

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6634988号
(P6634988)

(45) 発行日 令和2年1月22日(2020.1.22)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/04	(2006.01)	CO8L 83/04
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
CO8L 83/06	(2006.01)	CO8L 83/06
GO2B 1/04	(2006.01)	GO2B 1/04

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-182637 (P2016-182637)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成28年9月20日 (2016. 9. 20)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2018-48214 (P2018-48214A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成30年3月29日 (2018. 3. 29)	(74) 代理人	110002240
審査請求日	平成30年8月23日 (2018. 8. 23)		特許業務法人英明国際特許事務所
		(72) 発明者	村松 宏信
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
		(72) 発明者	首藤 重揮
			群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
		審査官	小森 勇
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明液状シリコンゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (M 単位) 及び $SiO_{4/2}$ 単位 (Q 単位) を必須構成単位とするシリコンレジン 100 質量部

(ここで、R は炭素数 1 ~ 6 の 1 価炭化水素基であり、かつ 1 分子中の少なくとも 2 個はアルケニル基である。)

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合したアルケニル基を含有する、直鎖状又は一部分岐した直鎖状のオルガノポリシロキサン (但し、(A) 成分を除く。) 50 ~ 250 質量部

(C) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン (A) 成分及び (B) 成分中のケイ素原子と結合したアルケニル基 1 個当たり、ケイ素原子に結合した水素原子の数が 1.0 ~ 3.0 個となる量 10

(D) 重量平均分子量が 37,000 以下で、1 分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子と結合した水酸基を含有する、25 において液状のオルガノポリシロキサン

0.05 ~ 5 質量部

(E) ヒドロシリル化反応触媒 触媒量

を主成分とし、無機充填材を含有しないヒドロシリル硬化型の透明液状シリコンゴム組成物であり、且つ、該液状シリコンゴム組成物の厚さ 2 mm の硬化物シートの JIS

K 7361 - 1 : 1997 に準拠した方法で測定した全光線透過率が 90% 以上である 20

ことを特徴とする透明液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

前記(C)成分が、(C1)0.01mol/g以上のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、(C2)0.01mol/g未満のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンを、5:95~95:5の質量比率で混合した混合物である請求項1記載の透明液状シリコーンゴム組成物。

【請求項 3】

前記液状シリコーンゴム組成物の硬化物のJIS K 6249:2003記載の方法で測定したタイプAデュロメータでの硬さが60以上である請求項1又は2記載の透明液状シリコーンゴム組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オルガノポリシロキサンを主成分とし、ヒドロシリル化反応によって硬化する透明液状シリコーンゴム組成物に関し、更に詳述すると、高硬度、高透明で金型離型性に優れた成型物が得られ、耐久性が求められる各種光学用途材料の大量生産に有用な透明液状シリコーンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

LEDライトや各種液晶モニター画面等の耐候性向上・光導波等を目的として、高硬度で高透明なシリコーン系樹脂(下記の特許文献1~3を参照)を採用することが注目されている。中でもシリカを全く含まないために高透明かつ低温でも弾性を損なわず、熱硬化による成型も比較的容易なヒドロシリル化硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物が採用されるようになった。

20

【0003】

しかし、一般的には、補強材としてのシリカを全く含まないシリコーンゴムについては、該シリコーンゴムの硬さを高くすることが困難であった。また、シリコーンゴムの架橋密度を無理に高く上げようとする、成型作業を繰り返し行う時には、上記シリコーンゴム材料が金型にこびりついてしまい、工業的に致命的な欠点を有するものであった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-265787号公報

【特許文献2】特開2006-202952号公報

【特許文献3】特開2006-342200号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シリカ等の無機充填材を全く含まない高透明なヒドロシリル化硬化型液状シリコーンゴム組成物において、硬さと高透明性とを十分に保持しつつ、金型離型性に優れたシリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ケイ素原子と結合した水酸基を含有し、室温で液状のオルガノポリシロキサンを、無機充填材を含まないシリコーンゴム組成物に少量配合することにより、シリコーン硬化物の硬さを十分に発現させることができると共に、繰り返し行われる成型時の金型離型性を向上し得ることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0007】

50

従って、本発明は、下記の透明液状シリコーンゴム組成物を提供する。

〔 1 〕

(A) $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (M 単位) 及び $SiO_{4/2}$ 単位 (Q 単位) を必須構成単位とするシリコーンレジン 100 質量部

(ここで、 R は炭素数 1 ~ 6 の 1 価炭化水素基であり、かつ 1 分子中の少なくとも 2 個はアルケニル基である。)

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合したアルケニル基を含有する、直鎖状又は一部分岐した直鎖状のオルガノポリシロキサン (但し、 (A) 成分を除く。) 50 ~ 250 質量部

(C) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン (A) 成分及び (B) 成分中のケイ素原子と結合したアルケニル基 1 個当たり、ケイ素原子に結合した水素原子の数が 1 . 0 ~ 3 . 0 個となる量 10

(D) 重量平均分子量が 37,000 以下で、1 分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子と結合した水酸基を含有する、25 において液状のオルガノポリシロキサン

0 . 05 ~ 5 質量部

(E) ヒドロシリル化反応触媒 触媒量を主成分とし、無機充填材を含有しないヒドロシリル硬化型の透明液状シリコーンゴム組成物であり、且つ、該液状シリコーンゴム組成物の厚さ 2 mm の硬化物シートの J I S K 7361 - 1 : 1997 に準拠した方法で測定した全光線透過率が 90 % 以上であることを特徴とする透明液状シリコーンゴム組成物。 20

〔 2 〕

前記 (C) 成分が、(C 1) 0 . 01 mol / g 以上のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、(C 2) 0 . 01 mol / g 未満のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを、5 : 95 ~ 95 : 5 の質量比率で混合した混合物である〔 1 〕記載の透明液状シリコーンゴム組成物。

〔 3 〕

前記液状シリコーンゴム組成物の硬化物の J I S K 6249 : 2003 記載の方法で測定したタイプ A デュロメータでの硬さが 60 以上である〔 1 〕又は〔 2 〕記載の透明液状シリコーンゴム組成物。 30

【発明の効果】

【 0008 】

本発明の透明液状シリコーンゴム組成物によれば、高透明及び高硬度であり、かつ優れた射出成型性と金型離型性とを備えた硬化物を得ることができ、耐久性が求められ、大量生産可能な各種光学用途の樹脂材料として最適である。

【発明を実施するための形態】

【 0009 】

以下、本発明につき、更に詳しく説明する。

本発明の透明液状シリコーンゴム組成物は、下記 (A) ~ (E) 成分、 40

(A) $R_3SiO_{1/2}$ 単位 (M 単位) 及び $SiO_{4/2}$ 単位 (Q 単位) を必須構成単位とするアルケニル基含有シリコーンレジン、

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合したアルケニル基を含有する直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサン、

(C) 1 分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、

(D) 重量平均分子量が 37,000 以下で、1 分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子と結合した水酸基を含有する、室温 (25) で液状のオルガノポリシロキサン、及び

(E) ヒドロシリル化反応触媒を含有し、無機充填材を含有しないヒドロシリル硬化型の組成物である。以下、(A) 50

～(E)の各成分について記述する。

【0010】

(A)アルケニル基含有シリコーンレジン

(A)成分は、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)及び $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)を必須構成単位とするシリコーンレジンである。ここで、Rは炭素数1～6の1価炭化水素基であり、かつ1分子中の少なくとも2個、好ましくは3～8個はアルケニル基である。

【0011】

上記シリコーンレジンの炭素数1～6の1価炭化水素基Rの具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、並びにフェニル基等の非置換1価炭化水素基、が挙げられる。(A)成分のシリコーン樹脂に含まれる複数のRは、同じであっても異なっても良いが、他の成分との相溶性の観点から、Rの80mol%以上がメチル基であることが好適である。また、他の成分との相溶性を保つ観点から、アルケニル基としてビニル基を採用することが好適である。

【0012】

この場合、M単位とQ単位との割合は、Q単位1モルに対してM単位が0.6～1.2モル、より好ましくは0.8～1.0モルであることが好ましい。M単位が少なすぎると、ゲル化しやすくなり、M単位が多すぎると、レジン構造が未発達となって硬さ向上効果が得られない。

【0013】

上記(A)成分については、上述したように、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位(M単位)と $SiO_{4/2}$ 単位(Q単位)は必須であるが、これらの他に任意の構成単位として、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位(D単位)及び $RSiO_{3/2}$ 単位(T単位)から選択される単位を含んでいてもよい。ヒドロシリル硬化型液状シリコーンゴム組成物の硬化物の硬さを向上させるためには、全構成単位に占める上記のM単位及びQ単位の構成単位の割合が80mol%以上であることが好適であり、より好ましくは90mol%以上である。

【0014】

上記(A)成分のシリコーン樹脂として具体的には、ビニルジメチルシロキシ基とQ単位との共重合体、ビニルジメチルシロキシ基・トリメチルシロキシ基とQ単位との共重合体、ビニルジメチルシロキシ基・ジメチルシロキサンの共重合体、ビニルジメチルシロキシ基・フェニルシルセスキオキサンとQ単位との共重合体、ビニルジメチルシロキシ基・ジメチルシロキサン・フェニルシルセスキオキサンとQ単位との共重合体、及びトリメチルシロキシ基・ビニルメチルシロキサンとQ単位との共重合体などが挙げられる。

【0015】

なお、(A)成分のシリコーンレジンの分子量については、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレンを標準物質とした重量平均分子量が2,000～8,000、特に、4,000～6,000であることが好適であり、これは室温で通常固体のものである。

本発明において、重量平均分子量は、下記条件で測定したゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)によるポリスチレンを標準物質とした重量平均分子量を指す。

[測定条件]

測定装置：TOSOH EcoSEC HLC-8320GPC

検出器：示差屈折率検出器(RI)及びUV検出器の併用

カラム：TSKgel Super Multipore HZ-H(4.6mmI.D.×15cm×2)またはTSKgel Super Multipore HZ2000(6.0mmI.D.×15cm×2)

(以上、いずれも東ソー社製)

展開溶媒：テトラヒドロフラン(THF)

10

20

30

40

50

流量：0.35 mL/min

カラム温度：40

試料注入量：10 μL（濃度0.1質量%のTHF溶液）

【0016】

(B) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン

(B)成分は、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子と結合したアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分のオルガノポリシロキサンは、その平均重合度は特に制限はなく、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子と結合したアルケニル基を含有するものであればよく、通常、ヒドロシリル硬化型液状シリコンゴムのベースポリマーとして使用されている公知のものを採用することができる。(B)成分は、室温(25)でオイル状のものでも生ゴム状のものでもよく、より好ましくは、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量が5,000~1,000,000、特に、20,000~800,000であり、またこれらの混合物でもよい。これらは通常、下記平均組成式(I)



で表されるものであり、直鎖状であることが好ましく、一部分岐を含んでいてもよい。

【0017】

ここで、上記平均組成式(I)中のR¹としては、炭素数1~6の1価炭化水素基である。R¹の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基などの非置換1価炭化水素基である。前記の複数の置換基は、異なっても同一であってもよいが、分子中にアルケニル基を2個以上含んでいることが必要である。また、上記平均組成式(I)中、aは1.9~2.4の正数、好ましくは1.95~2.05の正数である。

【0018】

また、(B)成分として、主鎖がジオルガノポリシロキサン単位(D単位)の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基(M単位)で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサンを例示することができ、ケイ素原子に結合した置換基はメチル基又はフェニル基であることが好適である。また、1分子中に2個以上含有することが必須であるケイ素原子と結合したアルケニル基としてはビニル基が好ましく、これは分子鎖末端にあっても側鎖にあってもよいが、両末端に1個ずつ含有するものが好ましい。

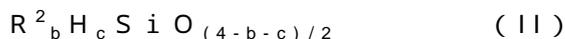
【0019】

硬化後の硬さを確保するために、(B)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対し、50~250質量部の範囲であり、好ましくは100~180質量部である。この配合量が上記範囲よりも少なくなると、可撓性のない脆い硬化物となるおそれがあり、逆に上記範囲を超えると、軟らかい硬化物となるためレンズ用途等には適さなくなるおそれがある。

【0020】

(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

(C)成分は、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子と結合した水素原子を含有するものであり、下記平均組成式(II)



で示される従来から公知のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを適用することができる。

【0021】

ここで、上記平均組成式(II)中のR²としては、炭素数1~6の1価炭化水素基であり、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基などの非置換1価炭化水素基である。中でも、メチル基、フェニル基が好ましい。bは0.7~2.1の正数、好ましくは0.8~2.0の正数、cは0.18~1.0の正数、好ましくは0

10

20

30

40

50

、 $2 \sim 1.0$ の正数であり、且つ、 $b + c$ は $0.8 \sim 3.0$ の正数、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ の正数を満足する。

【0022】

また、(C)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網目状のいずれの構造であってもよい。この場合、1分子中のケイ素原子の数(または重合度)が $2 \sim 300$ 個、特に $4 \sim 200$ 個程度の室温(25)で液状のものが好適に用いられ、そのGPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量が $500 \sim 20,000$ 、特に、 $800 \sim 5,000$ であることが好適である。なお、ケイ素原子に結合する水素原子は、分子鎖末端にあっても側鎖にあってもよく、または、その両方にあってもよい。

10

【0023】

(C)成分の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、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、環状メチルヒドロジェンポリシロキサン、環状メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、環状メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とから成る共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と SiO_4 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とから成る共重合体などを例示することができる。

20

【0024】

本発明は、液状シリコーンゴム組成物の硬化物の硬さを確保するため、(A)成分及び(B)成分中のケイ素原子と結合したアルケニル基1個当たりの、ケイ素原子に結合した水素原子の数が $1.0 \sim 3.0$ の範囲とするものであり、好ましくは $1.5 \sim 2.5$ の範囲となるように(C)成分の量が調整されるものである。上記のケイ素原子に結合した水素原子の数が上記範囲よりも小さくなると、軟らかく表面粘着性のある硬化物となってしまうおそれがある。逆に、上記のケイ素原子に結合した水素原子の数が上記範囲を超えて

30

【0025】

本発明は、上記(A)、(B)及び(C)成分の調整により、硬化物のJIS K 6249:2003記載の方法で測定したタイプAデュロメータでの硬さが60以上とすることが好適であり、より好ましくは65~90である。このシリコーンゴム硬化物の硬さを高く上げるためには、一般的には、より多くのアルケニル基含有オルガノシロキサンと、より多くのケイ素原子と結合した水素原子とを含有したオルガノヒドロジェンシロキサンを組成物内に配合し、架橋密度を上げる手法が用いられる。中でも(A)成分及び(B)成分中のケイ素原子と結合したアルケニル基1個当たりのケイ素原子に結合した水素原子の数の比が大きい方が所望の硬さを得やすい。しかしながら、この比が大きくなると、成型時の金型への付着が起きやすくなり、金型離型性が低下すると共に金型清掃が煩雑となるおそれがある。その結果、シリコーン硬化物としての品質が十分に確保できなくなったり、生産性が低下したりする場合がある。それ故、十分な硬さと金型離型性とを両立させるためには、本発明では、後述するように、(D)成分を所定範囲の配合量で組成物に添加する必要がある。

40

【0026】

さらに、(C)成分は、(C1) 0.01 mol/g 以上、好ましくは $0.015 \sim 0.025 \text{ mol/g}$ のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、(C2) 0.01 mol/g 未満、好ましくは $0.005 \sim 0.009 \text{ mol/g}$ のケイ素原子と結合した水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシ

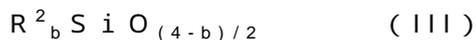
50

ロキサンを、5 : 95 ~ 95 : 5、好ましくは10 : 90 ~ 90 : 10、より好ましくは20 : 80 ~ 80 : 20の質量比率で混合した混合物を用いることで、より一層の金型離型性を獲得することができる。これら(C1)及び(C2)は、それぞれ、1種単独で使用しても2種以上併用してもよい。前記(C1)成分は、主に硬さの向上に寄与することができ、前記(C2)成分は、金型離型性の向上に寄与することができる。上記質量比率5 : 95よりも前者(C1)が少ないと、硬さが不十分となる場合がある。逆に、95 : 5よりも前者(C1)が多くなると、金型離型性が低下する場合がある。

【0027】

(D) 水酸基含有液状オルガノポリシロキサン

(D)成分は、重量平均分子量が37,000以下で、1分子中に少なくとも1個のケイ素原子と結合した水酸基を含有する室温(25)で液状の直鎖状又は分岐状のオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式(III)



で表され、直鎖状であっても分岐していても良い。このオルガノポリシロキサンとしては、好ましくは、主鎖がジオルガノポリシロキサン単位(D単位)の繰り返しからなる、直鎖状オルガノポリシロキサンであるものが例示される。

【0028】

ここで、 R^2 は炭素数1~6の置換又は非置換の1価炭化水素基である。 R^2 の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基などの非置換1価炭化水素基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノメチル基等の上記1価炭化水素基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子やシアノ基で置換された置換アルキル基等の置換1価炭化水素基である。上記の複数の置換基は、異なっても同一であってもよいが、中でもメチル基又はフェニル基が好ましく、分子中に水酸基を1個以上含んでいることが必要である。この水酸基は、分子鎖末端にあっても側鎖にあってもよいが、末端に含有するものが好適である。また、bは1.9~2.4の正数、好ましくは1.95~2.05の正数である。

【0029】

このような(D)成分のオルガノポリシロキサンは、通常、加水分解縮合型液状シリコーンゴム組成物の主原料ポリマー、若しくはシリカ等の無機充填材をシリコーン組成物中に分散させるためのウェッターとして高温処理用に使用されるものであり、無機充填材を含まないヒドロシリル硬化型の液状シリコーンゴム組成物に対しては物性の低下を引き起こすものとして、通常は添加されないものである。

【0030】

(D)成分の添加により、金型離型性が向上するメカニズムについての詳細は定かではないが、ケイ素原子と結合した水酸基が(A)成分のシリコーンレジンの特性である粘着性官能基に対し、ケイ素原子と結合した水酸基が覆い隠す作用、或いは、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子と結合した反応性に富んだ水素原子に対し、ケイ素原子と結合した水酸基が覆い隠す作用などがあるものと考えられる。

【0031】

(D)成分の重量平均分子量は37,000以下である。この重量平均分子量が37,000を超えると、金型離型性の向上効果が低下してしまう。この重量平均分子量は、好ましくは150~8,000、より好ましくは300~4,000である。この重量平均分子量は前記測定条件によって測定されたものを用いる。

【0032】

(D)成分の添加量は、(A)成分100質量部に対し、0.05~5質量部であり、好ましくは0.1~3質量部である。この添加量が上記範囲よりも少なくなると、金型離型性の向上効果が見られず、この範囲を超えると、金型への付着量が無視できなくなるため金型清掃が煩雑となってしまう。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

(E) ヒドロシリル化反応触媒

(E) 成分は、ヒドロシリル化反応触媒であり、このヒドロシリル化反応触媒は公知のものが適用可能であり、例えば、白金黒、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などが挙げられる。これらの中でも、塩化白金酸とオレフィン類との錯体を用いることが好適である。なお、上記ヒドロシリル化反応触媒の配合量は触媒量である。具体的には、白金族金属原子に対して (A) ~ (E) 成分の合計中、質量換算で、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 0 p p m、より好ましくは 1 ~ 5 0 p p m 程度である。上記触媒の配合量が 2 0 0 p p m よりも多くなると、得られた硬化物が黄色に変色する場合があります、透明性を損ねるおそれがある。

10

【 0 0 3 4 】

本発明の透明液状シリコーンゴム組成物は、厚さ 2 m m の硬化物シートの J I S K 7 3 6 1 - 1 : 1 9 9 7 に準拠した方法で測定した全光線透過率が 9 0 % 以上となるものである。上記硬化物シートの全光線透過率が 9 0 % に満たない場合、ランプ外装材、樹脂レンズ等の光学用途への利用において、不利となるため好ましくない。

【 0 0 3 5 】

その他の添加成分

本発明の透明液状シリコーンゴム組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、上述した (A) 成分及び (B) 成分の以外のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンや、アルコキシシリル基を含有するアルコキシシラン系化合物、シランカップリング剤、チタン系やジルコニウム系等の縮合触媒などを架橋補助剤として配合しても良い。

20

【 0 0 3 6 】

また、本発明のシリコーンゴム組成物には、例えば、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサンや 1, 3, 5 - トリアリル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4, 6 - (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン (トリアリルイソシアヌレート) 等の多官能アルケニル化合物、1 - エチニルシクロヘキサノール、3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オール、3 - メチル - 1 - ペンチン - 3 - オール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3

30

- オール等のアセチレンアルコール誘導体などのヒドロシリル化反応制御剤を、ポットライフの確保のために添加しても良い。

【 0 0 3 7 】

更に、本発明のシリコーンゴム組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、各種の染料、難燃剤等を配合することができる。また、シリカ等の無機充填材は、透明性を損なうため、本発明においては無機充填材を配合しないことを特徴とする。これらの各任意成分は、1種単独で用いても2種以上を併用しても良い。

【 0 0 3 8 】

本発明の透明液状シリコーンゴム組成物は、通常混合攪拌器、混練器等を用いて上記の各成分を均一に混合することにより調製することができる。上記透明液状シリコーンゴム組成物の硬化物は、各成分を均一に混合した上記シリコーンゴム組成物を 8 0 ~ 3 5 0 、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 、より好ましくは 1 2 0 ~ 1 5 0 で加熱硬化することにより得られる。成型方法については、公知の熱硬化樹脂の成型法を用いることができ、例えば、プレス成型法ならば、2枚のライナーの間に本発明のヒドロシリル化硬化型透明液状シリコーンゴム組成物を流し込み、所定の金型、条件で加圧加硫させれば良い。或いは、2液混合型のリキッドインジェクション成型機では任意の金型を用いて望みの形状の硬化物を得て、例えば、光学用途に適した成型品を得ることができる。更には、他の樹脂との二色成型も可能である。その他の手段として、コンプレッション成型、トランスファー成型、インジェクション成型などが適用可能である。また、延伸成型法の例としては、2枚の連続樹脂フィルムの間、本発明の透明液状シリコーンゴム組成物を供給しながら

40

50

ロールにより一定厚みに延伸し、加熱炉に連続的に供給して常圧熱気加硫させ、硬化後、冷却してからライナーを剥離すれば、シート状の所望の透明硬化物を得ることもできる。

【実施例】

【0039】

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、配合量の単位は質量部である。

【0040】

[実施例1～7及び比較例1～7]

ヒドロシリル硬化型透明液状シリコーンゴム組成物の各例について、(A)シリコーンレジン、(B)アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、(C)オルガノヒドロジエンポリシロキサン、(D)水酸基含有液状オルガノポリシロキサン、(E)ヒドロシリル化反応触媒、及び(F)ヒドロシリル化反応制御剤のそれぞれの配合量を表1に示した。各組成物は均一に混合攪拌、減圧脱泡した。

10

【0041】

プレス板上に、ポリエチレンテレフタレート(PET)ライナー、厚さ2.2mmの枠を重ね、この枠内に上記のヒドロシリル硬化型液状シリコーンゴム組成物を流し込み、この上にさらにPETライナー、プレス板を積層して120℃で10分間プレス成型した。2枚のPETライナーごと取り出して冷却後、PETライナーを剥離して厚さ約2mmのシリコーンゴム製透明シートを得た。

【0042】

20

各実施例及び比較例のシリコーンゴム組成物について下記の物性を評価した。その結果を表1に記載した。

・金型離型性：成型機として、「ARBURG 420C/Allrounder 1000-150」を用い、170℃/90秒にて成型を行って、エア圧脱型できなくなるまでの回数をカウントした。

・硬さ： JIS K 6249 : 2003 (2mmシート)

・透明性：ヘイズメーター(装置名：HGM-2：スガ試験機社製)により、2mm厚さのシートの全光線透過率をJIS K 7361-1 : 1997に準拠した方法で測定した。

・可撓性：厚さ0.22mmの枠を用い、上記の方法と同様にして0.2mm厚の透明シートを得た。その0.2mm厚さのシートから縦60mm×横20mmのテストピースを切り出し、縦方向ほぼ中央で表側と裏側双方に二つ折りにし、屈曲部にクラック(割れ)が生じて割れなければ合格とした。

30

【0043】

表1の「総合評価」については、下記(1)～(4)

(1) 金型離型性での固着までの回数 > 50回、

(2) ゴム硬度がデュロメータAで60以上、

(3) 透明性が全光線透過率90%以上、

(4) 可撓性が合格、

の4項目全てが満足されたときを「○」、離型性が固着までの回数40～50回で他項目は上記同様の場合を「△」、それ以外を「×」として評価した。

40

【0044】

[使用した材料]

(A)シリコーンレジン

・「A-1」：(CH₃)₃SiO_{1/2}単位、(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO_{1/2}単位、SiO_{4/2}単位の共重合体、M単位/Q単位(モル比)=0.90、

1分子当たりのアルケニル基数：4.2個(重量平均分子量=3,000)

・「A-2」：(CH₃)₃SiO_{1/2}単位、SiO_{4/2}単位の共重合体、M単位/Q単位(モル比)=0.80、

1分子当たりのアルケニル基数：0個(重量平均分子量=3,000)

50

【 0 0 4 5 】

(B) アルケニル基含有オルガノポリシロキサン

- ・「 B - 1 」：両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：750（重量平均分子量 = 56,000）、粘度：30 Pa・s
1分子当たりのアルケニル基数：2個
- ・「 B - 2 」：両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：450（重量平均分子量 = 33,000）、粘度：5 Pa・s
1分子当たりのアルケニル基数：2個
- ・「 B - 3 」：両末端トリメチルシロキシ基封鎖ビニルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体
平均重合度：750（重量平均分子量 = 56,000）、粘度：30 Pa・s
1分子当たりのアルケニル基数：3.8個
- ・「 B - 4 」：両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ビニルメチルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体
平均重合度：8,000（重量平均分子量 = 600,000）
1分子当たりのアルケニル基数：33個
- ・「 B - 5 」：両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：1,100（重量平均分子量 = 約80,000）
1分子当たりのアルケニル基数：0個

10

【 0 0 4 6 】

(C) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

- ・「 C - 1 」：両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン
重量平均分子量 = 2,500
1分子当たりのSiH基数：40個（SiH基含有量0.016 mol/g）、
- ・「 C - 2 」：両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体
重量平均分子量 = 4,100
1分子当たりのSiH基数：45個（SiH基含有量0.011 mol/g）
- ・「 C - 3 」：両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体
重量平均分子量 = 2,800
1分子当たりのSiH基数：20個（SiH基含有量0.0073 mol/g）
- ・「 C - 4 」：(CH₃)₃SiO_{1/2}単位、H(CH₃)₂SiO_{1/2}単位、SiO_{4/2}単位の共重合体レジン
重量平均分子量 = 3,300
1分子当たりのSiH基数：30個（SiH基含有量0.0092 mol/g）

20

30

【 0 0 4 7 】

(D) ヒドロキシシリル基含有オルガノポリシロキサン

- ・「 D - 1 」：両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：16（重量平均分子量 = 1,200）
1分子当たりのケイ素原子と結合した水酸基数：2個
- ・「 D - 2 」：両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：4.5（重量平均分子量 = 350）
1分子当たりのケイ素原子と結合した水酸基数：2個
- ・「 D - 3 」：平均片末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：34（重量平均分子量 = 2,500）
1分子当たりのケイ素原子と結合した水酸基数：1個
- ・「 D - 4 」：両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：450（重量平均分子量 = 33,000）
1分子当たりのケイ素原子と結合した水酸基数：2個

40

50

- ・「D-5」：両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：530（重量平均分子量 = 39,200）
1分子当たりのケイ素原子と結合した水酸基数：2個
- ・「D-6」：両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
平均重合度：90（重量平均分子量 = 6,600）
1分子当たりのケイ素原子と結合した水酸基数：0個

【0048】

(E) ヒドロシリル化反応触媒

- ・「E-1」：白金触媒（Pt濃度：1質量%）

(F) ヒドロシリル化反応制御剤

- ・「F-1」：1-エチニルシクロヘキサノール

【0049】

【表1】

		実施例							比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	
シリ コ ー ン 組 成	A-1	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	A-2								100.0							
	B-1	100.0		100.0	100.0	140.0	100.0		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
	B-2		100.0						100.0							
	B-3			20.0												
	B-4	40.0	40.0		40.0		40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
	C-1		1.5													
	C-2	5.0		8.0	4.0	5.0	10.0	18.0		15.0	4.0	5.0	5.0	10.0	10.0	10.0
	C-3	10.0	15.0	15.0	15.0	6.0			15.0	5.0	5.0	10.0	10.0	5.0	5.0	5.0
	C-4	9.0			12.0		9.0			9.0		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
	D-1	0.2						0.2	0.2	0.2	0.2		6.0	0.04		
	D-2		0.5			0.1										
	D-3			2.0												
	D-4				4.5											
	D-5											4.5				
D-6															0.04	
E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
F-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
SiH基比率	2.3	2.5	2.2	2.9	1.1	2.1	2.2	2.3	3.1	0.9	2.3	2.3	2.5	2.5	2.5	
評 価 項 目	金型離型	>50	>50	>50	>50	>50	>50	47	-	28	-	32	>50	34	25	
	硬さ	78	73	83	82	64	84	75	硬化不良	88	51	66	73	76	75	
	透明性	95	94	95	92	94	94	95		92	92	94	84	95	95	
	可撓性	合格		不合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格						
	総合評価	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×	×	×	×

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2016-84419(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/07

C08L 83/04

C08L 83/05

C08L 83/06