(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/133656 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058369

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-077157 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2011-215787 2011 年 9 月 30 日(30.09.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 **(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤　健太 **(SATO Kenta)** [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号　住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 妹尾　政宣 **(SENOO Masanobu)** [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号　住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井　澄雄，外 **(TANAI Sumio** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2012/133656 A1

(54) **Title**: CURABLE SILICONE RUBBER COMPOSITION AND MEASUREMENT METHOD FOR CURABLE SILICONE RUBBER COMPOSITIONS

(54) 発明の名称 : シリコーンゴム系硬化性組成物及びシリコーンゴム系硬化性組成物の測定方法

(57) **Abstract**: The correlation between the aggregation structure of inorganic fillers such as silica microparticles in silicone rubbers and tensile strength and tear strength still has not been elucidated. The purpose of the invention is to provide a curable silicone rubber composition with which a silicone rubber of superior tensile strength and tear strength can be obtained. The invention provides a curable silicone rubber composition that is characterized in that the aggregate size of the inorganic filler prior to drawing as determined by synchrotron X-ray diffraction measurement is 20 - 25 nm and the maximum value for the orientation coefficient of the curable silicone rubber composition when drawn as determined by synchrotron X-ray diffraction measurement is 0.25 - 0.35.

(57) 要約: シリコーンゴム中でのシリカ微粒子等の無機充填剤の凝集構造と引張り強度及び引裂き強度との相関は未だに明らかになっていない。本発明は、引張り強度及び引裂き強度に優れたシリコーンゴムが得られる、シリコーンゴム系硬化性組成物を提供することを目的とした。本発明は、放射光 X 線散乱測定から求められる未延伸時の無機充填剤の凝集サイズが 20～25 nm であることを特徴とするシリコーンゴム系硬化性組成物であって、前記シリコーンゴム系硬化組成物の、前記放射光 X 線散乱測定から求められる延伸時の配向係数の最大値が 0.25～0.35 であるシリコーンゴム系硬化性組成物を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

シリコーンゴム系硬化性組成物及びシリコーンゴム系硬化性組成物の測定方法

技術分野

[0001] 本発明は、放射光X線散乱測定で構造解析したシリコーンゴム系硬化性組成物に関する。

本願は、２０１１年３月３１日に、日本に出願された特願２０１１－７７１５７号、及び２０１１年９月３０日に、日本に出願された特願２０１１－２１５７８７号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] シリコーンゴムは、耐熱性、難燃性、化学的安定性、耐候性、耐放射線性、電気特性等に優れていることから、幅広い分野において様々な用途に使用されている。特に、シリコーンゴムは、生理的に不活性であると共に、生体に触れた場合の体組織に対する反応が少ないため、医療用各種カテーテル等、医療器具の材料としても利用されている。

[0003] 医療用カテーテルは、胸腔や腹腔等の体腔、消化管や尿管等の管腔部、血管等に挿入し、体液の排出や、薬液、栄養剤及び造影剤等の注入点滴に用いられる管であり、生体適合性の他、耐傷付き性（耐引裂き性）、耐キンク性（引張り強度）、透明性、柔軟性（引張り伸び性）等が要求される。医療用カテーテルの具体的用途としては、例えば、術後の血液や膿等の排液除去用吸引器のドレナージチューブや、経皮的内視鏡下胃ろう造設術（ＰＥＧ）等の術後の栄養摂取用チューブ等が挙げられる。また、カテーテル用の極細チューブ状のシリコーンゴムを製造するためには、シリコーンゴム材料であるシリコーンゴム組成物には押出し成形性が求められる。

[0004] 医療用カテーテルの材料としては、シリコーンゴムの他、軟質ポリ塩化ビニル等も一般的に使用されている。ポリ塩化ビニル等と比較して、シリコー

ンゴムは、生体適合性及び柔軟性の点において優れるものの、引裂き強度や引張り強度等の強度面、特に引裂き強度の向上が求められている。引裂き強度が充分でないと、施術中の針や刃物等による傷によってカテーテルが破けたり、或いは、引張り強度が充分でないと、カテーテルが折れ曲がって降伏して閉塞（キンク）し、排出されるべき体液や注入されるべき薬液等のカテーテル内の流通が滞ってしまう。

[0005] そこで、シリコーンゴムの引裂き強度や引張り強度を高めるべく、様々な方法が提案されている（例えば、特許文献１～７）。シリコーンゴムに高い引裂き性を付与するための具体的な方法としては、シリカ微粒子等の無機充填材の添加、架橋密度の疎密化（シリコーンゴムの系中に架橋密度が高い領域と低い領域とを分布させる）等が挙げられる。架橋密度の疎密化による引裂き性の向上は、架橋密度の高い領域が、引裂き応力に対する抗力として作用するためと考えられている。

[0006] 例えば、特許文献１では、高粘度及び低ビニル基含有量のオルガノポリシロキサン（生ゴム（Ａ））を主体とし、これに、低粘度及び高ビニル基含有量のオルガノポリシロキサン（シリコーンオイル（Ｂ））、ビニル基含有オルガノポリシロキサン共重合体（ビニル基含有シリコーンレジン（Ｃ））、オルガノ水素シロキサン（架橋剤（Ｄ））、白金又は白金化合物（硬化触媒（Ｅ））、及び微粉末シリカ（充填剤（Ｆ））を配合した硬化性シリコーンゴム組成物が開示されている。

[0007] また、高分子材料をＸ線散乱測定により解析した例としてアクリル繊維の小角Ｘ線散乱測定を実施した例があるが（特許文献８）、まだシリコーンゴム組成物に関しては十分にＸ線散乱測定による構造解析が行われていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平７－３３１０７９号公報

特許文献2：特開平７－２２８７８２号公報

特許文献3：特開平７－２５８５５１号公報

特許文献4：米国特許３，８８４，８６６号公報

特許文献5：米国特許４，５３９，３５７号公報

特許文献6：米国特許４，０６１，６０９号公報

特許文献7：米国特許３，６７１，４８０号公報

特許文献8：特開平１１－８１０５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、シリコーンゴム中でのシリカ微粒子等の無機充填剤の凝集構造と引張り強度及び引裂き強度との相関は未だに明らかになっていない。本発明は、引張り強度及び引裂き強度に優れたシリコーンゴムが得られる、シリコーンゴム系硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0010] このような目的は、下記（１）～（５）に記載の本発明により達成される。

（１）シリコーンゴム系硬化性組成物であって、放射光X線散乱測定から求められる未延伸時の無機充填剤の凝集サイズが20～25 nmであることを特徴とするシリコーンゴム系硬化性組成物。

（２）シリコーンゴム系硬化組成物の、前記放射光X線散乱測定から求められる延伸時の配向係数の最大値が0.25～0.35である（1）に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

（３）シリコーンゴム系硬化組成物の、前記放射光X線散乱測定から求められる散乱ベクトルqのピーク位置q = 8.5～8.8の範囲に観察されるシリコーンゴムの非晶に起因するピークが、延伸により伸長結晶化を起こすことによりqが0.1～0.5程度増加することを特徴とする（１）または（２）に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

（４）前記シリコーンゴム系硬化組成物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５２加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－引裂強さの求め方において、４０Ｎ／ｍ以上である（１）ないし（３）のいずれか１項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

（５）前記延伸が高速引張試験機を用いて１～２０mm/secの延伸速度で切断

まで延伸すると同時に放射光Ｘ線散乱測定を行う（２）記載のシリコーンゴム系硬化性組成物の測定方法。

発明の効果

[0011] 本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、引裂き強度に優れるものである。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体及び該成形体で構成される医療用チューブは引裂き強度等の機械的強度が高い。すなわち、本発明によれば、耐傷付き性に優れたシリコーンゴム製医療用カテーテルを提供することが可能である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサンと、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンと、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラーと、を含有することを特徴とする。

[0013] シリコーンゴムの機械的強度、特に引張り強度の向上を目的として、シリコーン系硬化性組成物にシリカフィラーを添加させることはしばしばなされており、特定のシリカカップリング剤で表面処理したシリカフィラーを添加することによって、引裂き強度を大幅に向上できることが期待できる。

[0014] 引裂き強度が向上する理由は、次のように考えられる。すなわち、シリカフィラーの分散性の向上により、シリカフィラーとゴムマトリックスとの界面が増大し、シリカフィラーから作用を受けるゴム分子鎖が増大する。これにより、シリカフィラーによる補強効果が増し、機械強度が向上する。このシリカフィラーの作用を受けるゴム分子鎖は、シリカフィラーとの相互作用により分子運動性が低下し、分子運動性の高い部分に比べて、固い構造となる。シリコーンゴムの引裂き挙動において、初期のクラックが生長・伝播する際に、固い構造に引裂き応力が加わると、抗力として作用し、結果的に引裂き強度が増大する。

[0015] このようにシリカフィラーの分散性は機械的強度に大きな影響を及ぼすと考えられるために今回小角Ｘ線散乱測定を行いシリカフィラーの平均凝集サ

イズを解析することにより、シリカフィラーの分散性と機械的強度の相関を調べたところシリカフィラーの分散性が向上すると機械的強度、特に引裂き強度が大幅に増大する結果が得られた。

[0016] 本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、例えば、１４０～１８０℃で５～１５分間加熱（１次硬化）した後、２００℃で４時間ポストベーク（２次硬化）することによってシリコーンゴムを得ることができる。

[0017] シリコーンゴム系硬化性組成物を１７０℃、１０ＭＰａで１０分間プレスし、１ｍｍのシート状に成形すると共に、１次硬化し、続いて、２００℃で４時間加熱し、２次硬化して得られたシート状シリコーンゴムを用いて、ＪＩＳ Ｋ６２５２（２００１）のクレセント形試験片を作製し、ＪＩＳ Ｋ６２５２（２００１）のクレセント形試験片の引裂き強さを測定する。

[0018] 前記のシート状シリコーンゴムを中心周長50mm、幅1mmのリングカッターを用いて打ち抜いたリング状シリコーンゴムを作成する。

[0019] 前記のリング状シリコーンゴムを高速引張試験機を用いて１～２０mm/secの間の延伸速度で切断まで延伸すると同時に放射光Ｘ線散乱測定を行う。ここで、述べる放射光Ｘ線散乱測定はとは、小角Ｘ線散乱と広角Ｘ線散乱を含んでいる。

[0020] まず、小角X線散乱（small angle X-ray scattering）とは、X線を物質に照射して散乱するX線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法であり、内部構造の大きさや形状、規則性、分散性を評価するものである。散乱角の小さいところほど対応する構造の大きさは大きいことを示す。

[0021] また、広角Ｘ線散乱（wide angle X-ray scattering）とは、X線を物質に照射して散乱するX線のうち、散乱角が大きいものを測定することにより物質の構造情報を得る手法であり、小角X線散乱よりも小さな構造情報が得られる。結晶構造解析などに用いられる他に、試料の配向度の情報も得られる。

[0022] また、シリカフィラーの凝集・分散状態と機械的強度の相関を詳細に調べるために未延伸の状態で小角Ｘ線散乱測定をするだけでなく、延伸と同時に

小角Ｘ線散乱測定を行うことができる。

[0023] さらにシリカフィラーの凝集・分散状態だけでなく、シリコーンゴムを構成するビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（Ａ）と、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン（Ｂ）が特に延伸時にどのような形態となっているかを明らかにするために延伸と同時に広角Ｘ線散乱測定を行うことができる。

[0024] 小角X線散乱測定および広角X線散乱測定は市販の汎用Ｘ線装置でも測定可能である。例えば株式会社リガク製のナノスケールＸ線構造評価装置 NANO-Viewerを用いて行うことができる。

また、高速延伸と同時に測定を行うためには極短時間での測定が必要である。そのためには大型放射光施設SPring-8（スプリングエイト）において、放射光X線による小角X線散乱測定および広角X線散乱測定を行なうことにより、シリコーンゴム系硬化性組成物の構造解析を行うことができる。

[0025] SPring-8とは、日本国兵庫県の播磨科学公園都市内にある世界最高性能の放射光を生み出すことができる大型放射光施設のことであり、放射光とは、電子を光とほぼ等しい速度まで加速し、磁石によって進行方向を曲げた時に発生する、細く強力な電磁波のことである。

[0026] 小角X線散乱測定および広角X線散乱測定ではX線の強度が強いほど短時間での測定が可能となるが、SPring-8で利用可能な放射光X線は市販の汎用X線装置によるX線の1億倍もの輝度を持つので、極短時間の測定でも十分な強度が得られるために延伸過程での構造解析が可能である。

[0027] 放射光Ｘ線散乱の測定条件を以下に示す。

小角Ｘ線散乱の測定条件は波長１．５０Å、カメラ長６ｍであり検出器にはＩＩ＋ＣＣＤ（Image Intensifier＋Charge Coupled Device）を用いた。

広角Ｘ線散乱の測定条件は波長０．８３２Å、カメラ長２００ｍｍであり検出器にはＩＩ＋ＣＣＤ（Image Intensifier＋Charge Coupled Device）を用いた。

[0028] Ｘ線散乱測定データの強度補正として、ダーク補正（暗電流によって生じ

るノイズを除去する）、バックグラウンド補正（空気など測定試料以外のものによる散乱を除去する）、透過率補正（サンプル間の透過率の違いを考慮する）を行った。

[0029] シリコーンゴム系硬化性組成物中でのシリカフィラーの凝集サイズは株式会社リガク製の粒径・空孔径解析ソフトウェアNANO-Solverを用いて解析した。

[0030] 前記の解析方法によるシリコーンゴム系硬化性組成物中でのシリカフィラーの凝集サイズは30nm以下であることが好ましい。更に好ましくは25nm以下であり、最も好ましくは20nm以下である。30nmを超えるシリカフィラーの凝集サイズでは分散性が良いとは言えず、機械的強度の向上は期待できない。また、シリカフィラーの粒径が７～14nm程度であるのでシリカフィラーの凝集サイズは粒径である７～14nm以下とはならない。

[0031] 配向の度合いは配向係数を用いて評価する。配向係数は2次元の広角X線散乱測定の結果から計算ことができる。以下の数式１を用いて計算する。

[数1]

$$\left\langle \cos^2 \phi_{hkl} \right\rangle = \frac{\int_0^{\pi} I(\phi) \sin\phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi} I(\phi) \sin\phi d\phi}$$

$$f_{hkl,z} = \frac{1}{2}\left(3\left\langle \cos^2 \phi_{hkl} \right\rangle - 1\right)$$

$$f_{b,z} = -2 f_{hkl,z}$$

ここで、fは配向係数、Ｉは散乱強度、φは円周方向角度であり、添え字hklは結晶面のミラー指数をそれぞれ示す。

[0032] 配向係数は１のときに延伸方向に完全に配向、０のときにランダム配向、-0.5のときに延伸方向と垂直な方向に配向していることを示している。

[0033] シリカフィラーの分散性の向上により、シリカフィラーとゴムマトリックスとの界面が増大し、シリカフィラーから作用を受けるゴム分子鎖が増大することが考えられるが、そのためにゴム分子鎖は延伸により配向しにくいことが考えられる。

[0034] 前記の解析方法による延伸下でのシリコーンゴム系硬化性組成物中でのゴム分子鎖の配向係数の最大値は0.45以下であることが好ましい。更に好ましくは0.35以下であり、最も好ましくは0.3以下である。0.45を超える配向係数ではフィラーの分散性が悪いためにフィラーと作用していないゴム分子鎖が配向していることが示唆される。

[0035] 前記の配向とは、シリコーンゴム系硬化性組成物におけるゴム分子鎖が延伸により液晶相、もしくは中間相(メゾ相)または光学的異方相を形成していること、または延伸によりシリコーンゴムの非晶相を形成する分子鎖が、延伸方向に配列することを示す。

[0036] 伸長結晶化とは前記の配向が進行することにより分子鎖が非晶相から結晶相、もしくは液晶相、中間相（メゾ相）または光学的異方相へと相転移することを示す。

[0037] 前記の伸長結晶化はシリコーンゴムの非晶のピーク位置が延伸によりhigh-q側にシフトすることで確認できる。具体的には、ｑが０．１～０．５増加する。

[0038] 伸長結晶化により延伸過程におけるシリコーンゴムの弾性率が向上するので、強度向上が期待できる。

[0039] 以上のように、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることで得られるシリコーンゴムは、優れた引張り強度及び引裂き強度を呈する。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いることによって、耐傷付き性及び耐キンク性に優れたシリコーンゴム製カテーテルを得ることができる。

実施例

[0040] 以下、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物の一形態を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0041] 実施例及び比較例において使用した原材料は以下の通りである。

（Ａ）：ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン、ビニル基含有量０．１３モル％、以下の合成スキームにより合成。

（Ｂ）：直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、モメンティブ製「ＴＣ２５Ｄ」

（Ｃ１）：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルＲＸ３００」、比表面積３００ｍ^2／ｇ、一次平均粒径７ｎｍ、炭素含有量３．５重量％

（Ｃ２）：ジメチルジクロロシランで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルＲ９７４」、比表面積２００ｍ^2／ｇ、一次平均粒径１２ｎｍ

（Ｄ）白金：モメンティブ製「ＴＣ－２５Ａ」

[0042] ［ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（Ａ）の合成］

下記化学式（１）に従って、第１のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（Ａ）を合成した。

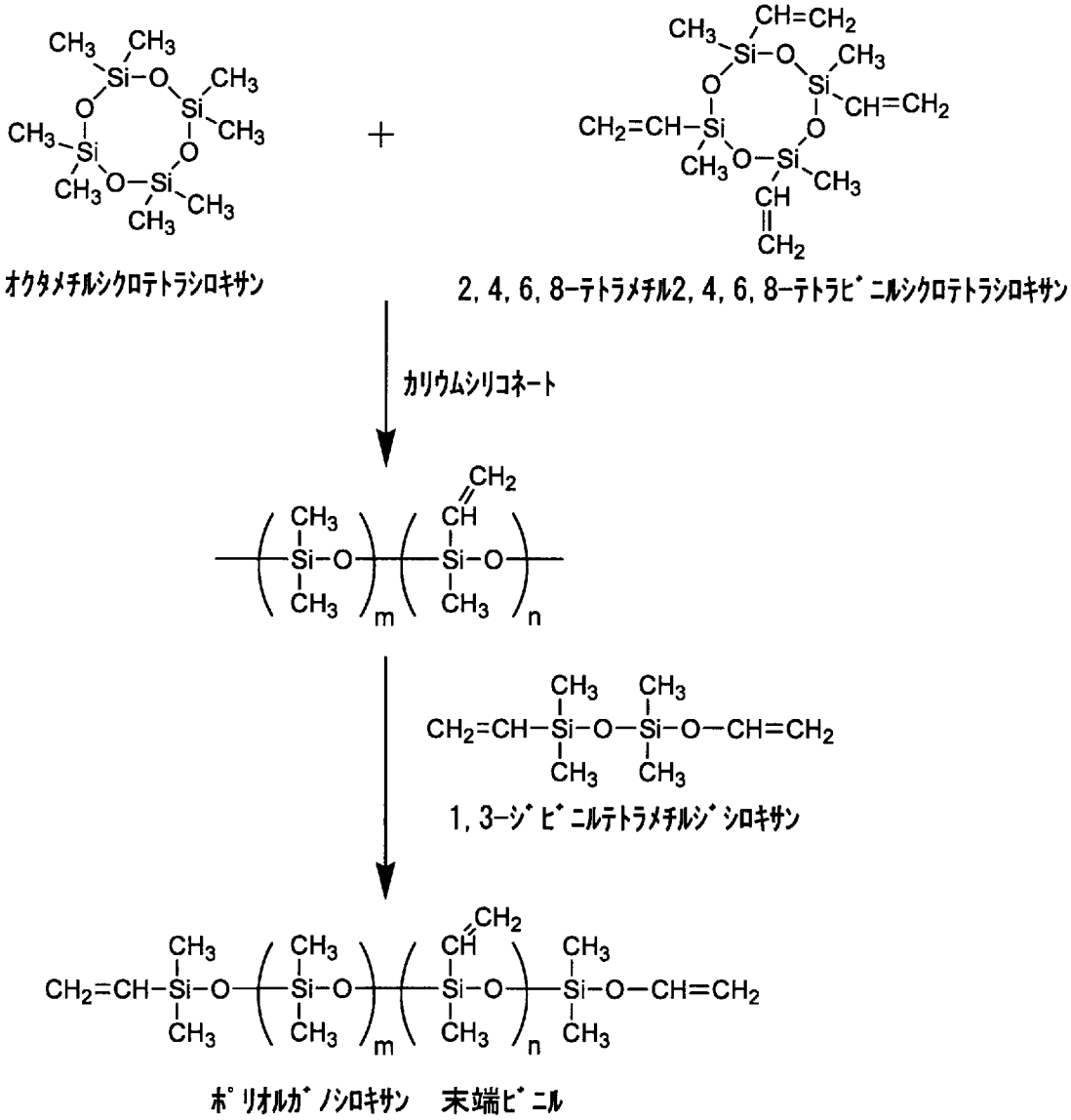
具体的には、Ａｒガス置換した、冷却管及び攪拌翼を有する３００ｍＬセパラブルフラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン　７４．７ｇ（２５２ｍｍｏｌ）、２，４，６，８－テトラメチル２，４，６，８－テトラビニルシクロテトラシロキサン　０．０８６ｇ（０．２５ｍｍｏｌ）及びカリウムシリコネート　０．１ｇを入れ、昇温し、１２０℃で３０分間攪拌した。粘度の上昇が確認できた。

その後、１５５℃まで昇温し、３時間攪拌を続けた。３時間後、１，３－ジビニルテトラメチルジシロキサン　０．１ｇ（０．６ｍｍｏｌ）を添加し、さらに、１５５℃で４時間攪拌した。

４時間後、トルエン２５０ｍＬで希釈した後、水で３回洗浄した。洗浄後の有機層をメタノール１．５Ｌで数回洗浄することで、再沈精製し、オリゴマーとポリマーを分離した。得られたポリマーを６０℃で一晩減圧乾燥し、第２のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサンを得た（Ｍｎ＝２７７，７３４、Ｍｗ＝５７３，９０６、ＩＶ値（ｄｌ／ｇ）＝０．８９）。

[0043]

[化1]



[0044] [実施例１]

（シリコーンゴム系硬化性組成物の調製）

（Ａ１）第１のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン１００重量部に、（Ｃ１）シリカフィラー７０重量部を添加し、混練してマスターバッチを調製した。

続いて、（Ｄ）白金０．５重量部を混合し均一になるまで混練した後、（Ｂ）直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン２．０重量部を加えて混練し、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

表１に各原材料の重量比を示す。

[0045] （シリコーンゴム系硬化性組成物の評価）

＜引裂き強度及び引裂きストローク＞

得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を、１７０℃、１０ＭＰａで１０分間プレスし、１ｍｍのシート状に成形すると共に、１次硬化した。

続いて、２００℃で４時間加熱し、２次硬化した。

得られたシート状シリコーンゴムを用いて、ＪＩＳ　Ｋ６２５２（２００１）に準拠してクレセント形試験片を作製し、ＪＩＳ　Ｋ６２５２（２００１）によるクレセント形試験片の引裂き強さ及び試験片が切断に至るまでの伸び（ストローク）を測定した。ただし、試験片の厚みは、１ｍｍとした。結果を表１に示す。

[0046] ＜引張り強度及び引張り伸び率＞

得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を、１７０℃、１０ＭＰａで１０分間プレスし、１ｍｍのシート状に成形すると共に、１次硬化した。

続いて、２００℃で４時間加熱し、２次硬化した。

得られたシート状シリコーンゴムを用いて、ＪＩＳ　Ｋ６２５１（２００４）に準拠して、ダンベル状３号形試験片を作製し、ＪＩＳ　Ｋ６２５１（２００４）によるダンベル状３号形試験片の引張り強さ及び切断時伸び（ひずみ）を測定した。ただし、試験片の厚みは、１ｍｍとした。結果を表１に示す。

[0047] ＜フィラー凝集サイズ＞

得られたシート状シリコーンゴムを用いて中心周長50mm、幅1mmのリングカッターを用いて打ち抜いたリング状シリコーンゴムを作成した。

得られたリング状シリコーンゴムを高速引張試験機を用いて延伸速度1mm/secで延伸するとともに、小角Ｘ線散乱測定を放射光施設SPring-8にて行った。

小角Ｘ線散乱の測定条件は波長１．５０Å、カメラ長６ｍであり検出器にはＩＩ＋ＣＣＤ（Image Intensifier＋Charge Coupled Device）を用いた。１

回の測定におけるＸ線の照射時間は50ミリ秒であり、3秒に１回の間隔で測定を行った。

測定試料の散乱強度を正確に知るためにＸ線散乱測定データの強度補正として、ダーク補正（暗電流によって生じるノイズを除去する）、バックグラウンド補正（空気など測定試料以外のものによる散乱を除去する）、透過率補正（サンプル間の透過率の違いを考慮する）を行った。

上記補正を行ったＸ線散乱測定データからシリカフィラーの凝集サイズを株式会社リガク製の粒径・空孔径解析ソフトウェアNANO-Solverを用いて解析した。結果を表１に示す。

[0048] ＜最大配向係数＞

得られたリング状シリコーンゴムを高速引張試験機を用いて延伸速度1mm/secで延伸するとともに、広角Ｘ線散乱測定を放射光施設SPring-8にて行った。広角Ｘ線散乱の測定条件は波長０．８３２Å、カメラ長２００ｍｍであり検出器にはＩＩ＋ＣＣＤ（Image Intensifier＋Charge Coupled Device）を用いた。一回の測定におけるＸ線の照射時間は70msecであり、3秒に１回の間隔で測定を行った。

広角Ｘ線散乱測定の結果も小角Ｘ線散乱測定と同様に強度補正を行った後に、以下の数式を用いて配向係数を計算した。配向係数は延伸直前に最大の値となり、この値を最大配向係数と呼ぶ。最大配向係数の結果を表１に示す。

[数2]

$$\left\langle \cos^2 \phi_{hkl} \right\rangle = \frac{\int_0^{\pi} I(\phi) \sin\phi \cos^2 \phi d\phi}{\int_0^{\pi} I(\phi) \sin\phi d\phi}$$

$$f_{hkl,z} = \frac{1}{2}\left(3\left\langle \cos^2 \phi_{hkl} \right\rangle - 1\right)$$

$$f_{b,z} = -2 f_{hkl,z}$$

ここで、fは配向係数、Ｉは散乱強度、φは円周方向角度であり、添え字hklは結晶面のミラー指数をそれぞれ示す。

[0049] [表1]

		実施例	比較例
(A)		100	100
(B)		2	2
(C1)	300m²/g(*1) 7nm(*2)	70	-
(C2)	200m²/g(*1) 12nm(*2)	-	70
(D)		0.5	0.5
JIS K6252	引裂き強度 (N/mm)	48	12.4
	ストローク (mm)	194.5	6.4
JIS K6251	引張り強度 (MPa)	10.2	8.4
	切断時伸び (%)	1460.3	474.9
小角×線散乱測定	フィラー凝集サイズ (nm)(*3)	21.8	30.6
広角×線散乱測定	最大配向係数(-)	0.29	0.47
	延伸前の散乱ベクトルピーク位置 (nm^{-1})	8.71	9.02
	切断直前の散乱ベクトルピーク位置 (nm^{-1})	8.71	8.72

(*1):シリカフィラーの比表面積
(*2):シリカフィラーの一次平均粒径
(*3):未延伸時のフィラー凝集サイズ

[0050] ＜伸長結晶化によるピークシフト＞

また、前記の広角X線散乱測定により、延伸過程における各ステップでの散乱ベクトルqのピーク位置をプロットすることにより、延伸倍率とピーク位置

の関係を明らかにした。切断の直前にピーク位置は最大値を示し、その結果を表１に示す。

[0051] ［比較例１］

（Ｃ１）シリカフィラーの代わりに、（Ｃ２）シリカフィラーを用いたこと以外は、実施例１と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例１同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表１に示す。

[0052] ［結果］

表１に示すように、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤で処理されたシリカフィラー（Ｃ１）を用いた実施例１のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させたシリコーンゴムは、引裂き強度が２８Ｎ／ｍｍ以上、引張り強度が７．５ＭＰａ以上であり、引裂き強度及び引張り強度に優れていた。特に、実施例１のシリコーンゴムの引裂き強度は、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤で処理されていないシリカフィラー（Ｃ２））を用いた比較例１のシリコーンゴムと比較して、大幅に向上した。また、ストローク及び切断時伸びについても、実施例１のシリコーンゴムは、比較例１のシリコーンゴムと比較して、著しい向上がみられ、シリカを高充填しても高い伸びを示すことがわかった。

[0053] Ｘ線散乱解析の結果から実施例１のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させたシリコーンゴムは、比較例１のシリコーンゴムよりもフィラー凝集サイズが小さく、延伸時にもゴム分子鎖が配向しにくいことがわかった。これは実施例１のシリコーンゴムよりも比較例１のシリコーンゴムの方がフィラーの分散性が良いということが推察される。分散性の向上はシリカフィラーとゴムマトリクスとの界面の増加をあらわし、その結果、シリカフィラーによる補強効果が増大したためであると考えられる。実施例のシリコーンゴムは延伸時においてもゴム分子鎖の配向の程度は小さいが、比較例のシリコーンゴムでは観察されない伸長結晶化が発現していることがわかった。このこ

とからシリコーンゴム自身の強度が向上していると考えられる。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、引裂き強度に優れるものである。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体及び該成形体で構成される医療用チューブは引裂き強度等の機械的強度が高い。すなわち、本発明によれば、耐傷付き性に優れたシリコーンゴム製医療用カテーテルを提供することが可能である。よって本発明は産業上極めて有用である。

請求の範囲

[請求項1] シリコーンゴム系硬化性組成物であって、放射光X線散乱測定から求められる未延伸時の無機充填剤の凝集サイズが20～25 nmであることを特徴とするシリコーンゴム系硬化性組成物。

[請求項2] シリコーンゴム系硬化組成物の、前記放射光X線散乱測定から求められる延伸時の配向係数の最大値が0.25～0.35である請求項1に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

[請求項3] シリコーンゴム系硬化組成物の、前記放射光X線散乱測定から求められる散乱ベクトルqのピーク位置q = 8.5～8.8の範囲に観察されるシリコーンゴムの非晶に起因するピークが、延伸により伸長結晶化を起こすことによりqが0.1～0.5程度増加することを特徴とする請求項１または２に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

[請求項4] 前記シリコーンゴム系硬化組成物が、ＪＩＳ　Ｋ６２５２加硫ゴム及び熱可塑性ゴムー引裂強さの求め方において、４０Ｎ／ｍ以上である請求項１ないし３のいずれか１項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

[請求項5] 前記延伸が高速引張試験機を用いて１～２０mm/secの延伸速度で切断まで延伸すると同時に放射光Ｘ線散乱測定を行う請求項２に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物の測定方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L83/04(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L83/04, C08K3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-117457 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 17 April 1992 (17.04.1992), claims; page 5, upper right column, line 6 to lower left column, line 12; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 7-331079 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 December 1995 (19.12.1995), claims; paragraphs [0030], [0031]; examples & US 5519082 A	1-5 1-5
X Y	JP 47-018419 B1 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 May 1972 (27.05.1972), claims; page 2, right column, lines 14 to 23; examples (Family: none)	1-5 1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)	03 July, 2012 (03.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/058369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-228782 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 August 1995 (29.08.1995), claims; paragraphs [0021] to [0023]; examples & US 5597853 A	1-5 1-5
X Y	JP 7-258551 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 October 1995 (09.10.1995), claims; paragraphs [0021] to [0023]; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 6-088027 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 29 March 1994 (29.03.1994), claims; paragraphs [0013], [0014]; examples (Family: none)	1-5 1-5
X Y	JP 2002-080721 A (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.), 19 March 2002 (19.03.2002), claims; paragraphs [0017], [0018]; examples (Family: none)	1-5 1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５８３６９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L83/04(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L83/04, C08K3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 4-117457 A（信越化学工業株式会社）1992.04.17, 特許請求の範囲、第５頁右上欄第６行～左下欄第１２行、実施例 （ファミリーなし）	１－５ １－５
X Y	JP 7-331079 A（信越化学工業株式会社）1995.12.19, 特許請求の範囲、【0030】、【0031】、実施例 & US 5519082 A	１－５ １－５

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０５．０６．２０１２	国際調査報告の発送日 ０３．０７．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３４４５ 安田　周史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 47-018419 B1（信越化学工業株式会社）1972.05.27, 特許請求の範囲、第２頁右欄第１４行～第２３行、実施例 （ファミリーなし）	１－５ １－５
X Y	JP 7-228782 A（信越化学工業株式会社）1995.08.29, 特許請求の範囲、【0021】-【0023】、実施例 & US 5597853 A	１－５ １－５
X Y	JP 7-258551 A（信越化学工業株式会社）1995.10.09, 特許請求の範囲、【0021】-【0023】、実施例 （ファミリーなし）	１－５ １－５
X Y	JP 6-088027 A（信越化学工業株式会社）1994.03.29, 特許請求の範囲、【0013】、【0014】、実施例 （ファミリーなし）	１－５ １－５
X Y	JP 2002-080721 A（ジーイー東芝シリコーン株式会社）2002.03.19, 特許請求の範囲、【0017】、【0018】、実施例 （ファミリーなし）	１－５ １－５