(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
2022年6月2日(02.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/113696 A1

(51) 国際特許分類:
C08K 5/14 (2006.01) *C08L 83/10* (2006.01)
C08K 9/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/040730

(22) 国際出願日： 2021年11月5日(05.11.2021)

(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 2020-197368 2020年11月27日(27.11.2020) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 轟 大地(**TODOROKI Daichi**); 〒3790224 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 Gunma (JP). 中村 勉(**NAKAMURA Tsutomu**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 信越化学工業株式会社 本社内 Tokyo (JP). 須藤 智彦(**SUTOU Tomohiko**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内 Gunma (JP). 中村 直輝(**NAKAMURA Naoki**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内 Gunma (JP). 西峯 正進(**NISHIMINE Masanobu**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内 Gunma (JP). 尾形 知也(**OGATA Tomoya**); 〒3790195 群馬県安中市磯部二丁目１３番１号 信越化学工業株式会社 群馬事業所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (**YOSHIMIYA Mikio** et al.); 〒1100005 東京都台東区上野７丁目６番１１号 第一下谷ビル８Ｆ 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,

(54) **Title:** MILLABLE-TYPE SILICONE RUBBER COMPOSITION AND SILICONE RUBBER CURED PRODUCT

(54) 発明の名称： ミラブル型シリコーンゴム組成物及びシリコーンゴム硬化物

(57) **Abstract:** The millable-type silicone rubber composition according to the present invention is characterized by containing (A) 100 parts by mass of an organopolysiloxane which is represented by an average composition formula (1), which has a degree of polymerization of 100 or more, and in which the contained amount of low molecular weight siloxanes having a degree of polymerization of 10 or less and being contained as impurities is less than 1,000 ppm, (B) 5-100 parts by mass of a treated silica which has a hydrophobicity of 40 or more and which is treated with a vinyl group-containing alkoxy silane and/or a vinyl group-containing organosilazane, and (C) an effective amount of a curing agent. Accordingly, provided is a millable-type silicone rubber composition from which it is possible to obtain a silicone rubber cured product which has a small compression set, which exhibits less change in the degree of plasticity of a silicone rubber compound, and in which the total of low molecular weight siloxane components having a degree of polymerization of 10 or less is less than 1,000 ppm. (1): $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ (in the formula, each R^1 is identical or different from each other and represents an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, and 'a' represents a positive number of 1.95-2.05).

(57) 要約：本発明は、（Ａ）不純物として含まれる重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満である、重合度が１００以上の下記平均組成式（１）で表されるオルガノポリシロキサン：１００質量部、（Ｂ）疎水化度が４０以上であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンで処理されている処理シリカ：５～１００質量部、（Ｃ）硬化剤：有効量を含むものであることを特徴とするミラブル型シリコーンゴム組成物である。これにより重合度が１０以下の低分子シロキサン成分の合計が１，０００ｐｐｍ未満であり、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物となるミラブル型シリコーンゴム組成物が提供される。 $R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ （１） （式中、R^1は同一又は異種の非置換若しくは置換の１価炭化水素基であり、ａは１．９５～２．０５の正数である。）

WO 2022/113696 A1

［続葉有］

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ミラブル型シリコーンゴム組成物及びシリコーンゴム硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、ミラブル型シリコーンゴム組成物及びシリコーンゴム硬化物に関する。

背景技術

[0002] 一般的にシリコーンゴムは耐候性、耐久性、耐熱性、着色性に優れ、また生理的に不活性であるため、建築材料、電気電子部品、事務機器、自動車部品、医療器具など様々な分野で使用されている。

[0003] シリコーンゴムの原料として用いられる直鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法としては、低分子量の環状又は直鎖状のオルガノポリシロキサンを、酸性又は塩基性の触媒を用いて、平衡化反応を利用して重合する方法が知られている。しかし、該重合法においては、シロキサン結合の生成と開裂が同時に起こる結果、得られる高分子量の直鎖状オルガノポリシロキサンは低分子量の環状シロキサン（以下、低分子シロキサン）を多く含有したものになる。

[0004] 現在の化学物質規制では、蓄積性をＢＣＦ（Ｂｉｏｃｏｎｃｅｎｔｒａｔｉｏｎ　Ｆａｃｔｏｒ（生物濃縮係数））で評価することが一般的である。実際の環境下でデータを取る方が、自然界での蓄積性を正確に評価することが可能であるが、多くの化学物質を評価しなければならず、労力や費用の面から、ＢＣＦという実験室データが蓄積性の指標として用いられている。

[0005] ＢＣＦは、水中の魚に化学物質がどの程度蓄積するかを試験する方法であり、化学物質の濃度一定下で実験を実施する。そのため、難水溶性の物質や、揮発性が高い物質の蓄積性を評価することには不向きな方法である。四量体、五量体及び六量体の低分子シロキサン（Ｄ４－６）は、実際の環境下では蓄積性が低く有害性がほとんどないことが明らかになっているものの、Ｂ

ＣＦは高い値を示し、規制される状況となっている。

[0006] 欧州では、Ｄ４－６はＳＶＨＣ（Ｓｕｂｓｔａｎｃｅｓ ｏｆ Ｖｅｒｙ Ｈｉｇｈ Ｃｏｎｃｅｒｎ（高懸念物質））に指定されている。日本でも十分なデータを有していたＤ５は監視化学物質とはならなかったが、データが不足しているＤ４及びＤ６は監視化学物質に指定された。その様な世界的な化学物質規制の潮流の中で、低分子シロキサンの低減が求められている。

[0007] 特許文献１では、分子末端に少なくとも１つのヒドロキシ基をもつオルガノポリシロキサンに、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムおよび水酸化バリウムから選択された水酸化物を添加し、縮重合反応させ重合体を得る方法が開示されている。しかし、この方法では、得られる生成物の重合度が低く、生ゴム状物質を得ることは難しい。

[0008] 特許文献２では、分子鎖両末端にシラノール基を持つオルガノポリシロキサン及びトリオルガノシラノール等に２官能ジアルキルアミノシリル基を持つシランもしくはシロキサンを添加し、縮重合反応させ重合体を得る方法が開示されている。しかし、この方法では、中和時、取り除くことが困難なアミノ化合物が副生し、生成物に残存するため、副生するアミノ化合物由来の臭気が問題となる。

[0009] 特許文献３では、揮発性の低分子シロキサンの含有量が少ないシリコーンゴム組成物についての記載があるが、電気接点に対してのシロキサンによる接点障害が起こらない程度の低分子シロキサン量であり、また、有機過酸化物に限定されている。

[0010] ところで、シリコーンゴム組成物のうち、硬化する前の状態が天然ゴムや通常の合成ゴムの未加硫配合ゴムに類似していて、練りロール機あるいは密閉式の混合機などで可塑化及び混合することができるものは、例えばミラブル型シリコーンゴム組成物と呼ばれている。ミラブル型シリコーンゴム組成物の重要な特性の１つとして、ロール加工性が挙げられる。ロール加工性に優れている組成物ほど、例えば混練の際に、ロール等にへばりつきづらく、良好に混練することが可能である。作業性の観点から、ミラブル型シリコー

ンゴム組成物は、ロール加工性に優れていることが望まれる。

[0011] 特許文献４では、重合度２０以下の低分子シロキサン成分が少ないシリコーンゴム組成物を開示している。この組成物は、２５℃における動粘度が１００～１０，０００ｍｍ^2／ｓであり、分子両末端にアルケニル基を持つオルガノポリシロキサンと、１分子中に２個のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン中のヒドロシリル基とのヒドロシリル化反応によって鎖長延長されたポリマーを使用している。しかし、特許文献４には、組成物のロール加工性に関する記載はない。

[0012] 特許文献５では、重合度が１０以下の低分子シロキサン含有量が２，０００ｐｐｍ以下のシリコーンゴム組成物を開示している。（ＨＯ）R_2ＳｉＯＳｉR_2（ＯＨ）を使用しているため、経済的でない。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平０２－２３５９３１号公報

特許文献2：特開平０７－０２６０２０号公報

特許文献3：特開平０６－１３６２７０号公報

特許文献4：特開平０４－３１１７６４号公報

特許文献5：特開２０１１－０１６９７７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] オイル状または生ゴム状のオルガノポリシロキサンから低分子シロキサンを留去する方法は数多く知られているが、補強材としてシリカを添加する際に、表面処理剤を添加する必要があり、表面処理剤由来の低分子シロキサンが含有してしまうことがある。

[0015] また、予め表面処理されたシリカから表面処理剤由来の低分子シロキサンを除去したシリカを用いることで、表面処理剤由来の低分子シロキサンの影響はなくなるが、圧縮永久ひずみなどの特性を満足できない。

[0016] 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、重合度が１０以下の低分子シロキサン成分の合計が１，０００ｐｐｍ未満であり、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物となるミラブル型シリコーンゴム組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 上記課題を解決するために、本発明では、（Ａ）不純物として含まれる重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満であり、一分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有する、重合度が１００以上の下記平均組成式（１）で表されるオルガノポリシロキサン：１００質量部、

$R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ （１）

（式中、R^1は同一又は異種の非置換若しくは置換の１価炭化水素基であり、ａは１．９５～２．０５の正数である。）

（Ｂ）疎水化度が４０以上であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンで処理されている処理シリカ：５～１００質量部、

（Ｃ）硬化剤：有効量

を含むものであるミラブル型シリコーンゴム組成物を提供する。

[0018] このようなミラブル型シリコーンゴム組成物であれば、不純物として含まれる重合度が１０以下の低分子シロキサン成分の合計が１，０００ｐｐｍ未満であり、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物を与えることができる。

[0019] また、本発明では、前記（Ｂ）成分が、シリカ１００質量部に対して、ビニル基が０．０００１モル以上となる量の前記ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンで処理された処理シリカであることができる。

[0020] このような処理シリカであれば、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物を与えることができる。

[0021] また、本発明では、前記（Ｃ）成分が、オルガノハイドロジェンポリシロ

キサンとヒドロシリル化触媒との組み合わせである付加反応硬化剤であることができる。

[0022] このような硬化剤であれば、食品に接するような用途に好ましい。

[0023] また、本発明では、前記（Ｃ）成分が有機過酸化物硬化剤であることができる。

[0024] このような硬化剤であれば、電線用途等に好ましい。

[0025] また、本発明では、上記ミラブル型シリコーンゴム組成物の硬化物であるシリコーンゴム硬化物を提供する。

[0026] このようなシリコーンゴム硬化物であれば、低分子シロキサン成分の量が少なく、圧縮永久ひずみが良好な硬化物となる。

[0027] また、本発明では、前記硬化物中に含まれる重合度１０以下の低分子シロキサン成分の合計が、１，０００ｐｐｍ未満であることができる。

[0028] このようなシリコーンゴム硬化物であれば、低分子シロキサン成分の量がより少なく、化学物質規制の要求に適うものとなる。

[0029] なお、本発明において、上記（Ａ）、（Ｂ）成分を配合し、硬化剤を配合する前の混合物を（ミラブル型）シリコーンゴムコンパウンドと称し、このコンパウンドに硬化剤を配合したものを（ミラブル型）シリコーンゴム組成物と称する。

発明の効果

[0030] 以上のように、本発明のミラブル型シリコーンゴム組成物によれば、重合度が１０以下の低分子シロキサン成分の合計が１，０００ｐｐｍ未満であり、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物を得ることができる。

[0031] また、本発明では、ミラブル型シリコーンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするシリコーンゴム硬化物を提供する。

発明を実施するための形態

[0032] 上述のように、化学物質規制により適合し、生成物に残存する揮発成分を低減し、電気接点に対して接点障害を起こしにくい、重合度が１０以下の低

分子シロキサン成分の合計が１，０００ｐｐｍ未満であり、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物となるミラブル型シリコーンゴム組成物の開発が求められていた。

[0033] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、不純物として含まれる重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満であり、一分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有する、重合度が１００以上のオルガノポリシロキサンと、疎水化度が４０以上であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンで処理されている処理シリカと、硬化剤とを含むものであるミラブル型シリコーンゴム組成物であれば、重合度が１０以下の低分子シロキサン成分の合計が１，０００ｐｐｍ未満であり、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物となるミラブル型シリコーンゴム組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0034] 即ち、本発明は、（Ａ）不純物として含まれる重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満であり、一分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有する、重合度が１００以上の下記平均組成式（１）で表されるオルガノポリシロキサン：１００質量部、

$$R^1_aSiO_{(4-a)/2} \quad (1)$$

（式中、R^1は同一又は異種の非置換若しくは置換の１価炭化水素基であり、ａは１．９５～２．０５の正数である。）

（Ｂ）疎水化度が４０以上であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンで処理されている処理シリカ：５～１００質量部、

（Ｃ）硬化剤：有効量

を含むものであるミラブル型シリコーンゴム組成物である。

[0035] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0036] ［（Ａ）成分］

本発明において、（Ａ）成分は、ミラブル型シリコーンゴム組成物における主剤（ベースポリマー）であり、不純物として含まれる重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満であり、一分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有する、下記平均組成式（１）で表される重合度が１００以上のオルガノポリシロキサンである。

$R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ （１）

（式中、R^1は同一又は異種の非置換若しくは置換の１価炭化水素基であり、ａは１．９５～２．０５の正数である。）

[0037] 上記平均組成式（１）中、R^1は同一又は異種の非置換若しくは置換の１価炭化水素基である。１価炭化水素基としては通常、炭素数１～１２、特に炭素数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、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、２－フェニルエチル基等のアラルキル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素等のハロゲン原子若しくはシアノ基などで置換した、例えばクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられる。上記の中では、メチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、特にメチル基、ビニル基が好ましい。

[0038] 特に、（Ａ）成分としてのオルガノポリシロキサンは、１分子中に２個以上、通常、２～５０個、特に２～２０個程度のアルケニル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基を有するものが好ましく、特にビニル基を有するものであることが好ましい。この場合、全R^1中０．０１～２０モル％、特に０．０２～１０モル％が脂肪族不飽和基であることが好ましい。なお、この脂肪族不飽和基は、分子鎖末端でケイ素原子に結合していても、分子鎖の途中（分子鎖非末端）のケイ素原子に結合していても、その両方であってもよいが、少なくとも分子鎖末端のケイ素原子に結合していることが好ましい。

[0039] また、全R^1中８０モル％以上、好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上、更に好ましくは脂肪族不飽和基を除く全てのR^1がアルキル基、特にはメチル基であることが望ましい。

[0040] ａは１．９５～２．０５であり、好ましくは１．９８～２．０２、より好ましくは１．９９～２．０１の正数である。

[0041] （Ａ）成分であるオルガノポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、又は一部分岐構造を有する直鎖状であることが好ましい。具体的には、該オルガノポリシロキサンの主鎖を構成するジオルガノシロキサン単位（$R^1_2SiO_{2/2}$、R^1は上記と同じ、以下同様）の繰り返し構造が、ジメチルシロキサン単位のみの繰り返しからなるもの、又はこの主鎖を構成するジメチルシロキサン単位の繰り返しからなるジメチルポリシロキサン構造の一部として、フェニル基、ビニル基、３，３，３－トリフルオロプロピル基等を置換基として有するジフェニルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、メチルビニルシロキサン単位、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン単位等のジオルガノシロキサン単位を導入したもの等が好適である。

[0042] また、分子鎖両末端は、例えば、トリメチルシロキシ基、ジメチルフェニルシロキシ基、ビニルジメチルシロキシ基、ジビニルメチルシロキシ基、トリビニルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基（$R^1_3SiO_{1/2}$）などで封鎖されていることが好ましい。

[0043] このようなオルガノポリシロキサンは、例えば、オルガノハロゲノシランの１種又は２種以上を（共）加水分解縮合することにより、あるいは環状ポリシロキサン（シロキサンの３量体、４量体等）をアルカリ性又は酸性の触媒を用いて開環重合することによって得ることができる。

[0044] なお、上記オルガノポリシロキサンの重合度は１００以上（通常、１００～１００，０００）であり、好ましくは１，０００～１００，０００、より好ましくは２，０００～５０，０００、特に好ましくは３，０００～２０，０００であり、室温（２５℃）において自己流動性のない、いわゆる生ゴム状（非液状）であることが好ましい。重合度が１００未満であるとコンパウ

ンドとした際に、ロール粘着等の問題が生じ、ロール作業性が悪化する。なお、この重合度は、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）分析によるポリスチレン換算の重量平均分子量から、平均重合度として求められる。

［測定条件］

展開溶媒：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

流量：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：示差屈折率検出器（ＲＩ）

カラム：ＴＳＫ　Ｇｕａｒｄｃｏｌｕｍｎ　ＳｕｐｅｒＨ－Ｌ

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ４０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×１）

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ３０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×１）

ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨ２０００（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ×２）

（いずれも東ソー社製）

カラム温度：４０℃

試料注入量：２０μＬ（濃度０．５質量％のＴＨＦ溶液）

[0045] （Ａ）成分は、１種を単独で用いても、分子量（重合度）や分子構造の異なる２種以上の混合物であってもよい。また、上記オルガノポリシロキサンは、重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満であることも特徴である。前記含有量は、好ましくは、７００ｐｐｍ以下であり、より好ましくは４００ｐｐｍ以下である（質量換算）。重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量は低ければ低いほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば１０ｐｐｍ以上とすることができる。前記低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ以上であると、接点障害が起こりやすくなったり、環境問題があるため好ましくない。なお、本発明において、重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量は、下記に示す条件でガスクロマト

グラフィーによって、ｎ－テトラデカンを内部標準として測定したものである。

［測定条件］

装置：島津製作所製ガスクロマトグラフ　Ｎｅｘｉｓ　ＧＣ－２０３０

流体：空気、水素、ヘリウム

流量：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：水素炎イオン化検出器

カラム：ＤＢ－５ＭＳ

（いずれも島津製作所製）

カラム温度：３２０℃

試料注入量：１．０μＬ

[0046] 上記オルガノポリシロキサンから重合度１０以下の低分子シロキサンを除去する方法は種々知られており、加熱蒸留法、減圧蒸留法、薄膜蒸留法などが挙げられる。効率よく低分子シロキサンを除去するためには、減圧下で高温の方が好ましいが、温度が高すぎると、オルガノポリシロキサンがクラッキングを起こすため、１００～３００℃で除去することが好ましい。

[0047] ［（Ｂ）成分］

（Ｂ）成分は処理シリカであり、疎水化度が４０以上、好ましくは５０～７０であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザン（アルケニル基含有オルガノシラン）で処理された処理シリカである。

（Ｂ）成分を含まないと、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が大きくなってしまったり、シリコーンゴム硬化物の圧縮永久ひずみが大きくなってしまう。

処理シリカの疎水化度が４０未満であると、シリコーンゴムコンパウンドの可塑戻りが大きくなってしまったり、オルガノポリシロキサンへの配合が困難になってしまったりする。

[0048] なお、本発明において疎水化度とはシリカ表面がどの程度疎水化表面処理

されているかを表す指標であり、下記メタノール滴定法によって測定した値を指すものとする。

＜疎水化度の測定方法（メタノール滴定法）＞

２００ｍＬのビーカーに純水５０ｍＬを入れ、サンプル０．２ｇを加え、マグネットスターラーで攪拌する。メタノールを入れたビュレットの先端を液中に入れ、攪拌下でメタノールを滴下し、サンプルが完全に水中に分散するまでに要したメタノールの添加量をＹｍＬとしたとき、下記式で得られる。

疎水化度＝｛Ｙ／（５０＋Ｙ）｝×１００

[0049] （Ｂ）成分の処理シリカは、シリカ１００質量部に対して、ビニル基が０．０００１モル以上となる量のビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンで処理されたものであることが望ましい。ビニル基の上限値については特に限定されないが、例えば０．１モル以下とすることができる。添加するビニル基が０．０００１モル以上であれば、硬化物の圧縮永久ひずみが好ましいものとなる。

[0050] 処理シリカは、例えば、ヒュームドシリカを、高速ミキサーに仕込み回転させ、回転が安定したところで、疎水化剤を噴霧し湿潤シリカを得た後、この湿潤シリカを加熱することで得られる。

[0051] （Ｂ）成分の処理シリカの配合量は、（Ａ）成分のオルガノポリシロキサン１００質量部に対して５～１００質量部であり、１０～６０質量部であることが好ましい。（Ｂ）成分の配合量が少なすぎる場合には補強効果が得られず、多すぎる場合には加工性が悪くなり、また機械的強度が低下してしまう。

[0052] シリカを処理するためのアルケニル基含有オルガノシランは、ビニル基含有アルコキシシラン及び／又はビニル基含有オルガノシラザンである。ビニル基含有アルコキシシランとしては、特に制限されないが、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシ）シラン等が好適である。

[0053] ビニル基含有オルガノシラザンとしては、特に制限されないが、１－ビニルペンタメチルジシラザン、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン、１，３－ジメチル－１，１，３，３－テトラビニルジシラザン、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラビニルジシラザン等が例示されるが、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザンが好適である。

[0054] 本発明では、このようなアルケニル基含有オルガノシランであらかじめシリカを処理しているので、表面処理剤由来の低分子シロキサンの影響がないだけでなく、シリコーンゴムコンパウンドの可塑度変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物を与えることができる。

[0055] ［（Ｃ）成分］

硬化剤としては、シリコーンゴムコンパウンドを硬化させ得るものであれば特に限定されないが、下記の（Ｃ－１）付加反応硬化剤と（Ｃ－２）有機過酸化物硬化剤とが挙げられる。

[0056] （Ｃ－１）付加反応硬化剤

（Ｃ－１）付加反応硬化剤としては、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒とを組み合せて用いる。

[0057] オルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、１分子中に２個以上、好ましくは３個以上、より好ましくは３～２００個、更に好ましくは４～１００個程度のケイ素原子に結合した水素原子（即ち、ヒドロシリル基）を含有すれば、直鎖状、環状、分枝状、三次元網状構造のいずれであってもよく、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の架橋剤として公知のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることができ、例えば、下記平均組成式（２）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることができる。

$$R^2_rH_sSiO_{(4-r-s)/2} \qquad (2)$$

[0058] 上記平均組成式（２）中、R^2は非置換又は置換の１価炭化水素基を示し、同一であっても異なっていてもよく、脂肪族不飽和結合を除いたものである

ことが好ましい。通常、炭素数１～１２、特に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、２－フェニルエチル基、２－フェニルプロピル基等のアラルキル基、及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換した基、例えば、３，３，３－トリフロロプロピル基等が挙げられる。

[0059] なお、ｒ，ｓは、０＜ｒ＜３、好ましくは０．５≦ｒ≦２．２、より好ましくは１．０≦ｒ≦２．０、０＜ｓ≦３、好ましくは０．００２≦ｓ≦１．１、より好ましくは０．００５≦ｓ≦１、０＜ｒ＋ｓ≦３、好ましくは１≦ｒ＋ｓ≦３、より好ましくは１．００２≦ｒ＋ｓ≦２．７を満たす正数である。

[0060] オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ヒドロシリル基を１分子中に２個以上、好ましくは３個以上有するが、これは分子鎖末端にあっても、分子鎖の途中にあっても、その両方にあってもよい。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、２５℃における粘度が０．５～１０，０００ｍＰａ・ｓ、特に１～３００ｍＰａ・ｓであることが好ましい。なお、粘度は２５℃における回転粘度計により測定した値である（以下、同じ）。

[0061] このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、例えば、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス（ハイドロジェンジメチルシロキシ）メチルシラン、トリス（ハイドロジェンジメチルシロキシ）フェニルシラン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、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、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、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェン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、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ハイ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、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シロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位とからなる共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位と$(C_6H_5)_3SiO_{1/2}$単位とからなる共重合体などや、上記例示化合物において、メチル基の一部又は全部を他のアルキル基や、フェニル基等に置換したものなどが挙げられる。

[0062] 上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、（Ａ）成分１００質量部に対し０．１～４０質量部が好ましい。また（Ａ）成分及び（Ｂ）成分中の脂肪族不飽和結合（アルケニル基及びジエン基等）１個に対し、ケイ素原子に結合した水素原子（ヒドロシリル基）の割合が０．５～１０個の範囲が適当であり、好ましくは０．７～５個となるような範囲が適当である。０．５個以上であれば架橋が十分であり、十分な機械的強度が得られ、また１０個以下であれば硬化後の物理特性が低下せず、特に耐熱性が悪くなったり、圧縮永久ひずみが大きくなったりすることがない。

[0063] ヒドロシリル化触媒は、（Ａ）成分のアルケニル基や（Ｂ）成分のアルケニル基（ビニル基）と、オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子（ヒドロシリル基）とをヒドロシリル化付加反応させる触媒である。ヒドロシリル化触媒としては、白金族金属系触媒が挙げられ、白金族金属の単体とその化合物があり、これには従来、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の触媒として公知のものが使用できる。例えば、シリカ、アル

ミナ又はシリカゲルのような担体に吸着させた粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸６水塩のアルコール溶液等の白金触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒等が挙げられるが、白金又は白金化合物（白金触媒）が好ましい。

[0064] 触媒の添加量は、付加反応を促進できればよく、通常、シリコーンゴムコンパウンドに対して白金族金属量に換算して１質量ｐｐｍ～１質量％の範囲で使用されるが、１０～５００質量ｐｐｍの範囲が好ましい。添加量が１質量ｐｐｍ以上であれば、付加反応が十分促進され、硬化が十分となり、一方、１質量％以下であれば、十分な反応性を有するため、不経済となることがない。

[0065] また、上記の触媒のほかに硬化速度を調整する目的で、本発明の目的に応じて付加反応制御剤を使用してもよい。その具体例としては、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレンアルコール系制御剤、テトラシクロメチルビニルポリシロキサン等が挙げられる。付加反応制御剤は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0066] （Ｃ－２）有機過酸化物硬化剤

（Ｃ－２）有機過酸化物硬化剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジクロロベンゾイルパーオキサイド、ｐ－メチルベンゾイルパーオキサイド、ｏ－メチルベンゾイルパーオキサイド、２，４－ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーベンゾエート、１，６－ヘキサンジオール－ビス－ｔ－ブチルパーオキシカーボネート等が挙げられる。

[0067] 有機過酸化物硬化剤の添加量は、（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～１０質量部が好ましく、特に０．２～５質量部が好ましい。配合量が０．１質量部以上であれば硬化が不十分となることがなく、１０質量部以下であれば有機過酸化物硬化剤の分解残渣によりシリコーンゴム硬化物が黄変することがない。なお、（Ａ）成分に、（Ｃ－１）成分と（Ｃ－２）成分とを、

それぞれ上記配合量の範囲内で組み合せて配合した、付加反応硬化と有機過酸化物硬化とを併用した共加硫型のシリコーンゴム組成物とすることもできる。

[0068] （Ｃ－１）成分と（Ｃ－２）成分は、目的に応じて使い分けることができる。例えば、電線用途等に付加反応硬化剤を用いると、芯線に密着するなどの問題が起こる場合があるため、有機過酸化物硬化剤の使用が好ましい。また、食品トレー等のように、食品に接するような用途では、有機過酸化物硬化剤の分解残渣の影響が懸念されるため、付加反応硬化剤の使用が好ましい。

[0069] ［その他の成分］

本発明のシリコーンゴム組成物には、上記成分に加え、必要に応じて、粉砕石英、結晶性シリカ、珪藻土、炭酸カルシウム等の充填材、着色剤、引き裂き強度向上剤、受酸剤、アルミナや窒化硼素等の熱伝導率向上剤、離型剤、充填材用分散剤として各種アルコキシシラン、特にフェニル基含有アルコキシシラン及びその加水分解物、ジフェニルシランジオール、カーボンファンクショナルシランなどの熱硬化型のシリコーンゴム組成物における公知の充填材や添加剤を添加することは任意である。

[0070] ＜硬化条件＞

本発明のミラブル型シリコーンゴム組成物は、公知の硬化方法により公知の硬化条件下で硬化させることができる。具体的には、通常、２５～２００℃、好ましくは８０～１６０℃で加熱することにより、組成物を硬化させることができる。加熱時間は、０．５分間～５時間程度、特に１分間～３時間程度でよい。

[0071] 以上に説明した本発明のミラブル型シリコーンゴム組成物は、（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンと（Ｂ）成分の処理シリカを組み合わせて使用することで、低分子シロキサン成分が少なく、可塑戻りが小さいミラブル型シリコーンゴム組成物とすることができる。

[0072] ［シリコーンゴム硬化物］

本発明のシリコーンゴム硬化物は、本発明のミラブル型シリコーンゴム組成物の硬化物である。

[0073] そのため、本発明のシリコーンゴム硬化物は、低分子シロキサン成分の量が少なく、圧縮永久ひずみが良好な硬化物である。

[0074] 例えば、本発明のシリコーンゴム硬化物は、重合度１０以下の低分子シロキサン成分の含有量の合計が１，０００ｐｐｍ未満であるものとすることができる。重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量は低ければ低いほど好ましく、下限値は特に限定されないが、例えば１０ｐｐｍ以上とすることができる。

実施例

[0075] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] ［調製例１～４、比較調製例１～３］

以下の調製例及び比較調製例における疎水化度は、下記の方法により測定した。

＜疎水化度の測定方法（メタノール滴定法）＞

２００ｍＬのビーカーに純水５０ｍＬを入れ、サンプル０．２ｇを加え、マグネットスターラーで攪拌する。メタノールを入れたビュレットの先端を液中に入れ、攪拌下でメタノールを滴下し、サンプルが完全に水中に分散するまでに要したメタノールの添加量をＹｍＬとしたとき、次式で得られる。下記処理シリカ１～７の疎水化度を表１に示す。

疎水化度＝｛Ｙ／（５０＋Ｙ）｝×１００

[0077] ［調製例１］

ヒュームドシリカ（アエロジル２００、日本アエロジル（株）製）２００ｇを、高速ミキサー（容量１０Ｌ）に仕込み、回転数１，５００ｒｐｍで運転した。回転が安定したところで、疎水化剤として両末端シラノール基を有し、平均重合度４、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓであるジメチルポリシロキサン２０ｇとビニルトリメトキシシラン１．２ｇを２０秒間で噴霧

し、湿潤シリカが得られた。この湿潤シリカ１００ｇを２Ｌフラスコに仕込み、２５０℃で２．５時間加熱した。得られた処理シリカ１は、メタノール滴定法による疎水化度が６２であった。

[0078] ［調製例２］

ビニルトリメトキシシランを０．６ｇにした以外は、調製例１と同様に処理シリカ２を調製した。得られた処理シリカ２は、メタノール滴定法による疎水化度が６１であった。

[0079] ［調製例３］

両末端シラノール基を有し、平均重合度４、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓであるジメチルポリシロキサン３０ｇにした以外は、調製例１と同様に処理シリカ３を調製した。得られた処理シリカ３は、メタノール滴定法による疎水化度が６６であった。

[0080] ［調製例４］

ビニルトリメトキシシランではなく、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシラザン０．６ｇにした以外は、調製例１と同様に処理シリカ４を調製した。得られた処理シリカ４は、メタノール滴定法による疎水化度が６８であった。

[0081] ［比較調製例１］

両末端シラノール基を有し、平均重合度４、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓであるジメチルポリシロキサンを１０ｇにした以外は、調製例１と同様に処理シリカ５を調製した。得られた処理シリカ５は、メタノール滴定法による疎水化度が３５であった。

[0082] ［比較調製例２］

ビニルトリメトキシシランを添加しない以外は、調製例１と同様に処理シリカ６を調製した。得られた処理シリカ６は、メタノール滴定法による疎水化度が６０であった。

[0083] ［比較調製例３］

ビニルトリメトキシシランを添加しない以外は、調製例３と同様に処理シ

リカ７を調製した。得られた処理シリカ７は、メタノール滴定法による疎水化度が６５であった。

[0084] ［合成例、比較合成例］

以下のように、ベースポリマーとなるオルガノポリシロキサン（１）、（２）を合成した。

[0085] ［合成例］

オクタメチルシクロテトラシロキサン１，８００ｇ、１，３－ジビニル－１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン０．５ｇ及び１，３，５，７－テトラメチル－１，３，５，７－テトラビニルシクロシロキサン２．６ｇからなる混合物に、１０％水酸化テトラ－ｎ－ブチルホスホニウムのジメチルポリシロキサネート３ｇと添加し、１１０℃で１時間重合反応させた。

[0086] 重合反応後、１５０℃で２時間保温し、水酸化テトラ－ｎ－ブチルホスホニウムを熱分解させた後、１．３ｇのＮ，Ｏ－ビス（トリメチルシリル）アセトアミドを添加し、１時間保温してから１７０～１８０℃の保温／減圧下で２ｍｍＨｇ以下となるまでおよそ８時間、揮発分を留去して両末端及び側鎖にビニル基を有するオルガノポリシロキサン（１）を得た。得られたオルガノポリシロキサン（１）は、重量平均重合度が８，０００であった。このオルガノポリシロキサン（１）に含まれる、重合度が３～１０の低分子環状シロキサン（低分子シロキサン、Ｄ３～Ｄ１０）の含有量を下記測定条件により測定した。測定結果を表２に示す。

[0087] ［比較合成例］

１７０～１８０℃の保温／減圧下で２ｍｍＨｇ以下となるまでおよそ８時間、揮発分を留去したのではなく、１５０～１６０℃の保温／減圧下で２ｍｍＨｇ以下となるまでおよそ２時間、揮発分を留去した以外は、合成例と同様に調製し、両末端及び側鎖にビニル基を有するオルガノポリシロキサン（２）を得た。得られたオルガノポリシロキサン（２）は、重量平均重合度が８，０００であった。このオルガノポリシロキサン（２）に含まれる、重合度が３～１０の低分子環状シロキサン（Ｄ３～Ｄ１０）の含有量を表２に示

す。

[0088] オルガノポリシロキサン（１）、（２）に含まれる不純物（重合度１０以下の低分子シロキサン）含有量は、下記条件で求めた。なお、重合度２以下の低分子シロキサンは検出されなかった。

［測定条件］

装置：島津製作所製ガスクロマトグラフ　Ｎｅｘｉｓ　ＧＣ－２０３０

キャリアガス：ヘリウム

流量：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）

検出器温度：３２０℃

カラム：ＤＢ－５ＭＳ（内径０．５３ｍｍφ×長さ３０ｍ、充填材：シリカ）

（アジレント・テクノロジー社製）

カラム温度：５０→２８０℃（昇温速度：１０℃／ｍｉｎ）

試料注入量：１．０μＬ

内部標準：ｎ－テトラデカン

[0089] ［実施例１～７、比較例１～７］

以下のようにして、ベースコンパウンド（１）～（１３）、シリコーンゴム組成物（１）～（１４）、試験用シート（１）～（１４）を調製した。シリコーンゴムコンパウンド（ベースコンパウンド）、シリコーンゴム硬化物（試験用シート）の各物性は以下のようにして測定した。

[0090] ＜可塑度測定＞

得られたシリコーンゴムコンパウンドを三本ロールにて１５回混練りし、その１０分後（初期）にウィリアム可塑度を測定し、次いで４０℃で１日後の可塑度をそれぞれ測定した。また、初期に対する４０℃で１日後の経時変化率を算出した。なお、ウィリアム可塑度は、ＪＩＳ　Ｋ　６２４９：２００３に準じて測定した。

[0091] ＜ゴム物性測定＞

得られたシリコーンゴム硬化物を、ＪＩＳ　Ｋ　６２４９：２００３に準じて、各種物性（硬さ（デュロメーターＡ）、引張強さ、切断時伸び）を測定した。

[0092] ＜圧縮永久ひずみの測定＞

ＪＩＳ　Ｋ　６２４９：２００３に準拠して作製した圧縮永久ひずみ測定用試験片を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　６２４９：２００３に準じた方法で、圧縮永久ひずみを測定した。

[0093] ［実施例１］

前記合成例で合成したオルガノポリシロキサン（１）１００質量部と前記調製例１で調製した処理シリカ１を３５質量部添加した後、ニーダーにて混合し、ベースコンパウンド（１）を調製した（表３）。

該ベースコンパウンド（１）１００質量部に対して、硬化剤として側鎖にヒドロシリル基を有するメチルハイドロジェンポリシロキサン（重合度３８、ヒドロシリル基が０．００７２５モル／ｇ）０．９質量部、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール０．０４質量部、白金触媒（Ｐｔ濃度１質量％）０．０５質量部を二本ロールにて添加し、均一に混合して生ゴム状のシリコーンゴム組成物（１）を製造した後、該組成物を１２０℃、７０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で１０分間プレスキュアし、２ｍｍ厚の試験用シート（１）を作製し、上記の方法で、硬さ、引張強さ、切断時伸びを測定した。また、該組成物を１２０℃、７０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で１５分間プレスキュアして得られた硬化物について、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0094] ［実施例２］

処理シリカ１を６０質量部にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（２）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（２）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（２）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0095] ［実施例３］

処理シリカ１ではなく、調製例２で調製した処理シリカ２にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（３）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（３）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（３）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0096] ［実施例４］

処理シリカ１ではなく、調製例３で調製した処理シリカ３にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（４）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（４）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（４）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0097] ［実施例５］

ベースコンパウンド調製時に、１７０℃で２時間、ニーダーで熱処理した以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（５）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（５）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（５）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0098] ［実施例６］

処理シリカ１ではなく、調製例４で調製した処理シリカ４にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（６）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（６）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（６）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0099] ［実施例７］

ベースコンパウンド（１）１００質量部に対して、硬化剤として２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン０．６質量部を二本ロールにて添加し、均一に混合して生ゴム状のシリコーンゴム組成物（７）を製造した後、該組成物を１６５℃、７０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で１０分間プレスキュアし、２ｍｍ厚の試験用シート（７）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸びを測定した。また、該組成物を１６５℃、７０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で１５分間プレスキュアして得られた硬化物について、上記と同様の方法で圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0100] ［比較例１］

処理シリカ１ではなく、比較調製例１で調製した処理シリカ５にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（７）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（８）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（８）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0101] ［比較例２］

処理シリカ１ではなく、比較調製例２で調製した処理シリカ６にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（８）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（９）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（９）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0102] ［比較例３］

処理シリカ１ではなく、比較調製例２で調製した処理シリカ６にした以外は、実施例２と同様にベースコンパウンド（９）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（１０）を調製した。得られた組成

物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（１０）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0103] ［比較例４］

処理シリカ１ではなく、比較調製例３で調製した処理シリカ７にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（１０）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（１１）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（１１）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0104] ［比較例５］

処理シリカ１ではなく、比較調製例２で調製した処理シリカ６にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（１１）を調製し（表３）、実施例７と同様の方法でシリコーンゴム組成物（１２）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（１２）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0105] ［比較例６］

オルガノポリシロキサン（１）ではなく、前記比較合成例で合成したオルガノポリシロキサン（２）にした以外は、実施例１と同様にベースコンパウンド（１２）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（１３）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（１３）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0106] ［比較例７］

処理シリカ１ではなく、ヒュームドシリカ（アエロジル２００、日本アエロジル（株）製）３２質量部、両末端シラノール基を有し、平均重合度４、２５℃における粘度が１５ｍＰａ・ｓであるジメチルポリシロキサン４質量

部、ビニルトリメトキシシラン０．２質量部にした以外は、実施例５と同様にベースコンパウンド（１３）を調製し（表３）、実施例１と同様の方法でシリコーンゴム組成物（１４）を調製した。得られた組成物を用い、実施例１と同様にして試験用シート（１４）を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表４に示す。

[0107] 以下実施例及び比較例で用いたベースコンパウンド（１）～（１３）にそれぞれ含まれる、重合度が３～１０の低分子環状シロキサン（Ｄ３～Ｄ１０）の量及び、各試験用シート（１）～（１４）の低分子シロキサン量を、先に説明した手順で測定した。結果を表５に示す。なお、重合度２以下の低分子シロキサンは検出されなかった。

[0108] [表1]

	調製例				比較調製例		
	処理シリカ1	処理シリカ2	処理シリカ3	処理シリカ4	処理シリカ5	処理シリカ6	処理シリカ7
アエロジル200	200	200	200	200	200	200	200
両末端シラノール基を有するジメチルポリシロキサン	20	20	30	20	10	20	30
ビニルトリメトキシシラン	1.2	0.6	1.2		1.2		
1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン				0.6			
疎水化度	62	61	66	68	35	60	65

[0109] [表2]

	合成例	比較合成例
	オルガノポリシロキサン(1)	オルガノポリシロキサン(2)
D3	<10	1,250
D4	<10	6,990
D5	<10	6,970
D6	30	6,790
D7	80	2,280
D8	80	1,000
D9	110	750
D10	150	620
ΣD3～D10	450	11,440

単位：ｐｐｍ

[0110] [表3]

		ベースコンパウンド(1)	ベースコンパウンド(2)	ベースコンパウンド(3)	ベースコンパウンド(4)	ベースコンパウンド(5)	ベースコンパウンド(6)	
(A)	オルガノポリシロキサン(1)	100	100	100	100	100	100	
(B)	処理シリカ1	35	60			35		
	処理シリカ2			35				
	処理シリカ3				35			
	処理シリカ4						35	

		ベースコンパウンド(7)	ベースコンパウンド(8)	ベースコンパウンド(9)	ベースコンパウンド(10)	ベースコンパウンド(11)	ベースコンパウンド(12)	ベースコンパウンド(13)
(A)	オルガノポリシロキサン(1)	100	100	100	100	100		100
	オルガノポリシロキサン(2)						100	
(B)	処理シリカ1						35	
	処理シリカ5	35						
	処理シリカ6		35	60		35		
	処理シリカ7				35			
	アエロジル200							32
	両末端シラノール基を有するジメチルポリシロキサン							4
	ビニルトリメトキシシラン							0.2

[0111]

[表4]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
	ベースコンパウンド（1）		100						100
	ベースコンパウンド（2）			100					
	ベースコンパウンド（3）				100				
	ベースコンパウンド（4）					100			
	ベースコンパウンド（5）						100		
	ベースコンパウンド（6）							100	
(C-1)	メチルハイドロジェンポリシロキサン		0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
	白金触媒		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	エチニルシクロヘキサノール		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
(C-2)	2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン								0.6
評価結果	可塑度	初期	174	350	156	152	170	172	174
		40℃1日後	186	398	164	158	183	182	186
		(40℃1日後-初期)/初期*100	6.9	13.7	5.1	3.9	7.6	5.8	6.9
	硬さ(デュロメーターA)		49	63	46	46	48	48	50
	引張強さ(MPa)		10.0	10.5	9.8	9.9	10.1	10.2	10.5
	切断時伸び(%)		590	520	620	610	590	600	580
	圧縮永久ひずみ(%)(150℃/22h)		16	20	14	13	15	15	8
			比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	ベースコンパウンド（7）		100						
	ベースコンパウンド（8）			100					
	ベースコンパウンド（9）				100				
	ベースコンパウンド（10）					100			
	ベースコンパウンド（11）						100		
	ベースコンパウンド（12）							100	
	ベースコンパウンド（13）								100
(C-1)	メチルハイドロジェンポリシロキサン		0.9	0.9	0.9	0.9		0.9	0.9
	白金触媒		0.05	0.05	0.05	0.05		0.05	0.05
	エチニルシクロヘキサノール		0.04	0.04	0.04	0.04		0.04	0.04
(C-2)	2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン						0.6		
評価結果	可塑度	初期	356	185	358	158	185	170	172
		40℃1日後	488	197	410	166	197	182	183
		(40℃1日後-初期)/初期*100	37.1	6.5	14.5	5.1	6.5	7.1	6.4
	硬さ(デュロメーターA)		54	53	62	52	52	48	50
	引張強さ(MPa)		8.2	10.5	9.8	10.1	10.4	10.1	10.3
	切断時伸び(%)		480	510	540	600	560	600	590
	圧縮永久ひずみ(%)(150℃/22h)		51	33	42	31	28	17	18

[0112]

[表5]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ベースコンパウンド	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(1)
D3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D6	20	20	20	20	<10	10	20
D7	60	50	70	70	20	50	60
D8	60	40	90	90	30	70	60
D9	80	70	100	100	50	80	80
D10	110	90	100	100	80	100	110
ΣD3～D10	330	270	380	380	180	310	330
試験用シート	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
D3	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D4	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D5	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D6	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D7	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D8	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
D9	10	<10	10	<10	<10	<10	<10
D10	20	10	20	10	20	10	20
ΣD3～D10	30	10	30	10	20	10	20

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ベースコンパウンド	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)
D3	<10	<10	<10	<10	<10	930	2300
D4	<10	<10	<10	<10	<10	5000	4870
D5	<10	<10	<10	<10	<10	5200	3220
D6	20	20	10	20	20	5030	830
D7	70	70	40	80	80	1700	80
D8	60	70	50	90	70	720	90
D9	90	80	80	100	90	560	80
D10	100	90	90	110	100	470	110
ΣD3～D10	340	330	270	400	340	19610	11580
試験用シート	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
D3	<10	<10	<10	<10	<10	850	1230
D4	<10	<10	<10	<10	<10	4500	4270
D5	<10	<10	<10	<10	<10	4450	2980
D6	<10	<10	<10	<10	<10	4390	790
D7	<10	<10	<10	<10	<10	1580	70
D8	<10	<10	<10	<10	<10	620	70
D9	10	<10	10	<10	<10	490	70
D10	20	10	20	10	20	450	90
ΣD3～D10	30	10	30	10	20	17330	9570

[0113] 表４に示した結果から以下のことがわかる。付加反応硬化剤を配合した本

発明の実施例１、３～６のミラブル型シリコーンゴム組成物は、疎水化度が４０未満である処理シリカを配合した比較例１のミラブル型シリコーンゴム組成物より可塑度の変化率が小さく、圧縮永久ひずみが小さいことがわかる。付加反応硬化剤を配合した実施例２のミラブル型シリコーンゴム組成物は、処理剤として、ビニル基含有アルコキシシランやビニル基含有オルガノシラザンを使用していない処理シリカを配合した比較例３のミラブル型シリコーンゴム組成物より圧縮永久ひずみが小さいことがわかる。

また、有機過酸化物硬化剤を用いた実施例７のミラブル型シリコーンゴム組成物は、処理シリカの処理剤として、ビニル基含有アルコキシシランやビニル基含有オルガノシラザンを使用していない処理シリカを配合した比較例５のミラブル型シリコーンゴム組成物より圧縮永久ひずみが小さいことがわかる。そして、表５に示した結果から、本発明の実施例１～７のミラブル型シリコーンゴム組成物の各々は、低分子シロキサン成分の含有量が低い硬化物を与えることができたことが分かる。

[0114] 一方、表４に示した結果から、比較例１のミラブル型シリコーンゴム組成物は、疎水化度が４０未満である処理シリカを配合しているため、可塑度の変化率が実施例よりも大きくなっていた。比較例２～５のミラブル型シリコーンゴム組成物は、処理シリカの処理剤として、ビニル基含有アルコキシシランやビニル基含有オルガノシラザンを使用していないため、圧縮永久ひずみが大きくなっていた。

[0115] 表４に示した結果から、比較例６、７のミラブル型シリコーンゴム組成物は、可塑度変化が小さく圧縮永久ひずみが良好であることが分かる。しかし、表５に示した結果から、低分子シロキサン成分の含有量が多いことが分かる。

[0116] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）不純物として含まれる重合度１０以下の低分子シロキサンの含有量が１，０００ｐｐｍ未満であり、一分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有する、重合度が１００以上の下記平均組成式（１）で表されるオルガノポリシロキサン：１００質量部、

$R^1_aSiO_{(4-a)/2}$ （１）

（式中、R^1は同一又は異種の非置換若しくは置換の１価炭化水素基であり、ａは１．９５～２．０５の正数である。）

（Ｂ）疎水化度が４０以上であって、ビニル基含有アルコキシシラン及びビニル基含有オルガノシラザンのうちのいずれか、またはその両方で処理されている処理シリカ：５～１００質量部、

（Ｃ）硬化剤：有効量

を含むものであることを特徴とするミラブル型シリコーンゴム組成物。

[請求項2] 前記（Ｂ）成分が、シリカ１００質量部に対して、ビニル基が０．０００１モル以上となる量の前記ビニル基含有アルコキシシラン及びビニル基含有オルガノシラザンのうちのいずれか、またはその両方で処理された処理シリカであることを特徴とする請求項１に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

[請求項3] 前記（Ｃ）成分が、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒との組み合わせである付加反応硬化剤であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

[請求項4] 前記（Ｃ）成分が有機過酸化物硬化剤であることを特徴とする請求項１から請求項３のいずれか１項に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

[請求項5] 請求項１から請求項４のいずれか１項に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物の硬化物であることを特徴とするシリコーンゴム硬化物

。

[請求項6] 前記硬化物中に含まれる重合度１０以下の低分子シロキサン成分の合計が、１，０００ｐｐｍ未満であることを特徴とする請求項５に記載のシリコーンゴム硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/040730

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/14(2006.01)i; ***C08K 9/06***(2006.01)i; ***C08L 83/10***(2006.01)i
FI: C08L83/10; C08K9/06; C08K5/14

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)

C08K5/14; C08K9/06; C08L83/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
Y	JP 2005-146029 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 09 June 2005 (2005-06-09) claims, paragraphs [0001], [0002], [0004], [0006], [0020], [0023], [0024], [0031], [0037], [0050], table 1	1-6
Y	JP 2002-179920 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 26 June 2002 (2002-06-26) paragraph [0023]	1-6
Y	JP 2000-351901 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 19 December 2000 (2000-12-19) paragraph [0025]	1-6
Y	JP 2004-182908 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 02 July 2004 (2004-07-02) paragraph [0017]	1-6
A	JP 2018-129467 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 16 August 2018 (2018-08-16)	1-6
A	JP 2014-109014 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 12 June 2014 (2014-06-12)	1-6

☐ 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
15 December 2021	**28 December 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/040730

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2005-146029 A	09 June 2005	KR 10-2005-0045904 A CN 1621447 A	
JP 2002-179920 A	26 June 2002	(Family: none)	
JP 2000-351901 A	19 December 2000	US 6331588 B1 column 5, lines 24-62	
JP 2004-182908 A	02 July 2004	(Family: none)	
JP 2018-129467 A	16 August 2018	(Family: none)	
JP 2014-109014 A	12 June 2014	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/040730

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08K 5/14(2006.01)i; C08K 9/06(2006.01)i; C08L 83/10(2006.01)i
FI: C08L83/10; C08K9/06; C08K5/14

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））

C08K5/14; C08K9/06; C08L83/10

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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
Y	JP 2005-146029 A (信越化学工業株式会社) 09.06.2005 (2005-06-09) [特許請求の範囲]、［０００１］、［０００２］、［０００４］、［０００６］、［００２０］、［００２３］、［００２４］、［００３１］［００３７］［００５０］、［表１］	1-6
Y	JP 2002-179920 A (信越化学工業株式会社) 26.06.2002 (2002-06-26) ［００２３］	1-6
Y	JP 2000-351901 A (信越化学工業株式会社) 19.12.2000 (2000-12-19) ［００２５］	1-6
Y	JP 2004-182908 A (信越化学工業株式会社) 02.07.2004 (2004-07-02) ［００１７］	1-6
A	JP 2018-129467 A (信越化学工業株式会社) 16.08.2018 (2018-08-16)	1-6
A	JP 2014-109014 A (信越化学工業株式会社) 12.06.2014 (2014-06-12)	1-6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
15.12.2021	28.12.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
岡谷　祐哉 4J 4672
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/040730

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2005-146029 A	09.06.2005	KR 10-2005-0045904 A CN 1621447 A	
JP 2002-179920 A	26.06.2002	（ファミリーなし）	
JP 2000-351901 A	19.12.2000	US 6331588 B1 Column 5 line 24-62	
JP 2004-182908 A	02.07.2004	（ファミリーなし）	
JP 2018-129467 A	16.08.2018	（ファミリーなし）	
JP 2014-109014 A	12.06.2014	（ファミリーなし）	