

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4835880号
(P4835880)

(45) 発行日 平成23年12月14日(2011.12.14)

(24) 登録日 平成23年10月7日(2011.10.7)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 83/08 (2006.01) CO8L 83/08
CO8L 83/05 (2006.01) CO8L 83/05
CO8L 83/04 (2006.01) CO8L 83/04
CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
BO1D 19/00 (2006.01) BO1D 19/00 1 O 1

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2009-59205 (P2009-59205)
 (22) 出願日 平成21年3月12日(2009.3.12)
 (65) 公開番号 特開2010-209270 (P2010-209270A)
 (43) 公開日 平成22年9月24日(2010.9.24)
 審査請求日 平成23年2月22日(2011.2.22)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 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

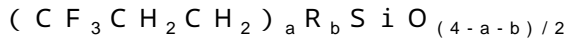
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 液状硬化性フロロシリコン組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記平均組成式：



(式中、Rは炭素数1～8の一価炭化水素基であるが、少なくとも0.001モル%はアルケニル基である。また、 $a = 0.1 \sim 1.0$ 、 $b = 2.5 \sim 1.0$ 、 $a + b = 1.8 \sim 3.0$ である。)

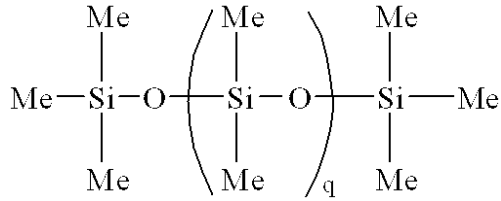
で示される25における粘度が100～500,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン：100質量部、

(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：(B)成分中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個当たり0.5～10個となる量、

(C) 付加反応触媒：有効量

を含有する液状硬化性フロロシリコン組成物を製造するに際し、これら(A)～(C)成分と共に、(A)成分100質量部に対し、脱泡剤として(D)下記式

【化 1】



(式中、Me はメチル基を表す。q は 1 以上の整数で、25 における粘度が 1 ~ 10 , 000 mPa · s となる数である。)

で表される 25 における粘度が 1 ~ 10 , 000 mPa · s であるジオルガノポリシロキサンを 0 . 001 ~ 5 質量部混合し、脱泡機にて脱泡処理することを特徴とする液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法。

10

【請求項 2】

真空脱泡機にて脱泡処理することを特徴とする請求項 1 記載の液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法。

【請求項 3】

得られた組成物の 25 における粘度が、1 ~ 10 , 000 Pa · s であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、硬化性のフロロシリコーン組成物の製造方法に関し、更に詳述すれば、脱泡性に優れる液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、フロロシリコーンエラストマー組成物は、耐ガソリン性、耐油性に優れることから航空機や車載用ゴム部品等に使用されている。また、自動車の燃料噴射制御のための空気量センサ、ガソリンタンク内のガソリン蒸気圧力センサ、給油システムの水圧やガス圧センサ等の素子の保護材としても使用されている。

【0003】

30

このような用途に使用される硬化性フロロシリコーン組成物としては、特公昭 53 - 35983 号公報、特公昭 59 - 31542 号公報、特公昭 60 - 27691 号公報、特開昭 57 - 182353 号公報、特開昭 59 - 80464 号公報 (特許文献 1 ~ 5) などに種々提案されている。

【0004】

しかしながら、フロロシリコーンポリマーは泡抜けが非常に悪い欠点がある。例えば、硬化性フロロシリコーン組成物の中で、2 液タイプのもは、使用前に主剤と硬化剤を所定量の混合比で配合後十分に混合し、更に混合時に巻き込んだ気泡を真空脱泡等により完全に脱気する必要がある。また、使用前に混合を必要としない 1 液タイプは、電気・電子部品基板のポッティング材として使用するような場合、基板上にある隙間に起因する泡が抜けづらくポッティング層中に泡が残ってしまう等の問題があった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特公昭 53 - 35983 号公報

【特許文献 2】特公昭 59 - 31542 号公報

【特許文献 3】特公昭 60 - 27691 号公報

【特許文献 4】特開昭 57 - 182353 号公報

【特許文献 5】特開昭 59 - 80464 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

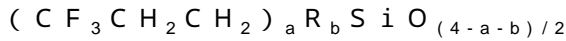
本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、脱泡性に優れる液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【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ために鋭意検討を重ねた結果、

(A) 下記平均組成式：



(式中、Rは炭素数1～8の一価炭化水素基であるが、少なくとも0.001モル%はアルケニル基である。また、 $a = 0.1 \sim 1.0$ 、 $b = 2.5 \sim 1.0$ 、 $a + b = 1.8 \sim 3.0$ である。)

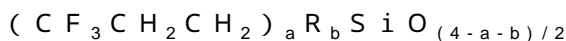
で示される25における粘度が100～500,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン、(B)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C)付加反応触媒を含有してなる液状硬化性フロロシリコーン組成物に、(D)25における粘度が1～10,000 mPa・sで、トリフロロプロピル基を含有せず、ジメチルシロキサン単位を含有するジオルガノポリシロキサンを特定量添加・配合した液状硬化性フロロシリコーン組成物が、脱泡性に優れることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】

即ち、本発明は、下記に示す液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法を提供する。

〔請求項1〕

(A) 下記平均組成式：



(式中、Rは炭素数1～8の一価炭化水素基であるが、少なくとも0.001モル%はアルケニル基である。また、 $a = 0.1 \sim 1.0$ 、 $b = 2.5 \sim 1.0$ 、 $a + b = 1.8 \sim 3.0$ である。)

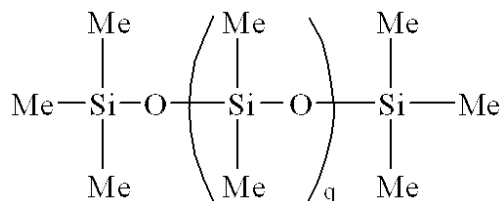
で示される25における粘度が100～500,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン：100質量部、

(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：(B)成分中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個当たり0.5～10個となる量、

(C)付加反応触媒：有効量

を含有する液状硬化性フロロシリコーン組成物を製造するに際し、これら(A)～(C)成分と共に、(A)成分100質量部に対し、脱泡剤として(D)下記式

【化1】



(式中、Meはメチル基を表す。qは1以上の整数で、25における粘度が1～10,000 mPa・sとなる数である。)

で表される25における粘度が1～10,000 mPa・sであるジオルガノポリシロキサンを0.001～5質量部混合し、脱泡機にて脱泡処理することを特徴とする液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法。

〔請求項2〕

真空脱泡機にて脱泡処理することを特徴とする請求項1記載の液状硬化性フロロシリコ

10

20

30

40

50

ーン組成物の製造方法。【請求項3】

得られた組成物の25における粘度が、1～10,000Pa・sであることを特徴とする請求項1又は2記載の液状硬化性フロロシリコーン組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の液状硬化性フロロシリコーン組成物は、フロロシリコーン由来の耐ガソリン性や耐薬品性を従来のもと同等のレベルに維持しつつ、脱泡性が著しく容易である。

【発明を実施するための形態】

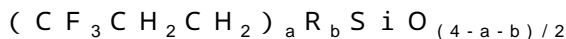
【0010】

本発明の液状硬化性フロロシリコーン組成物は、以下の(A)～(D)成分を含有してなるものである。

【0011】

- (A) オルガノポリシロキサン -

(A)成分は、本発明の組成物の主剤であり、下記平均組成式で示されるものである。



(式中、Rは炭素数1～8の一価炭化水素基であるが、少なくとも0.001モル%はアルケニル基である。また、 $a = 0.1 \sim 1.0$ 、 $b = 2.5 \sim 1.0$ 、 $a + b = 1.8 \sim 3.0$ である。)

【0012】

上記式中、Rは炭素数1～8の一価炭化水素基であり、具体的には、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、ノニル基、デシ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、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基などが挙げられる。これらの中で、メチル基、ビニル基が好ましい。

【0013】

また、ケイ素原子に結合した全有機基、即ち $R + (CF_3CH_2CH_2)$ のうち少なくとも0.001モル%、好ましくは0.001～10モル%、より好ましくは0.01～5モル%がアルケニル基、好ましくはビニル基であることが必要である。アルケニル基の量が0.001モル%より少ないと組成物の硬化性が不十分となる。また、アルケニル基の含有量が多すぎると組成物の硬化物が脆くなることがある。なお、このアルケニル基は、分子鎖末端のケイ素原子に結合していても、分子鎖途中のケイ素原子に結合していても、両者に結合していてもよい。

【0014】

aは0.1～1.0、好ましくは0.2～1.0の正数、bは2.5～1.0、好ましくは2.1～1.0の正数、 $a + b$ は1.8～3.0、好ましくは1.9～2.3の正数である。aが0.1より小さいと、組成物の硬化物の耐油性、耐溶剤性が不十分となり、1.0より大きいと工業的な製造が難しくなる。

【0015】

このオルガノポリシロキサンの分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状等が挙げられるが、基本的には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であることが好ましく、組成物の硬化物がゴム弾性を有する範囲で分岐状の構造、環状構造、三次元網状構造のものなどを含んでもよい。

【0016】

このようなオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖主鎖がメチルトリフロロプロピルシロキシ基を必須とし、任意にジメチルシロキシ基、メチルビニルシロキシ基等を有し、

10

20

30

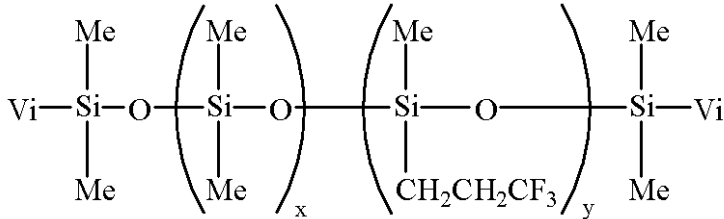
40

50

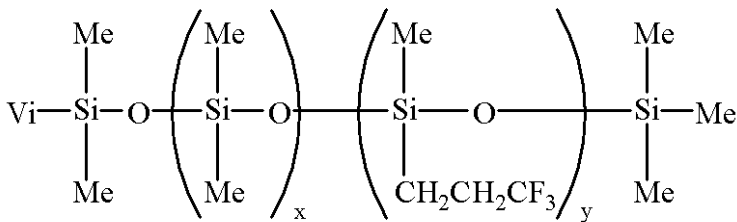
分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルビニルシリル基、メチルジビニルシリル基、トリビニルシリル基等で封鎖されたものが例示される。具体的には下記式で例示されるものを挙げることができ、また1種又は重合度や分子構造の異なる2種以上を使用することができる。

【0017】

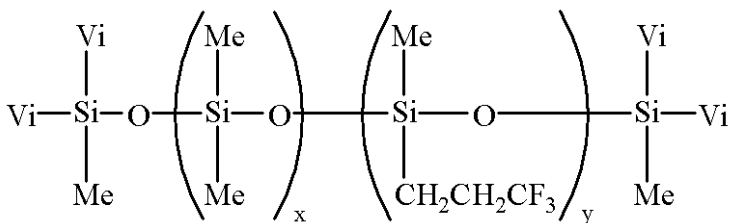
【化2】



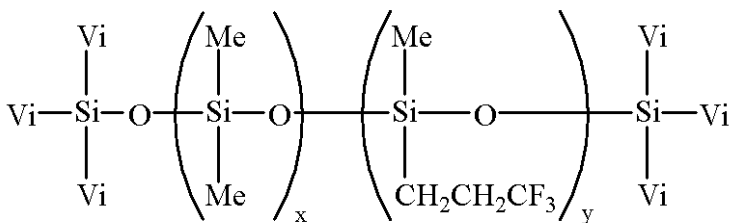
10



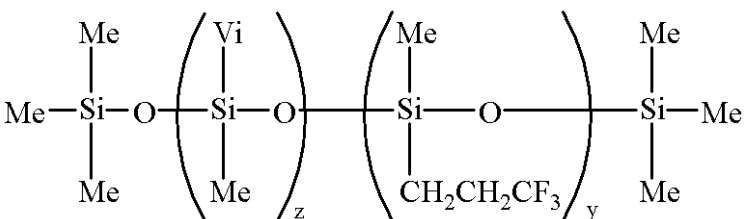
20



30



40



(式中、xは0以上、y、zは少なくとも1であり、x+y、y+zは25における粘度が100~500,000 mPa·sとなる整数である。)

【0018】

このオルガノポリシロキサンの重合度は、25における粘度が100~500,000 mPa·sとなる範囲である。

(A)成分の25における粘度は、硬化物の物理的特性が良好であり、また組成物の取扱い作業性が良好であることから、100~500,000 mPa·sの範囲内であり

50

、300～100,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。25における粘度が100 mPa・s未満であると硬化物の強度が不十分となり、500,000 mPa・sを超えると取扱い性が低下する。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、同じ)。

【0019】

また、優れた炭化水素溶剤耐久性を持たせるためには、分子中のR(CH₂CH₂CF₃)SiO単位の含有量は、好ましくは10モル%以上、より好ましくは20モル%以上、特に好ましくは30～100モル%である。

また、シリコーンゲル等低硬度のシリコーンゴムを与えるシリコーン組成物を得る場合には、トリフロロプロピル基を含有し、アルケニル基を有しないオルガノポリシロキサンを配合してもよい。具体的には上記式でビニル基をメチル基に変えたもの等が例示される。

10

【0020】

- (B)オルガノヒドロジェンポリシロキサン -

(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、(A)成分とヒドロシリル化付加反応し、架橋剤として作用する。(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。(B)成分の分子構造に特に制限はなく、例えば、直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状構造(樹脂状)等の、従来製造されている各種のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用することができる。

【0021】

(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3～100個、特に好ましくは3～50個のケイ素原子に結合した水素原子(即ち、ヒドロシリル基(SiH基))を有する。(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンが直鎖状構造を有する場合、これらのSiH基は、分子鎖末端及び分子鎖途中(分子鎖非末端)のどちらか一方にのみ位置していても、その両方に位置していてもよい。

20

【0022】

ケイ素原子に結合した水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、非置換もしくは置換の脂肪族不飽和結合を含有しない同一又は異種の一価炭化水素基が例示でき、具体的には、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、ノニル基、デシ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ールキル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子等で置換したもの、例えばトリフロロプロピル基などが挙げられ、好ましくはメチル基、トリフロロプロピル基である。

30

【0023】

(B)成分の1分子中のケイ素原子の数(重合度)は、好ましくは2～300個、より好ましくは3～200個、更に好ましくは4～150個である。

【0024】

更に、(B)成分は室温(25)で液状であり、(B)成分の25における粘度は0.1～1,000 mPa・sであることが好ましく、より好ましくは0.5～500 mPa・sである。粘度が低すぎても高すぎても作業性が低下することがある。

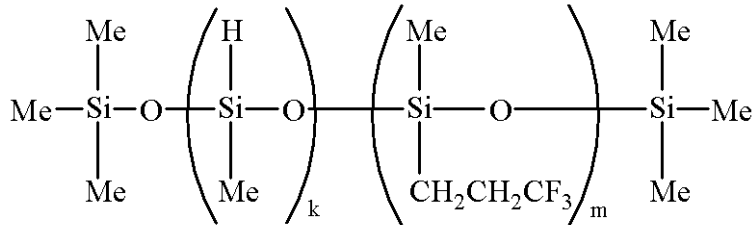
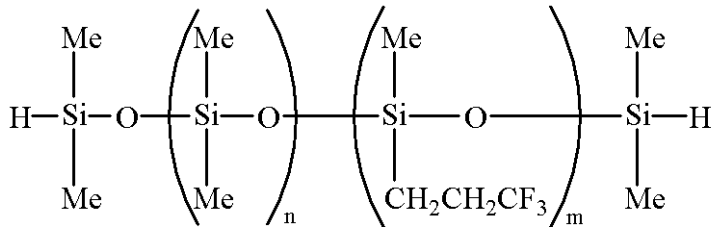
40

【0025】

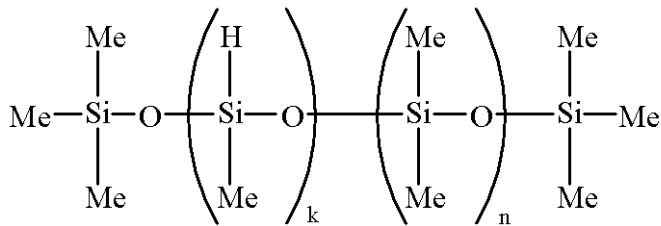
(B)成分としては、例えば、下記に示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン等を挙げることができ、これらの1種又は重合度や分子構造の異なる2種以上を使用することができる。

【0026】

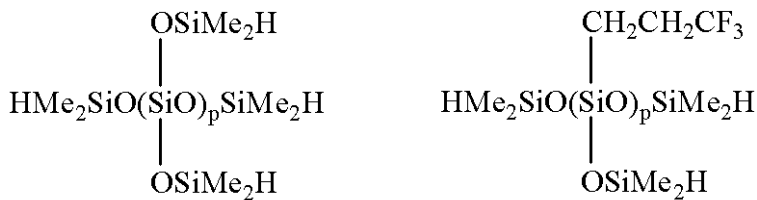
【化3】



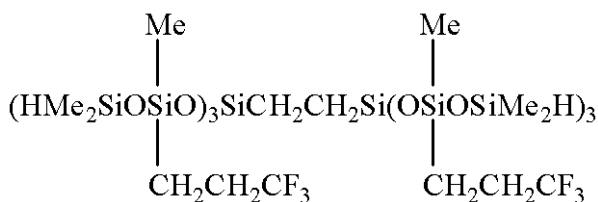
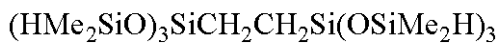
10



20



30



40

(式中、kは2以上の整数、m、nは0以上の整数で、mは好ましくは1以上の整数、pは1以上の整数である。)

【0027】

(B)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の数が0.5~10個、好ましくは1~5個の範囲内となる量である。該配合量が(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5個未満となる量であると、得られる組成物は十分に硬化しない。また、該配合量が(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対して(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が10個を超える量であると、得られる

50

シリコーンゴムの耐熱性が極端に劣ったものとなる。

【0028】

- (C) 付加反応触媒 -

(C) 成分の付加反応触媒は、(A) 成分中のアルケニル基と(B) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子との付加反応を促進するものであればいかなる触媒であってもよい。その具体例としては、白金、パラジウム、ロジウム等や塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサン又はアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等の、白金族金属又はそれらの化合物が挙げられるが、特に好ましくは白金系化合物である。

(C) 成分は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0029】

(C) 成分の配合量は、触媒としての有効量でよいが、(A) 成分及び(B) 成分の合計量に対して、触媒金属元素に換算して質量基準で1~500ppmの範囲であることが好ましく、10~100ppmの範囲であることがより好ましい。かかる範囲を満たすと、付加反応の反応速度が適切なものとなり、かつ硬化物の耐熱性が良好なものとなる。

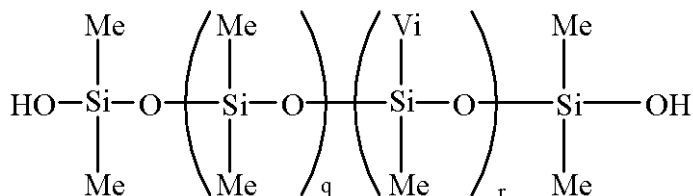
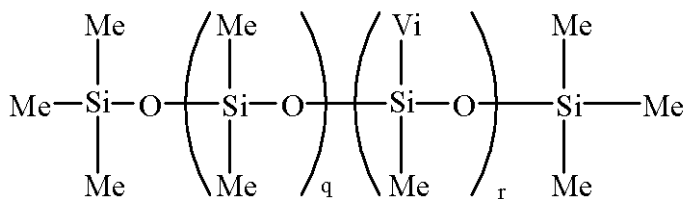
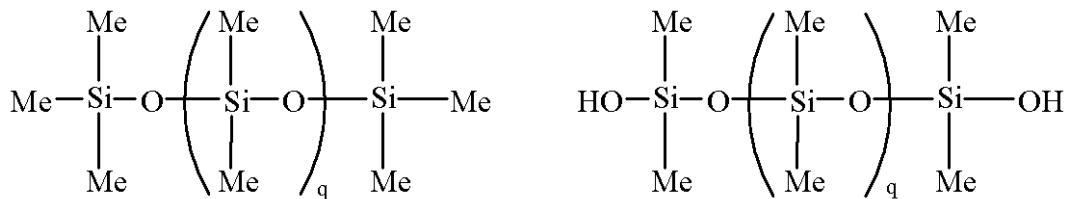
【0030】

- (D) ジオルガノポリシロキサン -

(D) 成分は、25℃における粘度が1~10,000mPa・sで、トリフロロプロピル基を含有せず、ジメチルシロキサン単位を含有するジオルガノポリシロキサンであり、泡抜けを容易にさせる成分である。(D) 成分としては、主鎖がジメチルシロキサン単位を必須とし、任意にメチルビニルシロキサン単位等のジオルガノシロキサン単位からなり、分子鎖末端がトリメチルシリル基、ジメチルヒドロキシシリル基等のトリオルガノシリル基、ジオルガノヒドロキシシリル基で封鎖されたものである。ここでメチル基以外の有機基としては、上述したRからメチル基を除いたものが挙げられる。具体的には、下記に示されるジオルガノポリシロキサン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

【0031】

【化4】



10

20

30

40

50

(式中、 q 、 r は1以上で、 q 、 $q+r$ は25における粘度が $1 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲となる整数である。)

【0032】

(D)成分の25における粘度は、 $1 \sim 10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であり、 $5 \sim 100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であることが好ましい。25における粘度が $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 未満でも、 $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ より高くても脱泡性向上効果が不十分となる。

【0033】

(D)成分のジメチルオルガノポリシロキサン配合量は、(A)成分100質量部に対して $0.001 \sim 5$ 質量部であり、好ましくは $0.001 \sim 1$ 質量部である。配合量が5質量部を超えても脱泡性がよりよくなることはない。 0.001 質量部未満になると脱泡性が十分でなくなる。

10

【0034】

本発明の組成物には、補強性を向上させるために(E)微粉末シリカを配合することが好ましい。即ち、微粉末シリカは本組成物の硬化物に高引裂き強度を付与するものであって、これを補強剤として使用することにより、十分な引裂き強度を有する硬化物を形成することができる。

この微粉末シリカは、比表面積(BET法)が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、硬化物に十分な引裂き強度を付与することができないことがある。

20

【0035】

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($50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上)であれば、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(乾式シリカ)、沈降シリカ(湿式シリカ)等が挙げられる。

【0036】

微粉末シリカはそのまま使用してもよいが、組成物に良好な流動性を付与するため、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のメチルクロロシラン類、ジメチルポリシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ジビニルテ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等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。

30

(E)成分は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

【0037】

(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質量部以下であることが好ましく、より好ましくは $1 \sim 50$ 質量部、特に好ましくは $5 \sim 40$ 質量部である。配合量が少なすぎると、十分な引裂き強度が得られないことがあり、配合量が多すぎると、組成物の流動性が低下して作業性が悪くなることがある。

【0038】

- その他の成分 -

本発明の組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、上記成分の他に付加反応硬化型シリコン組成物用としての公知の成分を添加してもよい。例えば、(C)成分の付加反応触媒に対して硬化抑制効果を持つ化合物とされている従来公知の反応抑制剤をすべて使用することができる。この反応抑制剤としては、トリフェニルホスフィン等のリン含有化合物；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等の窒素含有化合物；硫黄含有化合物；アセチレン系化合物；ヒドロパーオキシ化合物；マレイン酸誘導体等が例示される。

40

反応抑制剤による硬化抑制効果の度合いは、反応抑制剤の化学構造によって大きく異なるため、反応抑制剤の配合量は、使用する反応抑制剤ごとに最適な量に調整することが好ましい。配合量が少なすぎると室温での組成物の長期貯蔵安定性が得られないことがあり、逆に多すぎると組成物の硬化がかえって阻害されるおそれがあるが、通常は、(A)成

50

分のオルガノポリシロキサン 100 質量部に対して 0.001 ~ 5 質量部である。

【0039】

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疎水化処理した充填剤等；シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー等が挙げられる。

【0040】

更に、本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、可塑剤、耐熱添加剤、チクソ性付与剤、顔料、染料、防かび剤等を配合することができる。

【0041】

本発明の組成物は、上記各成分を公知の方法により混合することで得ることができる。なお、得られた組成物は液状であり、該組成物の 25 における粘度は、1 ~ 10,000 Pa·s、特に 5 ~ 5,000 Pa·s であることが好ましい。

【0042】

また、本発明の組成物は脱泡性に優れるものであり、脱泡機、特に真空脱泡機にて脱気した場合、(D)成分が入らない組成物に比べて効率よく、高精度に脱泡することができ、本組成物の硬化物から得られる成型品(シリコーンゴム、シリコーンゲル等)の不良率を著しく低減することができる。

【0043】

本発明の組成物の硬化方法、条件は、公知の硬化方法、条件を採用することができ、通常、100 ~ 180 において 1 ~ 60 分とすることができる。

【実施例】

【0044】

以下、参考例と実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に何ら制限されるものではない。なお、下記例で部は質量部を示し、粘度は回転粘度計による 25 での測定値である。また、下記式において、Me はメチル基、Vi はビニル基である。

【0045】

[参考例 1]

下記平均組成式(1)で示される平均で末端の 80 モル%がビニルジメチルシリル基及び 20 モル%がトリメチルシリル基により封鎖された、粘度が 700 mPa·s のフロロシリコーン 100 部、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%含有するトルエン溶液 0.05 部、エチニルシクロヘキサノール 0.1 部、下記式(2)で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン 17 部、下記式(3)で示されるジメチルオルガノポリシロキサン 0.01 部を混合した後、混合中に巻き込んだ気泡を真空脱泡機にて脱気した。完全に脱気するのに 10 秒を要した。脱気された組成物を 150, 30 時間硬化させたところ、針入度(ASTM、1/4スケール)65の硬化物を得た。

【0046】

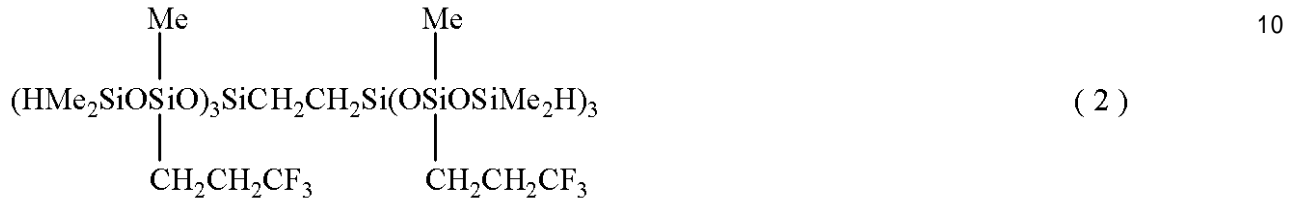
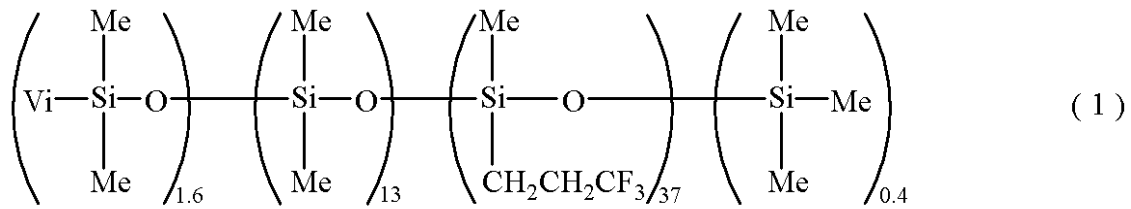
10

20

30

40

【化5】



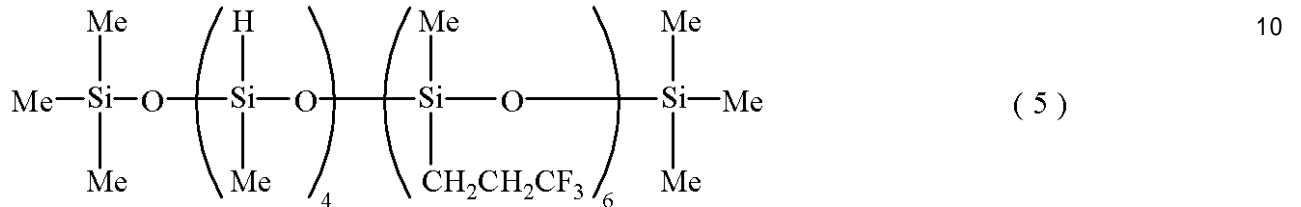
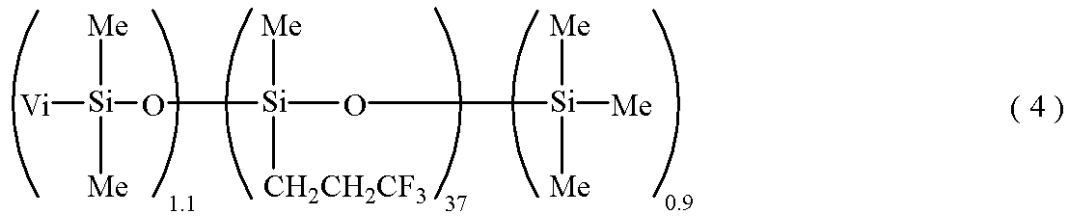
【0047】

[実施例1]

下記平均組成式(4)で示される平均で末端の55モル%がビニルジメチルシリル基及び45モル%がトリメチルシリル基により封鎖された、粘度が2,500 mPa·sのフロロシリコン100部、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%含有するトルエン溶液0.05部、エチニルシクロヘキサノール0.06部、下記式(5)で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン6部、下記式(6)で示されるジメチルオルガノポリシロキサン0.01部を混合した後、混合中に巻き込んだ気泡を真空脱泡機にて脱気した。完全に脱気するのに10秒を要した。脱気された組成物を125℃、30時間硬化させたところ、針入度(ASTM、1/4スケール)65の硬化物を得た。

【0048】

【化6】



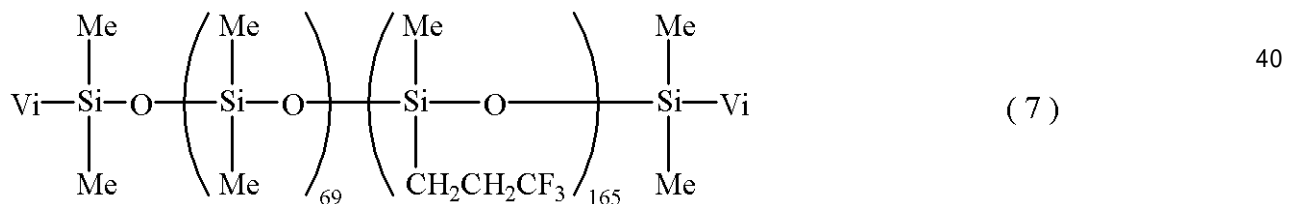
【0049】

[実施例2]

下記式(7)で示される分子末端がビニルジメチルシリル基で封鎖された、粘度が5,000 mPa·sのフロロシリコーン100部に、トリメチルシリル基で表面処理された比表面積が180 m²/gの乾式微粉シリカ30部を加え、ニーダー混練機で混練して均一化し、混合物(A)を得た。この混合物にテトラメチルテトラビニルシクロシロキサン0.5部、酸化鉄0.5部、酸化セリウム0.3部を添加混合した後、3本ロールで均一化した。その後、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%含有するトルエン溶液0.2部、参考例1で使用した式(2)のオルガノヒドロジェンポリシロキサン3部、実施例1で使用した式(6)のジメチルオルガノポリシロキサン2部を混合した後、混合中に巻き込んだ気泡を真空脱泡機にて脱気した。完全に脱気するのに60秒を要した。脱気された組成物を150℃, 1時間硬化させたところ、硬度(デュロメータA)40の硬化物を得た。

【0050】

【化7】



【0051】

[比較例1]

ジメチルオルガノポリシロキサン0.01部を使用しなかった以外は参考例1に従って混合物を調製し、混合中に巻き込んだ気泡を真空脱泡機にて脱気した。完全に脱気するのに60秒を要した。脱気された組成物を150℃, 30時間硬化させたところ、針入度(ASTM、1/4スケール)65の硬化物を得た。

【 0 0 5 2 】

[比較例 2]

ジメチルオルガノポリシロキサン 0 . 0 1 部を使用しなかった以外は実施例 1 に従って混合物を調製し、混合中に巻き込んだ気泡を真空脱泡機にて脱気した。完全に脱気するのに 6 0 秒を要した。脱気された組成物を 1 2 5 , 3 0 時間硬化させたところ、針入度 (A S T M、1 / 4 スケール) 6 5 の硬化物を得た。

【 0 0 5 3 】

[比較例 3]

ジメチルオルガノポリシロキサン 2 部を使用しなかった以外は実施例 2 に従って混合物を調製し、混合中に巻き込んだ気泡を真空脱泡機にて脱気した。完全に脱気するのに 2 4 0 秒を要した。脱気された組成物を 1 5 0 , 1 時間硬化させたところ、硬度 (デュロメータ A) 4 0 の硬化物を得た。

フロントページの続き

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開平04 - 236265 (JP, A)
特開2009 - 091449 (JP, A)
特開平02 - 016161 (JP, A)
特開昭63 - 191859 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16
B01D 19/00 - 19/04