(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102027069 A
(43)申请公布日 2011.04.20

(21)申请号 200980117189.X
(22)申请日 2009.05.14
(30)优先权数据
0808678.6 2008.05.14 GB
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.11.12
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2009/002986 2009.05.14
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/139883 EN 2009.11.19
(71)申请人 陶氏康宁公司
地址 美国密执安
(72)发明人 C·迪金斯 P·J·格瑞菲斯 M·普罗克特 R·M·泰勒
(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 张钦
(51)Int.Cl.
*C08L 83/04*(2006.01)
*C08K 3/22*(2006.01)
*C08K 3/34*(2006.01)
*C09C 3/08*(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 12 页

(54)发明名称

硅橡胶组合物

(57)摘要

提供含在25℃下粘度为至少250,000mPa.s的有机基聚硅氧烷,处理过的填料,和有机过氧化物固化剂的硅橡胶组合物。该组合物基本上不包含增强二氧化硅填料,且特征在于填料包括比例为1∶3-4∶1的氢氧化铝和高岭土的混合物。

CN 102027069 A

1. 一种硅橡胶组合物，它包含：

(i) 在 25℃下粘度为至少 250,000mpa.s 的有机基聚硅氧烷，

(ii) 处理过的填料，

(iii) 有机过氧化物固化剂；

所述组合物基本上不包含增强二氧化硅填料，其特征在于填料包括比例为 1 ： 3-4 ： 1 的氢氧化铝和高岭土的混合物。

2. 权利要求 1 的组合物，其中有机基聚硅氧烷聚合物包括优选具有下式的一种或多种聚合物：

$RR^1_2SiO[(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)_s(R_2SiO)_x(RZSiO)_y]SiRR^1_2$

其中每一 R 相同或不同且是含 1-6 个碳原子的烷基，苯基或 3，3，3- 三氟烷基；每一 Z 相同或不同且是氢或不饱和烃基，例如链烯基或炔基；每一 $R^1$ 可以相同或不同且需要与所使用的固化剂相容，以便固化剂引起聚合物固化；$R^1$ 可选自 Z、R、羟基和 / 或烷氧基；每一 $R^5$ 可以相同或不同且是具有 1-6 个碳原子的双官能饱和烃基，x 是整数，和 y 是 0 或整数；s 为 0 或 1-50 的整数。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中有机基聚硅氧烷聚合物是含具有下式的两种高粘度有机基聚硅氧烷聚合物的混合物的双组分混合物：

$Me_2ViSiO[(Me_2SiO)_x(MeViSiO)_y]SiMe_2Vi$　和

$Me_2ViSiO[(Me_2SiO)_x^1]SiMe_2Vi$

其中 Me 表示甲基 ($-CH_3$)，Vi 表示乙烯基 ($CH_2=CH-$)，x 和 y 之和的数值为至少 1000，和 $x^1$ 的数值为至少 1000。

4. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中有机基聚硅氧烷聚合物是具有下式的双组分混合物：

$RR^1_2SiO[(R_2SiO)_x(RZSiO)_y(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)_s]SiRR^1_2$　和

$RR^1_2SiO[(R_2SiO)_x^1(RZSiO)_y^1]SiRR^1_2$

其中在每一式中，R、Z 和 $R^1$ 如上所述，和 x、y、s、$x^1$ 和 $y^1$ 如前所述，和混合物在 25℃下的粘度值为至少 500,000mPa.s，且 x 的数值或者 x 和 y 和 / 或 s（若任何一个或二者存在的话）之和的数值为至少 1000，以及 $x^1$ 和 $y^1$ 的数值为 100-1000。

5. 前述任何一项权利要求的组合物，其特征在于用选自聚合度为 2-20 的羟基封端的聚二甲基硅氧烷，聚合度为 2-20 的羟基封端的聚二烷基烷基链烯基硅氧烷和具有式 $R^4_dH_{3-d}SiO[(R^4_2SiO)_f(R^4HSiO)_g]SiR^4_dH_{3-d}$ 的处理剂中的有机基聚硅氧烷处理氢氧化铝和高岭土的混合物；

其中在式中，$R^4$ 表示含 1-6 个碳原子的烷基；H 是氢，d 为 0 或 1-3 的整数，表示乙烯基；和 f 与 g 独立地为 0 或整数，所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25℃下的粘度为 5-500mPa.s。

6. 前述任何一项权利要求的组合物，其中氢氧化铝和高岭土的混合物包括用式 $R^3_{(4-n)}Si(OR^3)_n$ 的烷氧基硅烷处理的氢氧化铝和高岭土的混合物，其中 n 的数值为 1-3；和 $R^3$ 是烷基，芳基或链烯基。

7. 权利要求 6 的组合物，其中烷氧基硅烷是选自甲基三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷中的化合物。

8. 前述任何一项权利要求的组合物，其中氢氧化铝与高岭土之比为 1 ： 2-2 ： 1。

9. 前述任何一项权利要求的组合物，其中固化剂是选自过氧化苯甲酰，2，5- 双（过氧叔丁基）-2，5- 二甲基己烷，过氧化 2，4- 二氯苯甲酰，过氧化二叔丁基和过氧化二枯基中的过氧化物。

10. 权利要求 1-8 任何一项的组合物，其中固化剂是有机基氢硅氧烷固化剂，并添加用量足以固化该组合物的铂族金属氢化硅烷化催化剂。

11. 一种制备权利要求 1-10 任何一项的含氢氧化铝和高岭土的处理过的混合物的硅橡胶组合物的方法，该方法基本上由下述步骤组成 ：

(i) 在室温条件下，混合有机基聚硅氧烷和氢氧化铝与高岭土的处理过的混合物，

(ii) 添加固化剂到 (i) 中的混合物内，和在比室温高的温度下通过施加热量固化 (ii) 中的混合物。

12. 权利要求 11 的方法，其中室温是 20-25℃的正常环境温度。

13. 氢氧化铝和高岭土的处理过的混合物在硅橡胶组合物中作为增强填料的用途。

14. 权利要求 13 的用途，其特征在于硅橡胶组合物不含二氧化硅。

15. 权利要求 13 的用途，其中氢氧化铝和高岭土的处理过的混合物是硅橡胶组合物中的唯一增强填料。

16. 权利要求 1-7 任何一项的硅橡胶组合物在硅氧烷型材挤出、电线和电缆涂层、玻璃窗垫圈、高压绝缘和结构垫圈中的用途。

17. 一种硅橡胶组合物，它包含 ：

(i) 在 25℃下粘度为至少 250,000mPa.s 的有机基聚硅氧烷，

(ii) 处理过的填料，

(iii) 有机过氧化物固化剂 ；

其特征在于填料由比例为 1 ： 3-4 ： 1 的氢氧化铝和高岭土的混合物组成。

# 硅橡胶组合物

[0001] 本发明涉及含高岭土和氢氧化铝填料混合物的高度填充的硅橡胶组合物。特别地，本发明涉及高岭土和氢氧化铝作为硅橡胶组合物中基本上唯一填料的用途。

[0002] 硅橡胶（常常称为硅氧烷弹性体）由三种主要成分组成。这些成分是 (i) 基本上直链的高分子量硅氧烷聚合物；(ii) 一种或多种填料，和 (iii) 固化剂，有时称为交联剂或硫化剂。一般地，存在两类主要的硅橡胶组合物：热硫化 (HTV) 的硅橡胶和室温硫化 (RTV) 的硅橡胶。热硫化或高温硫化 (HTV) 的硅橡胶组合物常常进一步区分为高稠度橡胶 (HCR) 或液体硅橡胶 (LSR)，这取决于该组合物的未固化粘度。然而，名称室温硫化 (RTV) 硅橡胶组合物可能存在误导，因为许多 RTV 组合物要求适中的加热以便以合理的速度进行反应。

[0003] 典型地通过混合基本上直链的高分子量硅氧烷聚合物与填料和其他所需的添加剂，形成基础成分或原料，制备 HTV 硅橡胶组合物。在使用之前，配混基础成分，以掺入固化剂、其他填料和添加剂，例如颜料、抗粘合剂、增塑剂和粘合促进剂；和它可通过平板硫化、注塑或传递模压或连续通过挤出，进行硫化，形成最终的硅橡胶产品。例如，通过特殊技术挤出电缆绝缘应用所使用的硅橡胶组合物，其中通过斜角挤出机机头施加硅橡胶到电缆芯上。

[0004] 对于高稠度橡胶 (HCR) 来说，最宽泛使用的基本上直链的高分子量硅氧烷聚合物是非常高粘度的聚硅氧烷。这种直链高分子量硅氧烷聚合物在 25℃下的粘度大于或等于 1,000,000mPa.s。典型地。这些直链高分子量硅氧烷聚合物具有在 25℃下如此高的粘度，结果它们为胶料状材料形式，所述材料具有如此高的粘度，以致于极难测量粘度，因此它们常常用其威廉姆斯可塑值表示 (ASTM D926)。高粘度聚硅氧烷胶料状聚合物的威廉姆斯可塑值通常为至少 30，典型地它们的范围为约 30-250。此处所使用的“可塑值”定义为在 25℃下体积 2$cm^3$ 和高度约 10mm 的圆柱形试样置于 49N 的压缩负载下 3 分钟之后试样的厚度 (mm)x100。这些聚硅氧烷胶料状聚合物通常含有烷基例如甲基、乙基、丙基、异丙基和叔丁基以及不饱和基团例如链烯基（例如烯丙基、1- 丙烯基、异丙烯基或己烯基）连接到其上的基本上硅氧烷主链 (-Si-O-)，但尤其优选乙烯基和 / 或乙烯基与羟基的结合，以辅助其交联。这种聚硅氧烷胶料状聚合物的聚合度 (DP) 典型地为 500-20,000，其中 DP 代表聚合物内重复单元的数目。

[0005] 历史上，HTV 硅橡胶组合物含有一种或多种填料。所使用的填料通常称为增强填料和非增强填料。增强填料赋予硫化橡胶高强度且可包括微细的无定形二氧化硅，例如热解法二氧化硅和沉淀二氧化硅。通常使用增量或非增强填料，以降低硅橡胶组合物的成本，且通常包括便宜的填料材料，例如石英粉，碳酸钙和硅藻土。典型地单独使用增强填料或者将其与增量或非增强填料一起使用。通常用有机基硅烷、有机基硅氧烷或有机基硅氮烷处理增强填料，以便改进硅橡胶组合物的物理和 / 或机械性能，即拉伸强度和压缩变定。

[0006] 通过共混氢氧化铝粉末到硅橡胶组合物内制备的组合物通常是已知的。还已知通过固化含有大量氢氧化铝粉末的硅橡胶组合物，获得具有优良电性能的硅橡胶模塑

体，如 JP05-12805 和 JP07-57574 中所述。 然而，这些硅橡胶组合物含有大量氢氧化铝粉末，而氢氧化铝粉末强烈吸水和导致差的耐水性。 随着时间流逝，这些组合物还吸收湿气，从而导致其电绝缘性能下降。 因此，它们作为高压用途的电绝缘硅橡胶组合物没有被完全接受。 此外，这些硅橡胶组合物不适合于在一些应用中使用，因为它们具有差的机械强度，例如拉伸强度和撕裂强度。

[0007] EP0787772 提供一种具有优良电性能且不含增强填料、具有充足机械强度的硅橡胶组合物。 通过掺入用选自在其上具有链烯基、烷氧基或羟基取代的硅烷或硅氧烷中的试剂处理的氢氧化铝粉末，获得这一组合物。

[0008] EP0808868 公开了用作电绝缘的硅橡胶组合物，所述组合物固化成高度耐水的硅橡胶。 它包括 (A) 聚有机基硅氧烷，(B) 用有机基硅烷或有机基硅氮烷表面处理的氢氧化铝粉末和 (C) 固化剂。 通过任选地添加 1-200 重量份 (D) 二氧化硅填料到通过结合组分 (A)-(C) 形成的组合物中，提高组合物的性能。

[0009] US4677141 公开了一种改进可着色硅氧烷弹性体热稳定性的方法，所述硅氧烷弹性体包括乙烯基封端的有机基聚硅氧烷聚合物，二氧化硅基增强填料和有机过氧化物固化剂，和用烯键式不饱和甲硅烷氧基预处理的白色粘土例如高岭土。 EP0057084 涉及类似的技术，但再次要求存在二氧化硅形式的增强填料。

[0010] 在不含二氧化硅的硅橡胶组合物中使用高岭土作为填料是已知的且公开于数篇专利申请中，例如 WO2006/134400、WO2005/054352、WO2005/092965、WO2006/091241、WO2008/045395 和 WO2006/041929。 由固化的含高岭土基、不含二氧化硅的填料的硅橡胶组合物制备的固化硅氧烷弹性体产品的物理特征充足，但结果不如二氧化硅填充的体系一样好。 然而，二氧化硅和高岭土之间的成本差别显著，正因为如此，对于合适的应用来说，使用高岭土可导致急剧的成本下降。

[0011] 因此，本发明的目的是提供具有优良的电性能和同时甚至不含二氧化硅增强填料、具有优良机械强度的硅橡胶组合物。 本发明提供硅橡胶组合物，它显示出高的机械强度和优良的电性能，例如耐漏电、耐电弧和耐腐蚀。

[0012] 可以且常常使用各种参数，其中包括拉伸强度（它是使橡胶样品断裂所需的力的大小），伸长率（它是可拉伸橡胶样品的长度）和压缩变定（它是橡胶样品永久变形所需的力的大小）评价包括 HTV 硅橡胶组合物在内的硅橡胶组合物。

[0013] 根据本发明的第一实施方案，提供一种硅橡胶组合物，它包含：

[0014] (i) 在 25℃下粘度为至少 250,000mPa.s 的有机基聚硅氧烷，

[0015] (ii) 处理过的填料，

[0016] (iii) 有机过氧化物固化剂；

[0017] 所述组合物基本上不包含增强二氧化硅填料，其特征在于填料包括比例为 1 ： 3-4 ： 1 的氢氧化铝和高岭土的混合物。

[0018] 除非另有说明，所有粘度在 25℃下测量。 本发明的组合物可用作高稠度橡胶 (HCR) 组合物。 当本发明的组合物是 HCR 时，所使用的有机基聚硅氧烷聚合物在 25℃下的粘度优选为至少 250,000mPa.s，但典型地在 25℃下大于 1,000,000mPa.s，且威廉姆斯可塑值为至少 30。

[0019] 如前所述，本发明的组合物基本上不包含增强二氧化硅填料。 对于本发明来

说，增强二氧化硅填料拟指沉淀二氧化硅和热解法二氧化硅及任何其他增强二氧化硅（因此排除不提供硅橡胶组合物增强效果的二氧化硅粉）。 要理解，术语“基本上不包含”拟指组合物基本上不包含增强二氧化硅填料，以便二氧化硅填料可仅仅存在最多5重量份的最大量，相对于100重量份聚合物＋处理过的氢氧化铝和高岭土填料的累积总重量。 或者，增强二氧化硅填料以最多3重量份的最大量存在，相对于100重量份聚合物＋处理过的氢氧化铝和高岭土填料的累积总重量。 或者，增强二氧化硅填料以最多1重量份的最大量存在，相对于100重量份聚合物＋处理过的氢氧化铝和高岭土填料的累积总重量。 在进一步可供替代方案中，组合物由氢氧化铝和高岭土作为唯一的增强填料组成且不含增强二氧化硅填料。 或者，氢氧化铝和高岭土是组合物内存在的唯一填料。 注意，在硅橡胶的物理性能中通常观察不到增强效果，除非相对于100重量份聚合物，存在至少25重量份增强填料。 因此，在允许的增强二氧化硅填料水平下，将对硅橡胶的物理性能具有最小增强效果或不具有增强效果。 正如以下更加详细地讨论的，当存在沉淀二氧化硅和／或热解法二氧化硅时，它们因其流变学改性剂的性能而使用。 基本上，通过氢氧化铝和高岭土的增强性能提供可在此处所述的组合物中观察到的增强效果。

[0020] 有机基聚硅氧烷聚合物包括优选具有下式的一种或多种聚合物：

[0021] $RR^1_2SiO[(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)_s(R_2SiO)_x(RZSiO)_y]SiRR^1_2$

[0022] 其中每一R相同或不同且是含1-6个碳原子的烷基，苯基或3，3，3-三氟烷基；每一Z相同或不同且是氢或不饱和烃基，例如链烯基或炔基；每一$R^1$可以相同或不同且需要与所使用的固化剂相容，以便固化剂引起聚合物固化。 $R^1$可选自Z、R、羟基和／或烷氧基。 每一$R^5$可以相同或不同且是具有1-6个碳原子的双官能饱和烃基，x是整数，和y是0或整数；s为0或1-50的整数；和x+y+s之和是导致针对所要求的最终产物来说合适聚合物粘度的数值。 在HCR组合物的情况下，优选聚合物在25℃下的粘度为至少500,000mPa.s。 或者，在HCR组合物的情况下，聚合物在25℃下的粘度为至少1,000,000mPa.s。 当y和／或s是整数时，在聚合物链内的$(R_2SiO)$基、$(RZSiO)$基和／或$(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)$基或者无规分布或者有机基聚硅氧烷聚合物可以是嵌段共聚物形式。

[0023] 优选地，每一R基是烷基，最优选每一R是甲基或乙基。 优选当Z是链烯基时，它具有2-10个碳原子，更优选2-7个碳原子，优选实例是乙烯基或己烯基。 $R^5$可以是例如$-CH_2-$、$-CH_2CH_2-$和$-CH_2CH_2CH_2-$，但最优选每一$R^5$是$-CH_2CH_2-$。

[0024] 在其中组合物是HCR组合物的本发明的一个优选实施方案中，组合物中的有机基聚硅氧烷成分可以是两种或更多种有机基聚硅氧烷的混合物，例如具有下式的双组分混合物：

[0025] $RR^1_2SiO[(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)_s(R_2SiO)_x(RZSiO)_y]SiRR^1_2$ (1)

[0026] 和

[0027] $RR^1_2SiO[(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)_s^1(R_2SiO)_x^1(RZSiO)_y^1]SiRR^1_2$ (2)

[0028] 其中每一R相同或不同且如上所述，和每一$R^1$相同或不同且如上所述；x、y和s如前所定义，和$x^1$、$y^1$和$s^1$分别与x、y和s的范围相同，但x、y和s中至少一个分别具有不同于$x^1$、$y^1$和$s^1$的数值。 优选地，至少25％$R^1$基是Z基，最优选链烯基，和该聚合物混合物在25℃下的粘度为至少500,000mPa.s，或者在25℃下为至少1,000,000mPa.

s，且聚合物 (1) 的聚合度 (DP)，即 x 的数值或 x 和 y 和 / 或 s（若存在的话）之和的数值为至少 1000，和聚合物 (2) 的 DP，即 $x^1$ 的数值或 $x^1$ 和 $y^1$ 和 / 或 $s^1$（若存在的话）之和的数值为至少 100。

[0029] 因此，该组合物可包括下式的两种高粘度有机基聚硅氧烷聚合物的混合物：

[0030] $Me_2ViSiO[(Me_2SiO)_x(MeViSiO)_y]SiMe_2Vi$ 和

[0031] $Me_2ViSiO[(Me_2SiO)_x^1]SiMe_2Vi$

[0032] 其中 Me 表示甲基 ($-CH_3$)，Vi 表示乙烯基 ($CH_2=CH-$)，x 和 y 之和的数值为至少 1000，和 $x^1$ 的数值为至少 1000。

[0033] 或者，在另一优选的实施方案中，有机基聚硅氧烷包括具有下式的两种组分的混合物：

[0034] $RR^1_2SiO[(R_2SiO)_x(RZSiO)_y(R_2Si-R^5-(R_2)SiO)_s]SiRR^1_2$ 和

[0035] $RR^1_2SiO[(R_2SiO)_x^1(RZSiO)_y^1]SiRR^1_2$

[0036] 其中在每一式中，R、Z 和 $R^1$ 如上所述，和 x、y、s、$x^1$ 和 $y^1$ 如前所述，和混合物在 25℃下的粘度值为至少 500,000mPa.s，或者在 25℃下为至少 1,000,000mPa.s，且 x 的数值或者 x 和 y 和 / 或 s（若任何一个或二者存在的话）之和的数值为至少 1000，以及 $x^1$ 和 $y^1$ 的数值为 100-1000。优选地，至少 25％ $R^1$ 是 Z 基，最优选链烯基，和 x 的数值或者 x 和 y 和 / 或 s（若存在的话）之和的数值提供聚合物混合物在 25℃下的粘度为至少 500,000mPa.s，或者在 25℃下至少 1,000,000mPa.s。典型地，x 的数值或者 x 和 y 和 / 或 s（若存在的话）的数值为至少 1000。

[0037] 发明人令人惊奇地发现，使用氢氧化铝和高岭土的组合作为填料提供比单独的任何一种填料更加有用的性能的硅橡胶。这种硅橡胶可用于高压电绝缘。可使用任何合适的高岭土，尤其优选煅烧高岭土。高岭土是众所周知的。它是主要包括 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 以及一些伊利石和杂质的硅酸铝。高岭土尤其有用，因为它容易以白色形式获得。对于本发明的目的来说，“白色”被视为不存在强度足以防止硅氧烷弹性体组合物进一步着色成所需颜色的色泽或色调。在 US4677141 中进一步公开了高岭土，在此通过参考引入。在每一情况下，相对于 100 重量份聚合物，添加 10-250 重量份和优选 25-200 重量份高岭土。

[0038] 可在本发明的组合物中使用任何合适形式的氢氧化铝粉末作为成分。通常使用范围为 0.2-50 微米的粒度，和优选使用 0.2-10 微米的粒度。在每一情况下，相对于 100 重量份聚合物，添加 10-250 重量份和优选 25-200 重量份氢氧化铝。

[0039] 氢氧化铝与高岭土之比必须在 1 ： 3-4 ： 1 范围内。发明人已发现，在这一范围内混合这两种填料，存在协同效应，因为预期典型地为线性关系形式，但预料不到的是，在所规定的范围内没有发生。或者，在本发明的组合物中，氢氧化铝与高岭土之比是 2 ： 1-1 ： 2。

[0040] 正如所述的，本发明的重要特征是使用氢氧化铝和高岭土填料的处理过的混合物，以赋予填料疏水性，因此比较容易处理，且获得与本发明组合物中其他组分的均匀混合物。使氢氧化铝和高岭土的混合物疏水导致氢氧化铝和高岭土的所得疏水改性的混合物容易被硅氧烷聚合物润湿。氢氧化铝和高岭土的疏水改性的混合物不团聚，因此容易均匀地掺入到硅氧烷聚合物内。

[0041] 氢氧化铝和高岭土填料的处理过的混合物占组合物内存在的主要填料，且相对于 100 重量份聚合物存在量为约 50-300 重量份，更优选相对于 100 重量份聚合物 30-150 重量份，和最优选相对于 100 重量份聚合物 50-125 重量份。

[0042] 可使用赋予氢氧化铝和高岭土的混合物表面疏水性的任何合适的处理剂。 实例包括有机处理剂，例如脂肪酸和 / 或脂肪酸酯，例如硬脂酸酯，或有机基硅烷，有机基硅氮烷例如六烷基二硅氮烷，或短链有机基聚硅氧烷聚合物，例如短链硅氧烷二醇。

[0043] 发现最适合于处理氢氧化铝和高岭土的混合物的硅烷是通式为 $R^3_{(4-n)}Si(OR^3)_n$ 的烷氧基硅烷，其中 n 的数值为 1-3 ；和每一 $R^3$ 相同或不同且表示单价有机基团，例如烷基，芳基或官能团，例如链烯基，例如乙烯基或烯丙基，氨基或酰胺基。 一些合适的硅烷因此包括烷基三烷氧基硅烷，例如甲基三乙氧基硅烷，甲基三甲氧基硅烷，苯基三烷氧基硅烷，例如苯基三甲氧基硅烷，或链烯基三烷氧基硅烷，例如乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷。 视需要，硅氮烷也可用作氢氧化铝和高岭土填料的混合物的处理剂。 这些包括（但不限于）六甲基二硅氮烷、1，1，3，3- 四甲基二硅氮烷和 1，3- 二乙烯基四甲基二硅氮烷。 可在本发明中使用的其他合适的处理剂包括在本申请人的悬而未决的专利申请 WO2008034806 中所述的那些。

[0044] 短链有机基聚硅氧烷例如可包括聚合度为 2-20 的羟基封端的聚二甲基硅氧烷，聚合度为 2-20 的羟基封端的聚二烷基烷基链烯基硅氧烷，和含至少一个 Si-H 基（它可以或可以不是端基）的有机基聚硅氧烷，例如具有下式的那些 ：

[0045] $R^4_hH_{3-h}SiO[(R^4_2SiO)_f(R^4HSiO)_g]SiR^4_hH_{3-h}$

[0046] 其中在每一式中，$R^4$ 表示含 1-6 个碳原子的烷基 ；H 是氢， h 为 0 或 1-3 的整数 ；f 与 g 独立地为 0 或整数，条件是所述处理剂具有至少一个 Si-H 基和在 25℃下的粘度为 5-5000mPa.s。

[0047] 优选地，当处理时，约 1-10wt％的氢氧化铝和高岭土填料的处理过的混合物是处理剂。 或者，处理剂是氢氧化铝和高岭土填料的处理过的混合物的 2.5-10wt％。 可在加入到组合物内之前，预处理填料，或者可在与聚合物混合的过程中就地处理填料。

[0048] 要求如上所述的固化剂，和此处可使用的化合物包括有机过氧化物，例如过氧化二烷基，过氧化二苯基，过氧化苯甲酰，过氧化 1，4- 二氯苯甲酰，过氧化对甲基苯甲酰，过氧化 2，4- 二氯苯甲酰，过氧化二叔丁基，过氧化二枯基，过苯甲酸叔丁酯，过氧化单氯苯甲酰，过氧化二叔丁基，2，5- 双（过氧叔丁基）-2，5- 二甲基己烷，1，1- 双（过氧叔丁基）-3，3，5- 三甲基环己烷，叔丁基三甲基过氧化物，叔丁基 - 叔丁基 - 叔三苯基过氧化物，和过苯甲酸叔丁酯。 最合适的过氧化物基固化剂是过氧化苯甲酰，过氧化 2，4- 二氯苯甲酰，过氧化二叔丁基和过氧化二枯基。 当以上定义的聚合物内的 $R^1$ 是烷基时，尤其使用有机过氧化物，例如上述，但优选每一分子存在一些不饱和烃基。 当 $R^1$ 是前面所述的 Z 时，它也可用作固化剂。

[0049] 可通过分散在硅油内，将这些有机过氧化物形成为糊剂以便于容易引入到组合物内。 推荐它们的使用量为 0.1-10 重量份，优选 0.5-2.0 重量份，相对于 100 重量份聚合物。

[0050] 如前所述，填料包括比例为 1 ： 3-4 ： 1 的氢氧化铝和高岭土的混合物。 认为在一些情况下，当氢氧化铝不存在于组合物内时，该组合物不会固化。 当使用 2，5- 双

（过氧叔丁基）-2，5- 二甲基己烷 (DHBP) 作为过氧化物催化剂时，尤其观察到这一情形。 认为这可能由于高岭土对酸降解敏感所致。 此外，当仅仅氢氧化铝存在于组合物内时，在一些过氧化物催化剂，尤其过氧化 2，4- 二氯苯甲酰存在下，在固化过程中可出现不想要的发泡。

[0051] 如前所述，本发明的组合物优选不含增强二氧化硅填料。 然而，相对于 100 重量份聚合物 + 氢氧化铝和高岭土的处理过的混合物，该组合物可包括最多 5 重量份流变学改性剂。 优选地，当存在时，流变学改性剂的存在量相对于 100 重量份聚合物 + 氢氧化铝和高岭土的处理过的混合物为 1-3 重量份。 流变学改性剂可包括聚四氟乙烯 (PTFE)，硼酸，无定形的沉淀或热解法二氧化硅。 要理解，在该范围内存在的二氧化硅用量使得它以这一低的用量存在，结果对所得组合物的物理性能具有可忽略不计的影响。

[0052] 尽管组合物也可不含所有其他填料，但组合物可包括额外的填料（除了二氧化硅增强填料以外），例如微细的碳酸钙或额外的非增强填料，例如石英粉，硅藻土，硫酸钡，氧化铁，二氧化钛，和碳黑，滑石，硅灰石。 可单独使用或者除了上述以外的其他填料包括铝氧石，硫酸钙（无水石膏），石膏，硫酸钙，碳酸镁，粘土例如氢氧化镁（水镁石），石墨，碳酸铜例如孔雀石，碳酸镍例如翠镍矿，碳酸钡例如毒重石，和 / 或碳酸锶例如菱锶矿，埃洛石，海泡石和 / 或绿坡缕石。

[0053] 由下述组成的硅酸盐：橄榄石组、石榴石组、铝硅酸盐、环硅酸盐、链硅酸盐和片硅酸盐。 橄榄石组包括硅酸盐矿物，例如但不限于镁橄榄石和 $Mg_2SiO_4$。 石榴石组包括粉碎硅酸盐矿物，例如但不限于镁铝石、$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$、钙铝榴石和 $Ca_2Al_2Si_3O_{12}$。铝硅酸盐包括粉碎硅酸盐矿物，例如但不限于硅线石、$Al_2SiO_5$、富铝红柱石、$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$、蓝晶石和 $Al_2SiO_5$。 环硅酸盐组包括硅酸盐矿物，例如但不限于堇青石和 $Al_3(Mg，Fe)_2[Si_4AlO_{18}]$。 链硅酸盐组包括粉碎的硅酸盐矿物，例如但不限于硅灰石和 $Ca[SiO_3]$。

[0054] 片硅酸盐组包括硅酸盐矿物，例如但不限于云母、$K_2Al_{14}[Si_6Al_2O_{20}](OH)_4$、叶蜡石、$Al_4[Si_8O_{20}](OH)_4$、滑石、$Mg_6[Si_8O_{20}](OH)_4$、蛇纹石，例如石棉和蛭石。

[0055] 可使用未处理的上述填料，但优选用以上所述的疏水处理剂之一按照任何合适的方式处理。

[0056] 可包括在组合物内的其他成分包括但不限于流变学改性剂，粘合促进剂，颜料，着色剂，干燥剂，热稳定剂，阻燃剂，UV 稳定剂，固化改性剂，导电和 / 或导热填料，发泡剂，抗粘合剂，处理剂，过氧化物固化助剂，例如羧酸的金属盐和胺，酸受体。 要理解，可在大于一种列举的添加剂中包括一些添加剂。 这些添加剂具有在所有提到的不同方式中起作用的能力。

[0057] 根据本发明，可在橡胶组合物内掺入任何合适的粘合促进剂。 这些可包括例如烷氧基硅烷，例如氨烷基烷氧基硅烷，环氧基烷基烷氧基硅烷，例如 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷，和巯烷基烷氧基硅烷和 γ- 氨丙基三乙氧基硅烷，乙二胺与丙烯酸甲硅烷酯的反应产物。 可另外使用含硅基的异氰脲酸酯，例如 1，3，5- 三（三烷氧基甲硅烷基烷基）异氰脲酸酯。 进一步合适的粘合促进剂是环氧基烷基烷氧基硅烷例如 3- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷与氨基取代的烷氧基硅烷例如 3- 氨丙基三甲氧基硅烷和任选地烷基烷氧基硅烷，例如甲基三甲氧基硅烷、环氧基烷基烷氧基硅烷、巯烷基烷氧基硅烷及其衍

生物的反应产物。

[0058] 热稳定剂可包括氧化铁和碳黑，羧酸铁盐，水合铈，锆酸钡，氧化镁，辛酸铈和辛酸锆，和卟啉。

[0059] 阻燃剂可包括例如碳黑，水合氢氧化铝，和硅酸盐例如硅灰石，铂和铂化合物。

[0060] 导电填料可包括碳黑，金属颗粒例如银颗粒，任何合适的导电金属氧化物填料，例如其表面用锡和/或锑处理的氧化钛粉末，其表面用锡和/或锑处理的钛酸钾粉末，其表面用锑处理的氧化锡，和其表面用铝处理的氧化锌。

[0061] 导热填料可包括金属颗粒，例如粉末，薄片和胶态银，铜，镍，铂，金，铝和钛；金属氧化物，尤其是氧化铝($Al_2O_3$)，和氧化铍(BeO)；氧化镁，氧化锌，氧化锆；陶瓷填料，例如单碳化钨，碳化硅和氮化铝，氮化硼和金刚石。

[0062] 使用处理剂来改性硅橡胶的未固化性能，例如原始强度或可加工性，例如以各种商品名销售的那些，例如由Dow Corning Corporation销售的SILASTIC® HA-1，HA-2和HA-3。

[0063] 使用过氧化物固化助剂来改性固化橡胶的性能，例如拉伸强度、伸长率、硬度、压缩变定、回弹性、粘合和动态弯曲。这些可包括二或三官能的丙烯酸酯类，例如三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，和乙二醇二甲基丙烯酸酯，异氰脲酸三烯丙酯，氰脲酸三烯丙酯，聚丁二烯低聚物和类似物。也可使用甲硅烷基-氢官能的硅氧烷作为助剂，来改性硅氧烷橡胶的过氧化物催化固化。

[0064] 酸受体可包括氧化镁，碳酸钙，氧化锌和类似物。

[0065] 陶瓷化剂(ceramifying agent)也可称为灰分稳定剂且包括硅酸盐，例如硅灰石。

[0066] 当与常规的硅橡胶组合物相比时，可根据本发明，在其中不牵涉加热且避免使用昂贵的热解法二氧化硅作为增强填料的工艺中，生产具有可接受的机械性能的硅橡胶组合物。

[0067] 可根据任何合适的方法制备本发明的组合物。制备高度填充的硅橡胶组合物的常规路线是首先通过在混炼机内加热增强填料（典型地，例如热解法二氧化硅），增强填料（热解法二氧化硅）用处理剂，和有机基聚硅氧烷例如聚硅氧烷胶料的混合物，制备硅橡胶基础成分。从第一混炼机中取出硅橡胶基础成分，并转移到第二混炼机中，在此通常相对于100重量份硅橡胶基础成分，添加约150重量份非增强或增量填料，例如石英粉。典型地将其他添加剂例如固化剂、颜料和着色剂、热稳定剂、抗粘合剂、增塑剂和粘合促进剂喂入到第二混炼机中。对于其中增强填料是氢氧化铝和高岭土的混合物的本发明组合物来说，也可使用这一路线。

[0068] 要理解，室温条件是指大气压和在20-25℃的正常环境温度下的室温。在本发明情况下，主要的优点是，在步骤(i)的过程中，不要求添加热量，而当增强填料经历就地处理时要求加热。与在所有的混合工艺中一样，混合作用将产生热量，但在本发明情况下的混合不要求任何额外的热量输入。

[0069] 由于在聚硅氧烷胶料内高岭土/氢氧化铝比热解法二氧化硅更加容易得多地分散，因此，总的混合循环周期显著下降，从而得到大得多的混炼机利用率。另外，由于高岭土/氢氧化铝是半增强填料，因此它能提供具有充足的机械性能的最终组合物。然

而，由于高岭土 / 氢氧化铝的组合仅仅是半增强填料，因此需要比热解法二氧化硅的情形高的负载水平。 另一方面，由于与二氧化硅相比，高岭土 / 氢氧化铝的成本较低，因此对于最终的组合物来说，不需要使用大量的氢氧化铝和高岭土来获得合适水平的经济吸引度。 优选地，处理过的高岭土 / 氢氧化铝与有机基聚硅氧烷之比为 1 ： 2-2 ： 1。

[0070] 从而可以获得与采用含热解法二氧化硅的最终组合物相同水平的机械性能。 此外，省去热解法二氧化硅意味着不要求加热，和可在单一混炼机内进行整个配混工艺。另外，高岭土 / 氢氧化铝的掺入时间比热解法二氧化硅高得多，其结果是通过利用比较快速的流通量，增加混炼机的容量。 最终，高岭土 / 氢氧化铝的堆积密度比热解法二氧化硅高得多，这提供处理和储存容易程度大的改进。

[0071] 这些最终的含氢氧化铝和高岭土的混合物的硅橡胶组合物可用于例如下述应用 ：硅氧烷型材挤出，电线和电缆涂层，玻璃窗，和用于结构垫圈。 具体实例包括在玻璃窗垫圈，电线和电缆例如压力通风系统 (plenum) 或安全电缆鞘应用，双层玻璃窗的间隔垫圈中使用这一产品。 相对于其用途，唯一要求是最终的组合物具有大致相当于特定应用可接受的合适性能特征。 也可使用本发明的组合物，在添加合适的发泡剂的情况下，生产硅橡胶海绵。 可使用任何合适的发泡剂。 所得产品尤其可用于制备绝缘玻璃窗的间隔垫圈。 令人惊奇地，本发明具有良好的体积电阻率，介电常数，耗散因子，耐漏电，耐电弧和耐腐蚀性。

[0072] 列出下述实施例，以便更加详细地阐述本发明。

[0073] 此处所使用的术语室温拟指 20-25℃的正常环境温度。 所有粘度在 25℃下测量，除非另有说明。

## 实施例

[0074] 可购买未处理的高岭土和未处理的氢氧化铝，用疏水剂预处理，和以规定的预定比例混合，并处理，或者可就地处理，其中处理剂填料和聚合物全部混合在一起。

[0075] 实验室制备处理过的高岭土和处理过的氢氧化铝混合物

[0076] 可在引入到聚合物内之前，处理本发明的填料混合物。 例如，可使用下述工艺用于这一目的。 将未处理的高岭土和未处理的氢氧化铝的预定比例混合物置于常规家庭食品混合器的混合碗内。 然后引入所选处理剂到混合碗内，其用量足以获得高岭土和氢氧化铝表面所需水平的处理。 让混合器运行 10 分钟，刮下粘附到刀片和碗的侧壁上的任何残留的材料。 混合样品进一步 15 分钟，然后将混合碗的内容物转移到金属盘内，并在 120℃下置于空气循环烘箱中最小 12 小时的时间段。

[0077] 然而，通过购买预处理的填料和在引入到聚合物内之前一起混合它们，制备本发明的组合物。 所使用的高岭土是以产品名 NPD 22B 获自 Imerys 的煅烧高岭土。 据信其已用甲基三甲氧基硅烷处理过。所使用的氢氧化铝是获自 Huber 的**Huber®** MP9400SP 且用专用的硅烷基处理剂处理过。 因此仅仅称取各处理过的填料并以预定比例混合。

[0078] 配混工序

[0079] 首先制备含两种有机基聚硅氧烷聚合物和填料的混合物的硅橡胶基础成分。 所使用的填料总量为或者 50wt％基础成分或者 57.5wt％基础成分，其中处理过的高岭土（**Imerys®** NPD 22B）和处理过的氢氧化铝（**Huber®** M9400SP）的比例如表 1A 所示变

化。

[0080] 表 1A

[0081]

| 样品 | 总的填料含量(wt%基础成分) | ATH(wt%填料混合物) | 高岭土(wt%填料混合物) |
|---|---|---|---|
| 1(对比) | 57.5 | 100 | 0 |
| 2 | 57.5 | 80 | 20 |
| 3 | 57.5 | 50 | 50 |
| 4 | 57.5 | 20 | 80 |
| 5(对比) | | 0 | 100 |
| 6(对比) | 50 | 100 | 0 |
| 7 | 50 | 80 | 20 |
| 8 | 50 | 50 | 50 |
| 9 | 50 | 20 | 80 |
| 10(对比) | | 0 | 100 |

[0082] 由等份的下述成分制备基础成分中的其余部分：

[0083] a) 二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物，其中二甲基硅氧烷单元与甲基乙烯基硅氧烷单元的摩尔比为 99.82 ： 0.18 且平均聚合度 (dp) 为 7000 ；和

[0084] b) 平均聚合度 (dp) 为 7000 的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷，该分子链的两个端基被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端。

[0085] 因此，当在基础成分内填料的比例为 57.5wt%时，使用基础成分的 21.25wt%的等量 (a) 和 (b)，和当基础成分中填料的比例为 50wt%时，使用基础成分的 25wt%的等量 (a) 和 (b)。

[0086] 在 Brabender 密炼机内，最初一起混合适量的 (a) 和 (b)，然后将各自用量的每一填料引入到 (a) 和 (b) 的混合物内。 在每一情况下，所使用的混合工序相同。 根据该工序，启动密炼机刀片，以便在最大速度下旋转，在密炼机内放置要求量的 PDMS，将要求量的处理过的填料加入到该密炼机中，和一旦完成填料混合物的添加，则允许密炼机运行额外 30 分钟。 通过以体积为单位计算填料混合物和 PDMS 的用量，保持密炼机的填充水平恒定。

[0087] 测试配混料

[0088] 在双辊磨上混合所得基础成分与合适的固化剂。 所有实验中所使用的固化剂是相对于 100 重量份聚合物 ((a)+(b)) 用量为 1 重量份的 2，5- 双 ( 过氧叔丁基 )-2，5- 二甲基己烷 (DHBP)。 在聚合物 (b) 内引入糊剂形式的固化剂。

[0089] 使用各种试验，评估本发明的硅橡胶材料的合适性。 根据 ASTMD926（如上所述），使用 Wallace Plastometer，测量威廉姆斯可塑值（塑度）。

[0090] 测量物理性能结果所使用的样品获自压塑片材，所述压塑片材通过在 170℃下在 2MPa 的压力下压塑 10 分钟形成厚度为 2mm 的硅橡胶片材而制备。 从所得片材中切割样品，并测量机械性能。 根据 ASTMD2240，测量肖氏 A 硬度计硬度 (ShA)。 根据 DIN 53 504，测定拉伸强度（拉伸）、100％模量 (100％ Mod) 和伸长率 (ETB)。

[0091] 表 1B ：如上所述制备的弹性体的物理性能

[0092]

| 样品 | 塑度 (mm) | ShA | 拉伸 (MPa) | 100％ Mod(MPa) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 196 | 58 | 5.3 | 2.4 |
| 2 | 209 | 60 | 5.8 | 2.8 |
| 3 | 222.5 | 64 | 6.1 | 3.2 |
| 4 | 289.5 | 62 | 4.6 | 2.6 |
| 5（对比） | DNC | DNC | DNC | DNC |
| 6（对比） | 190 | 46 | 5.1 | 1.4 |
| 7 | 189 | 49 | 5.3 | 1.4 |
| 8 | 191.5 | 50 | 5.6 | 2 |
| 9 | 196 | 46 | 4.8 | 1.9 |
| 10（对比） | DNC | DNC | DNC | DNC |

[0093] 可看出，当使用仅仅以上所述的高岭土（即 5（对比）和 10（对比））时，组合物的弹性体产品无法固化。 发明人预期，当与组合物内存在的每一填料用量相比时表现出结果的线性关系。 然而，令人惊奇地，这没发生，和在本申请选择的范围内，观察到性能，例如肖氏 A 硬度、拉伸强度和 100％模量的积极的协同效果，尤其在实施例 3 和 8 的情况下。

[0094] 实施例 2

[0095] 使用与实施例 1 所述相同的预处理的填料。配混工序与实施例 1 中所述的相同，例外的是使用仅仅一种有机基聚硅氧烷聚合物，平均 dp 为 7000、在分子链的两个端基被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷。 填料总量为基础成分（聚合物 + 填料）总重量的 60wt％，其中处理过的高岭土（Imerys® NPD22B）和处理过的氢氧化铝（Huber® M9400SP）的比例如表 2A 所示变化。 如实施

例 1 所述，混合实施例 2 中的组合物，所不同的是相对于 100 重量份基础成分，制备 1.2 份 50％过氧化 2，4- 二氯苯甲酰在聚二甲基硅氧烷内的糊剂。

[0096] 表 2A

[0097]

| 样品 | 总的填料含量(wt%基础成分) | ATH(wt%填料混合物) | 高岭土(wt%填料混合物) |
|---|---|---|---|
| 1(对比) | 60 | 100 | 0 |
| 2 | 60 | 50 | 50 |
| 3(对比) | 60 | 0 | 100 |

[0098] 通过在 116℃下压塑 5 分钟，接着在 200℃下后固化 4 小时，制备试验片材，和如实施例 1 所述测试来自片材的样品，并如下表 2B 所述。

[0099] 表 2B ：如上所述制备的弹性体的物理性能

[0100]

| 样品 | 塑度(mm) | ShA | 拉伸(MPa) | EB% | 100％Mod(MPa) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 428 | 66 | 5.0 | 143 | 3.7 |
| 2 | 275 | 51 | 4.8 | 167 | 3.0 |
| 3 | 218 | 60，在后固化时发泡 | 4.9 | 222 | 2.3 |

[0101] 通过在烘箱内，在所需温度下悬浮预切割的试样所需的时间，进行热老化，如表 2C 所示。 然后，取出样品，允许冷却，并平衡过夜，之后如上所述进行测试。

[0102] 表 2C

[0103]

| | 200℃下 10 天 | | | 210℃下 60 天 | |
|---|---|---|---|---|---|
| 样品 | ShA | 拉伸(MPa) | EB% | 拉伸(MPa) | EB% |
| 1 | 88 | 6.1 | 57 | 脆 | 脆 |
| 2 | 58 | 3.8 | 144 | 4.2 | 64 |
| 3 | 发泡 | 3.8 | 296 | 3.4 | 160 |

[0104] 根据结果可看出，尽管样品 1 得到良好的起始性能，但使用所有高岭土填料的组合物当热老化时倾向于得到变脆的材料。 100％氢氧化铝 (ATH) 填充的组合物（样品 3) 得到发泡的差的起始材料，尤其在后固化过程中，和尽管在热老化时，其物理性能保持合理，但观察到的发泡妨碍了它在许多应用中使用。 根据本发明的样品 2 得到合理的起始性能结合良好的热老化性能的最好平衡。 在实施例 2 的情况下，没有观察到发泡的

倾向，和热老化结果使得该组合物对于使用来说可接受。