



(10) 申请公布号 CN 116783251 A

(43) 申请公布日 2023.09.19

(21) 申请号 202280011698.X

(22) 申请日 2022.01.13

(30) 优先权数据

2021-010719 2021.01.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.07.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/000939 2022.01.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/163365 JA 2022.08.04

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 原立荣 加藤野步 生方茂

(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 83/07 (2006.01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

渗油性硅橡胶组合物

(57) 摘要

渗油性硅橡胶组合物,其包含:(A)含有烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,(B)含有与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:0.2~20质量份,(C)铂族金属系催化剂:相对于(A)和(B)成分的合计质量,以铂族金属(质量换算)计,为0.5~500ppm,(D)特定的含有苯基的有机聚硅氧烷:1~10质量份,(E)特定的无官能性二甲基聚硅氧烷:1~25质量份,和(F)特定的苯并三唑衍生物:相对于(C)成分的铂原子1mol,为2~100mol,在没有添加使耐热性提高的以往的添加剂的情况下提高固化物的耐热性。

1. 渗油性硅橡胶组合物,其包含:

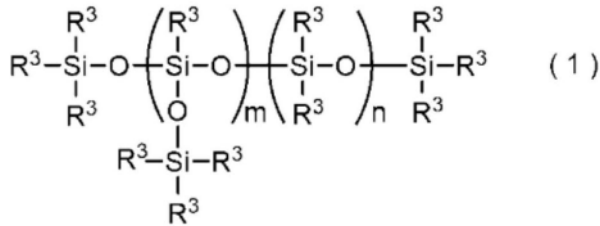
(A) 在1分子中含有至少2个与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,

(B) 在1分子中含有至少2个与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:0.2~20质量份,

(C) 铂族金属系催化剂:相对于(A)和(B)成分的合计质量,以铂族金属质量换算计,为0.5~500ppm,

(D) 由下述式(1)所表示的含有苯基的有机聚硅氧烷:1~10质量份,

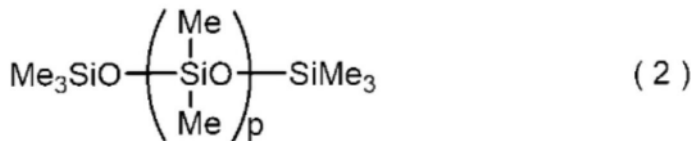
[化1]



式中, R^3 为彼此相同或不同的不含脂肪族不饱和键的碳原子数1~10的未取代或取代的1价烃基,至少1个为苯基,另外, m 为0~3的正数, n 为3~50的正数,并且 $m+n$ 为满足3~50的正数,

(E) 由下述式(2)所表示的无官能性二甲基聚硅氧烷:1~25质量份,和

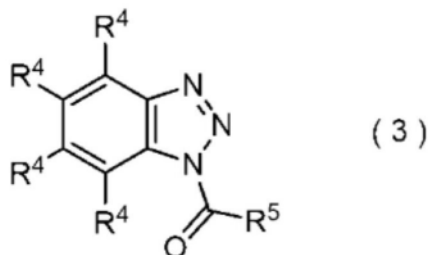
[化2]



式中,Me为甲基, p 为2~600的整数,

(F) 由下述通式(3)所表示的苯并三唑衍生物:相对于(C)成分的铂族金属原子1mol,为2~100mol,

[化3]



式中, R^4 为氢原子或碳原子数1~6的1价烃基, R^5 为碳原子数1~15的1价烃基或由下述式(4)所表示的基团,

[化4]



式中, R^6 为 $-(\text{CH}_2)_L-\text{Si}(\text{OR}^7)_3$, R^7 为碳原子数1~4的烷基或 SiR^8_3 基, R^8 为碳原子数1~4的烷基, L 为1~6的整数,*表示键合点。

2. 根据权利要求1所述的渗油性硅橡胶组合物,其相对于(A)成分100质量份,还含有5~100质量份的(G)增强性二氧化硅粉末。

3. 根据权利要求1或2所述的渗油性硅橡胶组合物,其中,将所述硅橡胶组合物固化而得到的硅橡胶固化物的在压缩率25%、150℃下压缩70小时后的压缩永久变形(按照JIS-K6262:2013)为40%以下。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的渗油性硅橡胶组合物,其中,将所述硅橡胶组合物固化而得到的硅橡胶固化物在225℃下加热72小时后的断裂伸长率(按照JIS K6249:2003)相对于初期断裂伸长率的下降率为30%以下。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的渗油性硅橡胶组合物,其中,所述式(1)中的m为1~3的正数,n为3~49的正数,并且m+n为满足4~50的正数。

渗油性硅橡胶组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及能够提高耐热性、形成压缩永久变形低的硅橡胶固化物的渗油性硅橡胶组合物。

背景技术

[0002] 目前为止,硅橡胶由于其优异的耐热性、耐候性、耐久性、电特性,在建筑材料、电气-电子部件、汽车部件、OA设备部件等各种领域中广泛地使用。其中,作为汽车部件的普及明显,已用于油封、线缆连接器部的垫片、橡胶塞、O型环等、隔膜、分配器用护线圈等,特别是在连接器、分配器用护线圈的领域中,追求组装时的操作性、安装后的密闭性、防水性、绝缘性,结果为在成型品表面渗出油的渗油性硅橡胶被认为是有效的,该渗油性硅橡胶被广泛使用。

[0003] 另外,近年来,随着汽车发动机的小型化、高输出化,对于发动机周围的部件要求高耐热性。作为进一步提高有机硅组合物的耐热性的方法,可列举出添加氧化铁、氧化钛、氧化铈等金属氧化物作为耐热性提高剂,由此能够得到在更高的温度条件下物性变化也小的硅橡胶固化物。

[0004] 另外,在将上述渗油性硅橡胶作为O型环、垫片等垫圈使用的情况下,为了防止密封泄漏,要求低的压缩永久变形。通常,为了降低压缩永久变形,需要将加热固化成型的橡胶进一步在高温下长时间二次硫化。

[0005] 在专利文献1(日本特表2016-518461号公报)、专利文献2(日本特开2014-031408号公报)等中记载了含有金属氧化物(在前一公报中为氧化钛、氧化铁,在后一公报中为含水氧化铈、含水氧化锆)的有机硅组合物。报道了通过该金属氧化物的添加,能够提高硅橡胶组合物的耐热性。

[0006] 但是,专利文献1、专利文献2中记载的组合物通过包含金属氧化物,从而使得到的固化物着色,即使想要其他颜色也难以着色。

[0007] 在专利文献3(日本特开平7-130424号公报)中公开了在硅橡胶组合物中含有由铂系催化剂和非有机硅系热塑性树脂构成的氢化硅烷化反应用催化剂的渗油性的连接器防水用密封部件。上述的催化剂只是在成型加工时间的缩短和成本上有优势,关于耐热性,必须另外添加耐热剂(稀土氧化物、铈硅烷醇盐、铈脂肪酸盐等)。

[0008] 在专利文献4(日本特开平6-32983号公报)中公开了在硅橡胶组合物中添加邻苯二甲酸酯作为不产生电触点损害的油、具有硅橡胶本来的耐热性的渗油性硅橡胶成型品。但是,邻苯二甲酸酯只是维持硅橡胶本来的耐热性,并非提高硅橡胶组合物的物性、耐热性。

[0009] 在专利文献5(日本特开2000-118361号公报)中记载了由包含硅油作为拒水剂的硅橡胶组合物的成型体形成的功能性刮片与以往的刮片相比,耐热性优异。但是,没有具体的耐热性的试验,刮片所需的耐热性作为本发明所需的耐热性(例如200℃以上)并不充分。另外,渗出的硅油只作为拒水剂使用。

[0010] 在专利文献6(日本特开平6-93186号公报)中记载了含有2种渗出油(即,苯基硅油和含有苯基的低分子量硅油)的渗油性硅橡胶组合物。报道了通过该2种渗出油的组合,能够在得到渗出效果的同时抑制粘合性,改善辊操作性,但没有提及耐热性。

[0011] 在专利文献7(日本特开平2-242854号公报)中记载了添加有三唑系化合物的加成固化性硅橡胶组合物能够在没有二次硫化的情况下降低压缩永久变形。但是,没有研究耐热性。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特表2016-518461号公报

[0015] 专利文献2:日本特开2014-031408号公报

[0016] 专利文献3:日本特开平7-130424号公报

[0017] 专利文献4:日本特开平6-32983号公报

[0018] 专利文献5:日本特开2000-118361号公报

[0019] 专利文献6:日本特开平6-93186号公报

[0020] 专利文献7:日本特开平2-242854号公报

发明内容

[0021] 发明要解决的课题

[0022] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供在没有添加金属氧化物、抗氧化剂等使耐热性提高的以往的添加剂的情况下使固化物的耐热性提高并且使压缩永久变形降低的渗油性硅橡胶组合物。

[0023] 用于解决课题的手段

[0024] 本发明人等为了实现上述目的,进行了深入研究,结果发现通过对以后文所述的(A)~(C)成分作为必要成分的加成固化型硅橡胶组合物添加规定的(D)含有苯基的有机聚硅氧烷、(E)无官能性二甲基聚硅氧烷和(F)苯并三唑衍生物,从而在赋予固化物的渗油性的同时提高耐热性,使压缩永久变形降低,完成了本发明。

[0025] 即,本发明提供下述的渗油性硅橡胶组合物。

[0026] 1. 渗油性硅橡胶组合物,其包含:

[0027] (A) 在1分子中含有至少2个与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,

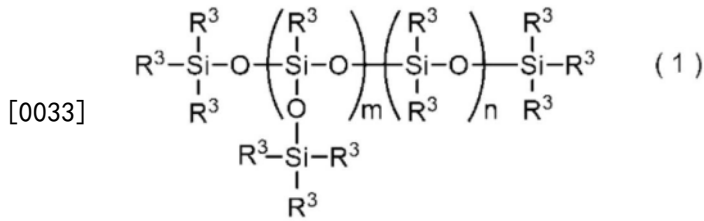
[0028] (B) 在1分子中含有至少2个与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:0.2~20质量份,

[0029] (C) 铂族金属系催化剂:相对于(A)和(B)成分的合计质量,

[0030] 以铂族金属(质量换算)计,为0.5~500ppm,

[0031] (D) 由下述式(1)所表示的含有苯基的有机聚硅氧烷:1~10质量份,

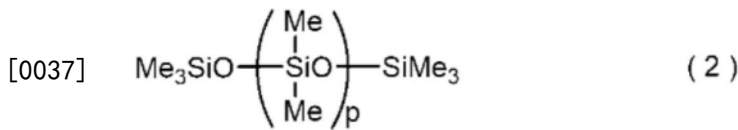
[0032] [化1]



[0034] 式中, R^3 为彼此相同或不同的不含脂肪族不饱和键的碳原子数 1~10 的未取代或取代的 1 价烃基, 至少 1 个为苯基, 另外, m 为 0~3 的正数, n 为 3~50 的正数, 并且 $m+n$ 为满足 3~50 的正数,

[0035] (E) 由下述式 (2) 所表示的无官能性二甲基聚硅氧烷: 1~25 质量份, 和

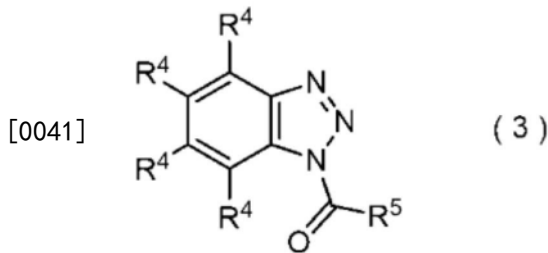
[0036] [化 2]



[0038] 式中, Me 为甲基, p 为 2~600 的整数,

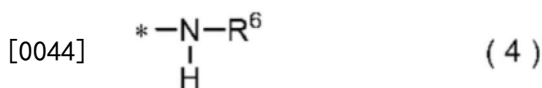
[0039] (F) 由下述通式 (3) 所表示的苯并三唑衍生物: 相对于 (C) 成分的铂族金属原子 1mol, 为 2~100mol,

[0040] [化 3]



[0042] 式中, R^4 为氢原子或碳原子数 1~6 的 1 价烃基, R^5 为碳原子数 1~15 的 1 价烃基或由下述式 (4) 所表示的基团,

[0043] [化 4]



[0045] 式中, R^6 为 $-(\text{CH}_2)_L-\text{Si}(\text{OR}^7)_3$, R^7 为碳原子数 1~4 的烷基或 SiR^8_3 基, R^8 为碳原子数 1~4 的烷基, L 为 1~6 的整数, * 表示键合点。

[0046] 2. 根据 1 所述的渗油性硅橡胶组合物, 其相对于 (A) 成分 100 质量份, 还含有 5~100 质量份的 (G) 增强性二氧化硅粉末。

[0047] 3. 根据 1 或 2 所述的渗油性硅橡胶组合物, 其中, 将所述硅橡胶组合物固化而得到的硅橡胶固化物的在压缩率 25%、150℃ 下压缩 70 小时后的压缩永久变形 (按照 JIS-K6262: 2013) 为 40% 以下。

[0048] 4. 根据 1~3 中任一项所述的渗油性硅橡胶组合物, 其中, 将所述硅橡胶组合物固化而得到的硅橡胶固化物在 225℃ 下加热 72 小时后的断裂伸长率 (按照 JIS K6249: 2003) 相对于初期断裂伸长率的下降率为 30% 以下。

[0049] 5. 根据 1~4 中任一项所述的渗油性硅橡胶组合物, 其中, 所述式 (1) 中的 m 为 1~3

的正数, n 为 3~49 的正数, 并且 $m+n$ 为满足 4~50 的正数。

[0050] 发明的效果

[0051] 根据本发明, 仅凭赋予渗油性的成分, 即使不配混金属氧化物等用于提高耐热性的以往的添加剂, 也能够提高渗油性硅橡胶固化物的耐热性, 进而, 通过三唑衍生物的添加, 能够降低压缩永久变形。另外, 根据本发明的硅橡胶组合物, 由于不需要金属氧化物等用于提高耐热性的以往的添加剂, 因此其固化物成为无色~乳白色的固化物, 能够采用颜料等着色剂容易地着色为所期望的颜色。

具体实施方式

[0052] 以下对本发明涉及的渗油性硅橡胶组合物以及提高渗油性硅橡胶固化物的耐热性的方法的一实施方式中的构成进行说明。应予说明, 作为数值的范围, “A~B” 的表述包含其两端的数值, 意指 A 以上且 B 以下。

[0053] [渗油性硅橡胶组合物]

[0054] 本发明的渗油性硅橡胶组合物含有以下的 (A) ~ (F) 成分, 优选地, 形成 225℃ 下加热 72 小时后的断裂伸长率 (按照 JIS K6249:2003) 的相对于初期的断裂伸长率的下降率为 30% 以下、优选为 25% 以下、在压缩率 25%、150℃、70 小时的压缩永久变形测定 (按照 JIS-K6262:2013) 中压缩永久变形为 40% 以下的固化物。

[0055] [(A) 含有烯基的有机聚硅氧烷]

[0056] (A) 成分为在 1 分子中含有至少 2 个与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷, 是本组合物的主剂 (基础聚合物)。作为该 (A) 成分, 能够使用由下述平均组成式 (5) 所表示的化合物。

[0057] $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$ (5)

[0058] (式中, R^1 为彼此相同或不同的碳原子数 1~10、优选 1~8 的未取代或取代的 1 价烷基, a 为 1.5~2.8 的正数, 优选为 1.8~2.5 的正数, 更优选为 1.95~2.05 的正数。)

[0059] 在此, 作为由 R^1 所示的碳原子数 1~10 的未取代或取代的 1 价烷基, 可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基; 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基; 苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、己烯基、环己烯基、辛烯基等烯基、将这些基团的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而成的基团, 例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等, 优选全部 R^1 的 90mol% 以上、特别是除烯基以外的全部 R^1 为甲基。

[0060] 另外, R^1 中至少 2 个需要为烯基 (优选碳原子数 2~8 的烯基, 更优选为 2~6), 优选为乙烯基。

[0061] 应予说明, 烯基的含量在有机聚硅氧烷中, 优选 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$, 更优选为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ 。如果烯基的含量为 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{mol/g}$, 则能够得到橡胶状物质。该烯基可与分子链末端的硅原子键合, 也可与分子链中间的硅原子键合, 还可与两者键合。

[0062] 该有机聚硅氧烷的结构基本上具有分子链两末端被三有机甲硅烷氧基封端、主链由重复的二有机硅氧烷单元构成的直链状结构, 可部分地具有支链状的结构、环状结构等。

[0063] 作为由上述式 (5) 所表示的有机聚硅氧烷, 例如可列举出两末端被二甲基乙烯基

甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两末端被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、两末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被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-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、两末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-乙烯基甲基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-乙烯基甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的乙烯基甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷共聚物、末端被三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、末端被三甲基甲硅烷氧基、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、末端被三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、末端被三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、末端被三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、末端被三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷共聚物、末端被三甲基甲硅烷氧基、二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物、两末端被甲基二乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两末端被甲基二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、两末端被甲基二乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被甲基二乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、两末端被甲基二乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷共聚物、两末端被三乙基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两末端被三乙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、两末端被三乙基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三乙基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三乙基甲硅烷氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、两末端被三乙基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷共聚物、两末端被三乙基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基三氟丙基硅氧烷-甲基乙烯基硅氧烷共聚物等。

[0064] 就分子量而言,平均聚合度(数均聚合度 M_n 、下同)优选1500以下,更优选100~1500,进一步优选150~1000。如果平均聚合度为100~1500,则得到橡胶状物质,成型性变得良好。该平均聚合度通常以甲苯作为洗脱溶剂,能够作为GPC(凝胶渗透色谱)分析中的聚苯乙烯换算值求出(下同)。

[0065] 对(A)成分的有机聚硅氧烷的粘度并无特别限定,从组合物的处理操作性、得到的固化物的强度良好的方面出发,优选25℃下的粘度为200~150000mPa·s,更优选为400~100000mPa·s。应予说明,粘度能够采用旋转粘度计测定,转子、转速根据粘度而适当地选择(下同)。

[0066] 应予说明,作为(A)成分,如果是含有与分子链两末端的硅原子键合的烯基的有机

聚硅氧烷,则能够将分子结构、聚合度不同的1种或2种以上的有机聚硅氧烷并用。

[0067] [(B)有机氢聚硅氧烷]

[0068] (B)成分是在1分子中具有至少2个、优选3个以上与硅原子键合的氢原子(SiH基)的有机氢聚硅氧烷,分子中的SiH基与上述(A)成分中的与硅原子键合的烯基通过氢化硅烷化加成反应交联,作为用于使组合物固化的固化剂(交联剂)发挥作用。

[0069] 作为该(B)成分的有机氢聚硅氧烷,优选使用例如由下述平均组成式(6)所示、在1分子中具有至少2个、优选3个以上、更优选3~100个、特别优选4~50个硅原子键合的氢原子(SiH基)的有机氢聚硅氧烷。

[0070] $R^2_b H_c SiO_{(4-b-c)/2}$ (6)

[0071] (式中, R^2 为彼此相同或不同的碳原子数1~10、优选1~8的未取代或取代的1价烷基。另外,b为0.7~2.1的正数,c为0.001~1.0的正数,并且b+c为满足0.8~3.0的正数。)

[0072] 在此,作为 R^2 的1价烷基,能够列举出与 R^1 中例示的基团同样的基团,优选为不具有脂肪族不饱和基的基团。

[0073] 另外,b为0.7~2.1的正数,优选为0.8~2.0的正数,c为0.001~1.0的正数,优选为0.01~1.0的正数,b+c为满足0.8~3.0的正数,优选为满足1.0~2.5的正数,有机氢聚硅氧烷的分子结构可为直链状、环状、支链状、三维网状的任一种结构。

[0074] 应予说明,SiH基的含量在有机氢聚硅氧烷中优选为0.0005~0.020mol/g,特别优选为0.001~0.017mol/g。如果SiH基的量比0.0005mol/g少,则有时交联变得不充分,另外,如果比0.020mol/g多,则有时有机氢聚硅氧烷成为不稳定的物质。

[0075] 在这种情况下,优选使用1分子中的硅原子的数(或聚合度)为2~300个、特别是3~150个、尤其是4~100个左右的室温(25℃)下为液状的有机氢聚硅氧烷。应予说明,与硅原子键合的氢原子可位于分子链末端、分子链的中间(非末端)的任一处,也可位于两处。

[0076] 作为上述(B)成分的有机氢聚硅氧烷,可列举出1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、三(氢二甲基甲硅烷氧基)甲基硅烷、三(氢二甲基甲硅烷氧基)苯基硅烷、甲基氢环聚硅氧烷、甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷环状共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-甲基苯基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物、两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元构成的共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元构成的共聚物、由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元和 $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 单元构成的共聚物、这些例示化合物中甲基的一部分或全部被其他烷基、苯基等置换而成的产物等。

[0077] 另外,作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷,可为在上述例示的化合物等中在构成分子的硅氧烷骨架(-Si-O-Si-)的一部分(通常为形成硅氧烷键的氧原子的位置的一部分)含有通常2~4价的、含有芳族环的烃骨架(例如亚苯基骨架、双亚苯基骨架、双(亚苯基)醚骨架、

双(亚苯基)甲烷骨架、2,2-双(亚苯基)丙烷骨架、2,2-双(亚苯基)六氟丙烷骨架等)的、含有多价芳族环的有机氢聚硅氧烷。

[0078] 作为(B)成分的有机氢聚硅氧烷的配混量相对于(A)成分的合计100质量份,为0.2~20质量份,优选为0.3~10质量份。另外,上述(B)成分的有机氢聚硅氧烷中的与硅原子键合的氢原子(SiH基)与(A)和(B)成分中的(特别是(A)成分中的)与硅原子键合的烯基的总量的摩尔比(SiH基/烯基)优选成为0.8~10,更优选成为1.0~5的量。如果该比比0.8小,则固化(交联密度)变得不充分,有可能成为发粘的橡胶,如果比10大,则有可能在硅橡胶成型物中发现发泡,或者从模具的脱模变得困难。

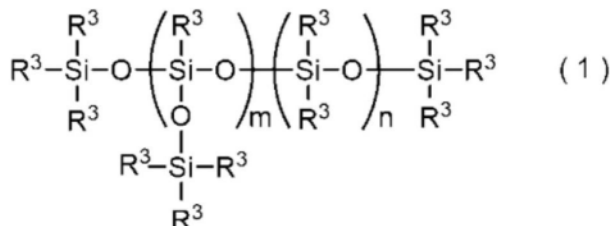
[0079] [(C)铂族金属系催化剂]

[0080] 作为(C)成分,可列举出铂黑、四氯化铂、氯铂酸、氯铂酸与一元醇的反应物、氯铂酸与烯烃类的络合物、双乙酰乙酸铂等铂族金属系催化剂。(C)成分的铂族金属系催化剂可单独使用1种,也可将2种以上并用。应予说明,该铂族金属系催化剂的配混量能够设为催化剂量,通常,相对于(A)和(B)成分的合计质量,以铂族金属(质量换算)计,为0.5~500ppm,优选1~200ppm。

[0081] [(D)含有苯基的有机聚硅氧烷]

[0082] (D)成分的含有苯基的有机聚硅氧烷是在本组合物的耐热性提高方法中通过与(E)成分的无官能性二甲基聚硅氧烷一起添加至含有(A)~(C)成分的硅橡胶组合物从而对固化物赋予渗油性的同时提高耐热性的成分,由下述通式(1)所表示。

[0083] [化5]



[0084] (式中, R^3 为彼此相同或不同的不含脂肪族不饱和键的碳原子数1~10的未取代或取代的1价烃基,至少1个为苯基。另外,m为0~3的正数,n为3~50的正数,并且m+n为满足3~50的正数。)

[0085] 上述式(1)中, R^3 相互独立地为碳原子数1~10、优选碳原子数1~8、更优选碳原子数1~6、进一步优选苯基以外、碳原子数1~3的未取代或取代的1价烃基,其中至少1个为苯基。另外,与(A)成分的区别在于, R^3 不具有脂肪族不饱和键、特别是烯基。应予说明,在本发明中,各硅氧烷单元的键合顺序并不限于下述内容(下同)。

[0086] 作为不含脂肪族不饱和键的1价烃基,例如能够列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基、辛基、壬基、癸基等烷基、环烷基、苯基、甲苯基等芳基、苄基等芳烷基、它们的氢原子的一部分或全部被卤素原子等取代而成的基团,优选为甲基、苯基。另外,式中的 R^3 中的至少1个为苯基,优选在二有机硅氧烷单元中2个为苯基,或者1个为苯基,另1个为甲基。进而,苯基的含量优选为全部 R^3 的3mol%以上,更优选为10~50mol%,进一步优选为15~40mol%。

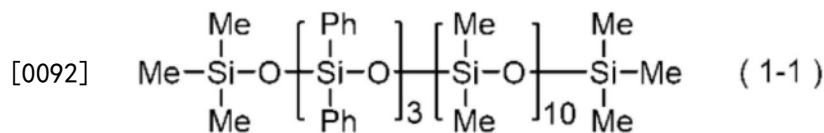
[0087] 在上述式(1)中,就m和n而言,为满足 $0 \leq m \leq 3$ 、优选 $1 \leq m \leq 3$ 的正数,为满足 $3 \leq n \leq 50$ 、优选 $3 \leq n \leq 49$ 、更优选 $3 \leq n \leq 30$ 的正数,并且为 $3 \leq m+n \leq 50$ 、优选为 $4 \leq m+n \leq 50$,更优选

为 $4 \leq m+n \leq 40$,进一步优选为 $4 \leq m+n \leq 31$,特别优选为 $4 \leq m+n \leq 30$ 。在此,如果 $m+n$ 不足3(例如 $m=0, n < 3$ 的情况下),则(D)成分在基础聚合物((A)成分)中溶解,没有获得渗出性。另一方面,如果 $m+n$ 超过50,则基础聚合物((A)成分)与(D)成分的缠结优先,渗出性降低。这样,通过使 $m+n$ 为上述范围内,从而(D)成分与基础聚合物((A)成分)均衡地成为非相容,能够利用排斥力提高渗油性(油的渗出程度、渗出容易性)。应予说明, m 可为0,但优选为1以上,由此在式(1)的结构中具有支链结构,从而能够改变固化物的渗油性,具体地,能够控制在成型初期从成型品(固化物)渗出的油的量、油渗出的时间。另外,通过使 m 为1以上,从而能够进一步改善固化物的耐热性。

[0089] 就(D)成分的配混量而言,相对于(A)成分100质量份,为1~10质量份,优选为3~8质量份。如果配混量不到上述下限值,则没有充分地表现出渗油,另外,如果超过上述上限值,则有可能得到的固化物的物性、耐热性降低,或者在成型时引起模具污染。

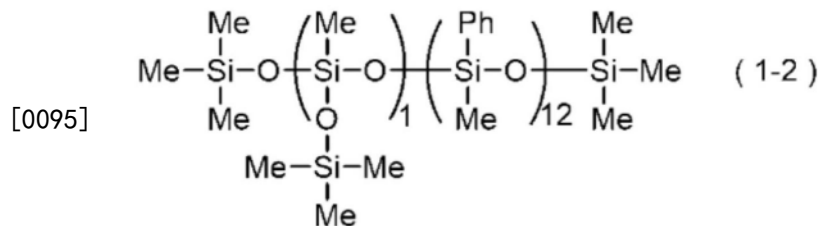
[0090] 作为由上述式(1)所表示的含有苯基的有机聚硅氧烷(硅油),例如可列举出下述式(1-1)、(1-2)的化合物。

[0091] [化6]



[0093] (苯基19mol%)

[0094] [化7]



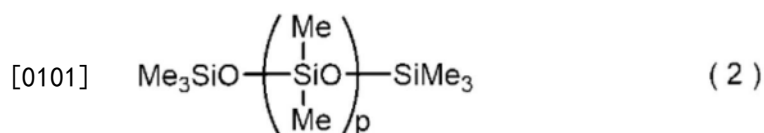
[0096] (苯基35mol%)

[0097] (上述式中,Me为甲基,Ph为苯基。)

[0098] [(E)无官能性二甲基聚硅氧烷]

[0099] (E)成分无官能性二甲基聚硅氧烷由下述通式(2)所表示,是在本发明的组合物和耐热性提高方法中通过与(D)成分一起添加至含有(A)~(C)成分的硅橡胶组合物从而对固化物赋予渗油性的同时提高耐热性的成分。

[0100] [化8]



[0102] (式中,Me为甲基, p 为2~600的整数。)

[0103] 在上述式(2)中, p (平均聚合度)为2~600的整数,优选为10~550的整数。如果 p 不到2,则容易挥发,排出到体系外,因此不作为有效成分发挥功能。如果 p 超过600,则即使少量配混,也在硅橡胶固化物的表面产生发粘,从金属板脱模时的负荷变大。

[0104] 就(E)成分的配混量而言,相对于(A)成分100质量份,为1~25质量份,优选为1~

23质量份,更优选为2~21质量份。在上述配混量不到1质量份的情况下,不仅渗出性变差,而且无法充分地获得耐热性的效果,在超过25质量份的情况下,固化物的橡胶物性、耐热性显著降低。

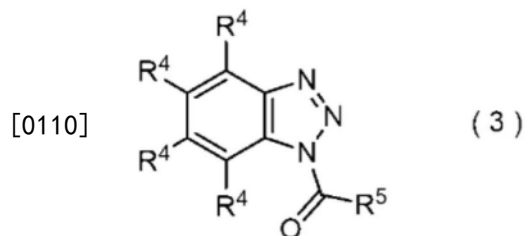
[0105] 就(D)成分和(E)成分的合计配混量而言,相对于(A)成分100质量份,优选2~35质量份,更优选2~30质量份,进一步优选3~25质量份,特别优选5~25质量份。在上述配混量超过35质量份的情况下,有可能固化物的橡胶物性、耐热性显著降低,引起模具污染。(D)成分和(E)成分的合计配混量中的配混质量率(D)/((D)+(E))×100%优选2~98%,更优选4~96%。

[0106] 通过使(E)成分的链长为特定的范围内,与(D)成分并用,从而将本发明的组合物固化而得到的固化物显示优异的渗油性和耐热性。另外,即使不含金属氧化物等添加剂,也获得目标的效果,因此能够使其为低硬度。

[0107] [(F)苯并三唑衍生物]

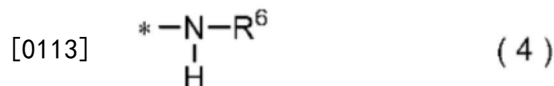
[0108] (F)成分为由下述通式(3)

[0109] [化9]



[0111] [式中, R^4 为氢原子或碳原子数1~6的1价烃基, R^5 为碳原子数1~15的1价烃或由下述式(4)所表示的基团。

[0112] [化10]



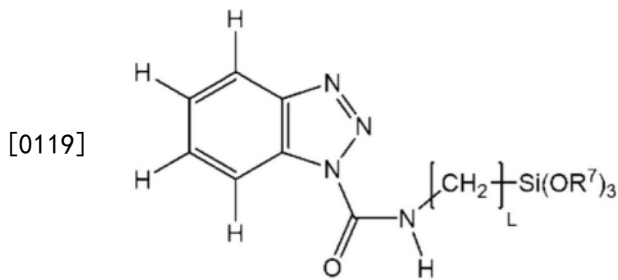
[0114] (式中, R^6 为 $-(CH_2)_L-Si(OR^7)_3$, R^7 为碳原子数1~4的烷基或 SiR^8_3 基(R^8 为碳原子数1~4的烷基),L为1~6的整数。*表示键合点。)]

[0115] 所示的苯并三唑衍生物,能够使固化后的硅橡胶的压缩永久变形降低,得到对于操作而言足够的适用期。另外,通过与上述的(C)成分的铂族金属系催化剂相互作用,特别是铂族金属系催化剂的量多的情况下,能够提高耐热性。(F)成分的苯并三唑衍生物可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0116] 在此, R^4 为氢原子或碳原子数1~6的1价烃基,作为碳原子数1~6的1价烃基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、环己基等烷基、将这些基团的氢原子的一部分或全部用氟、溴、氯等卤素原子、氰基等取代而成的基团,例如氯甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等。这些中,从合成上的方面考虑,优选为氢原子或甲基。

[0117] R^5 为碳原子数1~15的1价烃或由上述式(4)所表示的基团。以下示出具体的苯并三唑衍生物的例子。

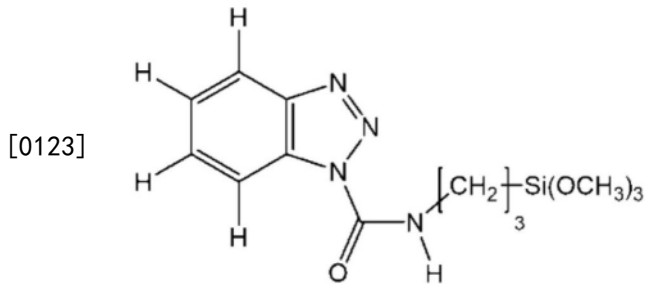
[0118] [化11]



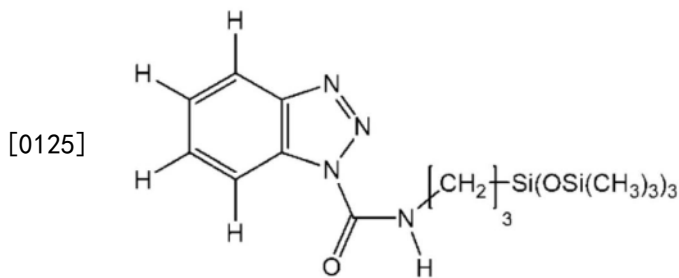
[0120] (式中,L为1~6的整数,R⁷为烷基或三烷基甲硅烷基。)

[0121] 这些中,最优选的例子以下述式表示。

[0122] [化12]



[0124] [化13]



[0126] 就(F)成分的配混量而言,相对于(C)成分的铂族金属原子1mol,为2~100mol,优选5~75mol,更优选10~50mol。如果配混量不到2mol,则不能充分地降低压缩永久变形,得不到对于操作而言足够的适用期。如果超过100mol,则固化性降低。

[0127] (其他成分)

[0128] [(G)增强性二氧化硅粉末]

[0129] 作为本发明的硅橡胶组合物,优选还包含增强性二氧化硅粉末作为(G)成分,优选增强性二氧化硅微粉末。(G)成分的增强性二氧化硅粉末可单独使用1种,也可将2种以上并用。(G)成分的增强性二氧化硅粉末对于二氧化硅的种类并无特别限定,可例示气相二氧化硅(干式二氧化硅)、烧成二氧化硅、沉淀性二氧化硅(湿式二氧化硅)等,只要是通常作为硅橡胶的增强剂使用的二氧化硅即可,从提高硅橡胶强度的方面出发,优选气相二氧化硅。作为增强性二氧化硅粉末,能够使用以往的硅橡胶组合物中使用的增强性二氧化硅粉末,优选基于BET法的比表面积为50m²/g以上的增强性二氧化硅粉末。特别优选使用基于BET法的比表面积为50~400m²/g、尤其为100~350m²/g的增强性二氧化硅粉末。另外,上述增强性二氧化硅粉末例如可采用氯硅烷、烷氧基硅烷、有机硅氮烷等(通常水解性的)有机硅化合物等表面处理剂对表面进行疏水化处理。在这种情况下,该二氧化硅微粉末可以是预先在粉体的状态下采用表面处理剂直接进行表面疏水化处理而成的产物,也可以是在与硅油(例

如上述(A)成分的含有烯基的有机聚硅氧烷)混炼时添加表面处理剂、进行表面疏水化处理而成的产物。

[0130] 作为表面处理法,能够采用公知的技术进行表面处理,例如,在常压下密闭的机械混炼装置或流动层中放入上述未处理的二氧化硅微粉末和表面处理剂,根据需要在非活性气体存在下在室温或热处理(加热下)下进行混合处理。有时,可使用催化剂(水解促进剂等)促进表面处理。混炼后,通过进行干燥,从而可制造表面处理二氧化硅微粉末。表面处理剂的配混量可为由该处理剂的被覆面积计算的量以上。

[0131] 作为表面处理剂,具体地,可列举出六甲基二硅氮烷等硅氮烷类、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、丙基三甲氧基硅烷、丁基三甲氧基硅烷、二甲基二甲氧基硅烷、二乙基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、三甲基甲氧基硅烷、三乙基甲氧基硅烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)硅烷、三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、二乙烯基二甲氧基硅烷和氯丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、聚甲基硅氧烷、有机氢聚硅氧烷等有机硅化合物,用这些进行表面处理,用作疏水性二氧化硅微粉末。作为表面处理剂,特别优选硅烷系偶联剂或硅氮烷类。

[0132] 在配混(G)成分的情况下,就其配混量而言,相对于(A)成分的合计100质量份,优选5~100质量份,更优选5~80质量份,进一步优选5~60质量份。如果配混量不到5质量份,则有可能得不到增强效果,如果超过100质量份,则硅橡胶组合物的粘度过度升高,操作性、加工性有可能变差。

[0133] 在本发明的渗油性硅橡胶组合物中,作为其他成分,根据需要任意地配混乙炔基环己醇等反应控制剂、石英粉、硅藻土、碳酸钙这样的填充剂、炭黑、导电性锌白、金属粉等导电剂、粘接性赋予剂(特别是在分子中含有选自烯基、环氧基、氨基、(甲基)丙烯酰氧基、巯基等中的至少1种的官能性基团、同时在分子中不含SiH基的烷氧基硅烷等有机硅化合物等)、触变性赋予剂、颜料等着色剂、苯并三唑衍生物等。

[0134] 应予说明,在本发明的渗油性硅橡胶组合物中,能够在不配混耐热性提高剂、具体为氧化铁、氧化钛、氧化铈等金属氧化物的情况下提高耐热性,因此能够使它们的配混量为组合物中的20质量%以下,优选没有配混。

[0135] 本发明的渗油性硅橡胶组合物能够通过将上述的(A)~(F)的必要成分和其他的规定成分适当地混合而制备,配混的顺序并无特别限制。但是,首先,优选将(B)成分、(D)成分、(E)成分和(F)成分一起或分开配混在上述的(A)成分中。在此,所谓一起,是指将3成分同时配混。另外,所谓分开,是指将(B)成分、(D)成分、(E)成分和(F)成分顺序不同地依次配混。然后,最后添加(C)成分混合。由这样得到的组合物得到的固化物在使用时渗油性和耐热性优异。

[0136] 这样得到的渗油性硅橡胶组合物不需要包含金属氧化物等添加剂,因此成为无色透明~乳白色,能够采用颜料等着色剂容易地着色为所需的颜色。应予说明,“无色~乳白色”意指从无色透明慢慢地透明感消失而变白(无色半透明)、直至最终成为乳白色(无透明感)的白浊程度的变化。

[0137] 作为该渗油性硅橡胶组合物的成型、固化方法,可采用常规方法,但作为成型法,可从注射成型、传递成型、铸塑成型、压缩成型等中选择与目的相符的最佳的手段。作为固化条件,可采用在40~230℃下3秒~160分钟左右的加热处理(一次硫化)条件。另外,还根

据需要,可任选地进行40~230℃下10分钟~24小时左右的二次硫化(后固化)。

[0138] 这样得到的渗油性硅橡胶组合物的固化物(硅橡胶固化物)的硬度(采用JIS K 6249:2003、硬度计A型硬度计得到)优选10以上,更优选10~70,进一步优选20~60。就该硅橡胶固化物的硬度而言,优选将该硅橡胶固化物在大气气氛中在225℃下加热72小时后也几乎没有变化。例如,在大气气氛中225℃下加热72小时后的硬度计A型硬度的相对于初期的硬度计A型硬度的变化率优选为±7度以内,更优选为±5度以内。

[0139] 另外,该硅橡胶固化物具有渗油性。这里所说的渗油性,是指随着时间经过,在硅橡胶固化物表面其固化物中所含的硅油渗出(渗出)。在此,有时也简称为渗出性。

[0140] 进而,该硅橡胶固化物的耐热性优异。将硅橡胶固化物在大气气氛中、225℃下加热72小时后的断裂伸长率(按照JIS K6249:2003)的相对于初期的断裂伸长率的下降率优选为30%以下,更优选25%以下。

[0141] 该下降率为以硅橡胶固化物的初期的断裂伸长率为基准的断裂伸长率的下降的比例,由下式求出。

[0142] 下降率 = {(初期的断裂伸长率) - (225℃下加热72小时后的断裂伸长率)} / (初期的断裂伸长率) × 100 (%)

[0143] 另外,这样得到的渗油性硅橡胶组合物的固化物(硅橡胶固化物)在压缩率25%、150℃下压缩70小时后的压缩永久变形(按照JIS-K6262:2013)优选为40%以下,优选为35%以下,更优选为30%以下。如果压缩永久变形为40%以下,则优选作为O型环、垫片的材料。压缩永久变形由下式求出。

[0144] 压缩永久变形 = {(初期的试验片的厚度) - (150℃下加热70小时后的试验片的厚度)} / (初期的试验片的厚度) × 100 (%)

[0145] [提高渗油性硅橡胶固化物的耐热性、降低压缩永久变形的的方法]

[0146] 本发明涉及的提高渗油性硅橡胶固化物的耐热性、或降低压缩永久变形的的方法是在包含下述(A)~(C)成分的硅橡胶组合物中配混下述(D)~(F)成分,使该硅橡胶组合物固化而得到的渗油性硅橡胶固化物的耐热性提高、压缩永久变形降低的方法:

[0147] (A) 在1分子中含有至少2个与硅原子键合的烯基的有机聚硅氧烷:100质量份,

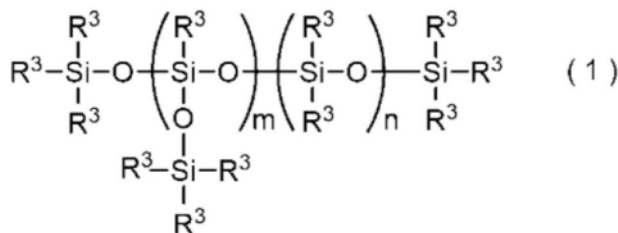
[0148] (B) 在1分子中含有至少2个与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷:0.2~20质量份,

[0149] (C) 铂族金属系催化剂:相对于(A)和(B)成分的合计质量,

[0150] 以铂族金属(质量换算)计,为0.5~500ppm,

[0151] (D) 由下述式(1)所表示的含有苯基的有机聚硅氧烷:1~10质量份,

[0152] [化14]

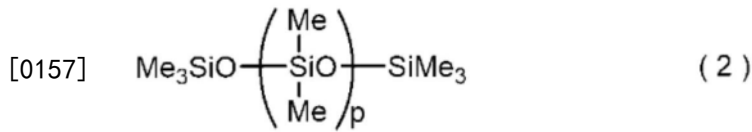


[0154] (式中,R³为彼此相同或不同的不含脂肪族不饱和键的碳原子数1~10的未取代或取代的1价烃基,至少1个为苯基。另外,m为0~3的正数,n为3~50的正数,并且m+n为满足3

~50的正数。)

[0155] (E)由下述式(2)所表示的无官能性二甲基聚硅氧烷:1~25质量份,和

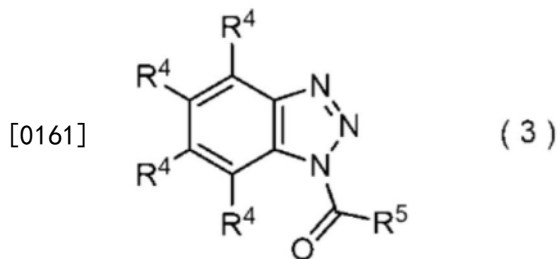
[0156] [化15]



[0158] (式中,Me为甲基,p为2~600的整数。)

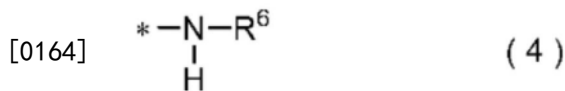
[0159] (F)由下述通式(3)所表示的苯并三唑衍生物:相对于(C)成分的铂族金属原子1mol,为2~100mol。

[0160] [化16]



[0162] [式中,R⁴为氢原子或碳原子数1~6的1价烃基,R⁵为碳原子数1~15的1价烃基或由下述式(4)所表示的基团。

[0163] [化17]



[0165] (式中,R⁶为-(CH₂)_L-Si(OR⁷)₃,R⁷为碳原子数1~4的烷基或SiR⁸₃基(R⁸为碳原子数1~4的烷基),L为1~6的整数。*表示键合点。)]

[0166] 另外,优选上述硅橡胶组合物相对于(A)成分100质量份还含有5~100质量份的增强性二氧化硅粉末作为(G)成分。在此,(A)~(G)成分与上述的本发明的渗油性硅橡胶组合物中的各成分相同,耐热性的提高(断裂伸长率)和降低压缩永久变形的效果的确认与上述相同。

[0167] 实施例

[0168] 以下列举实施例和比较例,对本发明更具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0169] 应予说明,下述例中,份意指质量份。另外,室温意指25℃。另外,在以下的结构式中,Me表示甲基,Ph表示苯基。下述记载的(D)成分的苯基量为苯基的摩尔数相对于式(1)中的R³的合计摩尔数的比例(mol%)。

[0170] 应予说明,下述例中,粘度为25℃下使用旋转粘度计测定的值。

[0171] [制备例1]

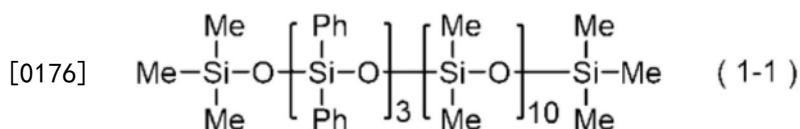
[0172] 将粘度为约30000mPa·s、平均聚合度Mn为750的分子链两末端被乙烯基二甲基甲硅烷基封端的二甲基聚硅氧烷(A1)(乙烯基含量3.6×10⁻⁵mol/g)60份、基于BET法的比表面积为约300m²/g的微粉末二氧化硅(G)(商品名:AEROSIL 300、日本AEROSIL公司制造)40份、作为表面处理剂的六甲基二硅氧烷8份和水2份在捏合机中混合1小时。然后,将捏合机

内的温度升温到150℃,接着混合2小时。其次,将温度降温到100℃后,进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)30份,混合直至变得均匀。将该混合物称为基础混合物(I)。

[0173] [实施例1]

[0174] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)6.54份、分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、侧链(即,构成主链的二有机硅氧烷单元)中的与硅原子键合的1价的基团或原子的5mol%为乙烯基的平均聚合度Mn为200的二甲基-甲基乙烯基聚硅氧烷共聚物(A2)(乙烯基含量 6.5×10^{-4} mol/g)1.54份、作为交联剂的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694 mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.15份、由下述式(1-1)所表示的苯基量19mol%的含有苯基的有机聚硅氧烷(D1)3.85份、

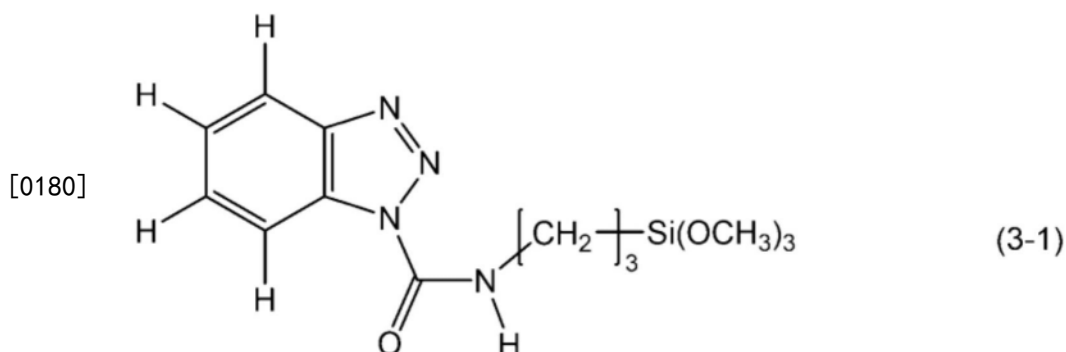
[0175] [化18]



[0177] (苯基19mol%)

[0178] 平均聚合度Mn为216的在分子链两末端具有三甲基甲硅烷氧基的无官能性二甲基聚硅氧烷(E1)16.15份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),添加由下述式(3-1)所示的苯并三唑衍生物(F1)

[0179] [化19]



[0181] 0.03份(苯并三唑衍生物/Pt原子=24摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

[0182] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物A。得到的组合物A的外观(目视)为无色半透明。

[0183] 使该组合物A为2mm厚,通过在150℃下进行10分钟加压固化,从而制造硅橡胶固化物的试验片,进行以下的试验。

[0184] (渗油性)

[0185] 将得到的固化物切割为15mm×35mm的片材,将该样品在室温(25℃)下放置1天。然后,采用指触评价在样品表面有无渗出的油。

[0186] (硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形)

[0187] 对于得到的固化物,按照JIS K 6249:2003制造试验用片材,使用其测定硬度计A

型硬度、断裂伸长率(%)的初期值。另外,将该试验用片材放入225℃的干燥机72小时(3天)后,同样地测定硬度计A型硬度、断裂伸长率(%)。另外,由其测定值,根据下式求出硬度计A型硬度的变化率和断裂伸长率的下降率。

[0188] 硬度计A型硬度的变化率 = $\{(225^\circ\text{C}$ 下加热72小时后的硬度计A型硬度) - (初期的硬度计A型硬度) $\} /$ (初期的硬度计A型硬度) $\times 100$ (%)

[0189] 断裂伸长率的下降率 = $\{($ 初期的断裂伸长率) - (225℃下加热72小时后的断裂伸长率) $\} /$ (初期的断裂伸长率) $\times 100$ (%)

[0190] 对于得到的固化物,按照JIS-K6262:2013,制造压缩永久变形试验用试验片(29.0mm ϕ \times 12.5mm厚),使用其测定初期厚度。将试验片压缩25%,放入150℃的干燥机中70小时后,同样地测定试验片的厚度。另外,由其测定值,根据下式求出压缩永久变形。

[0191] 压缩永久变形 = $\{($ 初期的试验片的厚度) - (150℃下加热70小时后的试验片的厚度) $\} /$ (初期的试验片的厚度) $\times 100$ (%)

[0192] [实施例2]

[0193] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)18.85份、作为交联剂的上述分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)0.98份、由上述式(1-1)所表示的苯基量19mol%的硅油(D1)3.85份、平均聚合度Mn为517的在分子链两末端具有三甲基甲硅烷氧基的无官能性二甲基聚硅氧烷(E2)1.54份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),添加苯并三唑衍生物(F1)0.03份(苯并三唑衍生物/Pt原子=24摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

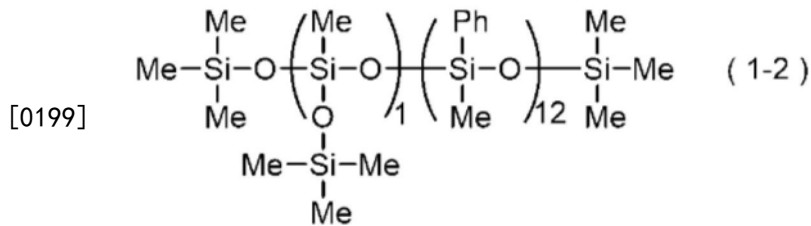
[0194] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物B。得到的组合物B的外观(目视)为无色半透明。

[0195] 对于得到的组合物B,与实施例1同样地对于渗油性、硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形进行评价。

[0196] [实施例3]

[0197] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)6.54份、上述分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、侧链(即,构成主链的二有机硅氧烷单元)中的与硅原子键合的1价的基团或原子的5摩尔%为乙烯基的平均聚合度Mn为200的二甲基聚硅氧烷(A2)(乙烯基含量 6.5×10^{-4} mol/g)1.54份、作为交联剂的上述分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.15份、由下述式(1-2)所表示的苯基量35mol%的含有苯基的有机聚硅氧烷(D2)3.85份、

[0198] [化20]



[0200] (苯基35mol%)

[0201] 平均聚合度Mn为216的在分子链两末端具有三甲基甲硅烷氧基的无官能性二甲基聚硅氧烷(E1)16.15份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),添加苯并三唑衍生物(F1)0.03份(苯并三唑衍生物/Pt原子=24摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

[0202] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物C。得到的组合物C的外观(目视)为无色半透明。

[0203] 对于得到的组合物C,与实施例1同样地对于渗油性、硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形进行评价。

[0204] [比较例1]

[0205] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)18.8份、作为交联剂的上述分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.06份、由上述式(1-1)所表示的苯基量19mol%的含有苯基的有机聚硅氧烷(D1)5.38份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),添加苯并三唑衍生物(F1)0.03份(苯并三唑衍生物/Pt原子=24摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

[0206] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物D。得到的组合物D的外观(目视)为无色半透明。

[0207] 对于得到的组合物D,与实施例1同样地对于渗油性、硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形进行评价。

[0208] [比较例2]

[0209] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)22.9份、作为交联剂的上述分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.02份、平均聚合度Mn为216的在分子链两末端具有三甲基甲硅烷氧基的无官能性二甲基聚硅氧烷(E1)2.31份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),添加苯并三唑衍生物(F1)0.03份(苯并三唑衍生物/Pt原子=24摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

[0210] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物E。得到的组合物E的外观(目视)为无色透明。

[0211] 对于得到的组合物E,与实施例1同样地对于渗油性、硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形进行评价。

[0212] [比较例3]

[0213] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)18.8份、作为交联剂的上述分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.06份、由上述式(1-1)所表示的苯基量19mol%的含有苯基的有机聚硅氧烷(D1)5.38份、作为耐热性提高剂的氧化铁(三氧化二铁)1.63份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),添加苯并三唑衍生物(F1)0.03份(苯并三唑衍生物/Pt原子=24摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

[0214] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物F。得到的组合物F的外观(目视)为红褐色。

[0215] 对于得到的组合物F,与实施例1同样地对于渗油性、硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形进行评价。

[0216] [比较例4]

[0217] 在上述得到的基础混合物(I)100份中进一步添加上述二甲基聚硅氧烷(A1)6.54份、分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、侧链(即,构成主链的二有机硅氧烷单元)中的与硅原子键合的1价的基团或原子的5mol%为乙烯基的平均聚合度Mn为200的二甲基-甲基乙烯基聚硅氧烷共聚物(A2)(乙烯基含量 6.5×10^{-4} mol/g)1.54份、作为交联剂的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端、在侧链具有SiH基的甲基氢聚硅氧烷(B1)(聚合度38、SiH基量0.00694mol/g的分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物)1.15份、苯基量19mol%的含有苯基的有机聚硅氧烷(D1)3.85份、平均聚合度Mn为216的在分子链两末端具有三甲基甲硅烷氧基的无官能性二甲基聚硅氧烷(E1)16.15份、作为反应控制剂的乙炔基环己醇0.08份(乙炔/Pt原子=38摩尔/摩尔),搅拌15分钟。

[0218] 其次,添加铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物的甲苯溶液(C1)(铂原子1质量%)0.08份,搅拌30分钟,得到均匀的硅橡胶组合物G。得到的组合物G的外观(目视)为无色半透明。

[0219] 对于得到的组合物G,与实施例1同样地对于渗油性、硬度计A型硬度、断裂伸长率、压缩永久变形进行评价。将结果示于表1。

[0220] [表1]

[0221]

			实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
硅橡胶组 合物(质 量份)	(A)	(A1)	75.77	88.08	75.77	88.03	92.13	88.03	75.77
		(A2)	1.54	-	1.54	-	-	-	1.54
	(B)	(B1)	1.15	0.98	1.15	1.06	1.02	1.06	1.15
	(C)	(C1)Pt	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	(D)	(D1)式(1-1)	3.85	3.85	-	5.38	-	5.38	3.85
		(D2)式(1-2)	-	-	3.85	-	-	-	-
	(E)	(E1)Mn=216	16.15	-	16.15	-	2.31	-	16.15
		(E2)Mn=517	-	1.54	-	-	-	-	-
	(F)	苯并三唑 衍生物	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	-
	(G)	表面疏水化微 粉末二氧化硅	30.77	30.77	30.77	30.77	30.77	30.77	30.77
	耐热性 提高剂	氧化铁	-	-	-	-	-	1.63	-
反应 控制剂	乙炔基 环己醇	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	
评价结果	组合物	外观	无色 半透明	无色 半透明	无色 半透明	无色 半透明	无色 透明	红褐色	无色 半透明
	固化物	压缩永久变形(%)	25	28	26	28	28	25	45
		渗油性	有	有	有	有	无	有	有
	硬度 (硬度计A型)	初期	20	27	20	23	28	25	20
		加热后	21	27	21	23	29	24	21
		变化率(%)	5	0	5	0	4	-4	5
	断裂伸 长率	初期(%)	780	850	790	800	830	750	780
加热后(%)		570	600	600	440	480	520	560	
下降率(%)		27	29	24	45	42	31	27	

[0222] 应予说明,目前为止用上述实施方式对本发明进行了说明,但本发明并不限于该实施方式,其他的实施方式、追加、变更、删除等,能够在本领域技术人员能够想到的范围内进行改变,所有的方案只要发挥本发明的作用效果,都包含在本发明的范围内。