

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7031614号
(P7031614)

(45)発行日 令和4年3月8日(2022.3.8)

(24)登録日 令和4年2月28日(2022.2.28)

(51)国際特許分類	F I
C 08 L 83/04 (2006.01)	C 08 L 83/04
C 08 L 33/04 (2006.01)	C 08 L 33/04
C 08 F 2/44 (2006.01)	C 08 F 2/44
C 08 F 283/12 (2006.01)	C 08 F 283/12
C 08 L 83/05 (2006.01)	C 08 L 83/05

請求項の数 4 (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2019-634(P2019-634)
(22)出願日	平成31年1月7日(2019.1.7)
(65)公開番号	特開2020-109140(P2020-109140)
	A)
(43)公開日	令和2年7月16日(2020.7.16)
審査請求日	令和2年12月17日(2020.12.17)

(73)特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(74)代理人	110002240 特許業務法人英明国際特許事務所
(72)発明者	井原 俊明 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 シリコーン電子 材料技術研究所内
(72)発明者	小野澤 勇人 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 シリコーン電子 材料技術研究所内
(72)発明者	鈴木 嵩之 群馬県安中市松井田町人見1番地10

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オルガノポリシロキサン架橋物と(メタ)アクリル重合体からなる相互侵入網目重合体及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a1)アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、(a2)(メタ)アクリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとの付加反応物である、オルガノポリシロキサン架橋物90~30質量部と、

(B) (メタ)アクリル重合体10~70質量部(但し、(A)、(B)成分の合計は100質量部である。)

とからなり、フィラーを含有しない2mm厚のシートのISO37(JIS K 6251)に準じた測定で得られる抗張積(引張強度(MPa)と引張破断伸び(%)の積)が1,000以上となることを特徴とする相互侵入網目重合体。

【請求項2】

フィラーを含有しない2mm厚のシートのISO37に準じた測定で得られる引張強度が3MPa以上、かつ引張破断伸びが300%以上である請求項1に記載の相互侵入網目重合体。

【請求項3】

(b) (メタ)アクリルモノマーを含有する溶液中で、(a1)アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、(a2)(メタ)アクリル基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを付加反応させて(A)オルガノポリシロキサン架橋物を得、その後(メタ)アクリル基を重合させて(B)(メタ)アクリル重合体を得る請求項1又は2に記載の相互侵入網目重合体の製造方法。

【請求項 4】

UV照射により(メタ)アクリル基を重合させる請求項3に記載の相互侵入網目重合体の製造方法。

【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架橋物と(メタ)アクリル重合体が相互に分子鎖を絡まり合わせて架橋した相互侵入網目構造を有する重合体及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

10

【0002】

オルガノポリシロキサンは、耐熱性、耐候性、広い温度範囲における安定性、電気絶縁性、撥水性、低毒性、肌触りに優れるため、さまざまな用途に対して添加剤あるいは主剤として用いられている。しかし、オルガノポリシロキサン重合体や架橋物は、引張強度と硬度が低く、成型体として用いることはできない。

【0003】

このようなオルガノポリシロキサン重合体の引張強度を上げるため、シリカ等の各種フィラーを配合し、熱架橋型シリコーンゴムや室温硬化型シリコーンゴムが作られているが、フィラーの配合により引張破断伸びが大幅に低下する。

【0004】

20

抗張積とは引張強度と引張破断伸びの積であり、材料を破壊するエネルギーの指標として用いられている。オルガノポリシロキサン架橋物の抗張積はフィラーを配合しないと20~200であり、引張強度は2 MPaを下回る。

【0005】

一方、アクリル樹脂は、高硬度、高引張強度、透明性、光沢、加工性が長所であり、塗料、粘着剤、水族館の水槽といった用途に使用されている。しかし、引張強度に優れるアクリル樹脂は、引張破断伸びが2~7%と低いため、抗張積は低く、100~500である。

【0006】

2種類以上の樹脂をアロイ化することにより、双方の樹脂の欠点を補ったり、樹脂のコストを安くしたりすることが行われている。アロイ化の中にはABS樹脂のように一部の特性が向上する場合もあるが、ほとんどのケースにおいて、アロイ化は相分離による境界部分が十分接着できないことから、元々の樹脂の機械特性を上回ることは難しい。特に相溶性の悪い樹脂同士のアロイ化は例が少ない。

30

オルガノポリシロキサン架橋物とアクリル重合体は、引張強度と引張破断伸びに關し、長所と短所が対照的なものであり、アロイ化により互いの欠点を補い合うことが期待されるが、オルガノポリシロキサン架橋物とアクリル重合体は相溶性が悪く、2層分離してしまう。

【0007】

相互侵入網目重合体はIPN樹脂とも言われ、一方の樹脂の架橋の網目の中を他の樹脂鎖が通る構造を持つものである。この構造により相溶性が悪い樹脂同士でも分離することなく均一な重合体として存在できる。

40

【0008】

一般に、相互侵入網目重合体は、第一のポリマーを重合させて第一の網目構造を作り、次いで第二のポリマーを重合させることにより作られる。

しかし、オルガノポリシロキサンとアクリル重合体は相溶性が悪く、混合しても直ちに2層分離してしまう。このためオルガノポリシロキサンとアクリル重合体からなる相互侵入網目重合体の報告例は少ない。

【0009】

相互侵入網目重合体に関する報告としては、特開2014-28919号公報、特許第3993143号公報、特開2017-95722号公報(特許文献1~3)がある。

50

【0010】

特開2014-28919号公報（特許文献1）は、樹脂とシリセスキオキサンなどのシラン重合物の分子鎖がIPN構造を形成している樹脂複合材料が開示され、好ましい樹脂として、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリウレタン、ABS樹脂が挙げられ、実施例はラボプラスミル中、上記樹脂100質量部と3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランやビニルトリエトキシシラン10～40質量部とを溶融混練し、ビニル基やグリシドキシ基と樹脂を反応させた後、プレス加工によりシート成形し、80℃の温水中に24時間浸漬させることによりアルコキシ基を縮合させている。

この製造方法はシランの縮合反応が長時間必要なこと、温水による縮合反応は樹脂の外側と内部で反応の進み度合いが異なり、内部は硬化が不十分な場合がある。また、評価は粘弾性と線膨張率を見てIPN化の確認を行っているが、機械特性は測定されていない。

10

【0011】

特許第3993143号公報（特許文献2）は、セミIPN複合体の製造方法に関するものであり、末端シラノール基含有ポリシロキサンとアンモニウム塩構造を有するトリアルコキシシランを含有する架橋剤とラジカル重合性単量体を混合し、重合させたものが提案されている。

この用途は海中生物の付着を阻害する塗料用であり、セミIPN構造が生物付着忌避活性を有する。また、樹脂の機械特性に関する記述はない。

20

【0012】

特開2017-95722号公報（特許文献3）は、網目構造を有する高分子ゲルを構成する2種類のポリマーの性質を併せ持つ医療材料成形品用含水高分子ゲル材料が開示され、これはセルロース誘導体等のイソシアネート基と反応性を有するポリマーと、（メタ）アクリル基又はビニル基と共に重合可能なポリマーとが、イソシアネート基を有する（メタ）アクリル酸誘導体又はビニル誘導体により架橋されているものである。

この高分子ゲル材料において、実施例の中で最も高い抗張積は550と高くない。

【0013】

上記のように、機械特性に優れるオルガノポリシロキサン架橋物と（メタ）アクリル重合体の相互侵入網目構造を有する重合体に関する報告はない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【文献】特開2014-28919号公報、

特許第3993143号公報、

特開2017-95722号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、オルガノポリシロキサンが持つ高い引張破断伸びと、アクリル樹脂が持つ高い引張強度を併せ持つオルガノポリシロキサン架橋物と（メタ）アクリル重合体からなる相互侵入網目重合体、及びその製造方法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】

【0016】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、（A）オルガノポリシロキサン架橋物に（b）（メタ）アクリルモノマーを含有させた後、（メタ）アクリル基を重合させて（B）（メタ）アクリル重合体を得る、あるいは（b）（メタ）アクリルモノマーを含有する溶液中で、（a1）アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと（a2）オルガノハイドロジェンポリシロキサンを付加反応させて（A）オルガノポリシロキサン架橋物を得、その後（メタ）アクリル基を重合させて（B）（メタ）アクリル重合体を得る。

50

得る等の方法により製造された、(A)オルガノポリシロキサン架橋物90～30質量部と(B)(メタ)アクリル重合体10～70質量部(但し、(A)、(B)成分の合計は100質量部である。)からなる相互侵入網目重合体は、フィラーを配合しないにも関わらず、ISO37に準じた評価方法で2mm厚のシートを用いて測定し得られる抗張積が1,000以上であり、従来と比較して大幅に機械特性が向上することを見出し、本発明をなすに至った。

【0017】

従って、本発明は、下記の相互侵入網目重合体及びその製造方法を提供する。

1.

(A)オルガノポリシロキサン架橋物90～30質量部と(B)(メタ)アクリル重合体10～70質量部(但し、(A)、(B)成分の合計は100質量部である。)からなり、フィラーを含有しない2mm厚のシートのISO37(JIS K 6251)に準じた測定で得られる抗張積(引張強度(MPa)と引張破断伸び(%)の積)が1,000以上となることを特徴とする相互侵入網目重合体。

10

2.

フィラーを含有しない2mm厚のシートのISO37に準じた測定で得られる引張強度が3MPa以上、かつ引張破断伸びが300%以上である1に記載の相互侵入網目重合体。

3.

上記(A)オルガノポリシロキサン架橋物が、(a1)アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと(a2)オルガノハイドロジエンポリシロキサンの付加反応物である1又は2に記載の相互侵入網目重合体。

20

4.

(a2)オルガノハイドロジエンポリシロキサンが、(メタ)アクリル基を含有するものである3に記載の相互侵入網目重合体。

5.

(A)オルガノポリシロキサン架橋物に(b)(メタ)アクリルモノマーを含有させ、(メタ)アクリル基を重合させて(B)(メタ)アクリル重合体を得る1～4のいずれかに記載の相互侵入網目重合体の製造方法。

6.

(b)(メタ)アクリルモノマーを含有する溶液中で、(a1)アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと(a2)オルガノハイドロジエンポリシロキサンを付加反応させて(A)オルガノポリシロキサン架橋物を得、その後(メタ)アクリル基を重合させて(B)(メタ)アクリル重合体を得る1～4のいずれかに記載の相互侵入網目重合体の製造方法。

30

7.

UV照射により(メタ)アクリル基を重合させる5又は6に記載の相互侵入網目重合体の製造方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明の相互侵入網目重合体は、引張強度と引張破断伸びに優れ、抗張積が1,000以上となるものであり、従来のようなフィラーの大量配合なしでは不可能であった高い抗張積を有する。このため従来にはない(メタ)アクリル樹脂よりも頑強な成型体、壊れにくく脆くないシーラント等を作ることが可能となる。

40

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本発明についてより詳細に説明する。

本発明の相互侵入網目重合体は、(A)オルガノポリシロキサン架橋物90～30質量部と(B)(メタ)アクリル重合体10～70質量部(但し、(A)、(B)成分の合計は100質量部である。)からなるものである。

【0020】

(A)成分と(B)成分の配合割合は、(A)成分が90～30質量部に対し(B)成分

50

は 10 ~ 70 質量部であり、好ましくは (A) 成分が 80 ~ 50 質量部に対し (B) 成分は 20 ~ 50 質量部であり、この時 (A) 成分 + (B) 成分 = 100 質量部である。(A) 成分が多すぎる ((B) 成分が少なすぎる) と引張強度が低すぎる場合があり、(A) 成分が少なすぎる ((B) 成分が多すぎる) と引張破断伸びが低すぎる場合がある。

【0021】

< (A) 成分 >

(A) 成分は、オルガノポリシロキサン架橋物である。本オルガノポリシロキサン架橋物の合成方法は、縮合、パーオキサイド架橋、UV による架橋、付加反応等を挙げることができるが、中でも反応時間の短い付加反応型が好ましい。

【0022】

付加反応型のオルガノポリシロキサン架橋物について具体的に説明すると、下記 (a1)、(a2) 及び (c) 成分を混合して付加反応型のオルガノポリシロキサン組成物を調製した後、該組成物を加熱硬化することにより製造することができる。

【0023】

(a1) 成分は、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンであり、下記一般式 (1) で示される、重量平均分子量が 800 以上 80,000 以下で、ビニル価が 0.003 mol / 100 g 以上 0.7 mol / 100 g 以下の、分子中にアルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

$M_d M^{Vi} e D_f D^{Vi} g T_h T^{Vi} i Q_j \quad (1)$

(式中、M は $R_3SiO_{1/2}$ 、 M^{Vi} は $R_2KSiO_{1/2}$ 、D は $R_2SiO_{2/2}$ 、 D^{Vi} は $R_2KSiO_{2/2}$ 、T は $RSiO_{3/2}$ 、 T^{Vi} は $KSiO_{3/2}$ 、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り、K は $- (CH_2)_L - CH = CH_2$ (L は 0 もしくは 6 以下の正数) で表されるアルケニル基である。d、e、g、i はそれぞれ独立に 0 もしくは 0 を超える正数で、e、g、i が同時に 0 になることはなく、 $2e + g + i = 500$ であり、f は 10 ~ 1,000 の正数であり、h は 0 もしくは 20 以下の正数であり、j は 0 もしくは 10 以下の正数である。)

【0024】

上記式 (1) において、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、炭素原子数 1 ~ 10 のものが好ましく、特に炭素原子数 1 ~ 8 のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチ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、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基などが挙げられ、またこれらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子などで置換したクロロプロピル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン原子置換アルキル基が挙げられる。R としては、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0025】

また、K の $- (CH_2)_L - CH = CH_2$ (L は 0 もしくは 6 以下の正数) で表されるアルケニル基として、具体的には、ビニル基、アリル基、ブチニル基、プロペニル基、5-ヘキセニル基、オクテニル基等が挙げられ、中でもビニル基が好ましい。

【0026】

式 (1) における d、e、g、i は、それぞれ独立に 0 もしくは 0 を超える正数で、d は 0 もしくは 100 以下の正数であることが好ましく、e は 0 もしくは 100 以下の正数であることが好ましく、g は 0 もしくは 500 以下の正数であることが好ましく、i は 0 もしくは 100 以下の正数であることが好ましい。e、g、i が同時に 0 になることはなく、 $e + g + i$ は 2 以上 500 以下の正数であり、好ましくは 2 以上 200 以下の正数である。

【0027】

式 (1) における D ($R_2SiO_{2/2}$ 構造) 単位の数 f は、10 以上 1,000 以下の正数であり、好ましくは 40 以上 800 以下の正数であり、さらに好ましくは 100 以上 60

10

20

30

40

50

0以下の正数である。fが10より少ないと引張破断伸びが低くなりすぎる場合がある。またfが1,000より多くなると硬度が低くなりすぎる場合がある。

式(1)におけるhは、0もしくは20以下の正数、好ましくは0もしくは10以下の正数であり、jは0もしくは10以下の正数、好ましくは0もしくは5以下の正数である。

【0028】

式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンのビニル価としては、0.00105mol/100g以上0.7mol/100g以下であり、0.005mol/100g以上0.5mol/100g以下が好ましく、より好ましくは0.005mol/100g以上0.3mol/100g以下である。ビニル価が0.003mol/100g未満だと硬度が低くなりすぎる場合がある。またビニル価が0.7mol/100g以上だと引張破断伸びが低くなりすぎる場合がある。

10

【0029】

式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、800以上80,000以下であり、好ましくは3,000以上60,000以下であり、より好ましくは5,000以上40,000以下である。重量平均分子量が800より低いと引張破断伸びが低くなりすぎる場合がある。また80,000より高いと硬度が低くなりすぎる場合がある。なお、本発明において、重量平均分子量は、²⁹Si-NMRにより求めた値である(以下、同じ)。

【0030】

式(1)で示されるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンの25における動粘度は、7~30,000mm²/sであることが好ましく、100~3,000mm²/sであることがより好ましい。なお、本発明において、動粘度は、オストワルド粘度計により測定した値である(以下、同じ)。

20

【0031】

このような式(1)で示されるアルケニル基含有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、両末端及び側鎖アルケニル基含有シロキサン、分岐型末端アルケニル基含有シロキサン等を挙げることができる。

構造式で表すと、MVi₂D_f、M₂D_fDVi_g、MVi₃D_fT₁、MVi₄D_fT₂、MVi₂D_fDVi_g、MVi₂D_fQ₁、M₂D_fDVi_gTVi_i(M、MVi、D、DVi、T、TVi、Q、f、g、iは上記と同じ。以下同様。)等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、MVi₂D₁₀₀、M₂D₉₇DVi₃、M₂D₂₆DVi₄、M₂D₉₆DVi₄、M₂D₉₅DVi₅、MVi₃D₁₀₀T₁、MVi₄D₁₀₀T₂、MVi₂D₉₇DVi₁、MVi₂D₉₅DVi₃、M₃D₉₃DVi₃TVi₁、MVi₂D₁₅₀、MVi₂D₁₀₀₀、M₂D₉₀₀DVi₂₀等を挙げることができる。

30

【0032】

(a2)成分は、オルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、25における動粘度が2mm²/s以上500mm²/s以下であり、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を少なくとも2個有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンであることが好ましい。この(a2)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンのSiH基と(a1)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンのアルケ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(A)が形成される。

40

【0033】

(a2)成分において、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)は、好ましくは2~100個、より好ましくは4~80個である。

また、(a2)成分のSiH基含有量としては、0.0021~3.5mol/100gが好ましく、より好ましくは0.01~2.5mol/100gであり、さらに好ましくは0.02~2.0mol/100gである。SiH基含有量が少なすぎるとキュアーティングが悪くなる場合があり、多すぎると引張破断伸びが低くなりすぎる場合がある。

【0034】

(a2)成分の25における動粘度は、2mm²/s以上500mm²/sであるこ

50

とが好ましく、より好ましくは $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $300 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であり、さらに好ましくは $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $200 \text{ mm}^2/\text{s}$ 以下である。動粘度が $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満であると引張破断伸びが低くなりすぎる場合がある。また $500 \text{ mm}^2/\text{s}$ より高いとキュア性が悪くなる場合がある。なお、本発明において、動粘度はオストワルド粘度計により測定することができる。

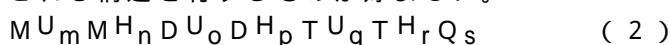
【0035】

また、(a2)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンは、(メタ)アクリル基を含有していてもよく、(メタ)アクリル基を含有する場合、該(メタ)アクリル基が(b)成分の(メタ)アクリルモノマー中の(メタ)アクリル基と共に重合して強固な相互侵入網目構造を有する重合体となり得る。

(メタ)アクリル基を有する場合、その含有量は、 $0.016 \sim 1.6 \text{ mol}/100 \text{ g}$ が好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 1.0 \text{ mol}/100 \text{ g}$ である。(メタ)アクリル基含有量が少なすぎるとアクリルモノマーと反応できず機械強度が変わらない場合があり、多すぎると均一な相互侵入網目構造が作れない場合がある。

【0036】

(a2)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、下記一般式(2)で表される構造を有するものが好ましい。



(式中、 M^U は $R_2VSiO_1/2$ 、 M^H は $R_2HSiO_1/2$ 、 D^U は $RVSiO_2/2$ 、 D^H は $RHSiO_2/2$ 、 T^U は $VSiO_3/2$ 、 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。 V は R もしくは $- (CH_2)_L - O - (CO) - CW = CH_2$ (L は0もしくは6以下の正数であり、 W は H もしくはメチル基である。)である。 m 、 n 、 o 、 q はそれぞれ独立に0もしくは0を超える正数であり、 p は2～100の正数であり、 r は0もしくは10以下の正数であり、 s は0もしくは10以下の正数であり、 n 、 p 、 r が同時に0になることはなく、 $2 \leq n + p + r \leq 100$ である。)

【0037】

上記式(2)において、 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、式(1)の R と同様のものが例示でき、これらの中でも炭素原子数1～8のアルキル基が好ましい。

【0038】

式(2)における m 、 n 、 o 、 q は、それぞれ独立に0もしくは0を超える正数であり、 m は0もしくは10以下の正数であることが好ましく、 n は0もしくは10以下の正数であることが好ましく、 o は0もしくは100以下の正数であることが好ましく、 q は0もしくは10以下の正数であることが好ましい。また、 p は2～100の正数、好ましくは4～80の正数であり、 r は0もしくは10以下の正数、好ましくは0もしくは5以下の正数であり、 s は0もしくは10以下の正数、好ましくは0もしくは5以下の正数である。また、 $n + p + r$ は2～100の正数、好ましくは4～80の正数である。

【0039】

該オルガノハイドロジエンポリシロキサンの重量平均分子量は、194～10,000であることが好ましく、より好ましくは874～8,500である。重量平均分子量が小さすぎると引張破断伸びが低くなりすぎる場合があり、大きすぎると反応性が悪くなりキュア性が低下する場合がある。

【0040】

このような(a2)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンとして、具体的には、両末端ハイドロジエンシリル基含有シロキサン、側鎖ハイドロジエンシリル基含有シロキサン、片末端及び側鎖ハイドロジエンシリル基含有シロキサン、両末端及び側鎖ハイドロジエンシリル基含有シロキサン等を挙げることができる。

構造式で表すと、 $M^H_2 D^O_0$ 、 $M^H_2 D^H_p$ 、 $M^H_2 D^O_0 D^H_p$ 、 $M^H_2 D^O_0 D^H_p$ 、 $M^H_3 D^O_0 T^H_1$ 、 $M^H_4 D^O_0 T^H_2$ 、 $M^H_m D^O_0 D^H_p T^H_r$ (M 、 M^H 、 D 、 D^H 、 T 、 T^H 、 Q 、 m 、 o 、 p 、 r は上記

10

20

30

40

50

と同じ。以下同様。)等を挙げることができる。さらに具体的な構造例としては、 MH_2D 10、 $MH_2D 100$ 、 $M_2D 27D^H_3$ 、 $M_2D 97D^H_3$ 、 $M_2D 26D^H_4$ 、 $M_2D 25D^H_5$ 、 $M_2D 24D^H_6$ 、 $M_2D 96D^H_4$ 、 $M_2D 95D^H_5$ 、 $MH_3D 100T_1$ 、 $MH_4D 100T_2$ 、 $MH_2D 97D^H_1$ 、 $MH_2D 95D^H_3$ 、 $M_3D 93D^H_3T^H_1$ 、 $MU'_2D 27D^H_3$ 、 $MU'_2D 95D^H_5$ 等を挙げができる(MU' は $R_2V'SiQ_{1/2}$ であり、 V' は $-(CH_2)_3-O-(CO)-C(CH_3)=CH_2$ を表す。)。

【0041】

(a2)成分の配合量は、(a1)成分のアルケニル基1モルに対してケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)が0.5~5モルの範囲となる量である。これはアルケニル基量として0.00105~0.7mol/100g、SiH官能基量として考えると0.0021~3.5mol/100gに相当する。(a2)成分が多すぎると架橋密度が低く、架橋の網目構造が大きい強度の弱い構造になる場合があり、少なすぎるとキュアーチ性が不十分となる。

10

【0042】

<(c)白金族金属系触媒>

(c)成分は、白金族金属系触媒であり、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との錯体、白金と各種オレフィン又はビニルシロキサンとの錯体等が挙げられる。

20

【0043】

(c)白金族金属系触媒の添加量は触媒有効量であれば特に限定されないが、組成物の質量(例えば、(a1)、(a2)、(b)、(c)成分、及び後述する(d)、(e)成分の合計質量)に対する白金族金属質量(白金族金属質量÷組成物全質量((a1)+(a2)+(b)+(c)+(d)+(e)))が、1~200ppm、特に5~100ppmであることが好ましい。

【0044】

<(d)付加反応制御剤>

(d)成分の付加反応制御剤は、必要に応じ配合される成分で、白金族金属系触媒の触媒活性を制御するものであり、各種有機窒素化合物、有機リン化合物、アセチレン系化合物、オキシム化合物、有機クロロ化合物等が挙げられる。具体的には、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアセチレン系アルコール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-イン等のアセチレン系化合物、1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン等のアセチレン系化合物とアルコキシシランもしくはシロキサン又はハイドロジエンシランとの反応物、テトラメチルビニルシロキサン環状体等のビニルシロキサン、ベンゾトリアゾール等の有機窒素化合物及びその他の有機リン化合物、オキシム化合物、マレイン酸化合物、有機クロム化合物等が挙げられる。

30

【0045】

付加反応制御剤(d)を配合する場合の配合量は、良好な処理浴安定性が得られればよく、一般に(A)成分、(B)成分の合計100質量部に対して0.01~5質量部、好ましくは0.1~3質量部である。

40

【0046】

付加反応型のオルガノポリシロキサン架橋物は、上述したように、上記(a1)成分、(a2)成分、(c)成分、及び必要により(d)成分を混合して付加反応型のオルガノポリシロキサン組成物を調製した後、該組成物を20~200、特に40~150で10秒~2時間、特に1分~1.5時間加熱硬化することにより製造することができる。

【0047】

50

また、上記付加反応型のオルガノポリシロキサン架橋物は、柔軟性を有する点から、上記(a1)成分と(a2)成分との反応率が90%以上であることが好ましく、93~100%であることがより好ましい。なお、上記反応率は、水素ガス発生量を測定することにより算出できる。

水素ガス発生量の求め方：

オルガノポリシロキサン架橋物及びオルガノポリシロキサン組成物5~10gをそれぞれマイヤーに入れ、n-ブタノール約10gで希釈し、ガスピュレットにセットする。この溶液を攪拌子で攪拌する。滴下ロートに20質量%NaOH水溶液を20ml投入し、マイヤーへ滴下する。10分間攪拌後、水素ガスを下記の計算式より求める。

水素ガス発生量(m1/g) = [目盛りの水素ガス発生量の値m1/g] × 273 ÷ (気温() + 273) × 気圧(hPa) ÷ 1013(hPa)

10

反応率の求め方：

上記水素ガス発生量から下記の計算式により求める。

反応率(%) = {1 - (オルガノポリシロキサン架橋物(反応後組成物)の水素ガス発生量(m1/g) ÷ オルガノポリシロキサン組成物(反応前組成物)の水素ガス発生量(m1/g))} × 100

【0048】

<(B)成分>

(B)成分は、(メタ)アクリル重合体であり、(b)(メタ)アクリルモノマーを重合することにより得られるものである。(b)(メタ)アクリルモノマーには、(メタ)アクリル基が1つの化合物と2つ以上の化合物がある。

20

【0049】

(b)(メタ)アクリルモノマーのうち、(メタ)アクリル基を含有する化合物は、重量平均分子量が72~1,000であり、下記式(3)で表されるものであることが好ましい。



(式中、R¹は水素原子又はメチル基であり、Yは酸素原子又はNR²(R²は水素原子又はR)であり、ここで、Rは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。aは1~4の整数であり、Zは1~4価の有機基である。)

30

【0050】

上記式(3)において、Yは酸素原子又はNR²(R²は水素原子又はR)である。ここで、Rは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、上記式(1)のRとして例示したものと同様のものを例示することができる。aは1~4の整数、好ましくは1~3の整数である。

【0051】

Zは1~4価の有機基であり、aが4の場合、Zは炭素原子であることが好ましい。aが3の場合、Zは(-CH₂)₃CR(Rは上記と同じ)等の炭素原子数2~12の3価の基であることが好ましい。aが2の場合、Zは炭素原子数1~30のアルキレン基、炭素原子数6~30のアリーレン基、ビスフェニレン基、フルオレン基、炭素原子数2又は3のオキシアルキレン基、又は炭素原子数4~20のポリオキシアルキレン基であることが好ましく、一部に水酸基、エポキシ基、イソシアネート基が存在しても構わない。aが1の場合、Zは水素原子、ウレイド基、グリシジル基、テトラヒドロフルフリル基、又はエーテル結合、カルボニル結合あるいはエステル結合を介在させていてもよく、フッ素あるいはヒドロキシ置換されていてもよい炭素原子数1~30、好ましくは1~24の1価炭化水素基であることが好ましい。)

40

【0052】

ここで、炭素原子数1~30のアルキレン基としては、好ましくは炭素原子数1~20、より好ましくは炭素原子数1~10のアルキレン基であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、n-ブチレン、イソブチレン、s-ブチレン

50

、n-オクチレン、2-エチルヘキシレン、n-デシレン、n-ウンデシレン、n-ドデシレン、n-トリデシレン、n-テトラデシレン、n-ペンタデシレン、n-ヘキサデシレン、n-ヘプタデシレン、n-オクタデシレン、n-ノナデシレン、n-エイコサニレン基、1,4-シクロヘキシレン基、トリシクロデカンジメチレン基等が挙げられる。

炭素原子数6~30のアリーレン基としては、好ましくは炭素原子数6~12のアリーレン基であり、その具体例としては、o-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレン、1,2-ナフチレン、1,8-ナフチレン、2,3-ナフチレン、4,4'-ビフェニレン基等が挙げられる。

前記オキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基等が挙げられ、前記ポリオキシアルキレン基としてはポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等が挙げられる。

また、これらの基の水素原子の一部に水酸基、エポキシ基、イソシアネート基が存在しても構わない。

【0053】

炭素原子数1~30、好ましくは1~24の1価炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、エチルヘキシル基、デシル基、イソデシル基、sec-デシル基、tert-デシル基、ネオデシル基、シクロデシル基、ラウリル基、ステアリル基、ベヘニル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、アダマンチル基、ジシクロペンタニル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などや、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子あるいはヒドロキシ基などで置換されたもの等が挙げられる。また、これら1価炭化水素基は、エーテル結合、カルボニル結合あるいはエステル結合を介在させていてもよい。

【0054】

(b) (メタ)アクリルモノマーのうち、(メタ)アクリル基を1つ含有する化合物としては、具体的な例として、下記の化合物が挙げられる。

2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、アクリル酸、ブチルアクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ターシャリーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、メタアクリル酸、イソデシルアクリレート、ステアリルアクリレート、ベヘニルアクリレート、ラウリルアクリレート、エチルジグリコールアクリレート、プロピルヘブチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ターシャリーブチルメタクリレート、ウレイドメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ベヘニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、2-メタクリロイロキシエチルコハク酸、トリフロロエチルメタクリレート。

【0055】

また、(b) (メタ)アクリルモノマーのうち、(メタ)アクリル基を2つ以上含有する化合物としては、具体的な例として、下記の化合物が挙げられる。

テトラエチレングリコールジアクリレート、ノナエチレングリコールジアクリレート、テトラデカニルエチレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ヘプタプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ノナエチレングリコールジメタクリレート、テトラデカニルエチレングリコールジメタクリレート、トリシクロデカンジメ

10

20

30

40

50

タノールジメタクリレート、1,10-デカンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ヘプタプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート。

【0056】

(b) (メタ) アクリルモノマーとしては、中でもイソボルニルアクリレートが、オルガノポリシロキサン架橋体との相溶性が他のアクリルモノマーより少し良いため好ましい。

【0057】

(b) (メタ) アクリルモノマーの重合は、(e) ラジカル開始剤を用いて行うことができる。なお、(b) (メタ) アクリルモノマーの重合は、(A) 成分に (b) 成分を含有させて重合させるか、(a1)、(a2) 及び (b) 成分を予め混合し、(a1)、(a2) 成分を付加反応させた後に (b) 成分を重合させることが好ましい。

【0058】

< (e) ラジカル開始剤 >

(e) ラジカル開始剤は、(メタ) アクリルモノマーを重合するために配合される成分で、熱又は光照射により分解し、ラジカルを発生する化合物である。発生したラジカルにより (メタ) アクリル基が重合する。

ラジカル開始剤は、公知のものが使用可能で、例えば、有機過酸化物、ジハロゲン、アゾ化合物、レドックス触媒、トリエチルボラン、ジエチル亜鉛、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルフォスフォンオキサイド系光重合開始剤、分子内水素引き抜き型光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、複数の光重合開始剤のブレンド等が挙げられる。

【0059】

(e) ラジカル開始剤の配合量は、一般に (A) 成分、(b) 成分の合計 (又は (a1)、(a2) 及び (b) 成分の合計) 100 質量部に対して 0.01 ~ 2.5 質量部であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 1.5 質量部であり、さらに好ましくは 1 ~ 1.0 質量部である。(e) 成分が少なすぎると (b) 成分の重合が進まない場合があり、多すぎると停止反応が起こり易く、重合度が低くなる場合がある。

【0060】

[任意成分]

本発明の相互侵入網目重合体の製造には、その他の成分を必要に応じて本発明の目的、効果を損なわない範囲で添加することができる。また有機溶剤に希釈した場合もその特性は低下するものではない。

【0061】

有機溶剤としては、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な有機溶剤 (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 もしくは 200 以下の正数、好ましくは 1 ~ 50 の正数である。) 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 もしくは 200 以下の正数、好ましくは 1 ~ 50 の正数、 m は 1 ~ 10 の正数、好ましくは 1 ~ 3 の正数である。) 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。

【0062】

溶剤の使用量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン架橋物と (b) 成分の (メタ) アクリルモノマーとの合計 (又は (a1)、(a2) 及び (b) 成分の合計) 質量の 0 ~ 50 倍であることが好ましく、特に 8 ~ 30 倍であることが好ましい。

【0063】

また滑り性を与える目的で高分子量の炭化水素、高分子量直鎖型オルガノポリシロキサン、アリール基を有するシリコーン樹脂、機械強度を上げるためにシリコーンレジン、シリカ、シリコーンパウダー、タルクやマイカなどのフィラー、相溶化剤としてアクリルシリ

10

20

30

40

50

コーンなどを、必要に応じて添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができます。

【0064】

[相互侵入網目重合体の調製]

本発明の相互侵入網目重合体の調製は、例えば、上記(A)成分と(B)成分及び(E)成分を混合し、(B)成分の(メタ)アクリル基、及び(A)成分中に(メタ)アクリル基を有する場合には、これらの(メタ)アクリル基を重合させて(B)成分を得ることにより相互侵入網目重合体を調製することもできるが、上記(a1)、(a2)及び(B)成分、さらには(C)、(E)成分、及び必要により(D)成分や、その他の成分を予め混合した相互侵入網目重合体用組成物を調製し、該組成物中の(a1)、(a2)成分を付加反応させて(A)成分を得た後、(B)成分の(メタ)アクリル基、及び(A)成分中に(メタ)アクリル基を有する場合には、これらの(メタ)アクリル基を重合させて(B)成分を得ることにより相互侵入網目重合体を調製することが好ましい。

10

この場合、上述した(a1)、(a2)、(B)、(D)、(E)成分及び任意成分を予め均一に混合した後、(C)成分を添加することが好ましい。各成分は、單一種類で使用しても二種以上を併用してもよい。

【0065】

なお、(a1)、(a2)及び(B)成分を混合後に(A)及び(B)成分を重合させる場合、これら(a1)成分と(a2)成分及び(B)成分の配合割合は、(a1)及び(a2)成分の合計：(B)成分が質量比で90：10～30：70であることが好ましく、より好ましくは80：20～50：50である。

20

【0066】

得られた相互侵入網目重合体用組成物の25における動粘度は、3,000mm²/s以下であることが好ましく、100～2,000mm²/sであることがより好ましく、150～1,500mm²/sであることがさらに好ましい。動粘度が低すぎると引張破断伸びが低くなりすぎる場合がある。高すぎるとキュア性が悪くなる場合がある。

【0067】

上記調製方法における(a1)及び(a2)成分の付加反応条件としては、20～180、特に40～150で、10分～3時間、特に30分～2時間とすることが好ましい。

【0068】

さらに、(B)成分の(メタ)アクリル基、又はこれと(A)成分中の(メタ)アクリル基の重合は、UV照射により行うことができ、該重合条件として、具体的には、200～500nmの波長のUV光を用いて1～60秒光を照射する。また、積算光量は2,000～10,000mJ/cm²であることが好ましく、3,000～8,000mJ/cm²であることがより好ましい。

30

【0069】

このようにして得られる本発明の相互侵入網目重合体において、フィラーを含有しない2mm厚のシートのISO37(JIS K 6251)に準じた測定で得られる抗張積(引張強度(MPa)と引張破断伸び(%)の積)は、1,000以上であり、好ましくは1,000～10,000であり、より好ましくは1,000～5,000である。抗張積が1,000未満であると重合体が脆くなる。なお、本発明において、上記抗張積を1,000以上とするためには、シリコーンの柔軟性とアクリル樹脂の強度を併せ持つことが重要で、付加反応とアクリル重合が十分進行している必要がある。付加反応については(a1)成分と(a2)成分との反応が90%以上の反応率であり、アクリル重合については相互侵入網目重合体の不揮発分が90%以上であることが好ましい。

40

【0070】

上記相互侵入網目重合体の不揮発分は、85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。なお、上記不揮発分は、得られた相互侵入網目重合体をトルエン抽出して乾燥した後、残存重合体の質量を測定し、トルエン抽出前の重合体質量との差分から測定できる。

50

【0071】

また、上記引張強度は、3 MPa以上、特に3～20 MPaであることが好ましく、かつ上記引張破断伸びは、300%以上、特に300～1,000%であることが好ましい。

【0072】

本発明の相互侵入網目重合体は、引張強度と引張破断伸びに優れ、抗張積が1,000以上と、従来のようなフィラーの大量配合なしでは不可能であった高い抗張積を有するため、従来にはない(メタ)アクリル樹脂よりも頑強な成型体、壊れにくく脆くないシーラント等を作ることが可能となる。具体的には、電子部品、リモコン、パーソナルコンピューター、携帯電話、テレビ等の筐体として有用である。

【実施例】

10

【0073】

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、下記例において、反応率は水素ガス発生量を測定することにより算出したものであり、水素ガス発生量は下記に示す方法により測定したものであり、不揮発分は重合体質量の100倍に相当する質量のトルエン中に重合体を1日含浸後、トルエンを除き、膨潤したポリマーを100、1時間乾燥し求めた重合体質量とトルエン含浸前の重合体質量との差分から求めることができる。また、下記使用原料に挙げるオルガノポリシロキサンの重量平均分子量は²⁹Si-NMRにより求めた。

【0074】

20

水素ガス発生量の測定方法

5～10 gサンプル((a1)成分と(a2)成分とを架橋させた相互侵入網目重合体用組成物(付加反応後の組成物)、及び相互侵入網目重合体用組成物(付加反応前の組成物))それをマイヤーに入れ、n-ブタノール約10 gで希釈し、ガスピュレットにセットした。この溶液を攪拌子で攪拌した。滴下ロートに20質量%NaOH水溶液を20 ml投入し、マイヤーへ滴下した。10分間攪拌後、水素ガスを下記の計算式により求めた。
水素ガス発生量(ml/g) = [目盛りの水素ガス発生量の値ml/g] × 273 ÷ (気温() + 273) × 気圧(hPa) ÷ 1013(hPa)

反応率の算出方法

上記の方法で得られた水素ガス発生量から、下記の計算式により求めた。

反応率(%) = {1 - ((a1)成分と(a2)成分とを架橋させた相互侵入網目重合体用組成物(付加反応後の組成物)の水素ガス発生量(ml/g) ÷ 相互侵入網目重合体用組成物(付加反応前の組成物)の水素ガス発生量(ml/g))} × 100

30

【0075】

[実施例1]

(a1)成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)87.5質量部、(a2)成分としてメチルハイドロジエンポリシロキサン(2)12.5質量部、(b)成分としてイソボルニルアクリレート(4)38質量部、(d)付加反応制御剤成分として1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.15質量部、(e)ラジカル開始剤としてイルガキュアー1173(2-ハイドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン)を4質量部加え、均一になるまで攪拌した後、(c)付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(a1)、(a2)、(b)、(c)、(d)及び(e)成分の合計質量に対して白金原子質量換算で15 ppmになるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度301 mm²/s、H/Vi(組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSiH基の割合)=1.1の相互侵入網目重合体用組成物を調製した。

深さが2 mm、面積が15 cm × 20 cmのフッ素コートされた金型枠の中に上記組成物を投入後、フッ素コートされた金板を乗せて挟み、50で1時間加熱し、オルガノポリシロキサン(a1)成分と(a2)成分を架橋した(反応率94%)。この(b)成分を含むオルガノポリシロキサン架橋物を、UV照射装置を用いて窒素雰囲気下、メタルハライドランプ(波長:200～500 nmで特に300～450 nmの出力が多いもの)で4,000 mJ/cm²の積算光量でUV照射することにより組成物中((b)成分中)

40

50

のアクリル基を重合し、相互侵入網目重合体を合成した（相互侵入網目重合体の不揮発分 90 %）。

【0076】

[実施例2]

(a1) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)86.1質量部、(a2) 成分としてアクリル基含有メチルハイドロジエンポリシロキサン(3)13.9質量部、(b) 成分としてイソボルニルアクリレート(4)43質量部、(d) 付加反応制御剤成分として1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.15質量部、(e) ラジカル開始剤としてイルガキュアー1173を4質量部加え、均一となるまで攪拌した後、(c) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(a1)、(a2)、(b)、(c)、(d) 及び(e) 成分の合計質量に対して白金原子質量換算で15 ppm になるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度273 mm²/s、H/Vi (組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSiH基の割合) = 1.1 の相互侵入網目重合体用組成物を調製した。

実施例1と同条件で製造を行い((a1)成分と(a2)成分との反応率96%)、相互侵入網目重合体を合成した（相互侵入網目重合体の不揮発分92%）。

【0077】

[実施例3]

(a1) 成分としてメチルビニルポリシロキサン(1)86.1質量部、(a2) 成分としてアクリル基含有メチルハイドロジエンポリシロキサン(3)13.9質量部、(b) 成分としてイソボルニルアクリレート(4)78.9質量部、(d) 付加反応制御剤成分として1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン0.15質量部、(e) ラジカル開始剤としてイルガキュアー1173を4質量部加え、均一となるまで攪拌した後、(c) 付加反応触媒として白金とビニルシロキサンとの錯体を(a1)、(a2)、(b)、(c)、(d) 及び(e) 成分の合計質量に対して白金原子質量換算で15 ppm になるように加え、均一となるまで攪拌し、動粘度158 mm²/s、H/Vi (組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSiH基の割合) = 1.1 の相互侵入網目重合体用組成物を調製した。

実施例1と同条件で製造を行い((a1)成分と(a2)成分との反応率96%)、相互侵入網目重合体を合成した（相互侵入網目重合体の不揮発分93%）。

【0078】

[比較例1]

実施例1からイソボルニルアクリレートとイルガキュアー1173を除いた、動粘度807 mm²/s、H/Vi (組成物中のアルケニル基に対する組成物中のSiH基の割合) = 1.1 の組成物を調製した。

深さが2mm、面積が15cm × 20cmのフッ素コートされた金型枠の中に上記組成物を投入後、フッ素コートされた金板を乗せて挟み、50℃で1時間加熱し、オルガノポリシロキサン(a1)成分と(a2)成分を架橋した（反応率95%）。

【0079】

- 使用原料の説明 -

メチルビニルポリシロキサン(1)

分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、両末端以外は全て(CH₃)₂SiO 単位からなる、ビニル価が0.013 mol/100 g、動粘度が1,000 mm²/s、重量平均分子量が15,000のポリシロキサン

$$\{(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO\}_{200}$$

【0080】

メチルハイドロジエンポリシロキサン(2)

分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、主鎖が(CH₃)HSiO 単位と(CH₃)₂SiO 単位からなり、SiH基含有量が0.1 mol/100 g、動粘度が110 mm²/s、重量平均分子量が6,500 であるメチルハイドロジエンポリシロキサン

10

20

30

40

50

【0081】

メチルハイドロジエンポリシロキサン(3)

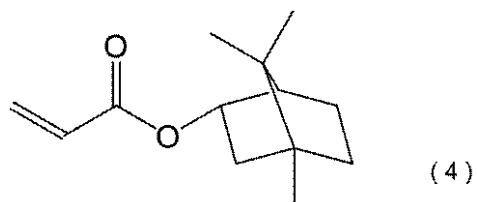
分子鎖両末端がアクリルジメチルシロキシ基で封鎖され、主鎖が $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位と $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位からなり、 SiH 基含有量が0.089mol/100g、アクリル基含有量が0.025mol/100g、動粘度が $130\text{ mm}^2/\text{s}$ 、重量平均分子量が8,100であるメチルハイドロジエンポリシロキサン

【0082】

イソポルニルアクリレート(4)

下記式(4)で表される化合物(分子量208.3、比重0.983g/ml)

【化1】



10

【0083】

上記の実施例及び比較例の重合体について、下記の機械特性評価を行った結果を、組成物の配合量と共に表1、表2に示す。

【0084】

20

〔硬度〕

ASTM D 2240に準じてタイプAのデュロメーターを使用し、測定した。

【0085】

〔引張強度と引張破断伸び〕

2mm厚のシートをJIS 5号のダンベルで打ち抜き試験サンプルを作製し、AGS-X((株)島津製作所製)を用いてISO37(JIS K 6251)に準じて測定した。

【0086】

30

40

50

【表1】

組成物成分(質量部)		実施例 1	実施例 2	実施例 3
(a1)	メチルビニルポリシロキサン(1)	87.5	86.1	86.1
(a2)	メチルハイドロジエンポリシロキサン(2)	12.5	—	—
	メチルハイドロジエンポリシロキサン(3)	—	13.9	13.9
(b)	イソボルニルメタクリレート(4)	38	43	78.9
(c)	白金とビニルシロキサンとの錯体	0.3	0.3	0.3
(d)	1,1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン	0.15	0.15	0.15
(e)	イルガキュアー1173	4	4	4
<配合>				
H/Vi		1.1	1.1	1.1
白金濃度ppm {白金質量÷((a1)+(a2)+(b)+(c)+(d)+(e))}		15	15	15
ポリマー中のシリコーンの割合 {(a1)+(a2)}÷{(a1)+(a2)+(b)}×100(%)		72.5	69.9	55.9
<機械特性>				
硬度(Type A)		34	65	79
引張強度(MPa)		3.8	8.8	9.4
引張破断伸び(%)		462	329	347
抗張積(引張強度×引張破断伸び)		1,755.6	2,895.2	3,261.8

10

20

30

【0087】

40

50

【表 2】

組成物成分(質量部)		比較例 1
(a1)	メチルビニルポリシロキサン(1)	87. 5
(a2)	メチルハイドロジエンポリシロキサン(2)	12. 5
	メチルハイドロジエンポリシロキサン(3)	—
(b)	イソボルニルメタクリレート(4)	—
(c)	白金とビニルシロキサンとの錯体	0. 3
(d)	1, 1-ジメチルプロピニルオキシトリメチルシラン	0. 15
(e)	イルガキュア-1173	—
<配合>		
H/Vi		1. 1
白金濃度ppm {白金質量÷((a1)+(a2)+(b)+(c)+(d)+(e))}		15
ポリマー中のシリコーンの割合 {(a1)+(a2)}÷{(a1)+(a2)+(b)}×100(%)		100
<機械特性>		
硬度(Type A)		15
引張強度(MPa)		0. 5
引張破断伸び(%)		245
抗張積(引張強度×引張破断伸び)		122. 5

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 83/07 (2006.01)

F I

C 0 8 L 83/07

信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

審査官 牟田 博一

(56)参考文献

欧洲特許出願公開第 0 3 1 5 8 3 6 (E P , A 1)

特開昭 5 0 - 1 5 1 9 5 8 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 5 8 9 5 1 (J P , A)

特開平 7 - 1 6 4 5 5 3 (J P , A)

特表 2 0 2 1 - 5 0 1 8 1 3 (J P , A)

Wu, S et al. , Damping properties of polyorganosiloxane/poly(methyl methacrylate) interpenetrating networks , MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING , 2002年 , V28 7, N4 , P231-235

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 F 、 C 0 8 G 、 C 0 8 L