

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5024552号
(P5024552)

(45) 発行日 平成24年9月12日 (2012. 9. 12)

(24) 登録日 平成24年6月29日 (2012. 6. 29)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
CO8L 83/05 (2006.01) CO8L 83/05
CO8K 3/36 (2006.01) CO8K 3/36

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-182296 (P2008-182296)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成20年7月14日 (2008. 7. 14)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-18754 (P2010-18754A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成22年1月28日 (2010. 1. 28)	(74) 代理人	100079304
審査請求日	平成22年7月27日 (2010. 7. 27)		弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	池野 正行
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付加反応触媒及び付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ケイ素原子結合のアルケニル基を1分子中に平均2個以上含有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合の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：

本成分の1分子中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分のオルガノポリシロキサンが有するアルケニル基1モル当たり、0.5～5.0モルとなる量、

(C) 下記(C-1)～(C-3)のみからなる混合物を、5～40の温度で熟成した付加反応触媒：(A)及び(B)成分の合計質量に対して、白金原子として1～1,000ppm与える量、

(C-1) アルケニル基含有シラン又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体：白金錯体中の白金原子として1当量、

(C-2) アセチレンアルコール：1～30当量、

(C-3) 1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の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：(C-2)成分1当量に対してSiH基として2～3当量、

(D) 反応制御剤：0～1質量部、

(E) 比表面積が50m²/g以上の微粉末シリカ：0～50質量部

を含有することを特徴とする付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

10

20

【請求項 2】

(C - 3) 成分が分子鎖両末端トリアルキルシロキシ基封鎖アルキルハイドロジェンポリシロキサンである請求項 1 記載の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 3】

下記 (C - 1) ~ (C - 3) のみからなる混合物を、5 ~ 40 の温度で熟成してなる付加反応触媒。

(C - 1) アルケニル基含有シラン又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体：白金錯体中の白金原子として 1 当量、

(C - 2) - アセチレンアルコール：1 ~ 30 当量、

(C - 3) 1 分子中に少なくとも 3 個のケイ素原子結合の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：(C - 2) 成分 1 当量に対して Si H 基として 2 ~ 3 当量。

10

【請求項 4】

(C - 3) 成分が分子鎖両末端トリアルキルシロキシ基封鎖アルキルハイドロジェンポリシロキサンである請求項 3 記載の付加反応触媒。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンとケイ素原子に結合する水素原子を有するオルガノポリシロキサンとの白金触媒による付加硬化反応において、硬化速度を維持しながら可使時間を長く保持できる付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物、及び該組成物に適用される付加反応触媒に関する。

20

【背景技術】**【0002】**

従来、ケイ素原子に結合した水素原子 (Si H 基) を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合したビニル基等のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、及び白金系触媒を含み、前記 Si H 基のビニル基等への付加反応 (ヒドロシリル化反応) により硬化物を得る付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物 (以下、単に「組成物」という) に、種々の付加反応抑制剤を配合し、室温における付加反応による硬化の進行を抑制して可使時間を長くし、かつ使用時には加熱によって付加反応を促進させて硬化することは周知である。

30

【0003】

従来、付加架橋反応の可使時間と硬化速度とのバランスは白金触媒と付加反応制御剤の量的バランスで調整することが一般的で、硬化速度を速くすると可使時間は短くなってしまい、可使時間が長くかつ硬化が速い材料の開発が望まれていた。

【0004】

特開 2000 - 265067 号公報 (特許文献 1) には、硬化促進剤として 40 以上の融点を有する (メタ) アクリル酸エステル化合物を開示しているが、可使時間は短くなってしまいう問題点があった。

【0005】

40

【特許文献 1】特開 2000 - 265067 号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、硬化速度を維持しながら可使時間を長く保持できる付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物、及び該組成物に適用される付加反応触媒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】**【0007】**

本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討を行った結果、アルケニル基含有シラン

50

又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体と、1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の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、
 - アセチレンアルコールとの特定量からなる混合物を5～40の温度で熟成したものを、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物の付加反応触媒として用いると、硬化速度（即ち、触媒活性）を維持しながら可使時間を長く保持できることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】

従って、本発明は、下記に示す付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物[Ⅰ]、[ⅠⅠ]及び該組成物に適用される下記に示す付加反応触媒[ⅠⅠⅠ]、[ⅠⅤ]を提供する。

10

[Ⅰ] (A) ケイ素原子結合のアルケニル基を1分子中に平均2個以上含有するオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合の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：

本成分の1分子中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分のオルガノポリシロキサンが有するアルケニル基1モル当たり、0.5～5.0モルとなる量、

(C) 下記(C-1)～(C-3)のみからなる混合物を、5～40の温度で熟成した付加反応触媒：(A)及び(B)成分の合計質量に対して、白金原子として1～1,000ppm与える量、

(C-1) アルケニル基含有シラン又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体：白金錯体中の白金原子として1当量、

20

(C-2) - アセチレンアルコール：1～30当量、

(C-3) 1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の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：(C-2)成分1当量に対してSiH基として2～3当量、

(D) 反応制御剤：0～1質量部、

(E) 比表面積が50m²/g以上の微粉末シリカ：0～50質量部

を含有することを特徴とする付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

[ⅠⅠ] (C-3)成分が分子鎖両末端トリアルキルシロキシ基封鎖アルキルハイドロジェンポリシロキサンである[Ⅰ]記載の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

30

[ⅠⅠⅠ] 下記(C-1)～(C-3)のみからなる混合物を、5～40の温度で熟成してなる付加反応触媒。

(C-1) アルケニル基含有シラン又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体：白金錯体中の白金原子として1当量、

(C-2) - アセチレンアルコール：1～30当量、

(C-3) 1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の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：(C-2)成分1当量に対してSiH基として2～3当量、

[ⅠⅤ] (C-3)成分が分子鎖両末端トリアルキルシロキシ基封鎖アルキルハイドロジェンポリシロキサンである[ⅠⅠⅠ]記載の付加反応触媒。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物の長期保存安定性を維持しつつ、硬化使用時に硬化を促進させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明の付加反応触媒は、下記(C-1)～(C-3)からなる混合物を熟成してなるものである。

(C-1) アルケニル基含有シラン又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体、

50

(C - 2) - アセチレンアルコール、
(C - 3) 1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の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。

【0011】

また、本発明の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、

(A) ケイ素原子結合のアルケニル基を1分子中に平均2個以上含有するオルガノポリシロキサン、

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合の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、

(C) 上記付加反応触媒、

好ましくは更に、

(D) 反応制御剤、

(E) 比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の微粉末シリカを含有するものである。

【0012】

〔(A)成分〕

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明組成物のベースポリマーであり、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1分子中に平均して少なくとも2個、通常2～50個、好ましくは2～20個程度含有する。

【0013】

(A)成分中のアルケニル基としては、例えば、好ましくは炭素原子数2～12の、より好ましくは炭素原子数2～6のアルケニル基が挙げられる。その具体例としては、ビニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が挙げられ、特にビニル基が好ましい。(A)成分のアルケニル基の結合位置としては、例えば、分子鎖末端及び/又は分子鎖側鎖が挙げられる。

【0014】

(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する有機基としては、例えば、脂肪族不飽和結合を有しない同一又は異種の非置換もしくは置換の、好ましくは炭素原子数1～10の一価炭化水素基が挙げられる。その具体例としては、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、ヘプチル基等のアルキル基；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、フェネチル基等のアラキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0015】

このような(A)成分の分子構造としては、例えば、主鎖がジオルガノシロキサン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で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンのほか、環状、分岐鎖状、三次元網状が挙げられる。

【0016】

(A)成分の25における粘度は、得られるシリコーンゴムの物理的特性が良好であり、また組成物の取扱作業性が良好であることから、 $100 \sim 500,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内であることが好ましく、特に $300 \sim 100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内であることが好ましい。なお、本発明において、粘度は回転粘度計等により測定することができる(以下同様)。

【0017】

このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖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、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチル

10

20

30

40

50

ルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジビニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、式： $R^1_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2R^2SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： R^1_2SiO で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、式： $R^1_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2R^2SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、式： $R^1_2R^2SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： R^1_2SiO で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、式： R^1R^2SiO で示されるシロキサン単位と少量の式： $R^1SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $R^2SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、及びこれらのオルガノポリシロキサンの2種以上からなる混合物が挙げられる。

10

【0018】

ここで、上記式中の R^1 は、脂肪族不飽和結合を有しない同一又は異種の非置換もしくは置換の、好ましくは炭素原子数1～10の一価炭化水素基であり、例えば、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、ヘプチル基等のアルキル基；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、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。また、上記式中の R^2 は、好ましくは炭素原子数2～12の、より好ましくは炭素原子数2～6のアルケニル基であり、例えば、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、ヘプテニル基が挙げられる。

20

【0019】

〔(B)成分〕

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、本発明組成物の架橋剤であり、1分子中にケイ素原子に結合した水素原子（即ち、 SiH 基）を少なくとも2個含有する。(B)成分のケイ素原子に結合した水素原子の結合位置としては、例えば、分子鎖末端及び／又は分子鎖側鎖が挙げられる。

【0020】

30

(B)成分のケイ素原子に結合する有機基としては、例えば、脂肪族不飽和結合を有しない同一又は異種の非置換もしくは置換の、好ましくは炭素原子数1～10の一価炭化水素基が挙げられる。その具体例としては、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、シクロヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；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、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

【0021】

このような(B)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状が挙げられる。

40

(B)成分の25における粘度は、得られるシリコーンゴムの物理的特性が良好であり、また、組成物の取扱作業性が良好であることから、0.1～1,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に5～500mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0022】

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ケイ素原子に結合した水素原子(SiH 基)を1分子中に少なくとも2個(例えば、2～300個)、好ましくは3個以上(通常、3～150個)、より好ましくは4～100個程度有するものであり、また分子中のケイ素原子数(又は重合度)が2～300個、好ましくは3～150個、より好ましくは4～100個程度のものを使用することができる。

50

【 0 0 2 3 】

このような (B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、トリス (ジメチルハイドロジェンシロキシ) メチルシラン、トリス (ジメチルハイドロジェンシロキシ) フェニルシラン、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、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、分子鎖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、分子鎖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、分子鎖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・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖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、分子鎖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ポリシロキサン、分子鎖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、分子鎖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・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサンや、これらの化合物のメチル基の一部又は全部がエチル基、プロピル基等の他のアルキル基やフェニル基等のアリール基で置換されたもの、更に、式： $R^1_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： SiO_2 で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、式： R^1HSiO で示されるシロキサン単位と式： $R^1SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位もしくは式： $HSiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位とからなる共重合体、及びこれらのオルガノポリシロキサンの2種以上からなる混合物が挙げられる。上記式中の R^1 は前記と同様である。

【 0 0 2 4 】

(B) 成分の配合量は、全組成物中のアルケニル基 (全組成物中、(A) 成分のみがアルケニル基を有する場合には、(A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基) 1 モルに対して、本 (B) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子が 0.5 ~ 5.0 モル、好ましくは 0.8 ~ 3.0 モルの範囲内となる量である。この水素原子の量が 0.5 モル未満であると、組成物は十分に硬化しない。また、この水素原子の量が 5 モルを超えると、得られる硬化物の耐熱性が劣る。

【 0 0 2 5 】

[(C) 成分]

(C) 成分のヒドロシリル化反応触媒 (即ち、付加反応触媒) は、後述する (C - 1) ~ (C - 3) からなる混合物を熟成してなるものであり、(A) 成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと (B) 成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの付加反応 (ヒドロシリル化反応) を促進し、本発明組成物の硬化物を得るために配合される成分で、室温での長期可使用時間と硬化性を両立させる必須の成分である。

【 0 0 2 6 】

(C - 1) 成分の白金錯体は、これ自体は従来公知のものであり、例えば、特公昭 46 - 28795 号公報、特公昭 51 - 8926 号公報、特公昭 55 - 423 号公報、特開昭 56 - 136655 号公報に開示されているようなアルケニル基含有シラン又はアルケニル基含有オルガノシロキサンを配位子とする白金錯体で、その具体例としては、例えば、白金 / 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体、白金 / 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錯体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なお、上記白金錯体は、1 種単独でも 2 種以上組み合わせても使用することができる。

【 0 0 2 7 】

次に、(C - 2) 成分の - アセチレンアルコールは、白金又は白金系化合物からなる触媒の室温における付加反応に対する触媒能を抑制する機能を有するものであり、下記一般式で表される。

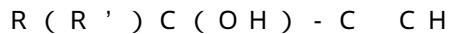
10

20

30

40

50



[式中、R、R'は独立に非置換もしくは置換の1価炭化水素基を示すか、あるいはR及びR'が相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に飽和もしくは不飽和の環を形成してもよい。]

【0028】

上記式中、R、R'の一価炭化水素基としては、非置換もしくは置換の炭素数が好ましくは1~20、更に好ましくは1~15のものであり、例えば、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、シクロヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；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、フェネチル基等のアラールキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。又はR及びR'が相互に結合してそれらが結合している炭素原子と共に飽和もしくは不飽和の炭素数が5~12の非芳香環を形成してもよい。

この-アセチレンアルコールは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0029】

この-アセチレンアルコール(C-2)の配合量は、(C-1)白金錯体中の白金原子1当量に対して1~30当量、好ましくは2~20当量である。1当量未満では室温における白金系触媒の付加反応に対する触媒能を抑制できない。また30当量を超えた場合、触媒活性を極端に低下させてしまう。

【0030】

次に、(C-3)成分は、1分子中に少なくとも3個のケイ素原子結合の水素原子(SiH基)を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、(C-1)成分の保護剤として作用するものである。(C-3)成分は前記(B)成分として開示したもののうち、1分子中にSiH基を3個以上有するものと同じものを用いることができる。

【0031】

この(C-3)成分の配合量は、(C-2)成分1当量に対して、SiH基として1~3当量、好ましくは2~3当量である。1当量未満では(C-1)成分の保護が不十分で触媒活性を低下させてしまう。3当量を超えると、ゲル化する。

【0032】

(C)成分のヒドロシリル化反応触媒は、上記(C-1)~(C-3)の所定量を混合し、該混合物を5~40℃、好ましくは10~35℃、より好ましくは20~30℃の温度で熟成することにより調製できる。熟成温度が低すぎると可使時間(ポットライフ)が短くなり、高すぎると触媒活性が低下して、該触媒を配合した組成物の硬化速度が低下する。また、熟成時間は1~240時間、好ましくは2~240時間、より好ましくは4~120時間、特に好ましくは6~96時間、更に好ましくは12~72時間とすることが、可使時間と触媒活性(硬化速度)の点で望ましい。

【0033】

(C)成分の配合量は、ヒドロシリル化反応触媒としての有効量でよいが、希望する硬化速度に応じて適宜増減することができる。通常、(A)成分と(B)成分との合計質量に対して白金原子の質量として0.1~1,000ppm、好ましくは1~100ppm、より好ましくは3~50ppmの範囲内となる量である。なお、この配合量が多すぎると経済的に好ましくない。

【0034】

[(D)成分]

(D)成分の反応制御剤は、付加反応触媒に対して硬化抑制効果を持つ有機化合物で、従来公知の制御剤化合物はすべて使用することができる。このような化合物としては、トリフェニルホスフィンなどのリン含有有機化合物、トリブチルアミンやテトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾールなどの窒素含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、アセチレン系有機化合物、アルケニル基を2個以上含む有機化合物、ハイドロパーオキシ有

10

20

30

40

50

機化合物などが例示される。

【0035】

反応制御剤による硬化遅延効果の度合は、反応制御剤の化学構造によって大きく異なるため、反応制御剤(D)の添加量は、使用する反応制御剤の個々について最適な量に調整することが好ましく、一般には、(A)成分100質量部に対して0~1質量部、特に0.01~0.5質量部とすることができる。(D)成分の反応制御剤は必要に応じて任意的に配合し得るものであるが、配合する場合には、その添加量が少なすぎると室温での長期貯蔵安定性が得られない場合があり、逆に多すぎるとかえって硬化が阻害される。

【0036】

[(E)成分]

(E)成分の微粉末シリカは、必要に応じて任意的に本発明に用いられ、補強剤として作用する。即ち、本発明の組成物に機械的強度を付与するものである。かかる微粉末シリカは、比表面積(BET法)が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ であることが必要であり、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 未満では、満足するような機械的強度特性を付与することができない。

【0037】

本発明において、このような微粉末シリカとしては、比表面積が上記範囲内であることを条件として、従来からシリコンゴムの補強性充填剤として使用されている公知のものでよく、例えば、煙霧質シリカ、沈降シリカなどが挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

【0038】

このような微粉末シリカはそのまま使用してもよいが、本発明組成物に良好な流動性を付与させるため、トリメチルククロシラン、ジメチルジクロシラン、メチルトリクロシラン等のメチルククロシラン類、ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ジビニルトトラメチルジシラザン、ジメチルテトラビニルジシラザン等のヘキサオルガノジシラザンなどの有機ケイ素化合物で処理したものを使用することが好ましい。

【0039】

必要に応じて任意的に本発明に用いられる(E)成分の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して50質量部以下(即ち、0~50質量部)であり、通常は0~50質量部、好ましくは1~50質量部であり、特に5~40質量部とすることが好ましい。

【0040】

[その他の成分]

本発明においては、上記成分以外に、本発明の目的を損なわない範囲でその他の任意成分を配合することができる。その他の任意の成分としては、例えば、結晶性シリカ、中空フィラー、シルセスキオキサン、ヒュームド二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、層状マイカ、カーボンブラック、ケイ藻土、ガラス繊維等の無機質充填剤、及びこれらの充填剤をオルガノアルコキシシラン化合物、オルガノクロシラン化合物、オルガノシラザン化合物、低分子量シロキサン化合物等の有機ケイ素化合物により表面処理した充填剤等が挙げられる。またシリコンゴムパウダーやシリコンレジンパウダーなども挙げられる。

【0041】

更に、この組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、クリープハードニング防止剤、可塑剤、耐熱添加剤、チクソ性付与剤、顔料、染料、防かび剤なども配合することができる。

【0042】

本発明の付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、上記各成分を常法に準じて混合することにより調製することができる。

【0043】

得られた付加硬化型オルガノポリシロキサン組成物は、40~150、特に60~1

10

20

30

40

50

00 で1分～1時間、特に5分～0.5時間加熱することにより、硬化することができる。

【実施例】

【0044】

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、下記の例において、粘度は回転粘度計により測定した25における値を示す。

【0045】

[実施例1]

1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.5質量部、ハイドロジェンポリシロキサン[Me₃Si(OSiMeH)₁₆OSiMe₃]0.54質量部の混合液に、塩化白金酸/1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子含有量として1質量%含有するジメチルポリシロキサン溶液15質量部を攪拌しながら加えた。この混合物を23で12時間熟成することにより、淡黄色の付加反応触媒を得た。

分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度が約5,000mPa・sのジメチルポリシロキサン100質量部、粘度が20mPa・sの分子鎖側鎖にケイ素原子結合水素原子を有する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(ケイ素原子結合水素原子含有量=0.725質量%)1.24質量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.025質量部、及び上記付加反応触媒を白金原子の質量として15ppmとなる量を混合して組成物Aを調製した。

【0046】

《硬化試験》

レオメータを用いて、組成物Aを90で加熱し、加熱開始から硬化終了に至るまでの時間及びT10を測定した。結果を表1に示した。なお、T10とは硬化開始時点から、レオメータの硬化曲線におけるトルク値が、硬化が完全に終了した時点を示す最大トルク値の10%となるまでの時間を意味する。

【0047】

《可使時間》

室温23にてゲル化までの時間を測定した。結果を表1に示した。

【0048】

[実施例2]

実施例1の1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.5質量部に代えて、3-メチル-1-ブチン-3-オール0.34質量部を使用した以外は実施例1に従って熟成することで淡黄色の付加反応触媒を得た。

この付加反応触媒を用いて実施例1と同様にして組成物Bを調製した。

実施例1と同様に、硬化試験と可使時間を測定した。結果を表1に示した。

【0049】

[実施例3]

1-エチニル-1-シクロヘキサノール1質量部、ハイドロジェンポリシロキサン[Me₃Si(OSiMeH)₁₆OSiMe₃]1.08質量部の混合液に、塩化白金酸/1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子含有量として1質量%含有するジメチルポリシロキサン溶液15質量部を攪拌しながら加えた。この混合物を23で12時間熟成することにより、淡黄色の付加反応触媒を得た。

分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度が約5,000mPa・sのジメチルポリシロキサン100質量部、粘度が20mPa・sの分子鎖側鎖にケイ素原子結合水素原子を有する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(ケイ素原子結合水素原子含有量=0.725質量%)1.24質量部、1-エチニルシクロヘキサノール0.025質量部、及び上記付加反応触媒を白金原子の質量として15ppmとなる量を混合して組成物Cを調製した。

実施例1と同様に、硬化試験と可使時間を測定した。結果を表1に示した。

【 0 0 5 0 】

[比較例 1]

1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール 0 . 5 質量部、ハイドロジェンポリシロキサン $[Me_3Si(OSiMeH)_{16}OSiMe_3]$ 1 . 0 8 質量部の混合液に、塩化白金酸 / 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子含有量として 1 質量 % 含有するジメチルポリシロキサン溶液 1 5 質量部を撈拌しながら加えたところ、発泡してゲル化した。

【 0 0 5 1 】

[比較例 2]

1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール 1 . 2 5 質量部と塩化白金酸 / 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子含有量として 1 質量 % 含有するジメチルポリシロキサン溶液 1 5 質量部を撈拌しながら加えた。この混合物を 2 3 で 1 2 時間熟成することにより、黒色の付加反応触媒を得た。

分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度が約 5 , 0 0 0 m P a ・ s のジメチルポリシロキサン 1 0 0 質量部、粘度が 2 0 m P a ・ s の分子鎖側鎖にケイ素原子結合水素原子を有する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 (ケイ素原子結合水素原子含有量 = 0 . 7 2 5 質量 %) 1 . 2 4 質量部、及び上記付加反応触媒を白金原子の質量として 1 5 p p m となる量を混合して組成物 D を調製した。

実施例 1 と同様に、硬化試験と可使時間を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 2 】

[比較例 3]

分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度が約 5 , 0 0 0 m P a ・ s のジメチルポリシロキサン 1 0 0 質量部、粘度が 2 0 m P a ・ s の分子鎖側鎖にケイ素原子結合水素原子を有する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 (ケイ素原子結合水素原子含有量 = 0 . 7 2 5 質量 %) 1 . 2 4 質量部、1 - エチニルシクロヘキサノール 0 . 0 3 8 質量部、及び塩化白金酸 / 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子含有量として 1 質量 % 含有するジメチルポリシロキサン溶液を白金原子の質量として 1 5 p p m となる量を混合して組成物 E を調製した。

実施例 1 と同様に、硬化試験と可使時間を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 3 】

[比較例 4]

分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖され、粘度が約 5 , 0 0 0 m P a ・ s のジメチルポリシロキサン 1 0 0 質量部、粘度が 2 0 m P a ・ s の分子鎖側鎖にケイ素原子結合水素原子を有する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 (ケイ素原子結合水素原子含有量 = 0 . 7 2 5 質量 %) 1 . 2 4 質量部、1 - エチニルシクロヘキサノール 0 . 0 4 3 質量部、及び塩化白金酸 / 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を白金原子含有量として 1 質量 % 含有するジメチルポリシロキサン溶液を白金原子の質量として 1 5 p p m となる量を混合して組成物 F を調製した。

実施例 1 と同様に、硬化試験と可使時間を測定した。結果を表 1 に示した。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

付加反応触媒組成	実施例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
≡*／Pt (当量比)	5	5	10	5	26	40	42
SiH／≡* (当量比)	2	2	2	4	—	—	—
測定結果							
T10 (分)	4.4	4.5	6		4.4	4.4	6
可使時間 (日)	70	60	83		7	21	28

* ≡ : α -アセチレンアルコール

フロントページの続き

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平06-100693(JP,A)
特開2006-063142(JP,A)
特開平04-225066(JP,A)
特開平09-143373(JP,A)
特開平07-076655(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 83/00-83/16
C08K 3/00-3/40