

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7314397号
(P7314397)

(45)発行日 令和5年7月25日(2023.7.25)

(24)登録日 令和5年7月14日(2023.7.14)

(51)国際特許分類	F I			
C 0 8 J 9/04 (2006.01)	C 0 8 J 9/04	1 0 3		
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 J 9/04		C F H	
C 0 8 L 83/05 (2006.01)	C 0 8 K 3/013			
C 0 8 L 83/07 (2006.01)	C 0 8 L 83/05			
	C 0 8 L 83/07			
請求項の数 16 (全18頁)				

(21)出願番号	特願2022-504727(P2022-504727)	(73)特許権者	507421304
(86)(22)出願日	令和2年7月23日(2020.7.23)		エルケム・シリコンズ・フランス・エ
(65)公表番号	特表2022-542133(P2022-542133		スアエス
	A)		E L K E M S I L I C O N E S F r a
(43)公表日	令和4年9月29日(2022.9.29)		n c e S A S
(86)国際出願番号	PCT/FR2020/000211		フランス国、エフ - 6 9 0 0 3 ・リヨン
(87)国際公開番号	WO2021/014058		、アブニユ・ジヨルジュ・ポンビドー・
(87)国際公開日	令和3年1月28日(2021.1.28)		2 1
審査請求日	令和4年3月18日(2022.3.18)	(74)代理人	110000523
(31)優先権主張番号	1908451		アクシス国際弁理士法人
(32)優先日	令和1年7月25日(2019.7.25)	(72)発明者	ダヴィッド・マリオット
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		フランス国6 9 0 0 8 リヨン、アンパッ
		(72)発明者	ス・デ・アルエッツ2 1
			オーレリ・ベレ
			フランス国3 8 0 7 0 サン・カンタン・
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 エラストマーフォーム用シリコーン組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シリコーンフォームMの前駆体であるオルガノポリシロキサン組成物Xであって、

a . 1 分子あたり、ケイ素に結合した少なくとも 2 個の C₂ ~ C₆ アルケニル基を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン A と、

b . 1 分子あたり、少なくとも 2 個の S i H 単位を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B と、

c . 触媒として有効な量の少なくとも 1 種のヒドロシリル化触媒 C と、

d . 水又は水性エマルジョンである、少なくとも 1 種の造孔剤 D と、

e . 前記組成物 X の総量に対して、少なくとも 3 重量 % の、ヒュームドシリカである少なくとも 1 種の無機充填剤 E であって、その比表面積が 1 0 0 ~ 3 0 0 m² / g であるものと、

f . 前記組成物 X の総量に対して、少なくとも 6 重量 % の、粉碎石英である少なくとも 1 種の無機充填剤 F と、

g . 少なくとも 1 種の耐熱添加剤 J と

を含み、前記ヒュームドシリカ E に対する前記石英 F の重量比が 0 . 5 ~ 4 であることを特徴とする、オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 2】

前記少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B が 1 分子あたり少なくとも 3 個の S i H 単位を有することを特徴とする、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種のヒドロシリル化触媒 C が白金族に属する少なくとも 1 種の金属から誘導される化合物である、請求項 1 又は 2 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 4】

無機充填剤 E の量が、前記組成物 X の 3 重量% ~ 14 重量%である、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 5】

無機充填剤 F の量が、前記組成物 X の 6 重量% ~ 25 重量%である、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 6】

前記ヒュームドシリカ E に対する前記石英 F の重量比が 1 ~ 3.6 である、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 7】

ケイ素に結合した少なくとも 2 個の C₂ ~ C₆アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンガム G をさらに含む、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 8】

抑制剤 I をさらに含む、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X であって、

- a. 1 分子あたりケイ素に結合した少なくとも 2 個の C₂ ~ C₆アルケニル基を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン A を 40 重量% ~ 80 重量%、
- b. 1 分子あたり少なくとも 2 個の SiH 単位を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B を 1 重量% ~ 20 重量%、
- c. 白金金属を 2 ~ 400 重量 ppm、
- d. 水又は水性エマルジョンである造孔剤 D を 0.3 重量% ~ 2.5 重量%、
- e. ヒュームドシリカであり、比表面積が 100 ~ 300 m²/g である少なくとも 1 種の無機充填剤 E を、前記組成物 X の総量に対して少なくとも 3 重量%、
- f. 粉碎石英である少なくとも 1 種の無機充填剤 F を、前記組成物 X の総量に対して少なくとも 6 重量%、及び

g. 少なくとも 1 種の耐熱添加剤 J を 0.4 重量% ~ 5 重量%

含むオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B が 1 分子あたり少なくとも 3 個の SiH 単位を有することを特徴とする、請求項 9 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 11】

請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物 X であって、

- a. 1 分子あたりケイ素に結合した少なくとも 2 個の C₂ ~ C₆アルケニル基を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン A を 40 重量% ~ 80 重量%。
- b. 1 分子あたり少なくとも 2 個の SiH 単位を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B を 1 重量% ~ 20 重量%、
- c. 白金金属を 2 ~ 400 重量 ppm、
- d. 水又は水性エマルジョンである造孔剤 D を 0.3 重量% ~ 2.5 重量%、
- e. ヒュームドシリカであり、比表面積が 100 ~ 300 m²/g である少なくとも 1 種の無機充填剤 E を 3 重量% ~ 14 重量%、
- f. 粉碎石英である少なくとも 1 種の無機充填剤 F を、組成物 X の総量に対して 6 重量% ~ 25 重量%、
- g. 少なくとも 1 種の耐熱添加剤 J を 0.4 重量% ~ 5 重量%、
- h. 架橋抑制剤 I を 0 ~ 3000 重量 ppm、及び
- i. ケイ素に結合した少なくとも 2 個の C₂ ~ C₆アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサンガム G を 0 重量% ~ 4 重量%

10

20

30

40

50

含むオルガノポリシロキサン組成物 X。

【請求項 1 2】

前記少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B が 1 分子あたり少なくとも 3 個の SiH 単位を有することを特徴とする、請求項 1 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物 X の前駆体であり、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の成分 A、B、C、D、E、F 及び J を含む 2 成分系 P であって、前記 2 成分系 P は、前記オルガノポリシロキサン組成物 X を形成するために混合されることを目的とする 2 つの別々の部分 P 1 及び P 2 で提供され、かつ、前記成分を含み、前記部分 P 1 又は P 2 の一方が、前記触媒 C 及び前記造孔剤 D を含み、かつ、前記オルガノポリシロキサン B を含まないことを特徴とする 2 成分系。

10

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物 X が架橋及び / 又は硬化してなるシリコーンフォーム M。

【請求項 1 5】

次の段階：

(a) 請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物 X の前記成分の全てを含む 2 成分系 P、3 成分系 T 又は多成分系を準備し、

(b) 前記 2 成分系 P の 2 つの部分又は前記 3 成分系 T の 3 つの部分又は多成分系の全ての部分を混合してオルガノポリシロキサン組成物 X を得、及び

20

(c) 前記オルガノポリシロキサン組成物 X を放置して架橋させ及び / 又は硬化させてシリコーンフォーム M を得ること

を含む、シリコーンフォーム M の製造方法。

【請求項 1 6】

建築、輸送、電気絶縁又は家庭用電気器具分野における充填用フォーム又は発泡シールの製造における、請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物 X 又は請求項 1 4 に記載のシリコーンフォーム M の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

技術分野

本発明は、新規な重付加架橋性オルガノポリシロキサン組成物に関し、この組成物は、低密度、すなわち 0.20 g/cm^3 未満のシリコーンエラストマーからなり、良好な物性、機械的性質及び耐火性を示すフォーム（「シリコーンフォーム」という）を生成することを目的とする。

【0002】

用語「シリコーンフォーム」とは、フォーム形態のオルガノポリシロキサン組成物をいう。シリコーンフォームからなる材料は、断熱及び / 又は防音、可撓継手の製造、減衰要素としての使用など、様々な用途の分野で知られている。これらの用途には、シリコーンエラストマーの既知の特性、例えば熱安定性、良好な機械的性質、耐火性などが利用されている。

40

【0003】

輸送産業では、優れた機械的性質及び耐火性を維持しつつ、密度の低いシリコーンフォームが求められている。

【0004】

シリコーンフォームは当該技術分野において周知であり、その製造法は多くの特許文献に記載されている。

【背景技術】

【0005】

従来技術

50

シリコンフォームを得るためのいくつかの技術が存在する。ここでは、重付加架橋性シリコン組成物から得られるシリコンフォームについて述べる。

【 0 0 0 6 】

米国特許第 4 , 1 8 9 , 5 4 5 号では、シリコンフォームは、ケイ素に結合したビニル基を有するオルガノポリシロキサンと、ケイ素に結合した水素原子を含むオルガノポリシロキサンと、水とを含む重付加架橋性組成物から製造されている。水は、ヒドリド官能基を有するオルガノポリシロキサンと反応することによって、ガス状水素及びシラノールを生成する。次に、シラノールは、ヒドリド官能基を有するオルガノポリシロキサンと脱水縮合反応することによってガス状水素の第 2 分子を生成する一方で、ケイ素に結合したビニル基を有する別のポリジオルガノシロキサンは、ヒドリド官能基を有する別のポリジオルガノシロキサンとの付加反応により同時に反応することによって、シリコンフォームのネットワークの構築に関与することになる。この技術による主な貢献は、初期組成物にシラノールを添加することなく、少量の水を加えることでガス状水素を発生させることができる点である。耐火性は石英及びカーボンブラックの使用により改善する。得られるフォームの密度は 0.4 g / cm^3 と高いが、機械的性質の測定値はない。

10

【 0 0 0 7 】

米国特許第 4 , 5 9 0 , 2 2 2 号では、シリコンフォームは、ケイ素に結合したビニル基を有する直鎖オルガノポリシロキサンと、ケイ素に結合したビニル基を有するオルガノポリシロキサン樹脂と、白金系触媒と、オルガノヒドロシロキサンと、鎖末端単位にヒドロキシル基を有するオルガノポリシロキサンと、充填剤と、有機アルコールとを含む組成物から製造される。その際、ガス状水素は、有機アルコールとオルガノヒドロシロキサンの反応によって生成される。

20

【 0 0 0 8 】

しかし、アルコール又はヒドロキシル基を有するオルガノポリシロキサンを造孔剤の原料として使用する技術は、多くの用途、例えば輸送産業向けのものに対して高すぎる密度を示すフォームを与える傾向がある。さらに、フォームの密度を下げることに成功した場合には、これは、例えば引張強度や引裂強度などの機械的性質を犠牲にして行われることが多い。

【 0 0 0 9 】

別の技術は、シリコンマトリックスに添加される造孔剤又は添加剤を使用することからなり、この造孔剤又は添加剤は、熱の作用下で、次のいずれかによって材料を膨張させる：

30

- ・ガスの放出に伴う分解；特にアゾ系の誘導体、例えばアゾジカルボンアミドの場合、窒素、二酸化炭素ガス及びアンモニアを放出することが可能になる。このタイプの造孔剤は、他の材料に広く使われているにもかかわらず、深刻な毒性の問題（ヒドラジンの放出）がある；又は

- ・特に低沸点溶剤の場合には、相変化（液体から気体へ）。

【 0 0 1 0 】

最後に、別の技術は、シリコンマトリックスにガス（例えば窒素）を機械的に加圧導入し、その後ダイナミックミキサーに通すことからなり、これによって良好な特性を有するフォームを得ることができるが、これには嵩高で高価な装置が必要となる。

40

【 0 0 1 1 】

米国特許第 4 , 4 1 8 , 1 5 7 号に記載される別のアプローチには、シリコンフォームの前駆体である、「MQ」型のシリコン樹脂（例えば、Walter Noll, 「Chemistry and Technology of Silicones」, Academic Press, 1968, 第2版, 第1～9頁に記載のシリコン類の命名規則）を含み、任意にビニル官能基及び水を含む重付加架橋性組成物が記載されている。この特定の樹脂を添加することにより、得られるフォームの密度を低くすることが可能となる。しかし、この種の樹脂は高価な出発材料であり、その工業的合成には嵩高で高価な装置が必要となる。得られるフォームの密度は、 0.25 g / cm^3 を超える。

50

【0012】

良好な耐火性を示すシリコーンフォームの前駆体組成物の一例が、米国特許第6,084,002号に記載されている。記載された組成物は、重付加反応により架橋するシリコーンベースと、造孔剤としてヒドロキシシル基を有する化合物と、ウォラストナイトとを含む。実施例で作製された組成物の粘度はいずれも190000 mPa・sを超え、得られたフォームの密度は0.20 g/cm³ ~ 0.25 g/cm³である。

【0013】

従来技術のフォームで遭遇する別の問題は、シリコーンフォームからなる材料の気泡のサイズ及びその分布に関するものである。気泡が大きすぎる場合には、測定点に応じた物性の異方性をもたらすからである。用語「物性の異方性」とは、シリコーンフォームの測

10

【0014】

シリコーンフォームについて、用語「小型気泡」とは、幅（又は直径）が約1 mm以下である気泡を意味すると解され、用語「中型気泡」とは、幅（又は直径）が1 ~ 1.5 mmである気泡を意味すると解されるのに対し、「大型気泡」については、その幅（又は直径）は1.5 mmよりも大きい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0015】

【文献】米国特許第4,189,545号明細書

20

米国特許第4,590,222号明細書

米国特許第4,418,157号明細書

米国特許第6,084,002号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

技術的課題

上記の多数の技術が存在するにもかかわらず、産業、特に輸送産業には、低密度のシリコーンフォーム、すなわち0.20 g/cm³未満のシリコーンフォームを提供することが依然として必要とされている。さらに、これらのシリコーンフォームは、発泡材料内の気泡のサイズが均一に分布して外観が均一であり、良好な機械的性質と優れた耐火性を示し、

30

燃焼中に有毒ガスを発生させないことが必要である。

【0017】

発明の概要

したがって、本発明の目的は、架橋及び/又は硬化後に、低密度のシリコーンフォーム、すなわち、密度が0.20 g/cm³未満のシリコーンフォームを、気泡の幅又は直径が約2 mm以下である気泡のサイズ及び材料内の気泡サイズの均一な分布で生成することを目的とした新規なオルガノポリシロキサン組成物を提供することである。また、当該シリコーンフォームは、良好な機械的性質及び優れた耐火性を示し、燃焼時に有毒ガスを発生させないものである。

40

【0018】

また、本発明の主題は、オルガノポリシロキサン組成物の前駆体であり、その架橋及び/又は硬化後にシリコーンフォームを生成することができる、貯蔵時に良好な安定性を示す2成分系、3成分系又は多成分系に関するものでもある。

【0019】

本発明の他の主題は、密度が0.2 g/cm³未満であるにもかかわらず良好な機械的性質及び耐火性を示すオルガノポリシロキサン組成物の架橋及び/又は硬化によって得ることのできるシリコーンフォームである。

【0020】

本発明の別の主題は、シリコーンフォームの製造方法である。

50

【 0 0 2 1 】

本発明の最後の主題は、建築、輸送、電気絶縁又は家庭用電気器具分野における充填用フォーム又は発泡シールの製造における、本発明に係るシリコンフォームの使用に関する。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 2 】

したがって、本発明の主題は、シリコンフォーム M の前駆体であるオルガノポリシロキサン組成物 X であって、

a . 1 分子あたり、ケイ素に結合した少なくとも 2 個の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン A と、

b . 1 分子あたり、少なくとも 2 個の SiH 単位、好ましくは少なくとも 3 個の SiH 単位を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B と、

c . 好ましくは白金族に属する少なくとも 1 種の金属から誘導される化合物である、触媒として有効な量の少なくとも 1 種のヒドロシリル化触媒 C と、

d . 水又は水性エマルジョンである、少なくとも 1 種の造孔剤 D と、

e . 前記組成物 X の総量に対して、少なくとも 3 重量 % の、ヒュームドシリカである少なくとも 1 種の無機充填剤 E であって、その比表面積が $100 \sim 300 m^2 / g$ であるものと、

f . 前記組成物 X の総量に対して、少なくとも 6 重量 % の、粉碎石英である少なくとも 1 種の無機充填剤 F と、

g . 少なくとも 1 種の耐熱添加剤 J と

を含み、前記ヒュームドシリカ E に対する前記石英 F の重量比が $0.5 \sim 4$ であることを特徴とする、オルガノポリシロキサン組成物である。

【 0 0 2 3 】

本発明によれば、気泡のサイズが均一に分散したシリコンフォーム M の前駆体であるオルガノポリシロキサン組成物 X を開発することによって、上記目的、すなわち密度が $0.20 g / cm^3$ 以下であり、耐火性に優れ、引張強度又は引裂強度などの機械的性質が良好であることを達成することができた。

【発明を実施するための形態】

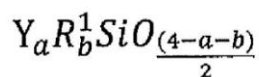
【 0 0 2 4 】

発明の詳細な説明

特に、1 分子あたり、ケイ素に結合した少なくとも 2 個の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン A は、特に、

次式の少なくとも 2 個のシロキシル単位：

【数 1】



(式中、

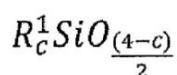
・ Y は $C_2 \sim C_6$ アルケニル、好ましくはビニルであり、

・ R^1 は、1 ~ 12 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基であり、好ましくは、メチル、エチル又はプロピル基などの 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、3 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基及び 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリール基から選択され、

・ $a = 1$ 又は 2 、 $b = 0$ 、 1 又は 2 であり、合計 $a + b = 2$ 又は 3 である。)、及び

任意に次式の単位：

【数 2】



10

20

30

40

50

(式中、 R^1 は上記と同じ意味であり、 $c = 2$ 又は 3 である。)
から形成できる。

【0025】

好ましくは、前記オルガノポリシロキサンAは、 25 における動粘度が $100 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $100 \sim 8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $100 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のオイルである。

【0026】

特に断らない限り、本発明に関連する全ての粘度は、「ニュートン」と呼ばれる 25 での動粘度量、すなわち、それ自体公知の方法で、測定される粘度が速度勾配から独立するのに十分に低いせん断速度勾配でブルックフィールド粘度計を用いて測定される動粘度に相当する。

10

【0027】

これらのオルガノポリシロキサンAは、 $Y_2SiO_{2/2}$ 、 $YR^1SiO_{2/2}$ 及び $R^1_2SiO_{2/2}$ シロキシル単位よりなる群から選択される「D」シロキシル単位と、 $YR^1_2SiO_{1/2}$ 、 $Y_2R^1SiO_{1/2}$ 及び $R^1_3SiO_{1/2}$ シロキシル単位よりなる群から選択される末端「M」シロキシ単位とから本質的になる直鎖構造を有する。なお、記号Y及び R^1 は上記の通りである。

【0028】

末端「M」単位の例としては、トリメチルシロキシ基、ジメチルフェニルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基又はジメチルヘキセニルシロキシ基が挙げられる。

20

【0029】

「D」単位の例としては、ジメチルシロキシ、メチルフェニルシロキシ、メチルビニルシロキシ、メチルブテニルシロキシ、メチルヘキセニルシロキシ、メチルデセニルシロキシ又はメチルデカジエニルシロキシ基が挙げられる。

【0030】

本発明に係る不飽和化合物Aであることができる直鎖オルガノポリシロキサンの例としては、以下のものが挙げられる：

- ・ジメチルビニルシリル末端を含むポリ（ジメチルシロキサン）；
- ・ジメチルビニルシリル末端を含むポリ（ジメチルシロキサン - コ - メチルフェニルシロキサン）；
- ・ジメチルビニルシリル末端を含むポリ（ジメチルシロキサン - コ - メチルビニルシロキサン）；
- ・トリメチルシリル末端を含むポリ（ジメチルシロキサン - コ - メチルビニルシロキサン）；及び
- ・環状ポリ（メチルビニルシロキサン）。

30

【0031】

好ましくは、オルガノポリシロキサン化合物Aは、アルケニル単位の含有量が 0.001 重量%～ 30 重量%、好ましくは 0.01 重量%～ 10 重量%、好ましくは 0.02 重量%～ 5 重量%である。

【0032】

40

最も推奨される形態では、オルガノポリシロキサンAは末端ジメチルビニルシリル単位を含み、さらに好ましくは、オルガノポリシロキサンAはジメチルビニルシリル末端を含むポリ（ジメチルシロキサン）である。

【0033】

オルガノポリシロキサン組成物Xは、好ましくは 40 重量%～ 80 重量%のオルガノポリシロキサンAを含み、より好ましくは 50 重量%～ 70 重量%のオルガノポリシロキサンAを含む。

【0034】

一実施形態によれば、オルガノポリシロキサン組成物Xは、分岐オルガノポリシロキサン又は $C_2 \sim C_6$ アルケニル単位を含む樹脂を含まない。

50

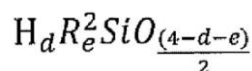
【 0 0 3 5 】

化合物 B は、1 分子あたり少なくとも 2 個、好ましくは少なくとも 3 個のヒドロシリル官能基又は S i - H 単位を含むオルガノハイドロポリシロキサン化合物である。

【 0 0 3 6 】

オルガノヒドロポリシロキサン B は、有利には、少なくとも 2 個、好ましくは少なくとも 3 個の次式のシロキシル単位：

【 数 3 】



10

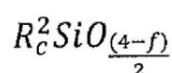
(式中、

・ R²基は、同一であり又は異なり、1 ~ 12 個の炭素原子を有する一価基を表し、

・ d = 1 又は 2、e = 0、1 又は 2、d + e = 1、2 又は 3 である。)、及び

任意に、次式の他の単位：

【 数 4 】



(式中、R²は上記と同一の意味を有し、f = 0、1、2 又は 3 である。)

を含むオルガノポリシロキサンとすることができる。

20

【 0 0 3 7 】

上記式 [数 3] 及び [数 4] において、複数の R²基が存在する場合には、これらは互いに同一であっても異なってもよいものとする。好ましくは、R²は、塩素又はフッ素などの少なくとも 1 個のハロゲン原子によって置換されていてよい 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基、3 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル基及び 6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリアル基よりなる群から選択される一価基を表すことができる。R²は、有利には、メチル、エチル、プロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニルよりなる群から選択できる。

【 0 0 3 8 】

式 [数 3] において、記号 d は 1 に等しいことが好ましい。

30

【 0 0 3 9 】

オルガノヒドロポリシロキサン B は、直鎖、分岐又は環状の構造を有することができる。重合度は、2 以上が好ましく、一般的には 5000 以下である。

【 0 0 4 0 】

直鎖重合体に関する場合には、次式 D の単位：R²₂ S i O_{2/2} 又は D'：R²₂ H S i O_{2/2} から選択されるシロキシル単位、及び次式 M：R²₃ S i O_{1/2} 又は M'：R²₂ H S i O_{1/2} の単位から選択される末端シロキシル単位から本質的に形成され、上記式中、R²は上記と同じ意味である。

【 0 0 4 1 】

好ましくは、オルガノヒドロポリシロキサン B の粘度は、1 ~ 5000 m P a · s、より好ましくは 1 ~ 2000 m P a · s、さらに好ましくは 5 ~ 1000 m P a · s である。

40

【 0 0 4 2 】

ケイ素原子に結合した少なくとも 2 個の水素原子を含む本発明に係る化合物 B とすることができるオルガノヒドロポリシロキサンの例としては、次のものが挙げられる：

・ヒドロジメチルシリル末端を含むポリ (ジメチルシロキサン) ；

・トリメチルシリル末端を含むポリ (ジメチルシロキサン - コ - メチルヒドロシロキサン) ；

・ヒドロジメチルシリル末端を含むポリ (ジメチルシロキサン - コ - メチルヒドロシロキサン) ；

・トリメチルシリル末端を含むポリ (メチルヒドロシロキサン) ；及び

50

・環状ポリ（メチルヒドロシロキサン）。

【 0 0 4 3 】

オルガノヒドロポリシロキサン B が分岐構造を示す場合、次式のシリコーン樹脂よりなる群から選択されることが好ましい：

・ $M'Q$ （ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 基によって保持される）、
 ・ $MM'Q$ （ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 単位の一部によって保持される）

、
 ・ $MD'Q$ （ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は D 基によって保持される）、
 ・ $MD'DQ$ （ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は D 基の一部によって保持される）

、
 ・ $MM'TQ$ （ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 単位の一部によって保持される）

、
 ・ $MM'D'DQ$ （ここで、ケイ素原子に結合した水素原子は M 及び D 単位の一部によって保持される）、及び

・ それらの混合物。

ここで、M、M'、D 及び D' は上で定義した通りであり、T は式 $B Si O_{1/2}$ のシロキシル単位であり、Q は式 $S i O_{4/2}$ のシロキシル単位であり、式中、 R^2 は上記と同じ意味である。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、オルガノヒドロポリシロキサン化合物 B は、0.2 重量% ~ 91 重量%、より好ましくは 3 重量% ~ 80 重量%、さらに好ましくは 15 重量% ~ 70 重量% のヒドロシリル $S i - H$ 官能基含有量を有する。

【 0 0 4 5 】

有利には、化合物 A のアルケン官能基に対する化合物 B のヒドロシリル $S i - H$ 官能基のモル比は、5 ~ 100、好ましくは 10 ~ 90、より好ましくは 15 ~ 65、さらに好ましくは 20 ~ 55 である。

【 0 0 4 6 】

オルガノヒドロポリシロキサン B のヒドロシリル官能基の一部は、水と反応してガス状水素を形成し、組成物の良好な発泡を可能にする。

【 0 0 4 7 】

オルガノポリシロキサン組成物 X は、好ましくは 1 重量% ~ 20 重量%、より好ましくは 3 重量% ~ 15 重量% のオルガノヒドロポリシロキサン B を含む。

【 0 0 4 8 】

ヒドロシリル化触媒 C は、特に、白金及びロジウム化合物から選択できるのみならず、国際公開第 2015/004396 号及び国際公開第 2015/004397 号に記載のものなどのケイ素化合物、国際公開第 2016/075414 号に記載のものなどのゲルマニウム化合物又は国際公開 2016/071651 号、国際公開第 2016/071652 号及び国際公開 2016/071654 号に記載のものなどのニッケル、コバルト又は鉄錯体から選択できる。触媒 C は、白金族に属する少なくとも 1 種の金属から誘導される化合物であることが好ましい。これらの触媒は周知である。特に、米国特許第 3,159,601 号、米国特許第 3,159,602 号及び米国特許第 3,220,972 号並びに欧州特許第 0057459 号、欧州特許第 0188978 号及び欧州特許第 0190530 号に記載の白金と有機生成物との錯体、又は米国特許第 3,419,593 号、米国特許第 3,715,334 号、米国特許第 3,377,432 号及び米国特許第 3,814,730 号に記載の白金とビニル化オルガノシロキサンとの錯体などを使用することが可能である。

【 0 0 4 9 】

好ましくは、触媒 C は、白金から誘導される化合物である。この場合、白金金属の重量として算出される触媒 C の重量基準の量は、組成物 X の総重量を基準として、概して 2 ~ 400 重量 ppm、好ましくは 5 ~ 200 ppm である。

10

20

30

40

50

【0050】

好ましくは、触媒Cは、カールシュテッド白金触媒である。

【0051】

シリコンフォームMの前駆体であるオルガノポリシロキサン組成物Xは、造孔剤Dとして水又は水性エマルジョンを含む。水は、組成物Xに直接添加できる。有利には、水は、水性エマルジョン、例えば連続シリコン油性相、水性相及び安定化剤を含む直接水中油型シリコンエマルジョン又は逆油中水型シリコンエマルジョンの形態で導入できる。

【0052】

一実施形態によれば、水は、およそ60重量%の含水量を有する水中シリコン油型のエマルジョンを介して導入される。水がエマルジョンを介してオルガノポリシロキサン組成物Xに導入されると、組成物Xにおける水の分散性及び保存時の安定性が向上する。

10

【0053】

好ましくは、オルガノポリシロキサン組成物Xは、0.5重量%~2.5重量%の造孔剤Dを含む。

【0054】

好ましくは、オルガノポリシロキサン組成物Xは、0.3重量%~1.2重量%の水を含み、より好ましくは0.4重量%~1重量%の水を含む。

【0055】

無機充填剤は、比表面積が $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であるフュームドシリカEである。有利には、ヒュームドシリカの表面は、予め疎水性になるように処理されている。この処理は、この用途に一般に採用されている様々な有機ケイ素化合物を用いて実施できる。このような有機ケイ素化合物は、有機クロロシラン、ジオルガノシクロポリシロキサン、ヘキサオルガノジシロキサン、ヘキサオルガノジシラザン、ジオルガノポリシロキサン又はジオルガノシクロポリシラザンとすることができる（仏国特許第1126884号、仏国特許第1136885号、仏国特許第1236505号、英国特許第1024234号）。

20

【0056】

好ましい実施形態によれば、シリカEは、*in situ*プロセスに従って、オルガノポリシロキサンAの全部又は一部との混合中に処理される。

【0057】

有利な実施形態によれば、シリカEは、1種以上のヘキサオルガノジシラザンで処理される。より好ましくは、シリカEは、ヘキサメチルジシラザン単独で又はヘキサメチルジシラザンとジビニルトトラメチルジシラザンとの混合物として処理される。

30

【0058】

有利には、オルガノポリシロキサン組成物Xは、3重量%~14重量%のシリカE、好ましくは3重量%~12重量%、より好ましくは4重量%~9重量%のシリカを含む。シリカの含有量が3重量%未満であると、良好な機械的性質を得ることができない。シリカEの含有量が14重量%よりも多いと、組成物Xは高い粘度を示し、フォームMの密度が大きくなる。

【0059】

本発明による組成物Xは、石英Fである少なくとも1種の他の無機充填剤も含む。これら2種の充填剤の組み合わせは、所望の特性を有するフォームMを得るために必要である。

40

【0060】

石英Fとしては、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 未満の天然石英を粉碎したものを使用することが好ましい。石英Fは、オルガノポリシロキサンとの相溶性を向上させるために、任意に処理してもよい。

【0061】

有利には、オルガノポリシロキサン組成物Xは、6重量%~25重量%の石英F、好ましくは10重量%~22重量%、より好ましくは13重量%~20重量%の石英Fを含む。石英の含有量が6重量%未満であると、良好な耐火性を有するフォームを得ることができない。石英Fの含有量が25%を超えると、架橋後に得られるフォームMの機械的性質

50

が悪化する。

【0062】

所望の特性を有するフォームMを得るためのオルガノポリシロキサン組成物Xの重要なパラメータは、石英/シリカ重量比である。

【0063】

所望の特性の妥協点、すなわち、密度が 0.20 g/cm^3 未満であり、耐火性に優れ、引張強度又は引裂強度などの機械的性質が良好なシリコンフォームMを得るためには、組成物X中のフュームドシリカEに対する石英Fの重量比が $0.5 \sim 4$ であることが必要である。

【0064】

有利には、組成物X中におけるヒュームドシリカEに対する石英Fの重量比は、 $1 \sim 3.6$ 、より有利には $1.5 \sim 3.2$ 、より有利には $1.5 \sim 2.8$ である。

【0065】

本発明に係る組成物Xは、少なくとも1種の耐熱性添加剤Jを含む。これらの耐熱性添加剤Jは当業者に周知である。これらのものは、有利には、鉄、チタン、アルミニウム、ニッケル及び銅などの金属の塩、酸化物及び水酸化物；セリウム及びランタンなどの希土類金属の塩、水酸化物及び酸化物；有機リン化合物、白金誘導体、カーボンブラック、ならびに例えばマイカ及びウォラストナイトなどのケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム及び/又はケイ酸カリウムよりなる群から選択できる。

【0066】

好ましくは、耐熱添加剤Jは、鉄、チタン又はアルミニウムの塩、酸化物及び水酸化物、セリウム及びランタンの塩、水酸化物及び酸化物、カーボンブラック、マイカ及びウォラストナイトよりなる群から選択される。

【0067】

さらに好ましくは、耐熱添加剤は、チタン塩、酸化物及び水酸化物、セリウム塩、水酸化物及び酸化物、カーボンブラック、マイカ及びウォラストナイトよりなる群から選択される。

【0068】

好ましくは、本発明に係る組成物Xは、 $0.4\text{ 重量}\% \sim 5\text{ 重量}\%$ 、より好ましくは $0.5\text{ 重量}\% \sim 3\text{ 重量}\%$ の耐熱添加剤Jを含む。

【0069】

一実施形態によれば、本発明に係る組成物Xは、ケイ素に結合した少なくとも2個の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を含むジオルガノポリシロキサンガムGも含む。ジオルガノポリシロキサンガムGは、 25 で $1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超える、好ましくは $2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超える粘度を有する高分子量の直鎖重合体であり、そのジオルガノポリシロキサン鎖は、式 $R_2Si_{2/2}$ の単位から本質的になり、式 $R_3SiO_{1/2}$ の単位によって各末端でブロックされ、R基は1～8の炭素原子又は2～6の炭素原子を有するアルキル基を表す。ただし、ジオルガノポリシロキサン鎖に沿って、 $R_2Si_{2/2}$ 以外の少量の単位、例えば $RSi_{3/2}$ 及び $SiO_{4/2}$ の単位が存在することは、 $R_2Si_{2/2}$ 単位の数に対して多くとも2%の割合で除外されない。

【0070】

有利には、ジオルガノポリシロキサンガムGは、 $0.3\text{ 重量}\%$ を超える、好ましくは $0.5\text{ 重量}\%$ を超えるビニル単位の含有量を有する。好ましくは、ジオルガノポリシロキサンガムGは、 $0.5\text{ 重量}\% \sim 6\text{ 重量}\%$ 、より好ましくは $0.5\text{ 重量}\% \sim 4\text{ 重量}\%$ 、さらに好ましくは $1\text{ 重量}\% \sim 3.5\text{ 重量}\%$ のビニル単位の含有量を有する。

【0071】

一実施形態によれば、本発明に係る組成物Xは、 $0\text{ 重量}\% \sim 4\text{ 重量}\%$ のジオルガノポリシロキサンガムG、より好ましくは $0.5\text{ 重量}\% \sim 3\text{ 重量}\%$ のジオルガノポリシロキサンガムGを含む。

【0072】

10

20

30

40

50

また、本発明に係る組成物 X は、他の成分、例えば、
・トリオルガノシロキシ単位によってその鎖の各末端でブロックされたジオルガノポリシロキサンオイル H であって、そのケイ素原子に結合した有機基が、1～8個の炭素原子を有するアルキル基から選択されるもの、

- ・架橋抑制剤 I、
- ・着色基剤、及び
- ・他の充填剤

を含むこともできる。

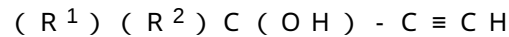
【0073】

架橋抑制剤 I（又は付加反応の遅延剤）は、その部分について、以下の化合物から選択できる：

- ・オルガノポリシロキサン、有利には少なくとも1個のアルケニルによって置換された環状オルガノポリシロキサン、テトラメチルビニルテトラシロキサンが特に好ましい、
- ・ピリジン
- ・有機ホスフィン及びホスファイト、
- ・不飽和アミド、
- ・マレイン酸アルキル、及び
- ・アセチレン系アルコール。

【0074】

有利には、抑制剤 I は、次式のアセチレン系アルコールである：



式中、

- ・ R^1 は、直鎖若しくは分岐のアルキル基又はフェニル基であり、
- ・ R^2 は、水素原子、直鎖若しくは分岐のアルキル基、又はフェニル基であり、
- ・ R^1 及び R^2 基と、三重結合に対して α 位に位置する炭素原子とは、任意に環を形成することが可能であり、
- ・ R^1 及び R^2 に含まれる炭素原子の総数は5以上、好ましくは9～20である。

【0075】

前記アルコールは、好ましくは250を超える沸点を示すものから選択される。例えば、商業的に入手可能な以下の製品が挙げられる：

- ・1-エチニル-1-シクロヘキサノール、
- ・3-メチル-1-ドデシン-3-オール、
- ・3,7,11-トリメチル-1-ドデシン-3-オール、
- ・1,1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール、
- ・3-エチル-6-エチル-1-ノニン-3-オール、及び
- ・3-メチル-1-ペンタデシン-3-オール。

【0076】

シリコンフォーム M を製造するために採用されるプロセスに応じて、抑制剤の存在は必須であっても必須でなくてもよい。必要であれば、このような架橋抑制剤は、オルガノポリシロキサン組成物 X の総重量に対して、多くとも3000ppmの割合で、好ましくは100～2000ppmの割合で存在する。

【0077】

有利には、架橋抑制剤 I は、1-エチニル-1-シクロヘキサノールである。

【0078】

他の充填剤として、オルガノポリシロキサン組成物 X に対して、難燃性を向上させるために、例えば、水和無機充填剤、カルシウム又はマグネシウムの酸化物又は炭酸塩などの難燃性無機充填剤を添加することが可能である。好ましくは、水和無機充填剤は、カルシウム、マグネシウム又はアルミニウムをベースとし、例えば、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、実験式 $Mg_5(CO_3)(OH)_4H_2O$ のヒドロマグネサイト、水酸化カルシウムなどである。別の実施形態によれば、オルガノポリ

10

20

30

40

50

シロキサン組成物 X に中空ガラス微小球を添加することが可能である。

【 0 0 7 9 】

一実施形態によれば、オルガノポリシロキサン組成物 X は、

- a . 1 分子あたりケイ素に結合した少なくとも 2 個の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン A を 4 0 重量 % ~ 8 0 重量 %、
- b . 1 分子あたり少なくとも 2 個の SiH 単位、好ましくは少なくとも 3 個の SiH 単位を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B を 1 重量 % ~ 2 0 重量 %、
- c . 白金金属を 2 ~ 4 0 0 重量 ppm、
- d . 水又は水性エマルジョンである造孔剤 D を 0 . 3 重量 % ~ 2 . 5 重量 %、
- e . ヒュームドシリカであり、比表面積が $100 \sim 300 m^2 / g$ である少なくとも 1 種の無機充填剤 E を、前記組成物 X の総量に対して少なくとも 3 重量 %、
- f . 粉碎石英である少なくとも 1 種の無機充填剤 F を、前記組成物 X の総量に対して少なくとも 6 重量 %、及び
- g . 少なくとも 1 種の耐熱添加剤 J を 0 . 4 重量 % ~ 5 重量 % 含む。

10

【 0 0 8 0 】

別の実施形態によれば、オルガノポリシロキサン組成物 X は、

- a . 1 分子あたりケイ素に結合した少なくとも 2 個の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン A を 4 0 重量 % ~ 8 0 重量 %。
- b . 1 分子あたり少なくとも 2 個の SiH 単位、好ましくは少なくとも 3 個の SiH 単位を有する少なくとも 1 種のオルガノポリシロキサン B を 1 重量 % ~ 2 0 重量 %、
- c . 白金金属を 2 ~ 4 0 0 重量 ppm、
- d . 水又は水性エマルジョンである造孔剤 D を 0 . 3 重量 % ~ 2 . 5 重量 %、
- e . ヒュームドシリカであり、比表面積が $100 \sim 300 m^2 / g$ である少なくとも 1 種の無機充填剤 E を 3 重量 % ~ 1 4 重量 %、
- f . 粉碎石英である少なくとも 1 種の無機充填剤 F を、組成物 X の総量に対して 6 重量 % ~ 2 5 重量 %、
- g . 少なくとも 1 種の耐熱添加剤 J を 0 . 4 重量 % ~ 5 重量 %、
- h . 架橋抑制剤 I を 0 ~ 3 0 0 0 重量 ppm、及び
- i . ケイ素に結合した少なくとも 2 個の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサングム G を 0 重量 % ~ 4 重量 % 含む。

20

30

【 0 0 8 1 】

本発明の別の主題は、請求項のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物 X の前駆体であり、請求項のいずれかに記載の成分 A、B、C、D、E、F 及び J を含む 2 成分系 P であって、前記 2 成分系 P は、前記オルガノポリシロキサン組成物 X を形成するために混合されることを目的とする 2 つの別々の部分 P 1 及び P 2 で提供され、かつ、前記成分を含み、前記部分 P 1 又は P 2 の一方が、前記触媒 C 及び前記造孔剤 D を含み、かつ、前記オルガノポリシロキサン B を含まないことを特徴とする 2 成分系である。

【 0 0 8 2 】

40

また、本発明の主題は、請求項のいずれかに記載のオルガノポリシロキサン組成物 X の前駆体であり、請求項のいずれかに記載の成分 A、B、C、D、E、F 及び J を含む 3 成分系 T であって、前記 3 成分系 T が、前記オルガノポリシロキサン組成物 X を形成するために混合されることを目的とする 3 つの別々の部分 T 1、T 2 及び T 3 として提供され、かつ、前記成分を含み、

- ・部分 T 1、T 2 又は T 3 のうちの 1 つが触媒 C を含み、かつ、造孔剤 D 又はオルガノポリシロキサン B を含まず、
- ・T 1、T 2 又は T 3 のうちの 1 つが造孔剤 D を含み、かつ、触媒 C 又はオルガノポリシロキサン B を含まず、
- ・T 1、T 2、T 3 のうちの 1 つがオルガノポリシロキサン B を含み、かつ、触媒 C 又は

50

多孔質化剤Dを含まない

ことを特徴とする3成分系である。

【0083】

貯蔵寿命を向上させるため、及び/又は各成分の粘度を最適化するために、他の多成分系を提供することも可能である。一実施形態によれば、耐熱添加剤Jを他の成分から、特に触媒Cから分離することが有利な場合がある。

【0084】

有利には、本発明に係るオルガノポリシロキサン組成物Xの粘度は50000 mPa・s未満、好ましくは40000 mPa・s未満である。この組成物は充填剤を含む組成物であるため、組成物Xの粘度は次の方法に従って測定される。粘度測定は、1°の角度、20 mmの直径の円錐板型ローターを備えたHaakeレオメーターを用いて、25で実施される。コーンとプレートとの隙間は0.053 mmである。数滴の製品サンプルをプレート上に堆積させた後、120秒で0から20 s⁻¹まで、その後120秒で20から0 s⁻¹まで変動するせん断応力の増加に供する。せん断応力が減少する間に10 s⁻¹で粘度を読み取る。

10

【0085】

本発明の別の主題は、次の段階を含むシリコンフォームMの製造方法に関する：

(a) 上記オルガノポリシロキサン組成物Xの前記成分の全てを含む2成分系P、3成分系T又は多成分系を準備し、

(b) 前記2成分系Pの2つの部分又は前記3成分系Tの3つの部分又は多成分系の全ての部分を混合してオルガノポリシロキサン組成物Xを得、及び

20

(c) 前記オルガノポリシロキサン組成物Xを放置して架橋させ及び/又は硬化させてシリコンフォームMを得ること。

【0086】

段階(b)中において、混合は周囲温度に近い温度、すなわち10~40で行われる。この段階(b)の間に、ミキサーのタイプ及び加えられるせん断に応じて組成物Xの温度の上昇が観察される場合がある。

【0087】

シリコンフォームMの架橋又は硬化を促進することが望ましい場合には、段階(b)をさらに高い温度、有利には40~70で実施することが可能である。

30

【0088】

段階(b)は、低圧ダイナミックミキサーによって直接型内又は攪拌容器内で実施でき、その後、得られた組成物Xを型に注入することができる。その後、架橋及び硬化が行われる型を閉じてよいし、閉じなくてもよい。

【0089】

良好な機械的性質を有する均質なシリコンフォームMを得るためには、混合品質が良好であることが重要である。

【0090】

段階(c)は、組成物X及び段階(b)の温度に応じて変動してよい持続時間を有することができる。一般に、良好な特性を有するシリコンフォームMは、温度ならびに組成物X中の触媒及び阻害剤の濃度に応じて数分後又は数時間後に得られる。

40

【0091】

有利には、このプロセス中の水素の放出に関連するリスクを回避するために、フォームMの製造のための全プロセスは、空気又は窒素でフラッシングしながら行われる。

【0092】

任意に、段階(c)で得られたフォームMは、アニーリング段階を受けることができる。これは、50~200、好ましくは100~150の温度で、1~数時間、好ましくは1~4時間の持続時間を有する熱処理からなる。このアニーリング段階により、必要に応じて、シリコンフォームMの耐火性及び機械的性質を向上させることが可能となる。

【0093】

50

本発明の別の主題は、上記オルガノポリシロキサン組成物 X を架橋及び / 又は硬化させて得られるシリコンフォーム M である。

【 0 0 9 4 】

また、本発明は、建築、輸送、電気絶縁又は家庭用電気器具分野における充填用又は漏れ防止用フォーム、また発泡シールの製造における、上記オルガノポリシロキサン組成物 X 又は上記シリコンフォーム M の使用に関するものでもある。

【 0 0 9 5 】

輸送、特に鉄道の分野では、このシリコンフォーム M を座席のパッド材として使用できる。

【実施例】

10

【 0 0 9 6 】

例

出発物質：

例では以下の化合物を使用した。

【 0 0 9 7 】

ビニル化オルガノポリシロキサン

全ての例において、記号 V i はビニル基を示す。

a 1 : (C H ₃)₂ V i S i O_{1/2} 単位でブロックされたポリジメチルシロキサンの混合物であり、その粘度は 2 5 で 3 5 0 0 ~ 2 0 0 0 0 m P a ・ s である。

【 0 0 9 8 】

20

オルガノヒドロポリシロキサン

b 1 : (C H ₃)₃ S i O_{1/2} 単位でブロックされたポリメチルヒドロシロキサンオイルであり、その粘度は 2 5 で 3 0 m P a ・ s である。

【 0 0 9 9 】

c 1 : カールシュテッド白金触媒。

【 0 1 0 0 】

d 1 : 水を約 5 9 . 5 重量 % 含むシリコンエマルジョン。

【 0 1 0 1 】

フュームドシリカ

f 1 : ヘキサメチルジシラザンとジビニルテトラメチルジシラザンとの混合物で処理された比表面積 3 0 0 m² / g のフュームドシリカ。

30

f 2 : ヘキサメチルジシラザンで処理された比表面積 3 0 0 m² / g のヒュームドシリカ。

【 0 1 0 2 】

石英

q 1 : S i k r o n E 6 0 0 (登録商標) 石英 : 石英の粉碎品で、粒子の半分が 4 μ m 以下である。

【 0 1 0 3 】

オルガノポリシロキサンガム

g 1 : ジメチルシロキサン単位と 2 . 4 重量 % のビニル単位を含むメチルビニルシロキサン単位とから本質的になるジオルガノポリシロキサンガム。

40

【 0 1 0 4 】

i 1 : 酸化チタンと、マイカと、水酸化セリウムとの混合物を含む耐熱・耐火添加剤の混合物。

【 0 1 0 5 】

抑制剤 j : (C H ₃)₂ (V i) S i O_{1/2} 単位でブロックされたポリジメチルシロキサンオイル中に 1 % のエチニルシクロヘキサノールを含有し、 2 5 で 6 0 0 m P a ・ s の粘度を有する溶液。

【 0 1 0 6 】

試験した組成物を以下の表 1 に記載する。

50

【 0 1 0 7 】

試験の進行の説明：

全ての試験において、シリカを、ビニル化オルガノポリシロキサンの一部と予め混合させる。ヘキサメチルジシラザン、任意にジビニルテトラメチルジシラザン及び水をこの混合物に添加する。このようにして得られた混合物を高温条件下で2時間混合した後、脱揮を行う。これは、いわゆるシリカの *i n s i t u* 疎水化処理として知られているものである。

【 0 1 0 8 】

その後、以下の表1に記載の配合を完了させるための各種成分を添加し、常温で混合させる。機械式ミキサーを備えたドリルを使用して23で約30秒間にわたって手動で混合させた後に、急速に発泡が始まる。続いて、この混合物を型に流し込む。

10

【 0 1 0 9 】

いくつかの試験では、140で2時間のアニーリング段階を実施する。

【 0 1 1 0 】

得られたフォームについて、後述する試験に従って特性評価を行う。

【 0 1 1 1 】

本明細書において、略号「T e S」、「E B」、「T r S」は、それぞれ、A F N O R N F T 4 6 0 0 2規格に準拠した引張強度(M P a)、破断点伸び(%)、引裂強度(M P a)を表す。

【 0 1 1 2 】

20

限界酸素指数L O Iの測定：

この指数は、ロウソクのように、試料の燃焼を下向きに維持するのに必要な分子状酸素(O_2)の最小割合に相当し、($O_2 + N_2$)試験混合物の%として表される。

【 0 1 1 3 】

常温で、試験用煙突内の混合ガスの流れに浸された試料を炎に接触させる。L O Iに相当する臨界値が得られるまで、 O_2 含有量を減少させる。標準大気には約21%の O_2 が含まれている。L O Iがこの値より大きいと自己消火性、逆に小さいと可燃性ということになる。この試験により、異なるシリコンフォームの耐火性を比較することができる。L O Iが高く、耐火性の良好なシリコンフォームを得ることが望ましい。

【 0 1 1 4 】

30

得られた様々なシリコンフォームの特性を以下の表2に示す。

【 0 1 1 5 】

【表1】

重量%	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	実施例4	実施例5	比較例2	比較例3
a1	60.7	59.3	59.3	74.1	56.2	56.5	62.4	65.7
b1	12	12	12	12	12	12	12	12
c1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
d1	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15	1.15
f1	0	0	1.53	1.53	0	1.53	0	0
f2	6.5	6.5	5.1	5.1	9.4	4.0	3.3	0
g1	0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
q1	15	15	15	0	15	18.8	15	15
i1	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
j1	0.8	1.0	1.0	0.8	1.0	0.7	1.0	1.0
石英/ SiO_2 比	2.3	2.3	2.3	0	1.6	3.4	4.6	n.d.

40

n . d : 決定されず

【 0 1 1 6 】

50

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	実施例 4	実施例 5	比較例 2	比較例 3
密度 (g/cm ³)	0.14	0.15	0.14	0.13	0.14	0.17	0.13	n.d.
T r S (MPa)	0.33	0.38	0.31	0.24	0.34	0.39	0.27	n.d.
T e S (MPa)	0.038	0.045	0.041	0.033	0.038	0.05	0.035	n.d.
E B (%)	60	70	60	80	55	55	70	n.d.
L O I	36	34	33	30	35	34	33	n.d.
気泡サイズ	5	2	2	3	2	3	3	n.d.

10

n . d : 決定されず

【 0 1 1 7 】

気泡のサイズについて、1 ~ 5 の値で特性評価する。1 は最も小さな気泡のサイズに相当し、5 は最も大きなサイズに相当する。用語「小型気泡」とは、気泡の幅又は直径が約 1 mm 以下（上記の表では等級が 2 又は 3）であるのに対し、「大型気泡」については、幅又は直径が約 1 . 5 mm（等級が 5）であるものを意味するものとする。

20

【 0 1 1 8 】

実施した比較試験から次のことが示される：

- ・石英の非存在下では、耐熱添加剤が存在するにもかかわらず、得られたシリコンフォームの耐火性は低く、引裂強度は 0 . 3 M P a 未満である（比較例 1）。
- ・シリカの非存在下では、組成物の架橋及び発泡が正常に生じない。フォームが裂け、測定を実施するのに十分な均質部分が存在しない（比較例 3）。
- ・石英 / シリカの重量比が 4 を超えると、機械的性質が弱くなり、引裂強度が 0 . 3 M P a 未満となる（比較例 2）。

30

【 0 1 1 9 】

実施例 1 ~ 5 は、本発明に係る組成物によって、完全に満足できる特性の妥協点、すなわち低密度と、良好な機械的性質と、良好な耐火性とを有するシリコンフォーム M を得ることが可能になることを示す。

40

50

フロントページの続き

- ファラヴィエ、リュ・サントラル 7 1
(72)発明者 ジュリー・デュボワ
フランス国 3 2 7 0 0 マルソラン、ル・パドゥーアン 2
(72)発明者 エステル・デルヴェー - ゴベ
フランス国 6 9 4 2 0 アンピュイ、リュ・ド・ラ・プレヌヌ 4
審査官 芦原 ゆりか
(56)参考文献 特開平 0 2 - 0 8 8 6 5 0 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 2 2 6 7 7 4 (J P , A)
特開平 0 3 - 0 0 9 9 3 2 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 3 6 8 8 5 (J P , A)
特開昭 6 2 - 0 9 5 3 2 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 0 7 0 3 8 (J P , A)
特開昭 6 3 - 0 1 7 8 2 2 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 J 9 / 0 0 - 9 / 4 2
C 0 8 K
C 0 8 L