





$O_{2/2}$ 、 $T$ は $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{Vi}$ は $PSiO_{3/2}$ 、 $M^H$ は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $D^H$ は $RHSiO_{2/2}$ 、 $T^H$ は $HSiO_{3/2}$ 、 $Q$ は $SiO_{4/2}$ であり、 $R$ はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また、 $P$ は $-(CH_2)_a-CH=CH_2$  ( $a$ は0又は1~6の整数)で表されるアルケニル基である。

、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、  $\mu$ 、 はそれぞれ独立で、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、 、  $\mu$ 、 は0又は正の数であり、式(1)において、 $1 + + + + 1, 000, 1, 000$ であり、式(2)において、 $1 + + \mu + 200, 1, 200$ であり、 、 、 が同時に0になることはなく、 $+ + 2$ で、 、 、 も同時に0になることはなく、 $+ + 2$ である。) )

【請求項10】

10

溶剤としてトルエン、ヘキサン、キシレン及びメチルエチルケトンから選ばれる有機溶剤を用い、オルガノポリシロキサン架橋物を得た後、溶剤として低粘度のオルガノポリシロキサンを加え、該有機溶剤を減圧下加熱することにより留去し、有機溶剤を含有しない組成物とする請求項9記載のシロキサン組成物の製造方法。

【請求項11】

低粘度のオルガノポリシロキサンが、下記式(3)



(式中、 $M$ は $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{Vi}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、 $D$ は $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{Vi}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、 $T$ は $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{Vi}$ は $PSiO_{3/2}$ であり、 $R$ はそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、また、 $P$ は $-(CH_2)_a-CH=CH_2$  ( $a$ は0又は1~6の整数)で表されるアルケニル基である。 、 、 、 、 、 、 はそれぞれ独立に0又は正の数であり、 $' + ' + ' + ' + ' 200$ である。)

20

で表されるオルガノポリシロキサンである請求項10記載のシロキサン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジメチルポリシロキサンオイルとゲル状のシロキサン架橋物の中間の物性を示す流動性を有するシロキサン組成物及びその製造方法に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

ゲル状オルガノポリシロキサン架橋物は、化粧品、電気配線の接続部位のコーティング等に使用されているが、いずれも流動性のない固形物である。このため溶剤にも溶解せず、化粧品や樹脂中に配合するには長時間の粉碎工程を必要とする。

【0003】

化粧品に対しては、シリコーンゲルのシリコーンオイル分散物が使われている。この製品は一度、固体状シリコーンゲルを付加反応により作った後、粉碎しながらシリコーンオイル中に分散させている。この製造方法は手間がかかる上、固体状のシリコーンゲルは、反応により固体となった部位近辺では未反応の官能基が存在しても、それ以上反応は進まないため、同じ原料を用いても製造する度に架橋密度は変わり、物性のコントロールが難しいものであった。

40

【0004】

プラスチックにおいては、成型時に流動性を上げるためや汚れ防止、滑り性の付与等を目的として高重合度のシリコーンオイルやシリコーンガムを樹脂中に分散させて使われている。重合度の低いシリコーンオイルは、流動性を上げる効果や滑り性に優れているが、シリコーンオイルが表面にブリードアウトするため、表面にぬめりが生じてしまう。このため重合度の高いガム状のシリコーンが使われているが、均一に分散させるには予めマスターバッチ化するなど手間がかかる。また添加したシリコーンの多くは樹脂中に埋没するため、表面で作用に関与するのは一部にすぎず、効率が悪い。一方、固体状のシリコーン

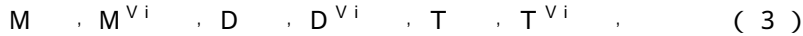
50



0 ~ 200の整数である。)で示される直鎖シロキサン、及び式 $M_{2+m}D_nT_m$ (M、D、nは上記の通り、Tは $RSiO_{3/2}$ 単位を示し、Rは上記の通りである。mは1 ~ 10の整数である。)で示される分岐鎖シロキサンから選ばれるオルガノシロキサンである [ 1 ]に記載のシロキサン組成物。

[ 4 ]

[ 1 ]に記載のオルガノポリシロキサン架橋物が、下記式(3)



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{\nu_i}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{\nu_i}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{\nu_i}$ は $PSiO_{3/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1 ~ 12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、また、Pは $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (aは0又は1 ~ 6の整数)で表されるアルケニル基である。 $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6$ はそれぞれ独立に0又は正の数であり、 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 = 200$ である。)

10

で表されるオルガノポリシロキサンに溶解してなり、該オルガノポリシロキサンの含有量がオルガノポリシロキサン架橋物の質量の0.1 ~ 40倍であるシロキサン組成物。

[ 5 ]

オルガノポリシロキサン架橋物を動粘度 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ (25 )のジメチルポリシロキサンに30質量%溶解させた場合の25における粘度が $100 \sim 2,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 4 ]のいずれかに記載のシロキサン組成物。

20

[ 6 ]

オルガノポリシロキサン架橋物をトルエンに30質量%溶解させた場合の25における粘度が $50 \sim 1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 5 ]のいずれかに記載のシロキサン組成物。

[ 7 ]

式(1)で表されるオルガノポリシロキサンの重量平均分子量が $260 \sim 74,874$ であり、式(2)で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの重量平均分子量が $208 \sim 15,414$ であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 6 ]のいずれかに記載のシロキサン組成物。

[ 8 ]

アルカリを加え発生する水素ガス発生量から計算される残存 $SiH$ 基量が $0.001 \text{ mol}/100 \text{ g}$ 以下であることを特徴とする [ 1 ] ~ [ 7 ]のいずれかに記載のシロキサン組成物。

30

[ 9 ]

下記式(1)で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと下記式(2)で表される構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを、式(1)及び(2)で表されるポリシロキサンの合計質量の8倍以上の溶剤中、白金族金属系化合物を用いてヒドロシリル化反応することにより、重量平均分子量 $5,000 \sim 300,000,000$ で、シロキサン単位 $1,000 \text{ mol}$ あたりシルエチレン結合を $0.1 \sim 50 \text{ mol}$ 含有するオルガノポリシロキサン架橋物を得ることを特徴とするシロキサン組成物の製造方法。

40



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{\nu_i}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{\nu_i}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{\nu_i}$ は $PSiO_{3/2}$ 、 $M^{\mu_i}$ は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $D^{\mu_i}$ は $RHSiO_{2/2}$ 、 $T^{\mu_i}$ は $HSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1 ~ 12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また、Pは $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (aは0又は1 ~ 6の整数)で表されるアルケニル基である。

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4, \nu_5, \nu_6, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \mu_4, \mu_5, \mu_6$ はそれぞれ独立で、 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 + \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6 = 1,000,000$ であり、式(1)において、 $1 \leq \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \nu_4 + \nu_5 + \nu_6 \leq 1,000,000$ であり、式(2)において、 $1 \leq \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5 + \mu_6 \leq 1,000,000$ である。

50

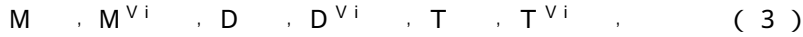
200、1 200であり、 $\sum_{i=1}^n x_i$ 、 $\sum_{i=1}^n y_i$  が同時に0になることはなく、 $\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{i=1}^n y_i$  2で、 $\sum_{i=1}^n x_i$ 、 $\sum_{i=1}^n y_i$  も同時に0になることはなく、 $\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{i=1}^n y_i$  2である。）

[10]

溶剤としてトルエン、ヘキサン、キシレン及びメチルエチルケトンから選ばれる有機溶剤を用い、オルガノポリシロキサン架橋物を得た後、溶剤として低粘度のオルガノポリシロキサンを加え、該有機溶剤を減圧下加熱することにより留去し、有機溶剤を含有しない組成物とする[9]記載のシロキサン組成物の製造方法。

[11]

低粘度のオルガノポリシロキサンが、下記式(3)



10

(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{Vi}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{Vi}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{Vi}$ は $PSiO_{3/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、また、Pは $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (aは0又は1~6の整数)で表されるアルケニル基である。 $\sum_{i=1}^n x_i$ 、 $\sum_{i=1}^n y_i$ 、 $\sum_{i=1}^n z_i$ 、 $\sum_{i=1}^n w_i$ 、 $\sum_{i=1}^n v_i$ 、 $\sum_{i=1}^n u_i$  はそれぞれ独立に0又は正の数であり、 $\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n z_i + \sum_{i=1}^n w_i + \sum_{i=1}^n v_i + \sum_{i=1}^n u_i$  200である。)

で表されるオルガノポリシロキサンである[10]記載のシロキサン組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明のシロキサン組成物は、これまでにない物性からさまざまな用途に対して新規な特性を発揮することができる。用途としては、柔らかな感触のある安価に簡単に合成することができる化粧品用シリコングル、表面にぬめり感のないシリコン配合プラスチック成型体、剥離紙用シリコンの高速塗工時に発生するミスト防止剤、再剥離性に優れる粘着剤等を挙げることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明のシロキサン組成物は、オルガノポリシロキサン架橋物と溶剤とからなり、本発明のオルガノポリシロキサン架橋物は、下記式(1)で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと下記式(2)で表される構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、式(1)及び(2)で表されるポリシロキサンの合計質量の8倍以上の溶剤中、白金触媒を用いてヒドロシリル化反応して得られる、重量平均分子量5,000~300,000,000で、シロキサン単位1,000molあたりシルエチレン結合を0.1~50mol含有することを特徴とするものである。

30

【0012】



(式中、Mは $R_3SiO_{1/2}$ 、 $M^{Vi}$ は $R_2PSiO_{1/2}$ 、Dは $R_2SiO_{2/2}$ 、 $D^{Vi}$ は $RPSiO_{2/2}$ 、Tは $RSiO_{3/2}$ 、 $T^{Vi}$ は $PSiO_{3/2}$ 、 $M^H$ は $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $D^H$ は $RHSiO_{2/2}$ 、 $T^H$ は $HSiO_{3/2}$ 、Qは $SiO_{4/2}$ であり、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1~12の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また、Pは $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ (aは0又は1~6の整数)で表されるアルケニル基である。

40

$\sum_{i=1}^n x_i$ 、 $\sum_{i=1}^n y_i$ 、 $\sum_{i=1}^n z_i$ 、 $\sum_{i=1}^n w_i$ 、 $\sum_{i=1}^n v_i$ 、 $\sum_{i=1}^n u_i$ 、 $\sum_{i=1}^n t_i$ 、 $\sum_{i=1}^n s_i$  はそれぞれ独立に0又は正の数であり、 $\sum_{i=1}^n x_i$ 、 $\sum_{i=1}^n y_i$ 、 $\sum_{i=1}^n z_i$ 、 $\sum_{i=1}^n w_i$ 、 $\sum_{i=1}^n v_i$ 、 $\sum_{i=1}^n u_i$ 、 $\sum_{i=1}^n t_i$ 、 $\sum_{i=1}^n s_i$  が同時に0になることはなく、 $\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n z_i + \sum_{i=1}^n w_i + \sum_{i=1}^n v_i + \sum_{i=1}^n u_i + \sum_{i=1}^n t_i + \sum_{i=1}^n s_i$  2で、 $\sum_{i=1}^n x_i$ 、 $\sum_{i=1}^n y_i$ 、 $\sum_{i=1}^n z_i$ 、 $\sum_{i=1}^n w_i$  も同時に0になることはなく、 $\sum_{i=1}^n x_i + \sum_{i=1}^n y_i + \sum_{i=1}^n z_i + \sum_{i=1}^n w_i$  2である。)

【0013】

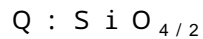
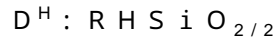
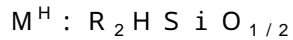
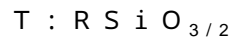
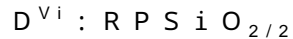
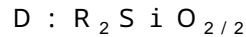
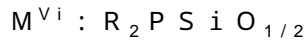
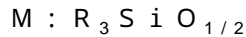
まず、下記式(1)で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと、下記式(2)で表される構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンについて説明する。



上記式(1)、(2)中、M、 $M^{Vi}$ 、D、 $D^{Vi}$ 、T、 $T^{Vi}$ 、 $M^H$ 、 $D^H$ 、 $T^H$ 、Qは、ぞ

50

それぞれ下記に示す単位である。



【0014】

上記式中、Rはそれぞれ独立に脂肪族不飽和結合を有さない炭素原子数1～12、好ましくは炭素原子数1～6の非置換又は置換の一個炭化水素基である。例として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、ナフチル基、トリル基等のアリール基；又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子、シアノ基、水酸基等で置換したものが挙げられる。ただし剥離力を低くする上でRの総数の少なくとも50mol%はメチル基であることが好ましい。

また、Pは $-(CH_2)_a-CH=CH_2$ （aは0又は1～6の整数）で表されるアルケニル基である。

【0015】

、 、 、 、 、 、 、 、 、  $\mu$  は、それぞれ独立に0又は正の数である。また、 、 、 が同時に0になることはなく、  $+ +$  は2以上、好ましくは2～10、より好ましくは2～5であり、 、 、 も同時に0になることはなく、  $+ +$  は2以上、好ましくは2～10、より好ましくは2～5である。

【0016】

また、 、 、 、 は同時に0になることはなく、特にシルエチレン結合含有量の点から、  $+ + +$  は1～1,000であることが好ましく、より好ましくは10～500であり、更に好ましくは50～400である。この場合、シルエチレン結合含有量の点から、特に は1～1,000であることが好ましく、より好ましくは10～500であり、更に好ましくは50～400である。また、 は0～20であることが好ましく、より好ましくは0～10であり、更に好ましくは0～5である。 は0～50、特に0～10であることが好ましく、 は0～5、特に0～1であることが好ましい。

【0017】

一方、 、 、  $\mu$ も同時に0になることはなく、同様にシルエチレン結合含有量の点から、  $+ + \mu$  は1～200であることが好ましく、より好ましくは10～150であり、更に好ましくは20～100である。この場合、 は1～200であることが好ましく、より好ましくは10～150であり、更に好ましくは20～100である。 は0～20であることが好ましく、より好ましくは0～10であり、更に好ましくは0～5である。  $\mu$ は0～50、特に0～10であることが好ましい。

【0018】

式(1)で表されるオルガノポリシロキサンは、1分子中に2個以上、好ましくは2～10個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。

該オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、260～74,874であることが好ましく、より好ましくは408～7,586である。重量平均分子量が大きすぎるとゲルが柔らかく粘着性を帯びていて取り扱いにくい場合がある。このためQ単位は1以下が好ましく、更に好ましい値は0である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）分析（溶媒：トルエン）によるポリスチレン換算の重量平均分子量により測定できる（以下、同じ）。

10

20

30

40

50

## 【0019】

このようなオルガノポリシロキサンとして、具体的には、両末端アルケニル基含有シロキサン、側鎖アルケニル基含有シロキサン、片末端及び側鎖アルケニル基含有シロキサン、両末端側鎖アルケニル基含有シロキサンを挙げることができ、構造式で表すと、 $M^{Vi}_2 D$ 、 $M_2 D D^{Vi}$ 、 $M^{Vi}_3 D T_1$ 、 $M^{Vi}_4 D T_2$ 、 $M^{Vi}_2 D D^{Vi}$ 、 $M^{Vi}_2 D Q_1$ 、 $M D D^{Vi} T^{Vi}$ （但し、 $M$ は1~1、000、特に10~500、とりわけ50~400、 $D$ は2~20、特に2~10、とりわけ2~5、 $T$ は1~20、特に1~10、とりわけ1~6）等を挙げることができる。更に具体的な構造例としては、 $M^{Vi}_2 D_{10}$ 、 $M^{Vi}_2 D_{100}$ 、 $M_2 D_{27} D^{Vi}_3$ 、 $M_2 D_{97} D^{Vi}_3$ 、 $M_2 D_{26} D^{Vi}_4$ 、 $M_2 D_{25} D^{Vi}_5$ 、 $M_2 D_{24} D^{Vi}_6$ 、 $M_2 D_{96} D^{Vi}_4$ 、 $M_2 D_{95} D^{Vi}_5$ 、 $M^{Vi}_3 D_{100} T_1$ 、 $M^{Vi}_4 D_{100} T_2$ 、 $M^{Vi}_2 D_{97} D^{Vi}_1$ 、 $M^{Vi}_2 D_{95} D^{Vi}_3$ 、 $M_3 D_{93} D^{Vi}_3 T^{Vi}_1$ 等を挙げることができる。

10

ビニル基含有量としては0.001~1mol/100g、更に好ましい範囲は0.01~0.1mol/100gである。

## 【0020】

式(2)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、1分子中に2個以上、好ましくは2~100個のケイ素原子結合水素原子(SiH基)を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。このオルガノヒドロジェンポリシロキサンのSiH基と式(1)で表されるオルガノポリシロキサンのビニル基とが付加反応することによりオルガノポリシロキサン架橋物が形成される。

## 【0021】

20

該オルガノヒドロジェンポリシロキサンの重量平均分子量は、208~15,414であることが好ましく、より好ましくは282~7,534である。重量平均分子量が小さすぎると架橋密度が高くなることからゲル化あるいは固形化する場合があり、大きすぎるとゲルが柔らかく粘着性を帯びて取り扱いが難しくなる場合がある。

## 【0022】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、両末端ヒドロジェン基含有シロキサン、側鎖ヒドロジェン基含有シロキサン、片末端及び側鎖ヒドロジェン基含有シロキサン、両末端及び側鎖ヒドロジェン基含有シロキサン等を挙げることができ、構造式で表すと、 $M^H_2 D$ 、 $M_2 D^H$ 、 $M_2 D D^H$ 、 $M^H_2 D D^H$ 、 $M^H_3 D T_1$ 、 $M^H_4 D T_2$ 、 $M D D^H T^H$ （但し、 $M$ は1~200、特に10~150、とりわけ20~100、 $D$ は1~20、特に1~10、とりわけ1~5、 $T$ は3~22、特に3~12、とりわけ3~7、 $T^H$ は1~20、特に1~10、とりわけ1~6）等を挙げることができる。更に具体的な構造例としては、 $M^H_2 D_{10}$ 、 $M^H_2 D_{100}$ 、 $M_2 D_{27} D^H_3$ 、 $M_2 D_{97} D^H_3$ 、 $M_2 D_{26} D^H_4$ 、 $M_2 D_{25} D^H_5$ 、 $M_2 D_{24} D^H_6$ 、 $M_2 D_{96} D^H_4$ 、 $M_2 D_{95} D^H_5$ 、 $M^H_3 D_{100} T_1$ 、 $M^H_4 D_{100} T_2$ 、 $M^H_2 D_{97} D^H_1$ 、 $M^H_2 D_{95} D^H_3$ 、 $M_3 D_{93} D^H_3 T^H_1$ 等を挙げることができる。

30

好ましいSiH基含有量としては0.01~10mol/100g、更に好ましい範囲は0.01~1mol/100gである。

## 【0023】

オルガノヒドロジェンポリシロキサンの使用量は、該オルガノヒドロジェンポリシロキサン中のSiH基と上記式(1)で表されるオルガノポリシロキサン中のアルケニル基との配合モル比率(SiH基:アルケニル基)が、0.8:1~1.8:1であることが好ましく、0.9:1~1.6:1であることがより好ましい。

40

## 【0024】

本発明におけるオルガノポリシロキサン架橋物は、上記式(1)で表される構造を有するオルガノポリシロキサンと上記式(2)で表される構造を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンとを、式(1)及び(2)で表されるオルガノポリシロキサンの合計質量の8倍以上、好ましくは10倍以上、更に好ましくは12倍以上の溶剤中、白金族金属系触媒を用いてヒドロシリル化(付加)反応させることにより合成することができる。これは、白金族金属系触媒によって式(2)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキ

50

サン中のSiH基が式(1)で表される構造を有するオルガノポリシロキサン中のビニル基に付加する反応である。

【0025】

ここで、白金族金属系触媒としては、付加反応触媒として用いられる公知のものが使用できる。このような白金族金属系触媒としては、例えば、白金系、パラジウム系、ロジウム系、ルテニウム系等の触媒が挙げられ、これらの中で特に白金系触媒が好ましく用いられる。この白金系触媒としては、例えば塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液又はアルデヒド溶液、塩化白金酸の各種オレフィン又はビニルシロキサンの錯体等が挙げられる。

【0026】

これら白金族金属系触媒の添加量は触媒量であるが、経済的な点を考慮して、上記アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの合計量に対して白金族金属質量として0.1~100ppmの範囲とすることが好ましく、0.5~5ppmの範囲とすることがより好ましい。

【0027】

また、本発明におけるオルガノポリシロキサン架橋物の合成に用いられる溶剤としては、トルエン、ヘキサン、キシレン、メチルエチルケトン等のオルガノポリシロキサンに可溶性有機溶剤(シロキサン溶剤を含まない)や、オクタメチルテトラシロキサン、デカメチルペンタシロキサン等の低粘度の環状シロキサン、 $M_2D_n$ (M、Dは上記と同じ。nは0~200、好ましくは1~50の整数である。)等の直鎖シロキサン、 $M_{2+m}D_nT_m$ (M、D、Tは上記と同じ。nは0~200、好ましくは1~50の整数、mは1~10、好ましくは1~3の整数である。)等の分岐鎖シロキサンなどのオルガノポリシロキサン(シロキサン溶剤)を用いるのが好ましい。

【0028】

溶剤の使用量は、上記式(1)及び(2)で表されるオルガノポリシロキサンの合計量の8倍以上、好ましくは10倍以上50倍以下、更に好ましくは12倍以上40倍以下である。溶剤の使用量が少なすぎるとオルガノポリシロキサン架橋物の分子量が高くなりすぎゲル化が起こり、また多すぎると分子量が小さくなりすぎ、架橋物としての特性がなく、オイルに近い特性になる場合がある。

【0029】

上記ヒドロシリル化による反応は常温でも進行するが遅いため、反応温度は50~140、特に60~120が好ましく、反応時間は1~8時間、特に2~5時間が好ましい。

反応は水素ガス発生量で確認することができ、残存SiH基量として0.001mol/100g以下、好ましくは0.0001mol/100g以下であることが好ましい。なお、水素ガス発生量は、サンプル約10gに水希釈アルカリ水溶液を入れ、発生する水素ガスを測定するものである。

【0030】

上記反応により得られるオルガノポリシロキサン架橋物は、その重量平均分子量( $M_n$ )が5,000~300,000、000であり、5,000~12,000、000であることが好ましく、より好ましくは7,000~500,000である。この範囲は平均重合度で見た場合、65~163,000であることが好ましく、より好ましくは90~6,760である。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ(GPC)分析(溶媒:トルエン)におけるポリスチレン換算の重量平均分子量として求めることができ、重量平均分子量が大きすぎる場合は、超高分子量用カラムTSK gel SuperHM-Hを用いて測定することにより求めることができる。また、平均重合度は、求められたSi-NMR結果から求めることができる(以下、同じ)。

【0031】

上記反応により得られるオルガノポリシロキサン架橋物は、 $^1H$ -NMRより計算されるシロキサン単位1,000molあたりのシルエチレン結合含有量が、0.1~50m

10

20

30

40

50



単に合成することができる化粧品用シリコーンゲル、表面にぬめり感のないシリコーン配合プラスチック成型体、剥離紙用シリコーンの高速塗工時に発生するミスト防止剤、再剥離性に優れた粘着剤等を挙げることができる。

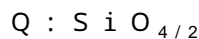
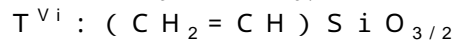
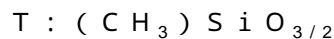
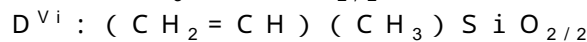
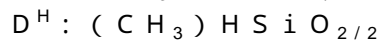
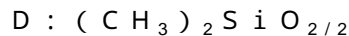
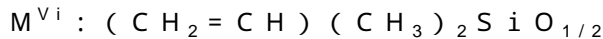
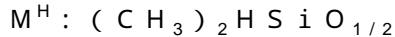
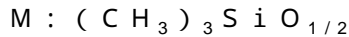
【実施例】

【0038】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記に挙げる粘度はいずれも25℃でB型回転粘度計を用いて測定された値である。

【0039】

また、下記の例において、シロキサンの組成を示す記号は以下の通りの単位を示す。



【0040】

〔実施例1〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン10gと $M^{Vi}_{2.4}D_{147.7}T_{0.4}$ で表される分岐状ビニルメチルポリシロキサン48g(SiH基：ビニル基=1モル：1.083モル)をトルエン696g(シロキサン総質量の12倍に相当)中で混合後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対し2ppm添加し、昇温した。温度80℃で5時間反応させたところ、水素ガス発生量から換算する(以下同様)残存SiH基量は0mol/100gであった。

得られたものの粘度は5.4mPa·sで重量平均分子量52,000、減圧留去によりトルエンを取り除いたものの粘度は8,000mPa·s、トルエン中にこの架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は110mPa·s、動粘度20mm<sup>2</sup>/sのジメチルポリシロキサン中に架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は290mPa·sであった。また<sup>1</sup>H-NMRより計算されるシロキサン単位1,000molあたりのシルエチレン結合は11.1molであった。

反応物に $M^{Vi}_2D_{66.8}$ で表される両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサンを696g加え、150℃で3時間、窒素バブリング下、10mmHg以下の条件で減圧留去を行い、シロキサン100%の組成物とした。

【0041】

〔実施例2〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン10gと $M^{Vi}_{2.4}D_{147.7}T_{0.4}$ で表される分岐状ビニルメチルポリシロキサン48g(SiH基：ビニル基=1モル：1.083モル)をトルエン812g(側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと分岐状ビニルメチルポリシロキサン総質量の14倍に相当)中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して2ppm添加し、昇温した。温度80℃で5時間反応させたところ、残存SiH基量は0.00004mol/100gであった。

得られたものは粘度4.0mPa·sのオイルで、重量平均分子量43,000、減圧留去によりトルエンを取り除いた場合の粘度は5,550mPa·s、トルエン中にこの架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は80mPa·s、動粘度20mm<sup>2</sup>/sのジメチルポリシロキサン中に架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は230mPa·sであった。また<sup>1</sup>H-NMRより計算されるシロキサン単位1,000molあたりのシルエ

10

20

30

40

50

チレン結合は  $11.1 \text{ mol}$  であった。

反応物に  $M_2D_{27}$  で表されるジメチルポリシロキサンを  $696 \text{ g}$  加え、 $150^\circ\text{C}$  で3時間、窒素バブリング下、 $10 \text{ mmHg}$  以下の条件で減圧留去を行い、シロキサン  $100\%$  の組成物とした。

【0042】

〔実施例3〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$  で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン  $10 \text{ g}$  と  $M^{Vi}_{2.4}D_{147.7}T_{0.4}$  で表される分岐状ビニルメチルポリシロキサン  $48 \text{ g}$  (SiH基: ビニル基 =  $1 \text{ mol} : 1.083 \text{ mol}$ ) を  $M_2D_{27}$  で表されるジメチルポリシロキサン  $696 \text{ g}$  (側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと分岐状ビニルメチルポリシロキサン総質量の  $12$  倍に相当) 中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して  $2 \text{ ppm}$  添加し、昇温した。温度  $80^\circ\text{C}$  で5時間反応させたところ残存 SiH 基量は  $0 \text{ mol} / 100 \text{ g}$  であった。

得られたものは粘度  $223 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のオイルで、重量平均分子量は  $150,000$ 、上述の生成物粘度から計算により推定される架橋物としての粘度は  $983,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、トルエン中にこの架橋物を  $30$  質量% 溶解した場合の粘度は  $5,490 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、動粘度  $20 \text{ mm}^2/\text{s}$  のジメチルポリシロキサン中に架橋物を  $30$  質量% 溶解した場合の粘度は  $8,700 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  である。また  $M_2D_{27}$  を除いた架橋成分における  $^1\text{H-NMR}$  より計算されるシロキサン単位  $1,000 \text{ mol}$  あたりのシエチレン結合は  $11.2 \text{ mol}$  であった。

【0043】

〔実施例4〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$  で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン  $10 \text{ g}$  と  $M^{Vi}_2D_{150}$  で表される両末端型ビニルメチルポリシロキサン  $58.9 \text{ g}$  (SiH基: ビニル基 =  $1 \text{ mol} : 1.097 \text{ mol}$ ) を  $M_2D_{27}$  で表されるジメチルポリシロキサン  $696 \text{ g}$  (側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと両末端型ビニルメチルポリシロキサン総質量の  $12$  倍に相当) 中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して  $2 \text{ ppm}$  添加し、昇温した。温度  $80^\circ\text{C}$  で5時間反応を行ったところ残存 SiH 基量は  $0 \text{ mol} / 100 \text{ g}$  であった。

得られたものは粘度  $240 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のオイルで、重量平均分子量は  $130,000$ 、上述の生成物粘度から計算により推定される架橋物としての粘度は  $590,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、トルエン中にこの架橋物を  $30$  質量% 溶解した場合の粘度は  $3,500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、動粘度  $20 \text{ mm}^2/\text{s}$  のジメチルポリシロキサン中に架橋物を  $30$  質量% 溶解した場合の粘度は  $5,800 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  である。また  $M_2D_{27}$  を除いた架橋成分における  $^1\text{H-NMR}$  より計算されるシロキサン単位  $1,000 \text{ mol}$  あたりのシエチレン結合は  $10.8 \text{ mol}$  であった。

【0044】

〔実施例5〕

$M_2D_{27}D^H_3$  で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン  $10 \text{ g}$  と  $M^{Vi}_2D_{144}$  で表される両末端型ビニルメチルポリシロキサン  $76.2 \text{ g}$  (SiH基: ビニル基 =  $1 \text{ mol} : 1.069 \text{ mol}$ ) を  $M_2D_{27}$  で表されるジメチルポリシロキサン  $1,034 \text{ g}$  (側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと両末端型ビニルメチルポリシロキサン総質量の  $12$  倍に相当) 中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して  $2 \text{ ppm}$  添加し、昇温した。温度  $80^\circ\text{C}$  で5時間反応を行ったところ残存 SiH 基量は  $0 \text{ mol} / 100 \text{ g}$  であった。

得られたものは粘度  $970 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  のオイルで、重量平均分子量は  $300,000$ 、上述の生成物粘度から計算により推定される架橋物としての粘度は  $17,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、トルエン中にこの架橋物を  $30$  質量% 溶解した場合の粘度は  $73,400 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、動粘度  $20 \text{ mm}^2/\text{s}$  のジメチルポリシロキサン中に架橋物を  $30$  質量% 溶解した場合の粘度は  $96,600 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  である。また  $M_2D_{27}$  を除いた架橋成分にお

る<sup>1</sup>H - NMRより計算されるシロキサン単位 1, 000 molあたりのシロエチレン結合は 6.3 molであった。

【0045】

〔実施例6〕

$M_2D_{24}D^H_4$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン 10 gと $M^{Vi}_2D_{14}$ で表される両末端型ビニルメチルポリシロキサン 109.3 g (SiH基: ビニル基 = 1モル: 1.069モル)を $M_2D_{27}$ で表されるジメチルポリシロキサン 1670.2 g (側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと両末端型ビニルメチルポリシロキサン総質量の1.4倍に相当)中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して2 ppm添加し、昇温した。温度80 で5時間反応を行ったところ残存SiH基量は0.00005 mol / 100 gであった。

得られたものは粘度3,060 mPa・sのオイルで、重量平均分子量は400,000、上述の生成物粘度から計算により推定される架橋物としての粘度は202,400,000 mPa・s、トルエン中にこの架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は765,000 mPa・s、動粘度20 mm<sup>2</sup>/sのジメチルポリシロキサン中に架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は907,000 mPa・sである。また $M_2D_{27}$ を除いた架橋成分における<sup>1</sup>H - NMRより計算されるシロキサン単位 1, 000 molあたりのシロエチレン結合は 6.5 molであった。

【0046】

〔実施例7〕

$M^H_2D_{40}$ で表される両末端型メチルヒドロジェンポリシロキサン 10 gと $M_2D_{27}D^{Vi}_3$ で表される側鎖型ビニルメチルポリシロキサン 20 g (SiH基: ビニル基 = 1モル: 1.083モル)を $M_2D_{27}$ で表されるジメチルポリシロキサン 480 g (側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと両末端型ビニルメチルポリシロキサン総質量の1.6倍に相当)中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して2 ppm添加し、昇温した。温度80 で5時間反応を行ったところ残存SiH基量は0 mol / 100 gであった。

得られたものは粘度2,320 mPa・sのオイルで、重量平均分子量は440,000、上述の生成物粘度から計算により推定される架橋物としての粘度は238,000,000 mPa・s、トルエン中にこの架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は1,053,000 mPa・s、動粘度20 mm<sup>2</sup>/sのジメチルポリシロキサン中に架橋物を30質量%溶解した場合の粘度は893,600 mPa・sである。また $M_2D_{27}$ を除いた架橋成分における<sup>1</sup>H - NMRより計算されるシロキサン単位 1, 000 molあたりのシロエチレン結合は 2.1 molであった。

【0047】

〔比較例1〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン 10 gと $M^{Vi}_2D_{150}$ で表される両末端型ビニルメチルポリシロキサン 58.9 g (SiH基: ビニル基 = 1モル: 1.097モル)を溶剤希釈なしの条件下で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して2 ppm添加し、昇温したところ、温度が約60 の時点でゲル化した。なお、残存SiH基量は0.005 mol / 100 gであった。

【0048】

〔比較例2〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン 10 gと $M^{Vi}_2D_{147.7}T_{0.4}$ で表される分岐状ビニルメチルポリシロキサン 48 g (SiH基: ビニル基 = 1モル: 1.083モル)をトルエン 232 g (シロキサン総質量の4倍に相当)中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して2 ppm添加し、昇温したところ、温度が約70 の時点でゲル化した。なお、残存SiH基量は0.007 mol / 100 gであった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 9 】

## 〔 比較例 3 〕

$M_2D_{24.6}D^H_2$ で表される側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサン 10 g と  $M^{Vi}_{2.4}D_{147.7}T_{0.4}$ で表される分岐状ビニルメチルポリシロキサン 48 g (SiH基 : ビニル基 = 1 モル : 1.083 モル) を  $M_2D_{27}$ で表されるジメチルポリシロキサン 232 g (側鎖型メチルヒドロジェンポリシロキサンと分岐状ビニルメチルポリシロキサン総質量の 4 倍に相当) 中で混合した後、ビニルメチルポリシロキサンを配位した白金触媒を白金質量として反応系総質量に対して 2 ppm 添加し、昇温したところ、温度が約 70 の時点でゲル化した。なお、残存 SiH 基量は 0.003 mol / 100 g であった。

---

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L	8 3 / 0 7
C 0 8 K	3 / 0 8
C 0 8 L	8 3 / 0 5