佳，以30kPa以下為較佳。

如此，來自(B)成分之乙烯基量在組成物的總乙烯基量中佔40%以上，結合於矽原子之氫原子的莫耳數與結合於矽原子之烯基的莫耳數，即藉由將SiH/烯基(莫耳比)設於3.0~10.0為止的範圍，可獲得耐電痕性優異之具有低拉伸永久形變的高電壓電氣絕緣零件用液狀聚矽氧橡膠，即使進一步併用(E)成分之三唑或其衍生物，也不會使拉伸永久形變特性惡化，而可保持高耐電痕性。

再者，再本發明之高電壓電氣絕緣零件用液狀聚矽氧橡膠中，可視需要在無損本發明之目的的範圍內添加迄今被用於聚矽氧橡膠組成物之加工助劑、耐熱添加劑、模具

離型劑、著色劑、無機及有機填充劑等。

【實施方式】

實施例

實施例1

相對於(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份，混合(B)比表面積300m²/g的乾式二氧化矽36重量份、(E)1,2,4-三唑0.0088重量份溶解於水2.5重量份而得之水溶液、作為乾式二氧化矽之表面處理劑的六甲基二矽氮烷7.6重量份與二乙烯四甲基二矽氮烷0.44重量份在室溫下以溶解器混合1.5小時，冷卻至室溫而獲得化合物1。

接著，在含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份之該化合物1中，加入由(CH₃)₂SiO單元86.21mol%與(CH₃)(CH₂=CH)SiO單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)1.3重量份、由(CH₃)₂SiH_{1/2}單元50mol%及SiO₂單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)8.5重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄

片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

實施例2

在實施例1所調製而得之含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙基矽氧基封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份的化合物1中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)10.2重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

實施例3

在實施例1所調製而得之含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙基矽氧基封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份的化合物1中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元86.21mol%與 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷/甲基乙基矽氧烷共聚物((A)成分)1.3重量份、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)10.2重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己

醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

實施例4

在實施例1所調製而得之含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙基矽氧基封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份的化合物1中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol耳%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)8.5重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

比較例1(總乙烯基量之中，填料保持的乙烯基量之比例無法滿足的例子)

將(A)分子鏈兩末端以二甲基乙基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份、(B)比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的乾式二氧化矽36重量份、(E)1,2,4-三唑0.0088重量份溶解於水2.5重量份而得之水溶液、作為乾式二氧化矽之表面處理劑的六甲基二矽氮烷7.6重量份與二乙烯四甲基二矽氮烷0.17重量份在室溫下混合1小時，加熱至150℃

進行1小時加熱混合，其後藉由加熱減壓以溶解器進行1.5小時混合，冷卻至室溫而獲得化合物2。

在該含有(A)成分100重量份之化合物2中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元86.21mol%與 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)2.8重量份、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)4.2重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

比較例2(莫耳比不滿足之例)

在同實施例1所調製而得之含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份的化合物1中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元86.21mol%與 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷/甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)1.3重量份、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)

成分)4.2重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

比較例3(填料保持的乙烯基量及莫耳比皆不滿足之例)

在同實施例1所調製而得之含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份的化合物1中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元86.21mol%與 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷/甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)2.8重量份、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)8.5重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

比較例4(在填料中完全沒有保持乙烯基的例子)

將(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份、(B)比表面積

300m²/g的乾式二氧化矽36重量份、(E)1,2,4-三唑0.0088重量份溶解於水2.5重量份而得之水溶液、作為乾式二氧化矽之表面處理劑的六甲基二矽氮烷7.6重量份在室溫下混合1小時，加熱至150℃進行1小時加熱混合，其後藉由加熱減壓以溶解器進行1.5小時混合，冷卻至室溫而獲得化合物3。

在該含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份之化合物3中，加入由(CH₃)₂SiO單元86.21mol%與(CH₃)(CH₂=CH)SiO單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)5.6重量份、由(CH₃)₂SiH_{1/2}單元50mol%及SiO₂單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)8.5重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

比較例5(大量地含有1,2,4-三唑之例)

將(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份、(B)比表面積300m²/g的乾式二氧化矽36重量份、(E)1,2,4-三唑2.24重量份溶解於水2.5重量份而得之水溶液、作為乾式二氧化矽之

表面處理劑的六甲基二矽氮烷7.6重量份與二乙烯四甲基二矽氮烷0.44重量份在室溫下混合1小時，加熱至150℃進行1小時加熱混合，其後藉由加熱減壓以溶解器進行1.5小時混合，冷卻至室溫而獲得化合物4。

然後，在該含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份之化合物4中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元86.21mol%與 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)1.3重量份、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)8.5重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

比較例6(不含1,2,4-三唑之例)

將(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份、(B)比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的乾式二氧化矽36重量份、水2.5重量份、作為表面處理劑的六甲基二矽氮烷7.6重量份與二乙烯四甲基二矽氮烷0.44重量份在室溫下混合1小時，加熱至150℃進行1小

時加熱混合，其後藉由加熱減壓以溶解器進行1.5小時混合，冷卻至室溫而獲得化合物5。

然後，在該含有(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基所封鎖之黏度50,000cSt的二甲基聚矽氧烷100重量份之化合物5中，加入由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 單元86.21mol%與 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}$ 單元13.79mol%所構成且分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物((A)成分)1.3重量份、由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_{1/2}$ 單元50mol%及 SiO_2 單元50mol%所構成且分子鏈兩末端以三甲基矽氧基封鎖的二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物((C)成分)8.5重量份、以鉑原子計為20ppm之鉑-辛醇錯合物溶液作為鉑觸媒((D)成分)(鉑含有量4.0%)、1-乙炔基-1-環己醇0.01重量份作為硬化抑制劑，並進行混合。

將經混合之組成物澆鑄到2mm厚的模具中，在溫度170℃下進行加壓硬化(1次硫化)10分鐘，得到2mm厚的橡膠薄片。其後，在烤爐中以200℃、4小時的條件進行2次硫化。

就該等橡膠薄片進行以下評價。將結果表示於表1。

[機械特性]

按照JIS K6249。

[電痕試驗]

按照IEC Publ. 587 (1984)法所規定之傾斜平板法耐電痕性試驗方法(Method 1)進行合格與否的判定。

即，使用6mm厚的聚矽氧橡膠薄片，在負載電壓4.5kV、試驗時間6小時、試驗液流量0.6ml/min條件下在試

驗片上產生電痕，經導通或貫通(破壞)者視為不合格、不產生電痕者視為合格。

[拉伸永久形變試驗]

在厚2mm、寬10mm、長90mm的試驗片兩端取20mm空間，在中央取標線間距離50mm。賦予試驗片的形變設為200%，以固定裝置固定，各以50℃－48小時、90℃－24小時之條件進行烤爐加熱處理。

加熱處理後，在已拉伸狀態下於25℃放置30分鐘，從固定裝置卸下，放置30分鐘後測定標線間距離。拉伸永久形變(%)的計算方法為(拉伸後標線間距離－拉伸前標線間距離)/(經拉伸之距離－拉伸後標線間距離)。

[表1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
化合物的種類	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 1	化合物 2	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5
(A)二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物(份)*1	1.3	0	1.3	0	2.8	1.3	2.8	5.6	1.3	1.3
(C)二甲基矽氧烷·甲基矽氧烷共聚物(份)	8.5	10.2	10.2	8.5	4.2	4.2	8.5	8.5	8.5	8.5
相對於(A)成分及(C)成分之合計的1,2,4-三唑含有量(ppm)*1	80	80	79	81	82	83	79	77	20000	0
填料受載之乙烯含有量(mol/g)/組成物保持之總乙烯基含有量(mol/g) (%)	44	59	44	59	17	44	34	0	44	44
鍵結於本組成中矽原子之氫原子莫耳數/鍵結於本組成中矽原子之烯基的莫耳數	3.4	5.4	4.1	4.5	1.6	1.7	2.6	2.4	3.5	3.5
硬度(A型硬度計)	43	41	38	40	36	39	38	36	35	53
拉伸強度(MPa)	10.4	10.3	10.2	10.2	9.5	10.1	7.7	7.3	7.3	10.3
伸長量(%)	820	850	750	750	800	700	780	750	750	610
拉伸永久形變、伸張率200%，50℃，2day (%)	1.2	0.9	1.2	1.1	2.0	1.4	1.8	2.8	2.2	1.1
拉伸永久形變、伸張率200%，90℃，1day (%)	1.4	1.3	1.5	1.3	2.6	1.5	2.2	3.0	2.8	1.3
電痕性試驗 試驗電壓4.5kV	合格	合格	合格	合格	不合格	不合格	不合格	不合格	合格	不合格

*1：(A)成分 二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物、及(C)成分 二甲基矽氧烷·甲基矽氧烷共聚物之添加量係相對於實施例1~4、及比較例1~6所製作之化合物1~5中(A)分子鏈兩末端以二甲基乙烯基矽氧烷封鎖之二甲基聚矽氧烷100重量份之值。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

發明專利說明書

100134759

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100134759

C08L 83/67

(2006.01)

※申請日：100.9.27

※IPC 分類：

C08K 3/36

(2006.01)

3/10

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

5/3472

(2006.01)

H01B 3/46

(2006.01)

高電壓電氣絕緣零件用液狀聚矽氧橡膠組成物

二、中文發明摘要：

本發明提供一種耐電痕性(anti-tracking)聚矽氧橡膠組成物，其係提供一種拉伸永久形變小、且拉伸強度等機械強度亦優異，進一步具有良好耐電痕性之高電壓電氣絕緣硬化物者。該聚矽氧橡膠組成物其特徵在於含有：相對於(A)分子鏈兩末端經二甲基乙基矽氧基封鎖之二甲基聚矽氧烷100重量份，(B)經含有乙基之有機矽化合物處理，且比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽5至100重量份；(C)二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物5至100重量份；(D)作為硬化劑的鉑或鉑化合物：相對於(A)成分及(C)成分之合計，以鉑原子計為1至1000ppm；及(E)三唑或其衍生物：相對於(A)成分及(C)成分之合計為1至10000ppm；且來自(B)成分之乙基基量在組成物之總乙基基量中為40莫耳%以上；而組成物中鍵結於矽原子之氫原子莫耳數與鍵結於矽原子之烯基莫耳數的比在3.0至10.0之範圍內。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種聚矽氧橡膠組成物，其特徵在於含有：相對於(A)分子鏈兩末端經二甲基乙烯基矽氧基封鎖之二甲基聚矽氧烷100重量份，

(B)經含有乙烯基之有機矽化合物處理，且比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上的乾式二氧化矽5至100重量份；

(C)二甲基矽氧烷·甲基氫矽氧烷共聚物5至100重量份；

(D)作為硬化劑的鉑或鉑化合物：相對於(A)成分及(C)成分之合計，以鉑原子計為1至1000ppm；及

(E)三唑或其衍生物：相對於(A)成分及(C)成分之合計為1至10000ppm；且來自(B)成分之乙烯基量在組成物之總乙烯基量中為40莫耳%以上；而組成物中鍵結於矽原子之氫原子莫耳數與鍵結於矽原子之烯基莫耳數的比在3.0至10.0之範圍內。

2. 如申請專利範圍第1項之聚矽氧橡膠組成物，其為液狀。
3. 如申請專利範圍第1或2項之液狀聚矽氧橡膠組成物，其係用於高電壓電氣絕緣零件。
4. 一種高電壓電氣絕緣零件，其含有如申請專利範圍第1或2項之液狀聚矽氧橡膠組成物。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)