(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3899134号
(P3899134)
(45)発行日　平成19年3月28日(2007.3.28)　(24)登録日　平成19年1月5日(2007.1.5)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 83/07 (2006.01)　　C08L 83/07
C08L 83/05 (2006.01)　　C08L 83/05

請求項の数 1　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平5-353802
(22)出願日　平成5年12月29日(1993.12.29)
(65)公開番号　特開平7-196921
(43)公開日　平成7年8月1日(1995.8.1)
審査請求日　平成12年12月26日(2000.12.26)

(73)特許権者　000110077
東レ・ダウコーニング株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番３号
(74)代理人　100091579
弁理士　久保田　芳譽
(72)発明者　猿山　俊夫
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内
(72)発明者　冨樫　敦
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】加熱硬化性シリコーン組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
(ａ)１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサン　１００重量部、
(ｂ)１分子内に少なくとも３個のケイ素原子結合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)成分のジオルガノポリシロキサンを架橋させるのに十分な量、
(ｃ)白金系触媒を白金原子として０.０５～２.００重量パーセント含有する平均粒子径０.０１～１０.０μmの熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒であって、該シリコーン樹脂は５～９０モルパーセントの式：$PhSiO_{3/2}$（式中、Ｐｈはフェニル基である。）で示されるシロキサン単位と５～２２モルパーセントの式：$MeViSiO_{2/2}$（式中、Ｍｅはメチル基であり、Ｖｉはビニル基である。）で示されるシロキサン単位を含有するものであり、かつガラス転移点が４０～７０℃の範囲内にある、白金系触媒含有シリコーン樹脂微粒子触媒
白金原子として０.１～１００ppmとなる量、
(ｄ)ヒドロシリル化反応阻害性化合物　０.０００１～１重量部
からなることを特徴とする、加熱硬化性シリコーン組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】

本発明は加熱硬化性シリコーン組成物に関するものである。詳しくは、室温付近で優れた貯蔵安定性を有し、加熱することにより、迅速に硬化する加熱硬化性シリコーン組成物に関するものである。

【０００２】

【従来技術およびその問題点】

白金系触媒を含有する熱可塑性樹脂微粒子触媒は、ヒドロシリル化反応により硬化するシリコーン組成物の硬化促進触媒として知られている。

例えば、特開昭５８－３７０５３号公報、特開昭６４－４５４６８号公報、特開昭６４－４７４４２号公報、特開昭６４－５１１４０号公報および特開平３－６８６５９号公報では、白金系触媒を含有する有機系熱可塑性樹脂微粒子触媒が提案されている。しかし、これらの有機系熱可塑性樹脂微粒子触媒は耐熱性に劣り、これらを硬化促進触媒として使用したシリコーン組成物は、硬化時の加熱や硬化後の高温履歴によりその機械的特性が低下したり、変色するなどの欠点があった。

この問題の解決方法として、白金系触媒を含有する熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒が提案されている。例えば、特公昭５３－４１７０７号公報および特開昭５８－３７０５３号公報では、白金系触媒と熱可塑性シリコーン樹脂の混合物を機械的に粉砕して、白金系触媒含有熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒を得る方法が提案されている。これらの方法は、塩化白金酸の２－エチルヘキサノール溶液やイソプロパノール変性塩化白金酸等の比較的活性の低い白金系触媒には有効であったが、高活性の白金系触媒に適用した場合には触媒の活性抑制効果がほとんどないという欠点があった。さらに、これらの方法では、平均粒子径が１０μｍ以下の微粒子触媒を得ることは困難であった。そのため、加熱硬化反応時に触媒の拡散が十分ではなく、これをシリコーン組成物の硬化促進触媒として使用した場合、シリコーン組成物の硬化反応が完結しないという問題点があった。

一方、本発明者らは、先に、特開平２－４８３３号公報、特開平２－１４２４４号公報および特開平４－４６９６２号公報で、高活性の白金系触媒を含有する熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒を提案した。即ち、特開平２－４８３３号公報では、白金化合物とビニルシロキサンの錯体等の高活性の白金系触媒を含有させた熱可塑性樹脂を微粒子化させた後、その表面に存在する白金系触媒を洗浄により除去することによって、触媒活性が抑制され、加熱により高活性の白金系触媒が放出されるヒドロシリル化反応用触媒を提案した。また、特開平２－１４２４４号公報および特開平４－４６９６２号公報では、白金系触媒含有熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒と特定の化合物を併用することにより、加熱硬化時に速やかに硬化が完結できるシリコーン組成物を提案した。これらの方法により、室温で長期間安定に貯蔵することができ、加熱硬化時には速やかに硬化が完結し、しかも、シリコーン組成物本来の特徴が損なわれないなどの特徴を有する加熱硬化性シリコーン組成物が製造できるようになった。しかし、これらの方法では、硬化速度と貯蔵安定性をコントロールすることが難しく、例えば、硬化速度を高めると貯蔵安定性が低下し、貯蔵安定性を向上させると硬化速度が低下するという問題点があった。

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは上記問題点を解消するために鋭意検討した結果、白金系触媒含有熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒に使用される熱可塑性シリコーン樹脂として、特殊な熱可塑性シリコーン樹脂を使用すれば、加熱により白金系触媒の放出温度を正確にコントロールすることができ、硬化速度と貯蔵安定性をコントロールすることができることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明の目的は室温付近においては貯蔵安定性に優れ、加熱により白金系触媒の放出温度を正確にコントロールすることができ、硬化速度と貯蔵安定性をコントロールすることができ、加熱すると硬化速度の速い加熱硬化性シリコーン組成物を提供することにある。

【０００４】

本発明は、

(ａ)１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサン

１００重量部、
(ｂ)１分子内に少なくとも３個のケイ素原子結合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)成分のジオルガノポリシロキサンを架橋させるのに十分な量、
(ｃ)白金系触媒を白金原子として０.０５～２.００重量パーセント含有する平均粒子径０.０１～１０.０μｍの熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒であって、該シリコーン樹脂は５～９０モルパーセントの式：$PhSiO_{3/2}$（式中、Ｐｈはフェニル基である。）で示されるシロキサン単位と５～２２モルパーセントの式：$MeViSiO_{2/2}$（式中、Ｍｅはメチル基であり、Ｖｉはビニル基である。）で示されるシロキサン単位を含有するものであり、かつガラス転移点が４０～７０℃の範囲内にある、白金系触媒含有シリコーン樹脂微粒子触媒
白金原子として０.１～１００ppmとなる量、
(ｄ)ヒドロシリル化反応阻害性化合物　　０.０００１～１重量部
からなることを特徴とする、加熱硬化性シリコーン組成物によって達成することができる。

【０００５】
これを説明すると、本発明に用いられる(ａ)成分のジオルガノポリシロキサンは本発明の組成物の主剤となる成分であり、１分子中に少なくとも２個のケイ素原子結合アルケニル基を有することが必要である。アルケニル基としては、ビニル基，アリル基，ヘキセニル基などが例示される。このオルガノポリシロキサンのケイ素原子に結合したアルケニル基以外の有機基としては、メチル基，エチル基，プロピル基，ブチル基，ヘキシル基，オクチル基のようなアルキル基、フェニル基などのアリール基、３,３,３－トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素基で例示される１価炭化水素基であり、ケイ素原子に結合する有機基数は平均１.０～２.３であるのが望ましい。このオルガノポリシロキサンは一般的には直鎖状であるが分岐状のシロキサン骨格を有するものでもよい。また、その重合度は特に限定されないが、通常は２５℃における粘度が１０～１,０００,０００センチポイズの範囲にあるものが使用される。

【０００６】
本発明に用いられる(ｂ)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、(ａ)成分のオルガノポリシロキサンの架橋剤であり、本発明の組成物が網状構造を形成するためには１分子中に少なくとも３個のケイ素原子結合水素原子を有することが必要である。水素原子以外にケイ素原子に結合した有機基としては前述した(ａ)成分のオルガノポリシロキサンと同様のものが例示される。この有機基は、１分子中に１種のみでもよく、また、２種以上が混在してもよい。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖構造、網状構造、または３次元構造を含んでいてもよく、これらの単一重合体または共重合体もしくは２種以上の重合体の混合物も使用できる。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの重合度は通常、２５℃における粘度が０.５～５０,０００センチポイズの範囲であり、好ましくは１～１０,０００センチポイズの範囲内のものが使用される。
また、その配合量は本成分中のケイ素原子結合水素原子と(ａ)成分中のケイ素原子結合アルケニル基のモル比が、好ましくは０.５／１～１０／１の範囲になるような量であり、通常は、(ａ)成分１００重量部に対して０.１～１０重量部の範囲内である。

【０００７】
(ｃ)成分の白金系触媒を含有する熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒は、本発明組成物を硬化させるための触媒として機能する。白金系触媒としては、従来公知のヒドロシリル化触媒活性を示す白金系触媒が使用できる。具体的には、塩化白金酸，アルコール変性塩化白金酸，白金とオレフィンとの錯体，白金とケトンとの錯体，白金化合物とビニルシロキサンとの錯体，アルミナ，シリカ，カーボンブラックなどに担持された白金，白金黒などが例示される。これらの中でも活性の高さおよび(ａ)成分と(ｂ)成分への相溶性の点から白金化合物とビニルシロキサンからなる錯体触媒がより好ましい。(ｃ)成分に用いられる熱可塑性シリコーン樹脂は、５～９０モルパーセントの式：$PhSiO_{3/2}$（式中、Ｐｈ

はフェニル基である。）で示されるシロキサン単位と５～２２モルパーセントの式：ＭｅＶｉＳｉ$O_{2/2}$（式中、Ｍｅはメチル基であり、Ｖｉはビニル基である。）で示されるシロキサン単位を含有することが必要である。これは、式：ＰｈＳｉ$O_{3/2}$で示されるシロキサン単位が５モルパーセント未満であると、本発明組成物の貯蔵安定性が損なわれ、また９０モルパーセントを越えると、十分な硬化活性を得ることができないためである。式：ＭｅＶｉＳｉ$O_{2/2}$で示されるシロキサン単位が５モルパーセント未満であると、本発明組成物の加熱硬化速度が遅くなり、また、２２モルパーセントを越えると硬化活性が損なわれるためである。さらに本成分に用いられる熱可塑性シリコーン樹脂は、そのガラス転移点が４０～７０℃の範囲内にあることが必要である。これは、ガラス転移点が４０℃より低いと本発明組成物の貯蔵安定性が著しく低下し、また、７０℃よりも高いと十分な加熱硬化速度が得られなくなるためである。ここで、ガラス転移点はＤＳＣ（デファレンシャル・スキャンニング・カロリメーター）による測定で知ることができる。本発明に最適な熱可塑性シリコーン樹脂の具体例を記述すると、下記のような平均単位式で示される化合物が挙げられる。

$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.22}$

$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.11}(Me_2SiO)_{0.11}$

$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.06}(Me_2SiO)_{0.16}$

$(PhSiO_{3/2})_{0.65}(MeViSiO)_{0.17}(Ph_2SiO)_{0.18}$

$(PhSiO_{3/2})_{0.65}(MeViSiO)_{0.06}(Me_2SiO)_{0.1}(Ph_2SiO)_{0.19}$

上式中、Ｐｈはフェニル基であり、Ｍｅはメチル基であり、Ｖｉはビニル基である。このような熱可塑性シリコーン樹脂は単一で用いてもよいが、２種類以上のシリコーン樹脂、特に、ビニル基を有するシリコーン樹脂とビニル基を含有しないシリコーン樹脂の混合物も使用することもできる。その際、使用するシリコーン樹脂が相溶し、かつ、全体の平均単位式が上記範囲に入れば、本発明の目的を達成することができる。

【０００８】

かかる(ｃ)成分の白金系触媒含有シリコーン樹脂微粒子触媒は、その平均粒子径が０．０１～１０．０μｍであることが必要である。これは、平均粒子径が１０．０μｍを越えると本発明組成物を加熱しても硬化が不完全となり、シリコーン組成物の耐熱性などを阻害するためである。逆に平均粒子径が０．０１μｍ未満になると本発明組成物の十分な貯蔵安定性を得ることが困難となるためである。平均粒子径は遠心沈降法やレーザー散乱法で測定することができる。

かかる(ｃ)成分の白金系触媒含有微粒子触媒は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、特開昭５８－３７０５３号公報などに示されるように、白金系触媒とシリコーン樹脂を有機溶媒に溶解させた後に、この有機溶媒を乾固することによって白金系触媒を含有するシリコーン樹脂を製造後、これを粉砕することによって製造することができる。また、特開平２－４８３３号公報などに示されるように、白金系触媒とシリコーン樹脂を低沸点の溶媒に溶解させてから界面活性剤の水溶液に滴下してＯ／Ｗ型エマルジョンとし、徐々に低沸点の溶媒を除去することによって固形の微粒子を生成させ、水溶液からこの固形状の微粒子として回収することによって製造することもできる。また、特開平４－２９７４８号公報に示されるように、白金系触媒とシリコーン樹脂を有機溶媒に溶解させ、ついで該溶媒溶液を熱気流中に噴霧し有機溶媒を揮発させると共に噴霧状態で白金系触媒含有シリコーン樹脂を微粒子状に固化させる方法によって製造することもできる。これらの中で特開平４－２９７４８号公報に示される方法が、粒径の揃った微粒子が得やすい点、生産効率の高さ、不純物混入の少さなどの点から望ましい。

白金系触媒のシリコーン樹脂に対する比率は、(ｃ)成分中に占める白金系触媒の含有率が白金原子として０．０５～２．００重量％となることが必要である。これは、０．０５重量％未満であると本発明組成物に占めるシリコーン樹脂の比率が高くなり過ぎ、硬化後の物性が損われることがあるためである。また、２．００重量％を越えると白金系触媒を微粒子内に留めることが困難となり、本発明組成物の貯蔵安定性を著しく損ねるためである。このような(ｃ)成分の配合量は、(ａ)成分のオルガノポリシロキサンに対して白金原子と

して０．１～１００ppmの範囲内となることが必要であり、好ましくは０．５～５０ppmの範囲内である。(ｃ)成分そのものの配合量は、(ｃ)成分中に占める白金系触媒の含有率と(ａ)成分に対するヒドロシリル化反応触媒の添加量によって決まるものであり、特に限定されないが、一般的には(ａ)成分１００重量部に対して０．００５～１０重量部の範囲内である。

【０００９】

(ｄ)成分は、本発明の組成物を加熱して硬化させるに際し、硬化を促進させ、かつ、硬化を完結させるために必用な成分である。これはヒドロシリル化反応触媒に対して触媒阻害効果を持つ化合物であり、ヒドロシリル化反応によって硬化するシリコーンエラストマー組成物において硬化遅延効果や貯蔵安定性向上効果があるとされている従来公知の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化合物、硫黄含有化合物、アセチレン系化合物、アルケニル基を２個以上含む化合物、ハイドロパーオキシ化合物、マレイン酸誘導体などが例示される。これらの中でも、アルケニル基またはアルキニル基を含む化合物が望ましい。特に、１分子中にアルキニル基を２個以上含む化合物、１分子中にアルケニル基とアルキニル基を含む化合物、１分子中にアルケニル基とアルコール性水酸基を含む化合物、酸素原子を介して隣接したケイ素原子の両方にアルケニル基が結合した結合単位を有する有機ケイ素化合物、マレイン酸ジエステルなどが特に望ましい。

(ｄ)成分による硬化促進効果の度合は、(ｄ)成分の化学構造によって大きく異なる。従って、(ｄ)成分の添加量は、使用する(ｄ)成分の個々について最適な量に調整すべきであるが、一般には、その添加量が少な過ぎると硬化促進効果が得られず、逆に多過ぎるとかえって硬化が阻害されるので、好ましくは、(ａ)成分１００重量部に対して０．０００１～１重量部の範囲内となる。

【００１０】

本発明の組成物は上記(ａ)成分～(ｄ)成分からなる加熱硬化性シリコーン組成物であるが、これには必要に応じて、フュームドシリカ，湿式シリカなどの微粉状シリカ、表面疎水化処理された微粉状シリカ、クレープハードニング防止剤、シリコーン以外の有機ポリマー、有機溶媒、酸化鉄，希土類化合物などの耐熱剤、炭酸マンガン，煙霧状酸化チタンのような難燃剤、けいそう土、炭酸カルシウム、ガラス繊維、カーボンブラックなどを配合することは、本発明の目的を損わない限り差し支えない。

【００１１】

本発明の組成物は、上記(ａ)成分～(ｄ)成分を均一に混合することによって容易に得られる。この混合順序に特に制限はないが、(ｃ)成分を少量の(ａ)成分中に混合して均一に分散させた後、これを(ａ)成分、(ｂ)成分および(ｄ)成分の混合物に添加する方法が望ましい。この場合は、(ｃ)成分の粒状化された白金系触媒を破壊しない限り、いかなる手段を用いてもよい。また、その混合温度は使用する(ｃ)成分によって異なるので一概に規定することはできないが、(ｃ)成分で使用するシリコーン樹脂のガラス転移点より５０℃以上の温度条件下で混合することは避けるべきである。

【００１２】

以上のような本発明の組成物は、室温での貯蔵安定性に優れ、加熱により迅速に硬化してシリコーン硬化物になり、その硬化物は高温で使用しても機械特性が低下したり変色することもないという特徴を有する。したがって、このような特性が要求される用途、例えば、電機・電子機器に使用されるシリコーン接着剤、シリコーンゴムガスケット、各種シリコーンゴム部品用シリコーンゴム組成物として好適に使用される。

【００１３】

【実施例】

次に本発明を実施例で説明する。実施例中、粘度は２５℃における値である。％は重量％を示す。また、Ｐｈ，Ｖｉ，Ｍｅはそれぞれフェニル基，ビニル基，メチル基を示す。

【００１４】

【参考例１】
白金ビニルシロキサン錯体組成物の調製
６ｇの塩化白金酸水溶液（白金含有量３３％）と１６ｇの１,３－ジビニルテトラメチルジシロキサンを３５ｇのイソプロピルアルコールに溶解した。この溶液に１０ｇの重炭酸ソーダを加えて懸濁状態で撹拌しながら７０～８０℃で３０分反応させた。冷却してから固形分を濾過で除去することによって、白金ビニルシロキサン錯体組成物のイソプロピルアルコール溶液を得た（白金含有量４.２％）。
【００１５】
【参考例２】
白金触媒含有微粒子触媒（No.２）調製
ガラス製の撹拌機付容器に、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.22}$で示され、ガラス転移点が６５.２℃である熱可塑性シリコーン樹脂９００ｇとトルエン５００ｇとジクロロメタン４６００ｇを投入し均一に混合した。次いで参考例１で得られた白金ビニルシロキサン錯体組成物４４.４ｇを投入し、混合することにより白金ビニルシロキサン錯体組成物と熱可塑性シリコーン樹脂の均一溶液を得た。次いでこの溶液を２流体ノズルを使って、窒素ガスを熱気流にしたスプレードライヤー槽（アシザワ・ニトロ・アトマイザー株式会社製）内に連続して噴霧した。ここで、窒素ガスの熱気流温度はスプレードライヤーの入口で９５℃であり、スプレードライヤーの出口で４５℃であった。また、熱気流速度は１.３m^3／minであった。１時間の運転後でバッグフィルターによって４５０ｇの白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒を製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１.４μｍであり、白金含有量は０.４０％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。
【００１６】
【参考例３】
白金触媒含有微粒子触媒（No.３）の調製
参考例２において、熱可塑性シリコーン樹脂を、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.11}(Me_2SiO)_{0.11}$で示され、ガラス転移点が６８.９℃であるシリコーン樹脂に変えた以外は参考例２と同様にして、白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒を製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１.７μｍであり、白金含有量は０.４０％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。
【００１７】
【参考例４】
白金触媒含有微粒子触媒（No.４）の調製
参考例２において、熱可塑性シリコーン樹脂を、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.06}(Me_2SiO)_{0.16}$で示され、ガラス転移点が６２.３℃であるシリコーン樹脂に変えた以外は参考例２と同様にして、白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒を製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１.５μｍであり、白金含有量は０.４０％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。
【００１８】
【参考例５】
白金触媒含有微粒子触媒（No.５）の調製
ガラス製の撹拌機付容器に、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(MeViSiO)_{0.22}$で示されガラス転移点が６５.２℃である熱可塑性シリコーン樹脂４５０ｇ、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.78}(Me_2SiO)_{0.22}$で示されガラス転移点が６４.８℃である樹脂４５０ｇおよびトルエン５００ｇをジクロロメタン４,６００ｇに投入し均一に混合した。続いて、参考例１で得られた白金ビニルシロキサン錯体組成物４４.４ｇを投入し、混合することにより白金ビニルシロキサン錯体組成物と熱可塑性シリコーン樹脂の均一

溶液を得た。なお、ここで使用した２種のシリコーン樹脂の平均単位式は、$(PhSiO_{3/2})_{0.78}$$(MeViSiO)_{0.11}$$(Me_2SiO)_{0.11}$となる。
次いで、この溶液を２流体ノズルを使って、窒素ガスを熱気流にしたスプレードライヤー槽（アシザワ・ニトロ・アトマイザー株式会社製）内に連続して噴霧した。ここで、窒素ガスの熱気流温度はスプレードライヤーの入口で９５℃であり、スプレードライヤーの出口で４５℃であった。また、熱気流速度は１．３m^3／minであった。１時間の運転後でバッグフィルターによって４５０ｇの白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒を製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１．３μｍであり、白金含有量は０．４０％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。

【００１９】
【参考例６】
ビニル基を含有しないシリコーン樹脂による白金触媒含有微粒子触媒（No.６）の調製
参考例２において、熱可塑性シリコーン樹脂を、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.78}$$(Me_2SiO)_{0.22}$で示され、ガラス転移点が６４．８℃であるシリコーン樹脂に変えた以外は参考例２と同様にして、白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒を製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１．５μｍであり、白金含有量は０．４０％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。

【００２０】
【参考例７】
ビニル基を含有しないシリコーン樹脂による白金触媒含有微粒子触媒（No.７）の調製
参考例２において、熱可塑性シリコーン樹脂を、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.90}$$(Me_2SiO)_{0.10}$で示され、ガラス転移点が９５．６℃であるシリコーン樹脂に変えた以外は参考例２と同様にして、白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒を製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１．５μｍであり、白金含有量は０．４０％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。

【００２１】
【参考例８】
ビニル基を含有しないシリコーン樹脂による白金触媒含有微粒子触媒（No.８）の調製
参考例２において、熱可塑性シリコーン樹脂を、平均単位式：$(PhSiO_{3/2})_{0.60}$$(MePhSiO)_{0.40}$で示され、ガラス転移点が５８．１℃であるシリコーン樹脂に変えた以外は参考例２と同様にして、白金ビニルシロキサン錯体組成物含有シリコーン樹脂微粒子触媒の製造した。この微粒子触媒の平均粒子径は１．７μｍであり、白金含有量は０．４１％であった。また、この微粒子触媒の形状を走査型電子顕微鏡により観察したところ、この微粒子触媒は球状体であることが確認された。

【００２２】
【実施例１】
参考例２～５で得られた白金触媒含有微粒子触媒を使用して加熱硬化性シリコーン組成物を調製した。
粘度が１，５００ｃｐのα，ω－ジビニルポリジメチルシロキサン２５ｇと粘度が１０，０００ｃｐのα，ω－ジビニルポリジメチルシロキサン５０ｇの混合物に、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理されたヒュームドシリカ１２ｇを十分に混合した後、平均分子式が$Me_3SiO(Me_2SiO)_3(MeHSiO)_5SiMe_3$で示されるオルガノポリシロキサン１．２ｇとフェニルブチノール０．０３ｇを添加し、均一に混合して、ベースコンパウンドを調製した。次いで、このベースコンパウンドに参考例２～５で調製した白金触媒含有微粒子触媒Ｎｏ．２～Ｎｏ．５をそれぞれ０．１２５ｇ添加配合して、本発明の加熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を製造した。同様にして、前記ベースコンパウンドに参考例６～８で調製したビニル基を含有しないシリコーン樹脂による白金触媒含有微粒子触媒

Ｎｏ．６～Ｎｏ．８をそれぞれ０．１２５ｇ添加配合して、比較例としての加熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を製造した。これらの組成物の加熱硬化特性をキュラストメータ５型［オリエンテック株式会社製］により１３０℃、１５０℃で測定した。加熱硬化特性はトルクが最終値の１０％に達するまでの時間（T_{10}）、９０％に達するまでの時間（T_{90}）を測定することにより求めた。ここで、T_{10}は硬化開始時間、T_{90}は硬化完了時間と見なすことができる。また、これらの加熱硬化性シリコーン組成物の貯蔵安定性を加速試験で調べた。即ち、加熱硬化性シリコーン組成物を５０℃でエージングし、数日毎に粘度測定を行ない、その粘度が２倍の値に達する日数をもって安定貯蔵期間とした。これらの測定結果は表１に示す通りであった。

【００２３】

【表１】

		実施例					比較例		
	白金触媒含有微粒子触媒の種類	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
加熱硬化特性（秒）	130℃ T10	112.2	143.4	70.8	118.2	150.6	330.0	52.4
	130℃ T90	143.4	165.0	85.2	139.2	170.4	372.4	77.0
	150℃ T10	29.4	36.0	22.8	30.0	36.0	75.0	27.4
	150℃ T90	42.6	46.8	29.4	40.2	46.8	90.0	37.6
安定貯蔵期間（日）		44	66	38	67	38	58	5

【００２４】

【発明の効果】

本発明の加熱硬化性シリコーン組成物は、上記のような(ａ)成分～(ｄ)成分からなり、特に(ｃ)成分の白金系触媒を白金原子として０.０５～２.００重量パーセント含有する平均粒子径０.０１～１０.０μｍの熱可塑性シリコーン樹脂微粒子触媒であって、該シリコーン樹脂は５～９０モルパーセントの式：ＰｈＳｉ$O_{3/2}$（式中、Ｐｈはフェニル基である。）で示されるシロキサン単位と５～２２モルパーセントの式：ＭｅＶｉＳｉ$O_{2/2}$（式中、Ｍｅはメチル基であり、Ｖｉはビニル基である。）で示されるシロキサン単位を含有するものであり、かつガラス転移点が４０～７０℃の範囲内にある白金系触媒含有シリコーン樹脂微粒子触媒を使用しているので、室温付近の貯蔵安定性に優れ、加熱により白金系触媒の放出温度を正確にコントロールすることができ、硬化速度と貯蔵安定性をコントロールすることができ、加熱すると硬化速度が速いという特徴がある。

フロントページの続き

(72)発明者　中西　淳二
千葉県市原市千種海岸２番２　東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社　研究開発本部内

審査官　前田　孝泰

(56)参考文献　特開平０７－０７６６５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０４６９６２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１１８５３５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１４８４２３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０５９８７３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０３７０５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－００４８３３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０１４２４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－００５０６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１５７９１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０７０４４２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６６０７０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L 83/00- 83/16
CA(STN)
REGISTRY(STN)