

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08L 83/07 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510079207.3

[45] 授权公告日 2008年10月1日

[11] 授权公告号 CN 100422264C

[22] 申请日 2005.4.30

[21] 申请号 200510079207.3

[30] 优先权

[32] 2004.5.7 [33] JP [31] 138451/04

[73] 专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 田中实行 佐藤一安

[56] 参考文献

EP1437382A1 2004.7.14

EP0732373A1 1996.9.18

EP1424364A1 2004.6.2

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 王景朝

权利要求书2页 说明书12页

[54] 发明名称

硅氧烷凝胶组合物

[57] 摘要

提供一种硅氧烷凝胶组合物，其包括(A)每个分子内至少含有一个与硅原子键合的链烯基的有机聚硅氧烷，其平均组成通式表示为： $R_a R_b^1 SiO_{(4-a-b)_2}$ (其中，各R各自代表链烯基，各 R^1 各自代表不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烷基，a为0.0001-0.2的正数，b为1.7-2.2的正数，并且a+b的数值范围在1.9-2.4之间)，(B)每个分子内至少有两个氢原子与硅原子键合的有机氢聚硅氧烷，和(C)铂系催化剂。还提供上述硅氧烷凝胶组合物，如JIS K2220的定义，该组合物固化产品的针入度为20-200。硅氧烷凝胶组合物生成的硅氧烷凝胶固化产品显示出低弹性模量和低应力，并不随时间渗油。

1. 一种硅氧烷凝胶组合物, 包括:

(A) 100 质量份的有机聚硅氧烷, 每个分子内至少含有一个与硅原子键合的链烯基, 由如下平均组成通式 (1) 代表:



其中, 各 R 各自代表链烯基, 各 R¹ 各自代表不包含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烃基, a 为 0.0001-0.2 的正数, b 为 1.7-2.2 的正数, 并且 a+b 的数值范围在 1.9-2.4 之间,

(B) 至少 15 质量份的有机氢聚硅氧烷, 每个分子内至少有两个氢原子与硅原子键合, 所述的有机氢聚硅氧烷的每个分子中包含的硅原子数为 40-1000, 并且由如下平均组成通式 (2) 代表:



其中, 各 R⁴ 各自为不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烃基, c 为 0.7-2.2 的正数, d 为 0.001-0.03 的正数, 并且 c+d 为 0.8-2.5 的数, 对应于所述组分 (A) 中每个与硅原子键合的链烯基, 组分 (B) 的量足以提供 0.3-2.5 个与硅原子键合的氢原子, 和

(C) 有效量的铂系催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的硅氧烷凝胶组合物, 其中所述组分 (B) 的每个分子中包含的硅原子数为 100-1000。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的硅氧烷凝胶组合物, 其中所述组分 (A) 是直链二有机基聚硅氧烷, 其中主链是由重复的二有机基硅氧烷单元组成的, 分子链的两个末端都由三有机基硅氧基封端。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的硅氧烷凝胶组合物, 其中所述组分 (B) 的每个分子中硅原子键合的氢原子的数目是 2-5。

5. 如权利要求 3 所述的硅氧烷凝胶组合物, 其中所述组分 (B) 的每个分子中硅原子键合的氢原子的数目是 2-5。

6. 如权利要求 1 所述的硅氧烷凝胶组合物, 其中, 如 JIS K2220 的定义, 所述组合物的固化产品的针入度为 20-200。

7. 如权利要求 1 所述的硅氧烷凝胶组合物, 其中每 100 质量份的所述组分 (A), 所述组分 (B) 的混合量为 15-500 质量份。

8. 一种通过固化权利要求 1 所述的组合物制备的固化产品，其中如 JIS K2220 的定义，所述固化产品的针入度为 20-200。

硅氧烷凝胶组合物

技术领域

本发明涉及一种硅氧烷凝胶组合物，其生成一种不会随时间渗油的硅氧烷凝胶固化产品。

背景技术

硅氧烷凝胶组合物是可加成反应固化的有机聚硅氧烷组合物，其包含含硅原子键合的氢原子（即，SiH 基团）的有机氢聚硅氧烷，一种含链烯基如硅原子键合的乙烯基的有机聚硅氧烷，以及铂系催化剂，这些组合物通过硅原子键合的氢原子与链烯基的加成反应生成一种固化产品。通过加热和固化硅氧烷凝胶组合物制备的硅氧烷凝胶固化产品显示出优良的耐热等级、耐候等级、耐油等级、耐寒等级和电绝缘等级，还显示出低弹性模量值和低应力等级，因此，它们广泛用于电子元件的保护，如车辆配备的电子元件和家用电子装置元件。体现硅氧烷凝胶固化产品性能特征的低弹性模量和低应力等级未发现存在于其它弹性体产品中，但是这些特征通过减少组合物中有机氢聚硅氧烷而实现，或者通过向组合物中混入不反应的非官能有机聚硅氧烷油而实现，从而降低了固化产品中的交联密度。结果是，硅氧烷凝胶固化产品包含游离油，如不反应的有机聚硅氧烷和非交联油成分。如果含有这种游离油的硅氧烷凝胶固化产品用于保护电子元件，那么硅氧烷凝胶固化产品中的游离油会随时间倾向于渗出，依赖于电子元件外壳的材料和造型，这种游离油会通过细小缝隙泄漏。近年来，这种泄漏导致电子元件污染的例子稳定地增长，电子元件如基板、电路、配线和接口。

已经提出了很多方法用于减少这种油的渗出，包括（1）通过增加交联密度而减少游离油的方法，（2）在组合物中混合填料的方法，（3）通过混合超高分子量油以抑制移动，从而放慢固化产品中游离油移动的方法。然而，方法（1）有丧失硅氧烷凝胶固化产品低应力特性的风险，方法（2）和（3），虽然降低了游离油泄漏的速度，但是没能提供一个根本的问题解决方法。

因此，已经敏锐地研制出能够生成保留上述硅氧烷凝胶固化产品的性能特

征，而不随时间渗油的硅氧烷凝胶固化产品的硅氧烷凝胶组合物。

发明内容

本发明考虑了上述因素，其目的在于提供一种可以生成硅氧烷凝胶固化产品的硅氧烷凝胶组合物，该硅氧烷凝胶固化产品具有低弹性模量和低应力，并且不会随时间渗油。

经过大量研究，本发明的发明人发现下面描述的硅氧烷凝胶组合物可以实现上述目的。

换言之，本发明提供一种硅氧烷凝胶组合物，包含：

(A) 100 质量份的有机聚硅氧烷，每个分子内至少含有一个与硅原子键合的链烯基，由如下平均组成通式 (1) 代表：



(其中，各 R 各自代表链烯基，各 R¹ 各自代表不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烷基，a 为 0.0001-0.2 的正数，b 为 1.7-2.2 的正数，并且 a+b 的数值范围在 1.9-2.4 之间)，

(B) 至少 15 质量份的有机氢聚硅氧烷，每个分子内至少有两个氢原子与硅原子键合，对应于组分 (A) 中每个与硅原子键合的链烯基，组分 (B) 的量足以提供 0.3-2.5 个与硅原子键合的氢原子，和

(C) 有效量的铂系催化剂。

本发明还提供上述硅氧烷凝胶组合物，如 JIS K2220 的定义，所述组合物的固化产品的针入度为 20-200。

本发明进一步提供通过固化上述硅氧烷凝胶组合物生产的固化产品，如 JIS K2220 的定义，所述固化产物的针入度为 20-200。

本发明的硅氧烷凝胶组合物生成的硅氧烷凝胶固化产品保留了硅氧烷凝胶的特性（低弹性模量和低应力）而且不会随时间渗油。因此，即使被用作电子元件或相关元件也没有污染的危险。

具体实施方式

本发明的硅氧烷凝胶组合物包含作为必要组分的下列组分(A)到(C)。本发明中，术语“硅氧烷凝胶固化产品”是指一种具有低交联密度的固化产品，以有机聚硅氧烷为主要组分，根据 JIS K2220 (1/4 锥体) 的规定，针入度为 20-200。与根据 JIS K6301 的橡胶硬度测量中回复到零值（橡胶硬度值）的产品相对应，

其具有如此低的硬度（即，很柔软）以至于不具有有效的橡胶硬度值。在这一方面，硅氧烷凝胶固化产品与所谓的聚硅氧烷橡胶固化产品（橡胶状弹性体）是非常不同的。

以下是对每一组分的具体说明。本发明中，粘度值的测量是在 25°C 进行的。

[(A) 有机聚硅氧烷]

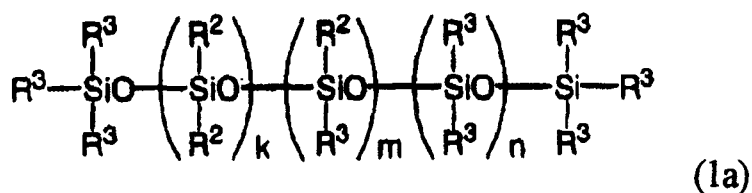
本发明的组分 (A) 是硅氧烷凝胶组合物的主要组分（基础聚合物）。该组分 (A) 是一种每个分子内至少含一个与硅原子键合的链烯基（也可称作硅原子键合的链烯基）的有机聚硅氧烷，如平均组成通式 (1) 所示。

在上述式 (1) 中，各 R 各自代表碳原子数为 2-6 的链烯基，优选 2-4，更优选 2-3。链烯基具体的例子包括乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基和异丁烯基，优选乙烯基。各 R¹ 各自代表碳原子数为 1-10，优选 1-6 的不包含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烃基。该基团的具体例子包括烷基，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、辛烷基和癸基；芳基，例如苯基和甲苯基；芳烷基，例如苄基和苯乙基；以及部分或所有的氢原子被卤素原子如氯原子、溴原子、或氟原子取代的基团，包括氯甲基和 3,3,3-三氟丙基的基团。为便于合成，在这些基团中优选甲基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。

此外，a 必须为 0.0001-0.2 之间的正数，优选 0.0005-0.1。b 必须为 1.7-2.2 之间的正数，优选 1.9-2.02。并且，a+b 必须在 1.9-2.4 之间，优选 1.95-2.05。

该组分每个分子中必须含有至少一个与硅原子键合的链烯基，并优选 2-50 个，更优选 2-10 个该基团。适当选择前述的 a 和 b 的值以使其满足硅原子键合的链烯基的需要。

该组分的有机聚硅氧烷的分子结构不受特别的限制，可以是直链结构，也可以是含有 RSiO_{3/2} 单元、R¹SiO_{3/2} 单元、SiO₂ 单元等单元的支链结构；尽管有机聚硅氧烷由如下通式 (1a) 代表：



(其中, 各 R^2 各自为不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烷基; 各 R^3 各自为不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烷基, 或链烯基, 其中至少一个 R^3 必须为链烯基, 当分子链末端的 R^3 基团之一为链烯基时, k 为 40-1200 之间的整数, m 为 0-50 之间的整数, n 为 0-50 之间的整数, 当分子链末端的 R^3 基团不是链烯基时, k 为 40-1200 之间的整数, m 为 1-50 之间的整数, n 为 0-50 之间的整数, 并且 $m+n$ 至少为 1), 即, 直链二有机基聚硅氧烷, 其主链基本是由重复的二有机基硅氧烷单元组成的, 分子链的两个末端都由三有机基硅氧基封端, 是优选的。

在上述式 (1a) 中, R^2 为不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烷基, 为非链烯基, 碳原子数为 1-10, 优选 1-6。这些基团的具体例子包括与为 R^1 列出的基团相同的基团, 为便于合成, 特别优选甲基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。

此外, R^3 为不含不饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烷基, 碳原子数通常为 1-10, 优选 1-6。这些基团的具体例子包括与 R^1 列出的基团相同的基团, 为便于合成, 特别优选甲基、苯基和 3,3,3-三氟丙基。 R^3 为链烯基时, 碳原子数通常为 2-6, 优选 2-4, 更优选 2-3。该链烯基的具体例子包括乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基和异丁烯基, 特别优选乙烯基。

在上述式 (1a) 中, 当分子链末端的 R^3 基团之一为链烯基时, 优选其中的 k 为 100-1000 之间的整数, m 为 0-40 之间的整数, n 为 0 的有机聚硅氧烷; 当分子链末端的 R^3 基团不是链烯基时, 优选其中的 k 为 100-1000 之间的整数, m 为 2-40 之间的整数, n 为 0 的有机聚硅氧烷。

上述式 (1a) 代表的有机聚硅氧烷的具体例子包括两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚合硅氧烷、两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基三氟丙基硅氧烷的共聚物、两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基三氟丙基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和乙烯基甲基硅氧烷的共聚物、两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、乙烯基甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、末端由三

甲基硅氧基封端的乙烯基甲基硅氧烷和甲基三氟丙基硅氧烷的共聚物、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基三氟丙基硅氧烷的共聚物、末端由三甲基硅氧基和二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基三氟丙基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基三氟丙基硅氧烷的共聚物、两端由甲基二乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基三氟丙基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物、两端由三乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两端由三乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷共聚物、两端由三乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由三乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基乙烯基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由三乙烯基硅氧基封端的甲基三氟丙基聚硅氧烷、两端由三乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基三氟丙基硅氧烷的共聚物、两端由三乙烯基硅氧基封端的二甲基硅氧烷、甲基三氟丙基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物。

对于该组分的有机聚硅氧烷的粘度没有特别的限制，但为便于组合物的处理和加工，制备出强度好和流动性好的固化产品，优选粘度为 50-100,000mPa.s，更优选 100-10,000mPa.s。

[(B)有机氢聚硅氧烷]

本发明的组分 (B) 与上述的组分 (A) 反应，起交联剂的作用。该组分 (B) 是一种有机氢聚硅氧烷，每个分子内至少有两个氢原子与硅原子(即，SiH

基(氢化硅烷基),也称作硅原子键合的氢原子)键合。这种有机氢聚硅氧烷中每个分子中的硅原子键合的氢原子优选2-30个,更优选2-10,最优选2-5。

有机氢聚硅氧烷中的硅原子键合的氢原子可以在分子链的末端、非分子链的末端、或两者均可。进一步,对分子的结构没有特殊限制,可以是直链、环状结构、支链或三维网状(树脂)结构。

该组分的有机氢聚硅氧烷的每个分子中硅原子的数目(即,聚合度)一般为20-1,000,但为便于组合物的处理和加工,制备出具有有利性质(低弹性模量和低应力)的固化产品,硅原子的数目优选40-1,000,更优选40-400,更优选60-300,更优选100-300,最优选160-300。

换言之,本发明的组合物生成一种具有低弹性模量和低应力的硅氧烷凝胶固化产品,不会随时间渗油,根据以下描述,为了获得这些特性和效果,必须有至少15质量份的起交联剂作用的组分(B)有机氢聚硅氧烷和每100质量份的组分(A)混合;对应于组分(A)中的每一个与硅原子键合的链烯基,组分(B)中硅原子键合的氢原子的数目需为0.3-2.5。为了满足这些要求,组分(B)必须选择性地采用聚合度高于(即,每个分子中有数目较多的硅原子)典型地用于常规加成反应固化硅氧烷组合物的交联剂的物质。

此外,组分(B)的粘度值典型地在10-100,000mPa·s的范围内,优选20-10,000mPa·s,最优选50-5,000mPa·s,其在室温下(25°C)理想的是液体。

只要该组分有机氢聚硅氧烷满足上述条件,对其没有特别限制,尽管由以下平均组成通式(2)代表的聚合物是理想的:



(其中,各 R^4 各自为不含饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烃基, c 为0.7-2.2的正数, d 为0.001-0.5的正数,并且 $c+d$ 为0.8-2.5的数)。

在上述式(2)中,各 R^4 各自为不含饱和脂肪键的未取代的或取代的一价烃基,碳原子数为1-10,优选1-6。所述基团的具体例子包括烷基,如甲基、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、和癸基;芳基,如苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基;芳烷基,如苄基、苯乙基、和苯丙基;这些基团中氢原子可以部分或全部被卤素原子取代,如氯原子、溴原子或氟原子,例如3,3,3-三氟丙基。其中优选烷基、芳基和3,3,3-三氟丙基,更优选甲基、苯基和3,3,3-三氟丙基。

此外, c 优选为 1.0-2.1 的正数, 而 d 优选为 0.001-0.1 的正数, 更优选 0.005-0.1, 更优选 0.005-0.05, 最优选 0.005-0.03。并且, c+d 优选满足范围为 1.0-2.5 的数, 优选 1.5-2.2。

上述式 (2) 表示的有机氢聚硅氧烷的具体例子包括甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的环状共聚物、两端由三甲基硅氧基封端的甲基氢聚硅氧烷、两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物、两端由二甲基氢硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷、两端由二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物、两端由三甲基硅氧基封端的甲基氢硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、两端由三甲基硅氧基封端的甲基氢硅氧烷、二苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物、两端由二甲基氢硅氧基封端的甲基氢硅氧烷、二甲基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物、包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的共聚物、包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的共聚物、以及包含 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 单元、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的共聚物。

组分 (A) 的质量份为 100 时, 该组分的混合量不得少于 15 质量份, 优选至少 20 质量份。混合量的上限范围优选为 15-500 质量份, 更优选 20-500 质量份, 最优选 30-200 质量份。除了满足上述要求, 对应于组分 (A) 中的每个与硅原子键合的链烯基, 该组分的混合量还必须提供 0.3-2.5 的与硅原子键合的氢原子, 优选 0.5-2, 最优选 0.6-1.5。如果混合量少于 15 质量份, 那么制备的固化产品将会渗油。如果上述的与硅原子键合的氢原子的数目少于 0.3, 那么交联密度过低, 意味着组合物不会固化, 或即使固化了, 生成的固化产品不耐热, 如果数目超过 2.5, 那么由脱氢反应产生的泡沫将导致问题, 使最终的固化产品不耐热或渗油。

[(C) 铂系催化剂]

本发明的组分 (C) 作为催化剂用来加速组分 (A) 中与硅原子键合的链烯基与组分 (B) 中与硅原子键合的氢原子的加成反应。组分 (C) 是铂系催化剂 (可以是铂, 亦可是铂的化合物) 并且能使用常规材料。该催化剂的具体例子包括铂黑、氯铂酸、氯铂酸的醇改性产物、和氯铂酸与烯烃、醛、乙烯基硅氧烷或炔醇的络合物。

该组分的混合量只需是有效的催化量即可, 并且可以根据所需的固化速率增加或减少。相对于组分 (A) 与组分 (B) 的结合量, 计算出需要的铂原子

典型的量为 0.1-1000ppm，优选 1-300ppm。如果混合量过大，固化产品的耐热性将变差。

[其它可选组分]

除了上述组分 (A) 到组分 (C)，只要其它可选组分不破坏本发明的目的，也可以加入本发明的组合物中。这些可选组分的例子包括反应抑制剂、无机填料、既不含硅原子键合的氢原子也不含与硅原子键合的链烯基的有机聚硅氧烷、耐热增强剂、阻燃剂、触变剂、颜料和染料。

反应抑制剂用来抑制上述组合物的反应，具体的例子包括炔基、胺基、羧酸酯基、和亚磷酸酯基反应抑制剂。

无机填料的例子包括煅制二氧化硅、晶体二氧化硅、沉淀二氧化硅、空心填料、倍半硅氧烷，煅制二氧化钛、氧化镁、氧化锌、氧化铁、氢氧化铝、碳酸镁、碳酸钙、碳酸锌、层状云母、炭黑、硅藻土和玻璃纤维的无机填料；以及用有机硅化合物进行过表面憎水处理的上述类型的填料，有机硅化合物可以是有机烷氧硅烷化合物、有机氯代硅烷化合物、有机硅氮烷化合物或低分子量的硅氧烷化合物。此外，也可以添加硅氧烷橡胶粉和硅氧烷树脂粉。

[组合物的固化]

本发明的组合物可以通过用常规方法混合上述的组分 (A) 到组分 (C) (与适当的可选择组分一起) 来制备。必要时混合的各组分可以分成两份或更多份进行混合。例如，包括一部分组分 (A) 和组分 (C) 的一部分可以与包括另一部分组分 (A) 和组分 (B) 的一部分混合。

随后，在室温或在最适合应用的温度条件下，固化本发明的组合物即可制备硅氧烷凝胶固化产品。

[硅氧烷凝胶固化产品的针入度]

以本发明的组合物制备的固化产品根据 JIS K2220 的规定必须具有 1/4 锥体的针入度，其针入度为 20-200，优选 40-160，更优选 50-140。如果针入度小于 20，将很难获得代表硅氧烷凝胶固化产品特性的低弹性模量和低应力，如果针入度超过 200，将很难保持硅氧烷凝胶固化产品的形状，固化产品将趋于液化。

实施例

以下是用一系列实施例对本发明的具体描述，但本发明不受限于这些实施

例。在下面各实施例中，“份”是指“质量份”，“%”是指“质量%”，“Vi”是指乙烯基。

[实施例 1]

将 100 份粘度为 1000mPa·s 两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷；63 份粘度为 1000mPa·s 两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物，如下式 (3) 所示：



(对应于组分 (A) 中每个与硅原子键合的链烯基，组分 (B) 中硅原子键合的氢原子的数目 (这里表示为 H/Vi) 为 1.05)；和 0.05 份包含 1% 铂原子的氯铂酸—乙烯基硅氧烷络合物的二甲基聚硅氧烷溶液均匀混合在一起，制得的组合物加热到 150℃ 固化 30 分钟，从而得到针入度为 70 的固化产品。根据 JIS K2220 的规定 (在下面的各例中也应用此规定) 该针入度为 1/4 锥体针入度。

[实施例 2]

将 100 份粘度为 5000mPa·s 两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷；25 份粘度为 600mPa·s 两端由二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物，如下式 (4) 所示：



(H/Vi 为 1.3)；和 0.05 份包含 1% 铂原子的氯铂酸—乙烯基硅氧烷络合物的二甲基聚硅氧烷溶液均匀混合在一起，将制得的组合物加热到 150℃ 固化 30 分钟，从而得到针入度为 40 的固化产品。

[实施例 3]

将 100 份粘度为 1000mPa·s 两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基乙烯基硅氧烷的共聚物，如下式 (5) 所示：



40 份粘度为 600mPa·s 两端由二甲基氢硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷，如下式 (6) 所示：



(H/Vi 为 0.95)；和 0.05 份包含 1% 铂原子的氯铂酸—乙烯基硅氧烷络合物的二甲基聚硅氧烷溶液均匀混合在一起，将制得的组合物加热到 150℃ 固化 30 分钟，得到针入度为 120 的固化产品。

[对比例 1]

将 100 份粘度为 1000mPa·s 两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷；1.3 份两端由二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物，如下式 (7) 所示：



(H/Vi 为 0.5)；和 0.05 份包含 1% 铂原子的氯铂酸—乙烯基硅氧烷络合物的二甲基聚硅氧烷溶液均匀混合在一起，将制得的组合物加热到 150℃ 固化 30 分钟，从而得到针入度为 65 的固化产品。

[对比例 2]

除了将如上述式 (3) 所示的两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物的量调整为 14 份 (H/Vi 为 0.2) 外，以与实施例 1 相同的方法制备组合物，通过在 150℃ 加热来试图固化该组合物，但是即使延长加热时间也无法获得固化产品。

[对比例 3]

除了将如上式 (3) 所示的两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物替换为 17 份两端由三甲基硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物外，如下式 (8) 所示，



(H/Vi 为 3.0), 以与实施例 1 相同的方法制备和固化该组合物, 得到针入度为 10 的固化产品。

[对比例 4]

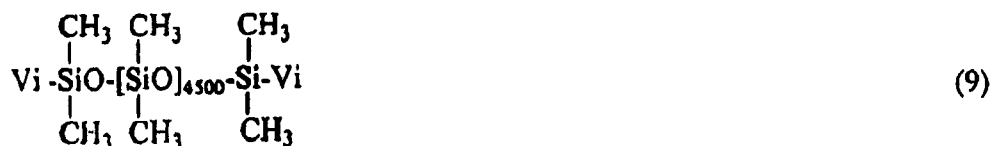
除了将如上述式 (7) 所示的两端由二甲基氢硅氧基封端的二甲基硅氧烷和甲基氢硅氧烷的共聚物的量调整为 5.0 份 (H/Vi 为 2.0) 外, 以与对比例 1 相同的方法制备和固化该组合物, 得到针入度为 10 的固化产品。

[对比例 5]

除了还添加 5 份比表面积为 200m²/g 的煅制二氧化硅外, 以与对比例 1 相同的方法制备和固化该组合物, 得到针入度为 40 的固化产品。

[对比例 6]

除了将 100 份粘度为 1000mPa·s 两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷替换为包括 5 份两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷生橡胶, 如下式 (9) 所示:



和 95 份粘度为 1000mPa·s 两端由二甲基乙烯基硅氧基封端的二甲基聚硅氧烷 (H/Vi 为 0.5) 的混合物外, 以与对比例 1 相同的方法制备和固化该组合物, 得到针入度为 60 的固化产品。

[渗油测试]

用上述实施例 1-3、对比例 1-6 制备的九种不同的硅氧烷凝胶组合物在磨砂玻璃上进行渗油测试。将 0.2g 各种硅氧烷凝胶组合物分别滴加到已预热到 150℃ 的磨砂玻璃片上, 将瞬间固化的硅氧烷凝胶固化产品 (除对比例 2 中的组合物) 保留在室温 (25℃)。对每种固化产品检验四次, 即, 刚滴加完 (初期的)、一周后、两周后、四周后, 如果磨砂玻璃因硅氧烷凝胶固化产品渗油而退色, 那么测量固化产品的直径, 包括退色部分。测量值 (直径) 被转换为当量值,

以硅氧烷凝胶固化产品的初始直径为 100。得到的当量值如表 1 所示。

表 1

	实施例			对比例					
	1	2	3	1	2	3	4	5	6
固化产品的针入度	70	40	120	65	-	10	10	40	60
初期	100	100	100	100	-	100	100	100	100
一周后	100	100	100	140	-	110	110	100	100
两周后	100	100	100	180	-	110	110	120	110
四周后	100	100	100	220	-	110	120	140	120

*对比例 2：滴加后组合物不固化

固化本发明的组合物得到的硅氧烷凝胶固化产品保留了代表硅氧烷凝胶特性的低弹性模量和低应力，不会随时间渗油，因此可以被用在如电子器件如 ICs 和混合 ICs 的保护的应用中。