

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



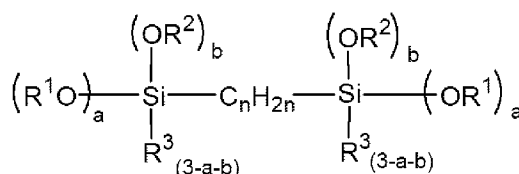
(10) 国際公開番号

WO 2023/190893 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) C08K 5/5419 (2006.01)
C08K 3/013 (2018.01) C08L 83/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013224
- (22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)
- (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 2022-060384 2022年3月31日(31.03.2022) JP
- (71) 出願人: ダウ・東レ株式会社 (DOW TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408617 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山▲崎▼亮介(YAMAZAKI, Ryosuke); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 米田 裕(KOMEDA, Yutaka); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (JP). 遠藤 央之(ENDO, Hisayuki); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内 Chiba (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, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: CURABLE SILICONE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性シリコン組成物



(57) Abstract: The present invention relates to a curable silicone composition comprising at least: (A) an organopolysiloxane resin that has at least two aliphatic unsaturated monovalent hydrocarbon groups per molecule; (B) an organopolysiloxane that has at least two silicon atom-bonded hydrogen atoms per molecule; (C) bis(alkynylsilyl)alkane represented by a general formula (in the formula, R¹ are each independently a C5-12 alkynyl group, R² are each independently a C1-3 alkyl group or a hydrogen atom, R³ are each independently a C1-3 alkyl group, a are each independently 1, 2, or 3, b are each independently 0, 1, or 2, where a+b is 2 or 3, and n is an integer of 2-20); and (D) a platinum group metal hydrosilylation reaction catalyst. The present composition is characterized in that, when removing an organic solvent used in producing the composition, the removal of a hydrosilylation reaction inhibiting agent along with the organic solvent is suppressed, and there is little change in curability and storage stability.

WO 2023/190893 A1

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, ME, 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))

(57) 要約：本発明は、(A) 一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和一価炭化水素基を有するオルガノポリシロキサン樹脂、(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(C) 一般式 (式中、 R^1 は独立に炭素数5~12のアルキニル基、 R^2 は独立に炭素数1~3のアルキル基または水素原子、 R^3 は独立に炭素数1~3のアルキル基、 a は独立に1、2、または3、 b は独立に0、1、または2、かつ $a + b$ は2または3、 n は2~20の整数) で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、および(D) 白金族金属系ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物に関する。本組成物は、これを調製する際に使用した有機溶媒の除去の際に、該有機溶剤と共にヒドロシリル化反応抑制剤の除去が抑制され、硬化性や貯蔵安定性の変化が小さいという特徴がある。

明 細 書

発明の名称：硬化性シリコーン組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性シリコーン組成物に関する。

背景技術

[0002] 脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基とケイ素原子結合水素原子によるヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物には、その硬化性を制御するため、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-シクロヘキサン-1-オール等のアセチレンアルコールを配合することは周知であり、前記組成物の貯蔵中のヒドロシリル化反応を十分に抑制し、加熱により速やかに前記組成物を硬化させるため、前記アセチレンアルコールをシリル化したシラン化合物を配合することや（特許文献1～3）、前記アセチレンアルコールをシロキシ化したオルガノシロキサンを配合することが知られている（特許文献4, 5）。

[0003] しかし、このようなアセチレンアルコールをシリル化したシラン化合物あるいはアセチレンアルコールをシロキシ化したオルガノシロキサンを、特許文献6, 7に開示されるようなホットメルト型の硬化性シリコーン組成物にヒドロシリル化反応抑制剤として配合した場合、該組成物を調製するために使用した有機溶媒を除去する際に、該有機溶剤と共にヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が除去されることや、また、前記組成物を熱溶融混合もしくは熱成形する際に、ヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が揮発することで、得られるホットメルト型の硬化性シリコーン組成物の硬化性や貯蔵安定性が変化するという課題がある。

[0004] 一方、特許文献8には、ビス(アルキニルオキシシリル)アルカンが、また、特許文献9には、これを含有する硬化性シリコーン組成物が開示されている。しかし、特許文献8, 9には、さらにケイ素原子結合のアルコキシ基ま

たは水酸基（シラノール基）を有するビス(アルキニルオキシシリル)アルカンについては記載も示唆もない。また、特許文献8, 9には、ビス(アルキニルオキシシリル)アルカンをホットメルト型の硬化性シリコーン組成物のヒドロシリル化反応抑制剤として配合することについての記載も示唆もない。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開昭59-133252号公報
特許文献2：特開昭61-000261号公報
特許文献3：特開昭64-011160号公報
特許文献4：特開昭52-093468号公報
特許文献5：特開昭64-051466号公報
特許文献6：特開2007-308542号公報
特許文献7：特開2021-107550号公報
特許文献8：特開平04-036292号公報
特許文献9：特開平04-161459号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、硬化性シリコーン組成物を調製するために使用した有機溶媒を除去する際に、該有機溶剤と共にヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が除去することが抑制され、また、前記組成物を熱溶融混合もしくは熱成形する際に、ヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が揮発することが抑制される、硬化性や貯蔵安定性の変化が小さい硬化性シリコーン組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

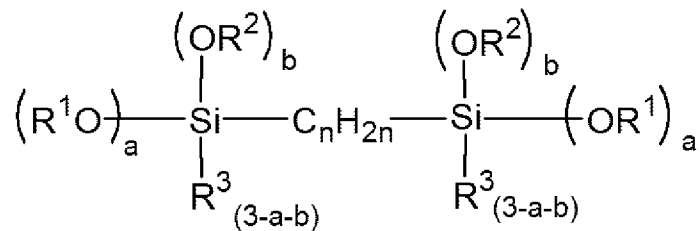
- [0007] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、
(A) 一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和一価炭化水素基を有し、式： $RSiO_{3/2}$ （式中、Rは脂肪族不飽和基を含むかあるいは含まない一価炭化

水素基である。) で表されるシロキサン単位および/または式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を (A) 成分を構成する全シロキサン単位の少なくとも 20 モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂、

(B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、

(C) 一般式：

[化1]



(式中、 R^1 は独立に炭素数 5～12 のアルキニル基であり、 R^2 は独立に炭素数 1～3 のアルキル基または水素原子であり、 R^3 は独立に炭素数 1～3 のアルキル基であり、 a は独立に 1、2、または 3、 b は独立に 0、1、または 2、かつ $a+b$ は 2 または 3 であり、 n は 2～20 の整数である。)

で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、および

(D) 白金族金属系ヒドロシリル化反応用触媒

から少なくともなり、(B) 成分の含有量は、(A) 成分中の脂肪族不飽和炭化水素基 1 モルに対して、(B) 成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.1～20 モルとなる量であり、(C) 成分の含有量は、(A) 成分～(D) 成分の合計量に対して質量単位で 10～5,000 ppm となる量であり、(D) 成分の含有量は、白金系金属量が (A) 成分～(D) 成分の合計量に対して質量単位で 0.01～1,000 ppm となる量であることを特徴とする。

[0008] (A) 成分は、平均単位式：



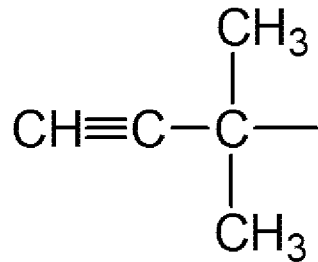
(式中、各 R^4 は独立して炭素数 1～12 の一価炭化水素基であり、但し、一分子中の全 R^4 のうち少なくとも 2 個は脂肪族不飽和炭化水素基であり、各 R^5 は独立し脂肪族不飽和結合を有さない炭素数 1～12 の一価炭化水素基であ

り； R^6 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり； d 、 e 、 f 、 g および h は、 $0.10 \leq d \leq 0.80$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、 $0 \leq f \leq 0.80$ 、 $0 \leq g \leq 0.70$ 、 $0 \leq h \leq 0.05$ 、但し、 $0.2 \leq f + g$ 、かつ、 $d + e + f + g = 1$ を満たす数である。）

で表されるオルガノポリシロキサン樹脂であることが好ましい。

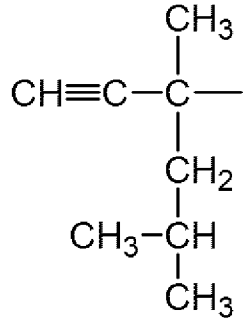
[0009] 本組成物において、(C)成分中の R^1 は、式：

[化2]



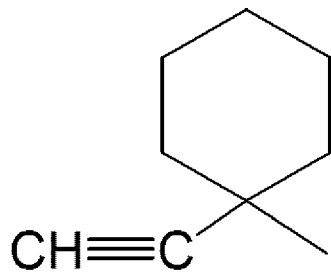
で表されるアルキニル基、式：

[化3]



で表されるアルキニル基、または式：

[化4]



で表されるアルキニル基であることが好ましい。

[0010] 本組成物は、さらに、(E)充填剤を、(A)成分100質量部に対して

100～3,000質量部含有することが好ましく、その際、さらに、(F) 表面処理剤を、(E) 成分100質量部に対して0.05～10質量部含有することが好ましい。

[0011] 本組成物は、さらに、(G) 接着促進剤を、(A) 成分100質量部に対して0.1～10質量部含有することが好ましい。

発明の効果

[0012] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、これを調製する際に使用した有機溶媒を除去する際に、該有機溶剤と共にヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が除去されることが抑制され、また、これを熱溶融混合もしくは熱成形する際に、ヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が揮発することが抑制され、硬化性や貯蔵安定性の変化が小さいという特徴がある。

発明を実施するための形態

[0013] <用語の定義>

本発明において「ホットメルト型」とは、25℃において非流動性であり、加熱により軟化もしくは溶融するものを示す。ここで、非流動性とは、無負荷の状態では流動しないことを意味し、例えば、JIS K 6863-1994「ホットメルト接着剤の軟化点試験方法」で規定されるホットメルト接着剤の環球法による軟化点試験方法で測定される軟化点未満での状態を示し、その軟化点は、好ましくは、50℃以上である。

[0014] 本発明の硬化性シリコーン組成物を詳細に説明する。

(A) 成分は、一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和一価炭化水素基を有し、式： $\text{RSiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位および／または式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を(A)成分を構成する全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂である。(A)成分中の脂肪族不飽和一価炭化水素基としては、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、ヘプテニル基等の炭素数2～12のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。

[0015] (A)成分の分子構造は限定されないが、式： $\text{RSiO}_{3/2}$ で表されるシロキ

サン単位および／または式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を、(A)成分を構成する全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有することから、分岐鎖状あるいは樹脂状である。このような(A)成分としては、平均単位式：

$(\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2})_d(\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2})_e(\text{R}^5\text{SiO}_{3/2})_f(\text{SiO}_{4/2})_g(\text{R}^6\text{O}_{1/2})_h$
で表されるオルガノポリシロキサン樹脂が好ましい。

[0016] 式中、各 R^4 は独立して炭素数1～12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、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等の炭素数1～12のアルキル基；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、ヘプテニル基等の炭素数2～12のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～12のアラルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、ビニル基である。なお、一分子中の全 R^4 のうち少なくとも2個は脂肪族不飽和炭化水素基、好ましくは、アルケニル基、特に好ましくは、ビニル基である。

[0017] また、式中、各 R^5 は独立し脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～12の一価炭化水素基であり、前記と同様のアルキル基、アリール基、アラルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、またはフェニル基である。

[0018] また、式中、 R^6 は水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり、 R^6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が例示される。

[0019] また、式中、 d は、一般式： $\text{R}^4_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（以下、「M単位」ということがある。）の割合を示す数であり、 $0.10 \leq d \leq 0.80$ を満たす数である。これは、 d が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好である。また、式中、 e は、一般式： $\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（以下、「D単位」ということがある。）の割合を示す数であり、 $0 \leq e \leq 0.05$ を満たす数である。これは、 e が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。また、 f は、一般式： $\text{R}^5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（以

下、「T単位」ということがある。)の割合を示す数であり、 $0 \leq f \leq 0.80$ を満たす数である。これは、 f が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。また、 g は、一般式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位（以下、「Q単位」ということがある。）の割合を示す数であり、 $0 \leq g \leq 0.70$ を満たす数である。これは、 g が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。ここで、 $f + g$ は 0.20 以上である。すなわち、T単位およびQ単位のいずれかは必須である。また、 h は、一般式： $\text{R}^6\text{O}_{1/2}$ で表される単位の割合を示す数であり、 $0 \leq h \leq 0.05$ を満たす数である。これは、 h が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。なお、式中、 d 、 e 、 f 、および g の合計は 1 である。

[0020] (B)成分は、一分子中に少なくとも2個のケイ素結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、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、ヘプチル基等の炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数 $6 \sim 12$ のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数 $7 \sim 12$ のアラルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、(B)成分には、本発明の目的を損なわない範囲で、ケイ素原子に、水酸基や、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数 $1 \sim 3$ のアルコキシ基が少量結合していてもよい。

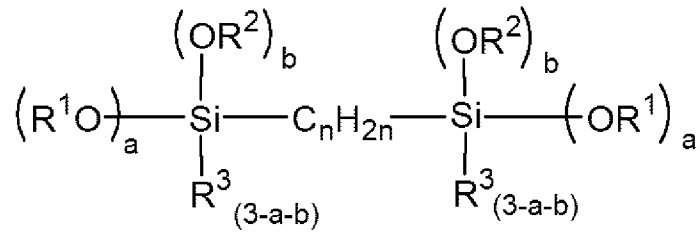
[0021] このような(B)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、あるいは樹脂状が挙げられる。このような(B)成分としては、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖

メチルヒドロジェンポリシロキサン、環状メチルヒドロジェンポリシロキサン、環状メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、および式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体が例示される。特に、本組成物に速硬化性が要求される場合には、(B)成分として、 $\text{HR}^7_2\text{SiO}_{1/2}$ （式中、各 R^7 は独立して炭素数1～12のアルキル基である。）で表されるシロキサン単位を有する、直鎖状あるいは分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0022] 本組成物において、(B)成分の含有量は、(A)成分中の脂肪族不飽和炭化水素基1モルに対して、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～20モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.5～10モルの範囲内、0.5～5モルの範囲内、あるいは0.7～3モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の耐熱性が良好であるからである。

[0023] (C)成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

[化5]

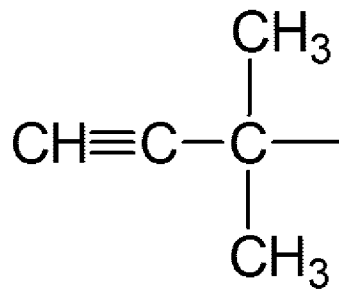


で表される。

[0024] 式中、 R^1 は独立に炭素数5～12のアルキニル基であり、式： C_mH_{2m-3} （式中、 m は5～12の整数である。）で表される直鎖状または分岐鎖状のアルキニル基、あるいは式： C_mH_{2m-5} （式中、 m は前記と同じである。）で表される環状構造を含むアルキニル基が例示され、好ましくは、分岐鎖状のアルキニル基、または環状構造を含むアルキニル基である。

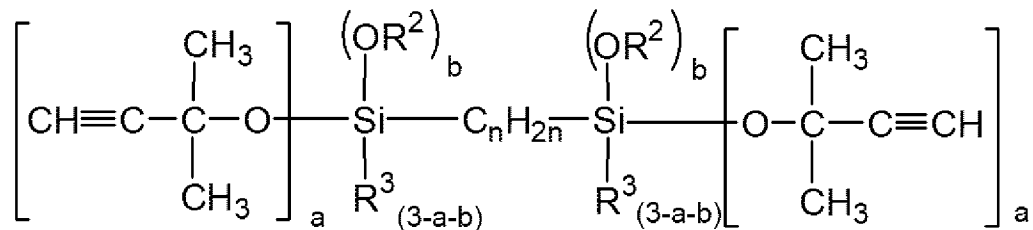
[0025] 具体的には、 R^1 が、式：

[化6]



で表される分岐鎖状のアルキニル基である場合、(C)成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

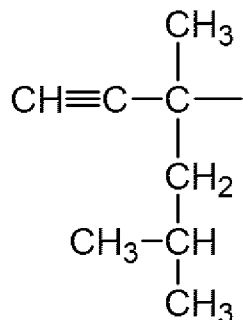
[化7]



で表される。

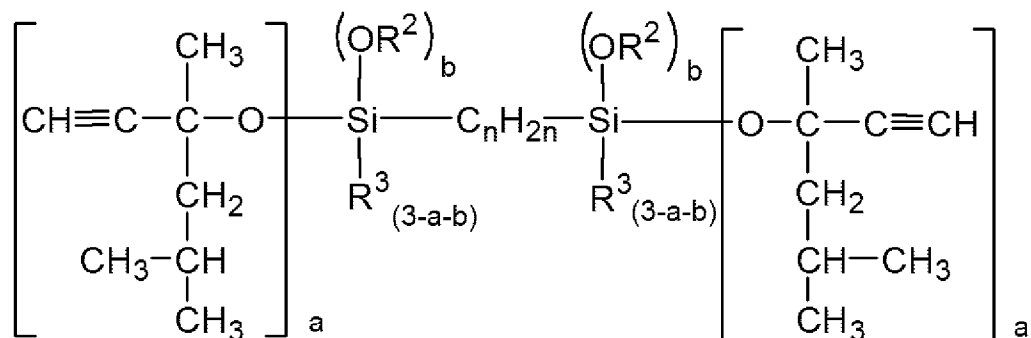
[0026] また、 R^1 が、式：

[化8]



で表される分岐鎖状のアルキニル基である場合、(C)成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

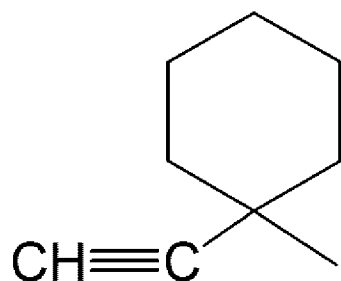
[化9]



で表される。

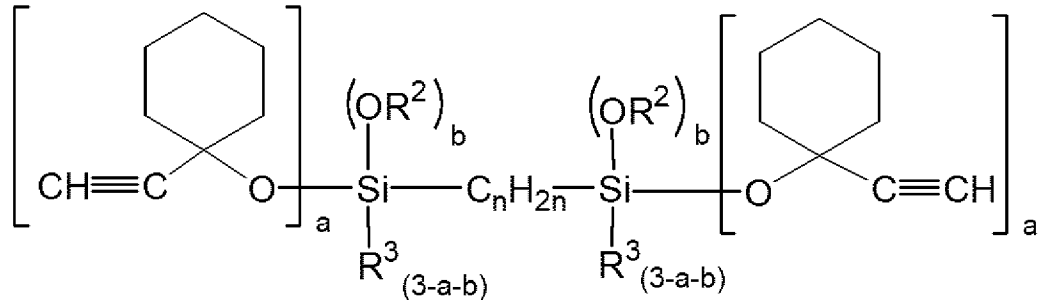
[0027] また、R¹が、式：

[化10]



で表される分岐鎖状のアルキニル基である場合、(C)成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

[化11]



で表される。

[0028] また、上式中、 R^2 は独立に炭素数1～3のアルキル基または水素原子であり、 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、好ましくは、メチル基である。

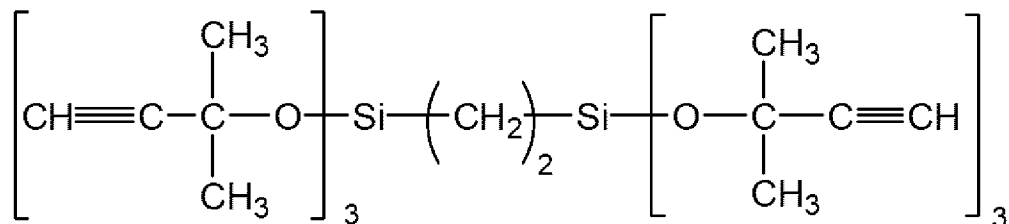
[0029] また、上式中、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、好ましくは、メチル基である。

[0030] また、上式中、 a は独立に、分子鎖末端のケイ素原子に結合するアルキニルオキシ基の結合数を示す、1、2、または3である。また、上式中、 b は独立に、分子鎖末端のケイ素原子に結合するアルコキシ基または水酸基（シラノール基）の結合数を示す、0、1、または2である。なお、上式中、 $a + b$ は2または3である。（C）成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンにおいて、分子鎖末端に少なくとも1個または2個のケイ素原子結合のアルコキシ基または水酸基（シラノール基）を有する場合、すなわち、上式中の少なくとも一方の b が1または2であると、本組成物の接着性を向上することができる。

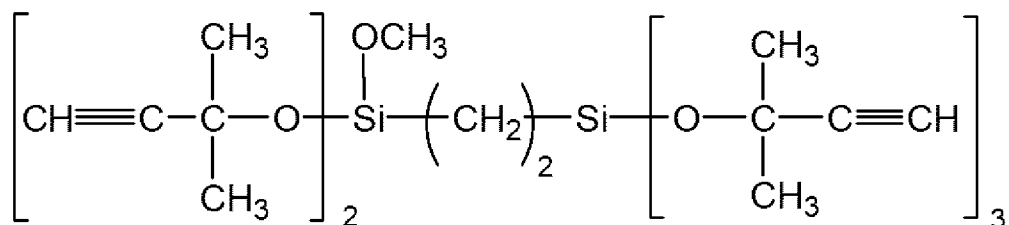
[0031] また、上式中の n は2～20の整数であり、好ましくは、6～20の整数、あるいは、6～10の整数である。これは、 n の値が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化性シリコーン組成物の透明性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、硬化性シリコーン組成物に少量配合しても、十分にヒドロシリル化反応を抑制することができるからである。

[0032] このような（C）成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンとしては、下記式で表される化合物が例示される。

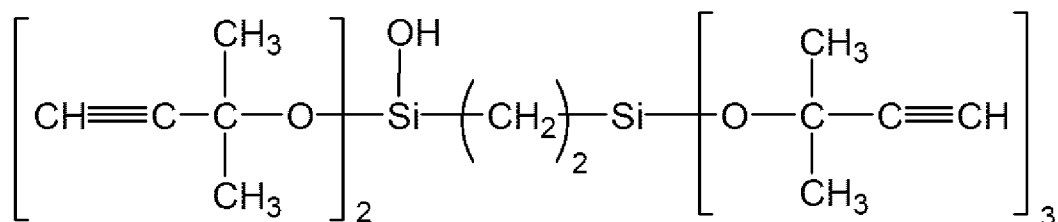
[化12]



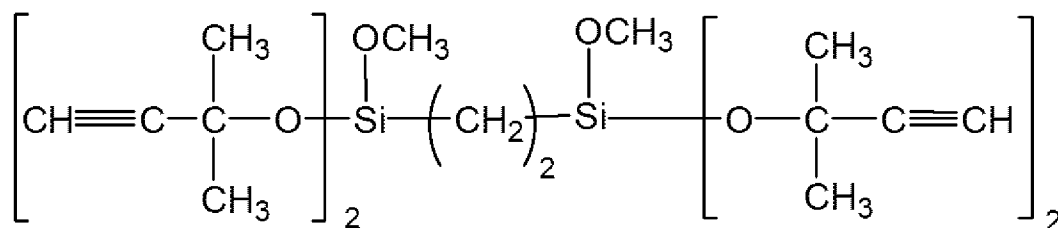
[化13]



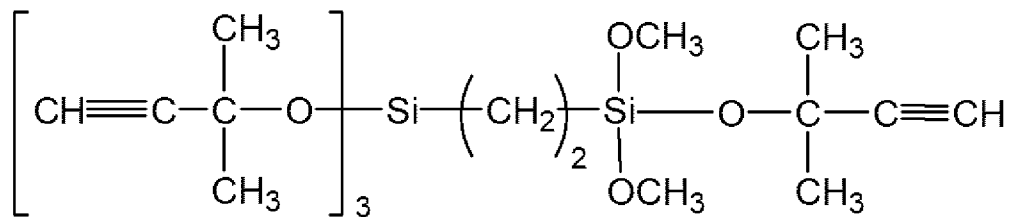
[化14]



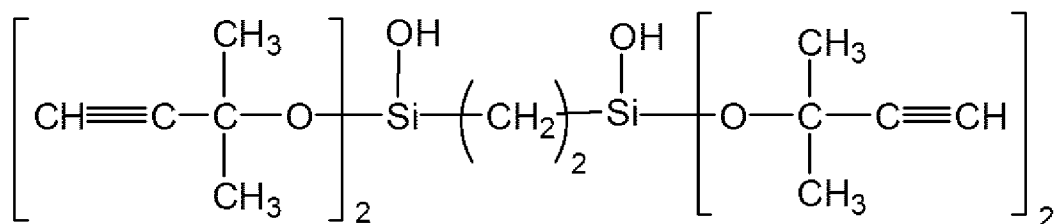
[化15]



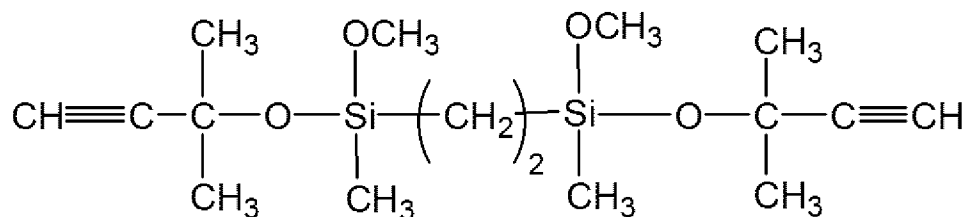
[化16]



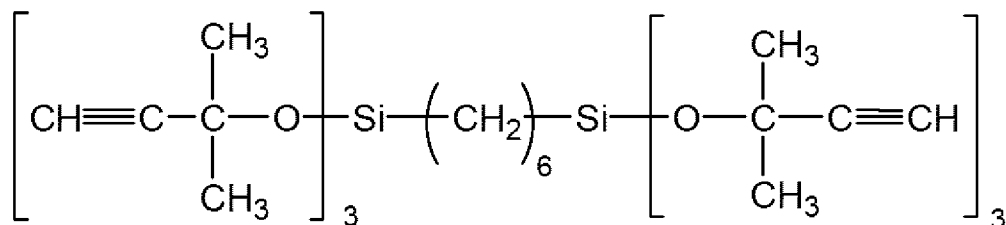
[化17]



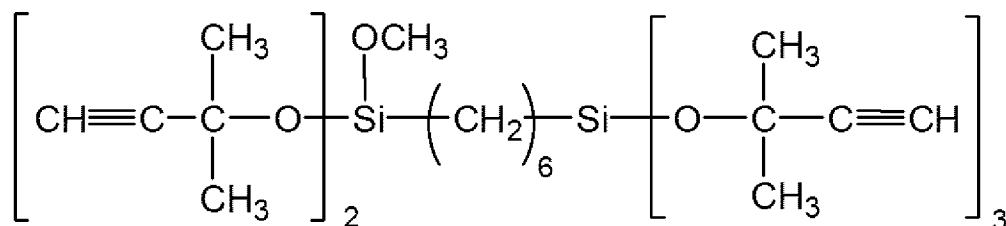
[化18]



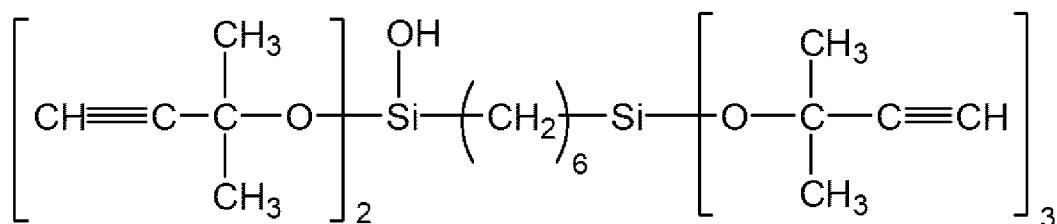
[化19]



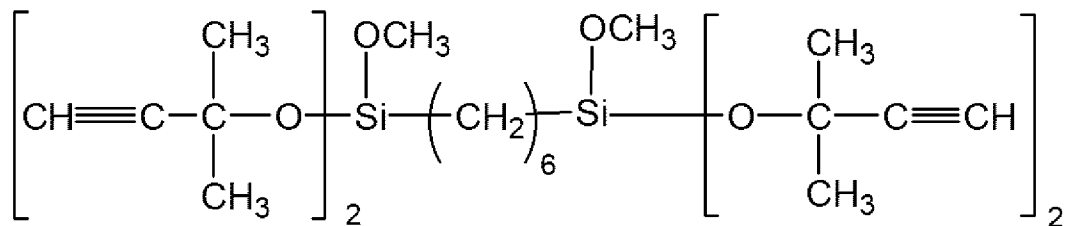
[化20]



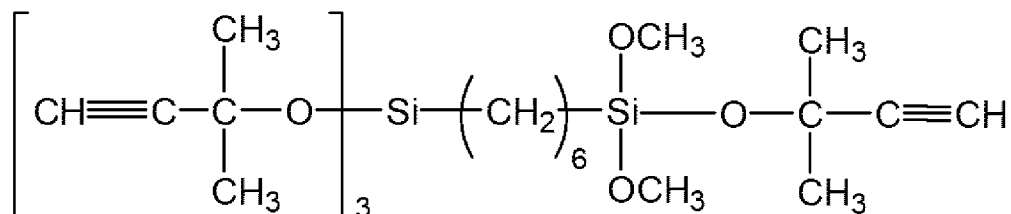
[化21]



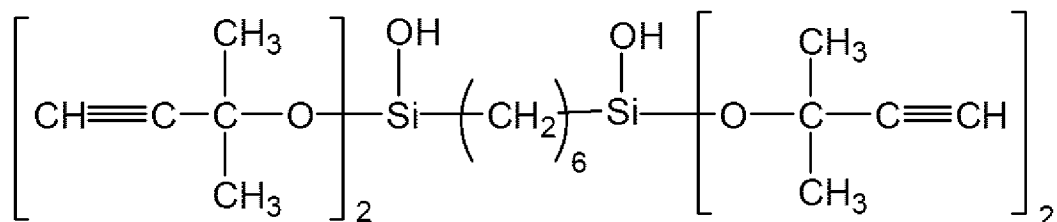
[化22]



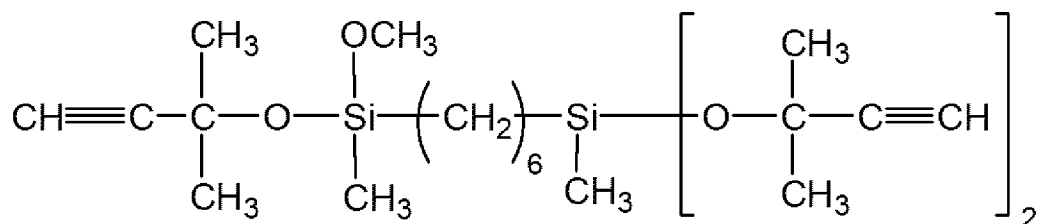
[化23]



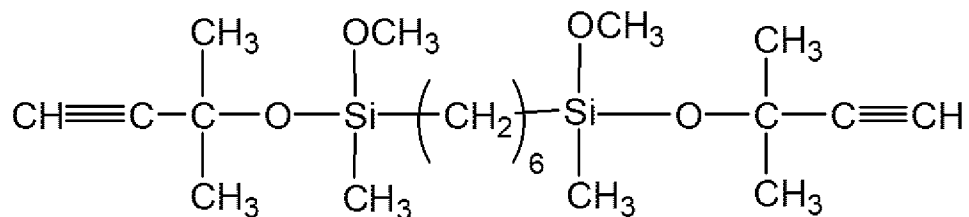
[化24]



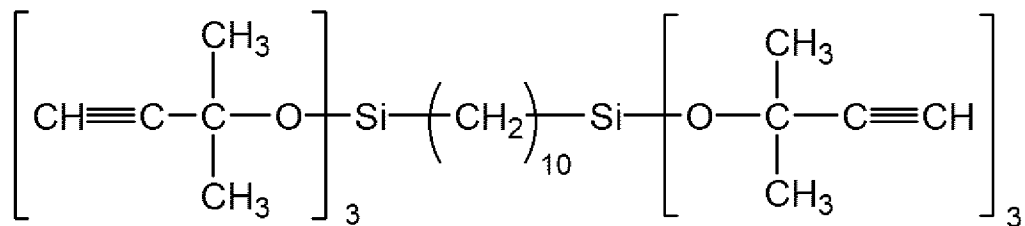
[化25]



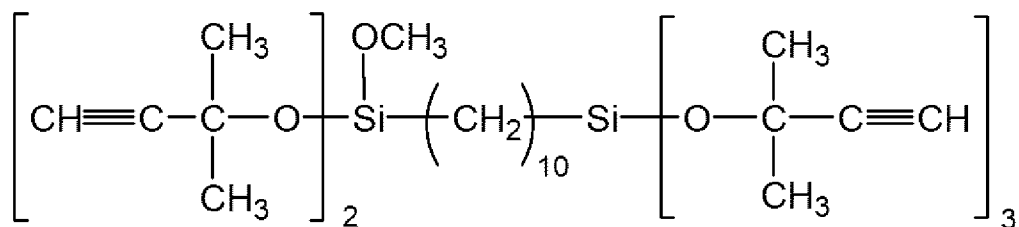
[化26]



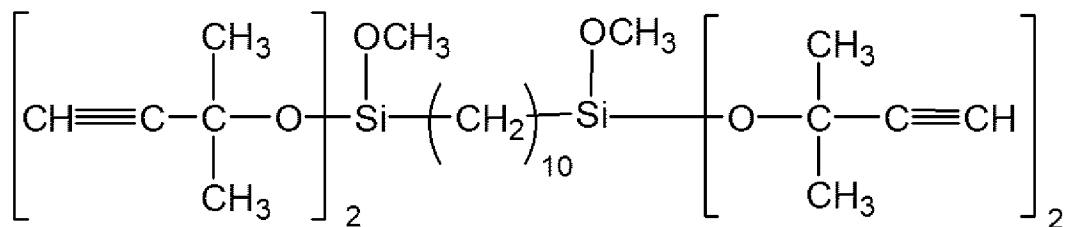
[化27]



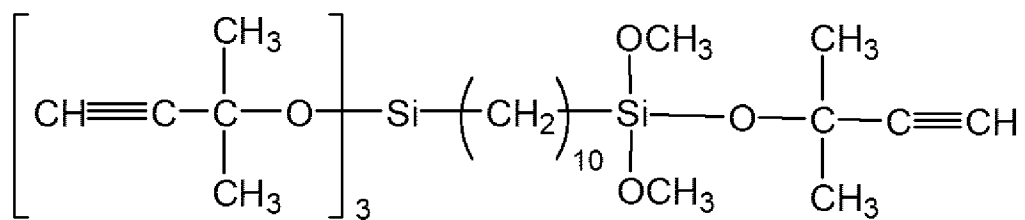
[化28]



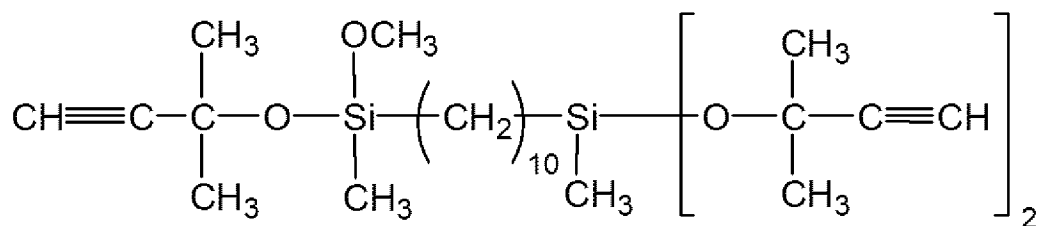
[化29]



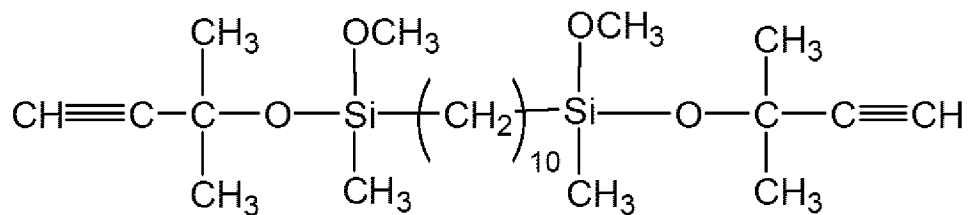
[化30]



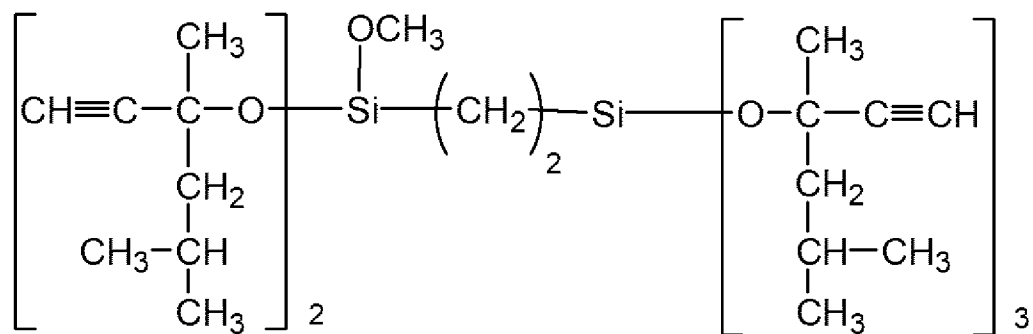
[化31]



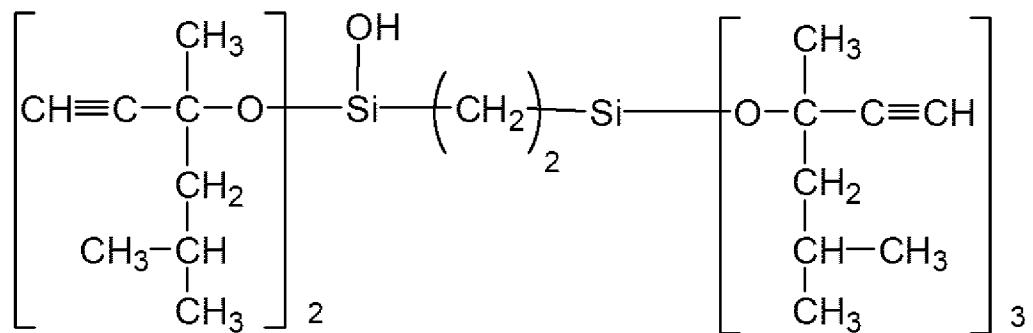
[化32]



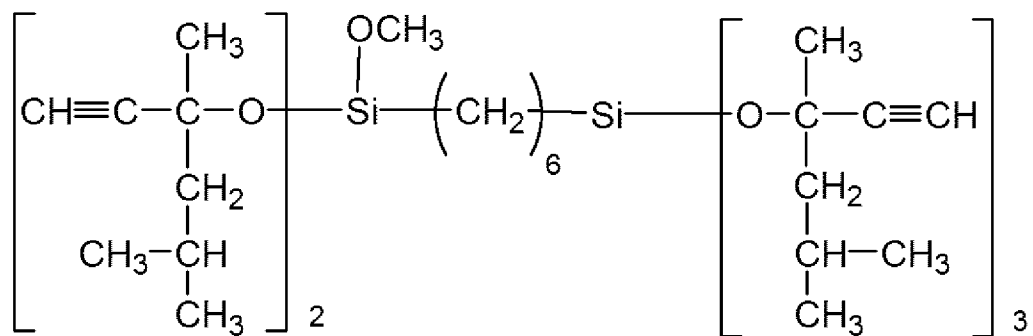
[化33]



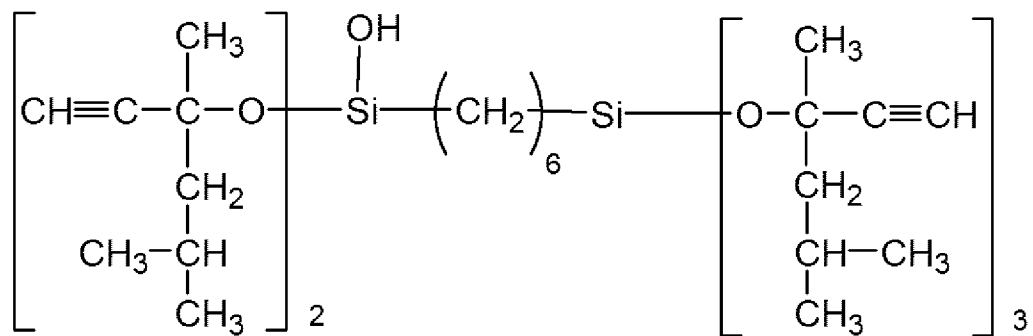
[化34]



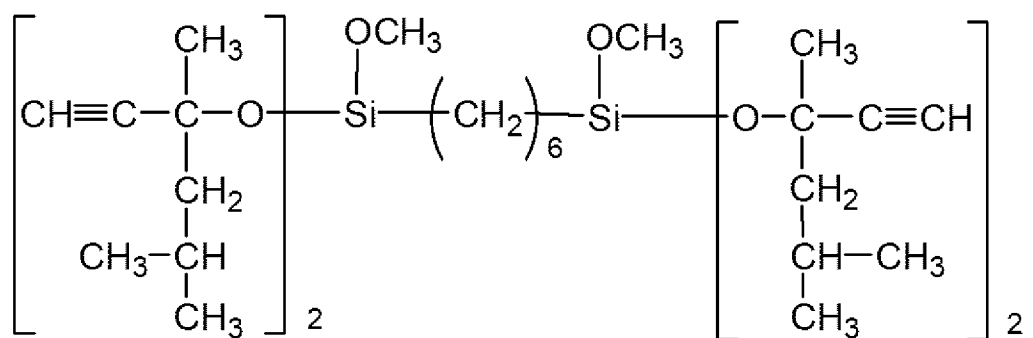
[化35]



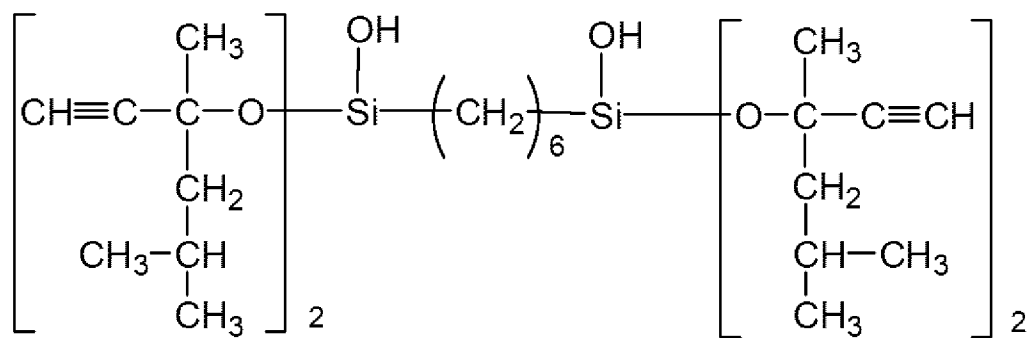
[化36]



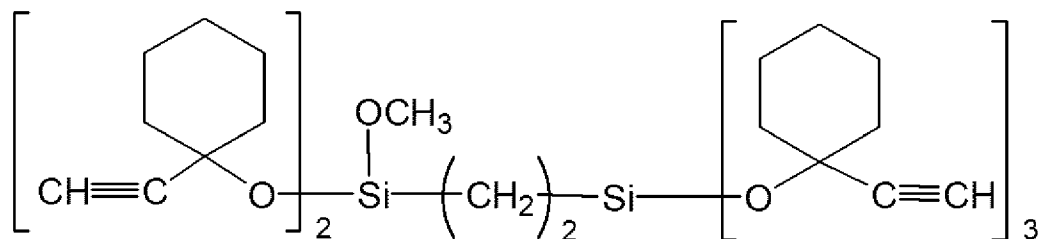
[化37]



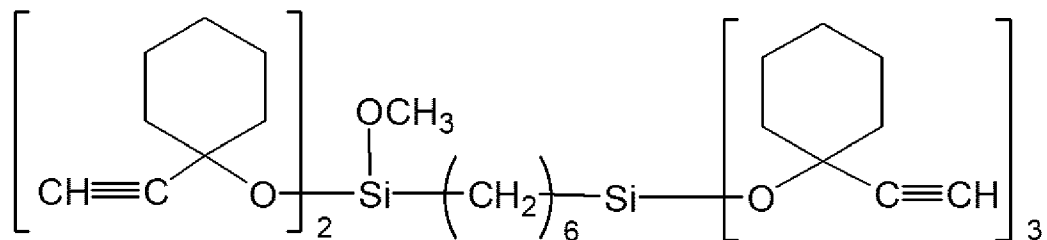
[化38]



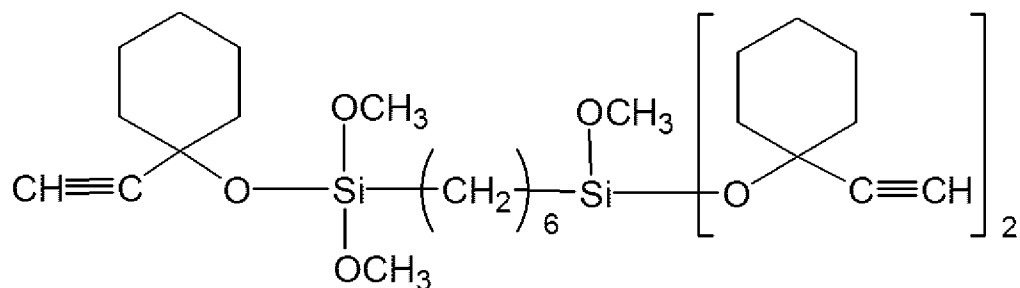
[化39]



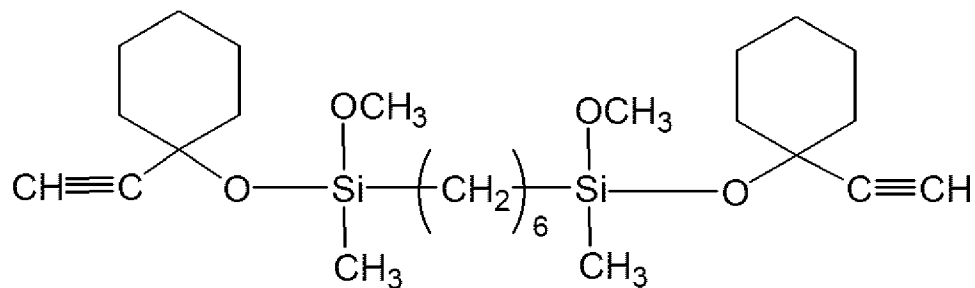
[化40]



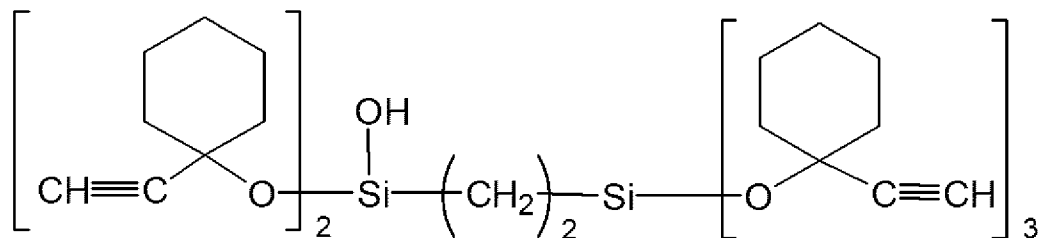
[化41]



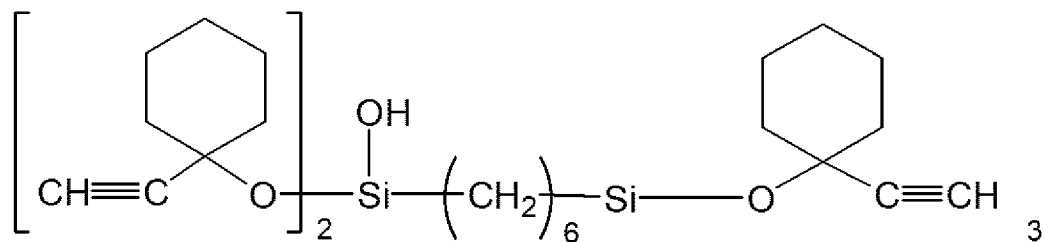
[化42]



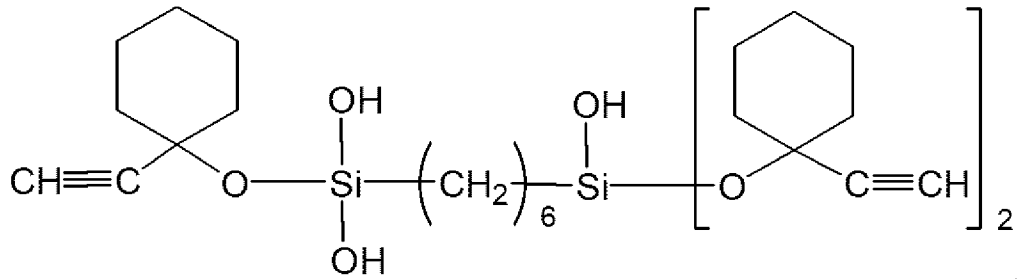
[化43]



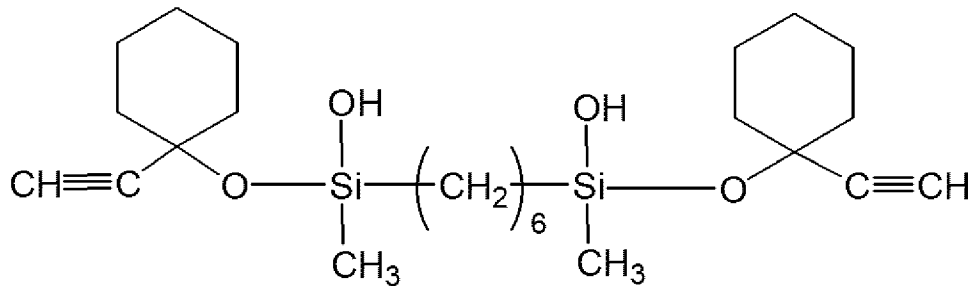
[化44]



[化45]

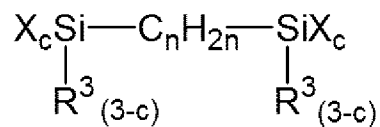


[化46]

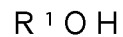


[0033] このような (C) 成分のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを製造する方法としては、一般式：

[化47]



で表されるビス(ハロシリル)アルカンと、式：



で表されるアルキニルアルコールを脱ハロゲン化水素縮合反応させ、次いで、その縮合反応物を、水または炭素数 1～3 のアルキルアルコールと反応させることを特徴とする。

[0034] 上記ビス(ハロシリル)アルカンにおいて、上式中の R^3 は独立に炭素数 1～3 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基であり、好ましくは、メチル基である。

[0035] 上記ビス(ハロシリル)アルカンにおいて、上式中の X は独立にハロゲン原子であり、塩素原子、臭素原子、またはヨウ素原子が挙げられ、好ましくは、塩素原子である。

[0036] また、上式中の c は独立に 2 または 3 であり、好ましくは、3 である。

[0037] また、上式中の n は 2 ~ 20 の整数であり、好ましくは、6 ~ 20 の整数、あるいは、6 ~ 10 の整数である。これは、 n の値が上記範囲の下限以上であると、得られるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンをシリコーン組成物に配合した場合に、その透明性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを硬化性シリコーン組成物に少量配合しても、十分にヒドロシリル化反応を抑制することができるからである。

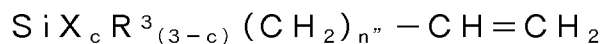
[0038] このようなビス(ハロシリル)アルカンは、例えば、一般式：



(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、 c は 2 または 3 である。)

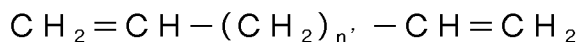
で表されるハロシランと一般式：

一般式：



(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、 c は 2 または 3 であり、 n'' は 0 ~ 18 の整数である。)

で表されるハロシランをヒドロシリル化反応させる方法、あるいは、特開 2006-117532 号公報 (対応、米国特許第 7,456,307 号明細書) に開示されているように、一般式：



(式中、 n' は 1 ~ 16 の整数である。)

で表されるジエン系化合物に一般式：



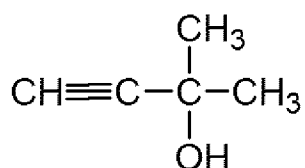
(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 X はハロゲン原子であり、 c は 2 または 3 である。)

で表されるハロシランをヒドロシリル化反応させる方法が挙げられる。なお、上式中の R^3 および X は前記と同様である。

[0039] また、上記アルキニルアルコールにおいて、式中、 R^1 は炭素数5～12のアルキニル基であり、式： $C_mH_{2m-3}OH$ （式中、 m は5～12の整数である。）で表される直鎖状または分岐鎖状のアルキニルアルコール、あるいは式： $C_mH_{2m-5}OH$ （式中、 m は前記と同じ。）で表される環状構造を含むアルキニルアルコールが例示され、好ましくは、分岐鎖状のアルキニルアルコール、または環状構造を含むアルキニルアルコールである。

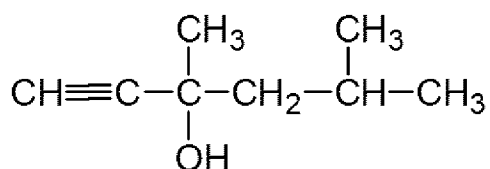
[0040] 具体的には、式：

[化48]



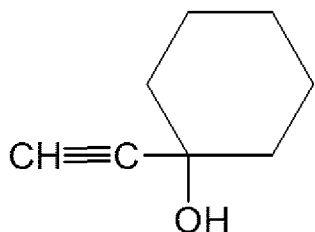
で表される分岐鎖状のアルキニルアルコール、または式：

[化49]



で表される分岐鎖状のアルキニルアルコール、もしくは、式：

[化50]



で表される環状構造を含むアルキニルアルコールが挙げられる。

[0041] 上記の製造方法では、ビス(ハロシリル)アルカンとアルキニルアルコールとを脱ハロゲン化水素縮合反応させることにより、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを調製することができる。ビス(ハロシリル)アルカンに対するアルキニルアルコールと添加量は、ビス(ハロシリル)アルカン中のケイ素原子に結合するハロゲン原子1モルに対して、アルキニルアルコール

が1.0～5.0モル、好ましくは、1.0～2.0モルとなる量であることが好ましい。

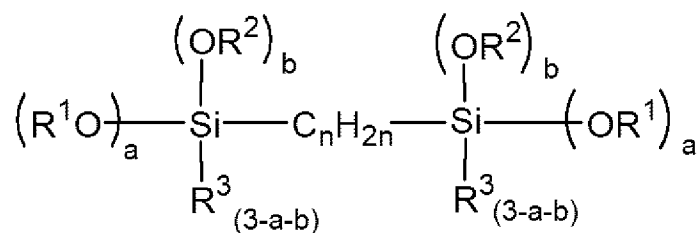
[0042] この脱ハロゲン化水素縮合反応は、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下で行うことが好ましく、このハロゲン化水素捕捉剤としては、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、またはジアザビスクロウンデセンであることが好ましい。このハロゲン化水素捕捉剤の添加量は、ビス(ハロシリル)アルカン中のケイ素原子に結合するハロゲン原子1モルに対して、1.0～5.0モル、好ましくは、1.0～2.5モルとなる量であることが好ましい。

[0043] この脱ハロゲン化水素縮合反応は、アルキニルアルコールとハロゲン化水素促進剤を仕込んだ反応釜に、ビス(ハロシリル)アルカンを滴下することに行うことが好ましい。なお、この脱ハロゲン化水素反応は室温でも進行するが、アルキニルアルコールの還流温度で3時間以上行うことが好ましい。

[0044] 上記の製造方法では、さらに、上記の脱ハロゲン化水素縮合反応により得られた部分縮合反応物を、水または炭素数1～3のアルキルアルコールと反応させることにより、前記縮合反応物中に残存するケイ素原子結合ハロゲン原子を水酸基(シラノール基)またはアルコキシ基に置換し、本発明のビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを調製してもよい。このアルキルアルコールとしては、メタノール、エタノール、プロパノールが挙げられ、好ましくは、メタノールである。

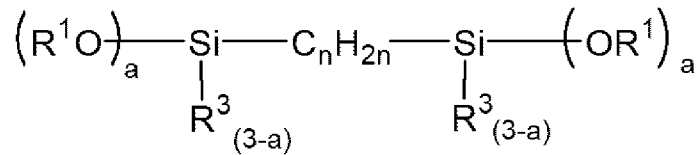
[0045] 上記の製造方法により得られるビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、一般式：

[化51]



で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン(1)と、一般式：

[化52]



で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン (2) の混合物として得られるが、この混合物中の前記ビス(アルキニルオキシシリル)アルカン (1) の割合は特に限定されないが、ガスクロマトグラフィーにおける分析チャート (以下、GCの分析チャート) による面積百分率法において、好ましくは、1%以上、5%以上、10%以上、あるいは20%以上である。

[0046] 本組成物において、(C) 成分の含有量は、(A) 成分～(D) 成分の合計量に対して質量単位で10～5,000 ppmとなる量であり、好ましくは、10～1,000 ppmの範囲内となる量、あるいは10～1,000 ppmの範囲となる量である。これは、(C) 成分の含有量が、上記範囲の下限以上であると、本組成物の硬化を十分に抑制することができるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の硬化性を損なわないからである。また、(C) 成分が、分子鎖末端に少なくとも1個または2個のケイ素原子結合のアルコキシ基または水酸基 (シラノール基) を有するビス(アルキニルオキシシリル)アルカンを含む場合には、そのビス(アルキニルオキシシリル)アルカンの含有量としては、(A) 成分～(D) 成分の合計量に対して質量単位で10～5,000 ppmとなる量であり、好ましくは、10～1,000 ppmの範囲内となる量、あるいは10～500 ppmの範囲となる量である。

[0047] (D) 成分は、前記 (A) 成分中の脂肪族不飽和結合を有する一価炭化水素基と前記 (B) 成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進させるための白金族金属系ヒドロシリル化反应用触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから、白金系触媒が好ましい。この白金系触媒は公知であり、例えば、白金-アルケニルシロキサン錯体；(メチルシクロペンタジエ

ニル)トリメチル白金(IV)、ビス(2,4-ペンタンジオナト)白金(II)、ビス(アセチルアセトナト)白金(II)等の高エネルギー線活性化触媒あるいは光活性化触媒が挙げられる。この錯体中のアルケニルシロキサンは限定されないが、好ましくは、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンである。また、(D)成分は、取扱作業性および本組成物のポットライフの改善の見地から、前記の触媒を熱可塑性樹脂中に分散あるいは該熱可塑性樹脂でカプセル化した微粒子状の白金族金属系ヒドロシリル化反应用触媒であってもよい。この熱可塑性樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂が例示される。(D)成分として、これらの白金族金属系ヒドロシリル化反应用触媒を一種もしくは二種以上用いてもよい。

[0048] (D)成分の含有量は、白金系金属量が(A)成分～(D)成分の合計量に対して質量単位で0.01～1,000ppmの範囲内となる量であり、好ましくは、0.1～500ppmの範囲内となる量、5～500ppmの範囲内となる量、0.1～300ppmの範囲内となる量、あるいは、5～300ppmの範囲内となる量である。これは、(D)成分の含有量が、上記範囲の下限以上であると、本組成物の硬化が促進されるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物に着色等の問題を生じ難くなるからである。

[0049] 本組成物は、上記(A)成分～(D)成分から少なくともなるが、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、(E)充填剤を含有してもよい。このような(E)成分としては、溶融シリカ、粉砕シリカ、フェームドシリカ、アルミナ等の無機フィラー；酸化チタン、カーボンブラック等の着色顔料が例示される。本組成物において、(E)成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、(A)成分100質量部に対して、100～3,000質量部の範囲内、500～3,000質量部の範囲内、あるいは1,000～3,000質量部の範囲内である。

[0050] また、本組成物において、(E)成分を配合する場合、その分散性を向上

させるため、(F) 表面処理剤を併用することが好ましい。(F) 成分としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -アミノプロピルトリメトキシシラン、 β -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)- β -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のクロロシラン；ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン等のシラザン；分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール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オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマー；一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基を有する直鎖状または分岐鎖状のポリシロキサンが挙げられる。本組成物において、(F) 成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、(E) 成分100質量部に対して、0.05~10質量部の範囲内、0.1~5質量部の範囲内、あるいは、0.1~2質量部の範囲内である。

[0051] 本組成物には、その他任意の成分として、(G) 接着促進剤を含有してもよい。このような(G) 成分としては、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有オルガノアルコキシシラン；ケイ素原子結合のビニル基と炭素数1~3のアルコキシ基を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子と炭素数1~3のアルコキシ基を有するエポキシ基含有オルガノポリシロキサン等のエポキシ基含有オルガノポリシロキサン；ケイ素原子結合の炭素数1~3のアルコキシ基を有するシラトラン誘導体、あるいはケイ素原子結合の炭素数1~3のアルコキシ基を有するカ

ルバシラトラン誘導体が挙げられる。本組成物において、(G)成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部の範囲内である。

[0052] さらに、本組成物には、成形時における金型との良好な離型性を得る観点から、(H)離型剤を含有してもよい。この(H)成分は特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。具体的には、カルナバワックス、モンタン酸、ステアリン酸等の高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、脂肪酸エステル系ワックス、エリスリトール誘導体、酸化ポリエチレン、非酸化ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックスなどが挙げられる。これらの離型剤は、1種を単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。本組成物において、(H)成分の含有量は特に限定されないが、好ましくは、(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部の範囲内である。

[0053] さらに、本組成物には、その他任意の成分として、(A)成分および(B)成分以外のオルガノポリシロキサンを含有してもよい。このようなオルガノポリシロキサンは、分子中に脂肪族不飽和基およびケイ素原子結合水素原子を有さない、いわゆる非反応性のオルガノポリシロキサンであり、具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチル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ヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体、式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる共重合体が例示される。

[0054] 本組成物は室温では固体であるが昇温に伴って、軟化・溶融するという「ホットメルト性」を有するので、その製造過程で有機溶剤を用いて液状化し、次いで、この有機溶剤を加熱・減圧により除去することにより、粉状、顆粒状、ペレット状、あるいはシート状に成形することができる。また、本組

成物を熔融混練して、粉状、顆粒状、ペレット状、あるいはシート状に成形することもできる。本組成物の調製方法としては、(A)成分～(D)成分、およびその他任意の成分を50～150℃の温度範囲で一軸または二軸の連続混合機、二本ロール、ロスミキサー、ニーダーミキサー等で熔融混練する方法が例示される。

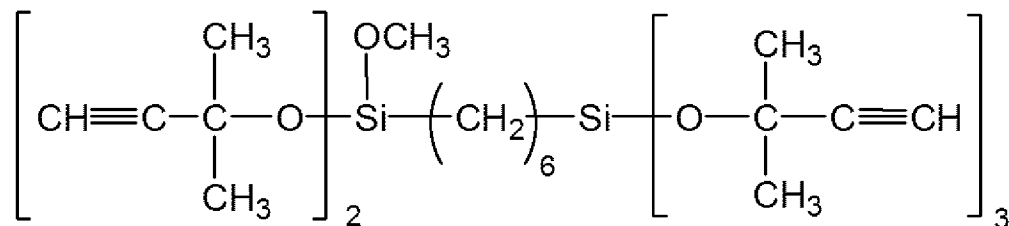
実施例

[0055] 本発明の硬化性シリコン組成物を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0056] <参考例1>

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した500mL四つ口ガラスフラスコを窒素置換し、そこに2-メチル-3-ブチン-2-オール(62.96g、0.749mol)、トルエン(100g)、4-メチルピリジン(103.34g、1.110mol)を投入した。次に、滴下ロートから、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン(37.58g、0.106mol)を30分かけて滴下した。その後、還流温度で10時間反応させた。その後、滴下ロートより、メタノール(3.569g、0.111mol)を投入し、還流温度でさらに反応を行った。得られた反応液に、大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層を水で5回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去することにより、淡黄色液体39.06g、GC純度61.5%を得た。なお、このGC純度は、GCの分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この単黄色液体を¹³C-NMRおよび²⁹Si-NMRにより分析した結果、式：

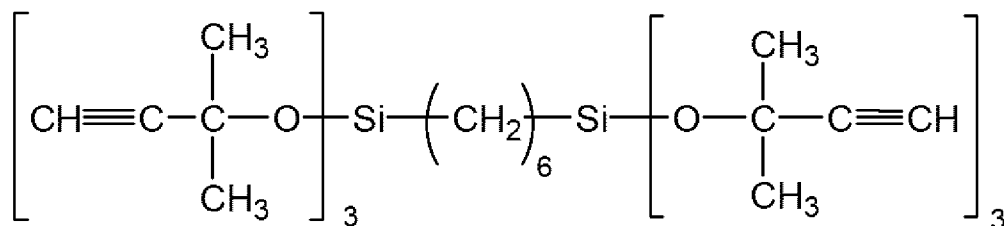
[化53]



で表される1-[トリス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)シリル-

6-[ビス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)メトキシシリル]ヘキサン GCの分析チャートのピーク面積比率33%と式:

[化54]

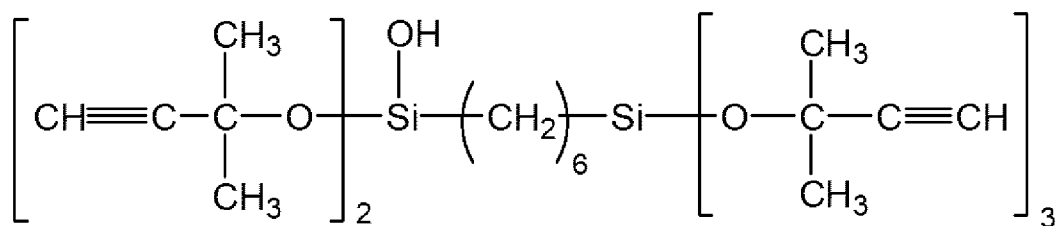


で表される1,6-ビス[トリス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)シリル]ヘキサン GCの分析チャートのピーク面積比率67%の混合物であることが分かった。この混合物の沸点は300℃以上であった。

[0057] <参考例2>

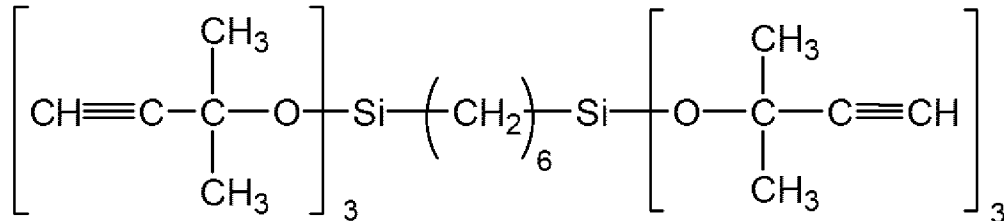
攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロートを装着した100mL四つ口ガラスフラスコを窒素置換し、そこに2-メチル-3-ブチン-2-オール(3.42g、0.041mol)、トルエン(20g)、ジアザビシクロウンデセン(8.80g、0.058mol)を投入し10分間混合した。次に、滴下ルートから、1,6-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン(2.00g、0.0057mol)を30分かけて滴下し、その後、還流温度で3時間反応させた。得られた反応液に、大量の水を加え、副生した塩を溶解した後、有機層を分離し、有機層を水で5回洗浄した。得られた有機層から低沸点成分を減圧留去することにより淡黄色液体1.63g、GC純度85.6%を得た。なお、このGC純度は、GCの分析チャートにおける主成分のピーク面積より算出した。この単黄色液体を¹³C-NMRおよび²⁹Si-NMRにより分析した結果、式:

[化55]



で表される 1-[トリス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)シリル-6-[ビス(1,1-ジメチル-2-ブチンオキシ)ヒドロキシシリル]ヘキサン GCの分析チャートのピーク面積比率 10%と式:

[化56]



で表される 1,6-ビス[トリス(1,1-ジメチル-2-プロピニルオキシ)シリル]ヘキサン GCの分析チャートのピーク面積比率 90%の混合物であることが分かった。この混合物の沸点は 300℃以上であった。

[0058] <熱風下での揮発量の比較>

下記のサンプルについて、熱風下での揮発性を確認するために、それぞれ直径 5 cm のアルミカップに 1 g 計量して、表 1 に記載の条件の熱風循環式オープンにて乾燥して、揮発量 (質量%) を測定した。それらの結果を表 1 に記載した。

サンプル 1 : 1-エチニル-シクロヘキサン-1-オール (沸点 = 174℃)

サンプル 2 : トリス[(1,1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]メチルシラン (沸点 = 245℃)

サンプル 3 : 参考例 1 で調製した混合物 (沸点 = 300℃以上)

[0059]

[表1]

	乾燥条件	揮発量 (質量%)
サンプル1	60℃、2時間	100
	70℃、2時間	100
	80℃、2時間	100
サンプル2	60℃、2時間	87
	70℃、2時間	100
	80℃、2時間	100
サンプル3	60℃、2時間	0.26
	70℃、2時間	0.32
	80℃、2時間	0.35

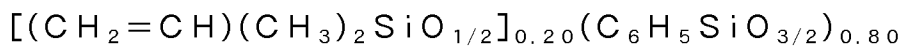
[0060] 表1の結果から、参考例1で調製したビス(アルキニルオキシシリル)アルカンは、1-エチニル-シクロヘキサン-1-オールやトリス[(1,1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]メチルシラン等の既存のヒドロシリル化反応抑制剤よりも、熱風循環式オープン内での揮発性が著しく低いことから、室温での蒸気圧が高いことが確認できた。

[0061] <実施例1~4、比較例1、2>

下記の成分を用いて、表2に記載の組成で硬化性シリコーン組成物を調製した。

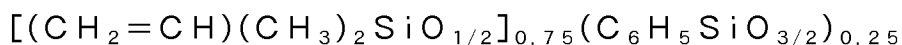
[0062] (A)成分として、次のオルガノポリシロキサンを用いた。

(a1) : 平均単位式 :



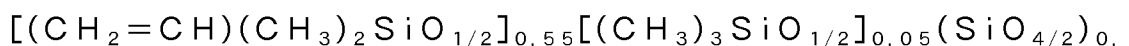
で表されるオルガノポリシロキサン

(a2) : 平均単位式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

(a3) : 平均単位式 :

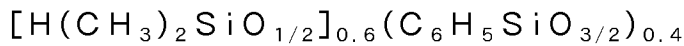


40

で表されるオルガノポリシロキサン

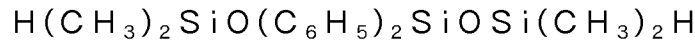
[0063] (B) 成分として、次のオルガノポリシロキサンを用いた。

(b 1) : 平均単位式 :



で表されるオルガノポリシロキサン

(b 2) : 式 :



で表されるオルガノシロキサン

[0064] (C) 成分およびその比較として、次の化合物を用いた。

(c 1) : トリス[(1, 1-ジメチル-2-プロピニル)オキシ]メチルシラン

(c 2) : 参考例 1 で調製した混合物

(c 3) : 参考例 2 で調製した混合物

[0065] (D) 成分として、次の触媒を用いた。

(d 1) : Pt (0 価) の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体を白金の含有量として 4 0 0 0 p p m 含有する熱可塑性ポリカーボネート樹脂 (軟化点 = 1 5 0 °C)

[0066] (E) 成分として、次の充填剤を用いた。

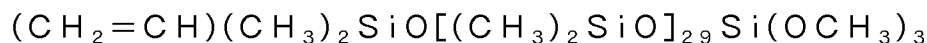
(e 1) : 平均粒子径 1 4 . 5 μ m の溶融シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の S 6 1 0 5 P)

(e 2) : 平均粒子径 0 . 7 μ m の溶融シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の S P H 5 0 7 M)

(e 3) : デンカブラックプレス品 (デンカ株式会社製)

[0067] (F) 成分として、次のものを用いた。

(f 1) : 式 :

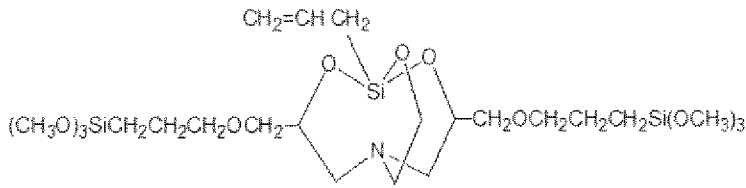


で表されるオルガノポリシロキサン

[0068] (G) 成分として、次のものを用いた。

(g 1) : 式 :

[化57]



で表されるビス(トリメトキシシリルプロポキシメチル)アリルシラトラン

[0069] (H) 成分として、次のものを用いた。

(h 1) : ステアリン酸カルシウム (融点 147 ~ 149℃)

[0070] <硬化特性>

硬化性シリコーン組成物を、JIS K 6300-2:2001「未加硫ゴム—物理特性—第2部：振動式加硫試験機による加硫特性の求め方」で規定される方法に従い、加硫試験機（アルファテクノロジー社製の商品名：Premier MDR）を用いて、180℃において600秒間加硫して硬化特性を測定した。なお、測定は、硬化性シリコーン組成物の塊を約5g計量し、厚みが50μmのPETフィルムで挟んだ後、下側ダイスに載せ、上側ダイスが閉まった時点を測定開始とした。また、ゴム用R型ダイスを用い、振幅角度は0.53°、振動数は100回/分、トルクレンジを最大の230kgf・cmにして測定し、トルク値1dNmを超えるまでに必要とする時間（TS-1）を秒の単位で読み取った。

[0071] <軟化点>

硬化性シリコーン組成物をφ14mm×22mmの円柱状のペレットに成型した。このペレットを25℃~100℃に設定したホットプレート上に置き、100グラム重の荷重で上から10秒間押し続け、荷重を取り除いた後、該ペレットの変形量を測定した。高さ方向の変形量が1mm以上となった温度を軟化点とした。

[0072] <保存安定性>

硬化性シリコーン組成物を40℃のオーブンにてエージングし、7日、14日、21日、30日、50日のタイミングで取り出して、100℃の温度に溶融して押しつぶせるかどうかを確認して、押しつぶせなくなったタイミ

ングをゲル化として判定した。

[0073] <硬化性シリコーン組成物の調製>

表2に記載の配合量からなる硬化性シリコーン組成物を次のようにして調製した。

(E)成分、(H)成分および(F)成分を小型粉砕機に一括投入し、100℃にて1分間攪拌を行い、熔融シリカに表面処理を施し、粉砕機の温度を25℃に戻した。次に、(A)成分、(B)成分および(C)成分を前もって混合して液状化したものと、(D)成分、および(G)成分を小型粉砕機に追加投入し、室温(25℃)で1分間攪拌を行い、均一な粒状の黒色の硬化性シリコーン組成物を調製した。

[0074] 次に、得られた粒状の硬化性シリコーン組成物を90℃に設定したニーダーミキサーに投入し、3分間熔融混練を行ったところ、一体化した室温で固形の組成物が得られた。本固形物を0℃に冷やしながら粉砕することで不定形の顆粒状硬化性シリコーン組成物を作成した。各組成物の軟化点、熔融混練前後の硬化特性、40℃での保存安定性を表2に示した。

[0075]

[表2]

			実施例				比較例	
			1	2	3	4	1	2
硬化性シリコン組成物の組成 (質量部)	(A)	(a1)	57.2	57.2	57.2	57.2	57.2	57.2
		(a2)	5.7	5.7	0	0	5.7	0
		(a3)	0	0	5.7	5.7	0	5.7
	(B)	(b1)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
		(b2)	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
	(C)	(c1)	0	0	0	0	0.05	0.05
		(c2)	0.05	0	0.05	0	0	0
		(c3)	0	0.05	0	0.05	0	0
	(D)	(d1)	(A)成分～(D)成分の合計量に対して白金原子が質量単位で10ppmとなる量					
	(E)	(e1)	1394	1394	1394	1394	1394	1394
		(e2)	155	155	155	155	155	155
		(e3)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
	(F)	(f1)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
	(G)	(g1)	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
(H)	(h1)	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
軟化点 (°C)			85	85	90	90	85	90
TS-1 (秒)	溶融混練前	68	75	70	74	85	90	
	溶融混練後	71	73	74	72	65	63	
40°Cでの保存安定性(日)			>50	>50	>50	>50	14	14

[0076] 表2の結果から、実施例1～4および比較例1, 2の硬化性シリコン組成物は、いずれも80°C以上の軟化点を示すことからホットメルト性を有することがわかる。また、顆粒状に成形する工程において熱およびせん断に暴露される溶融混練プロセスを経るため、一般的なヒドロシリル化反応抑制剤を含有する硬化性シリコン組成物（比較例1, 2）では、ヒドロシリル化反应用抑制剤が揮発してしまい、得られる硬化性シリコン組成物の保存安定性を確保することが難しいのに対して、本発明の硬化性シリコン組成物（実施例1～4）は、そのような問題がないことがわかった。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、その調製の際に使用した有機溶媒を除去する際に、該有機溶剤と共にヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部が除去されることが抑制され、また、前記組成物を熱溶融混合もしくは熱成形する際に、ヒドロシリル化反応抑制剤の一部または全部の揮発することが抑制されるので、顆粒状あるいはシート状のホットメルト型の硬化性シリコーン組成物として好適である。

請求の範囲

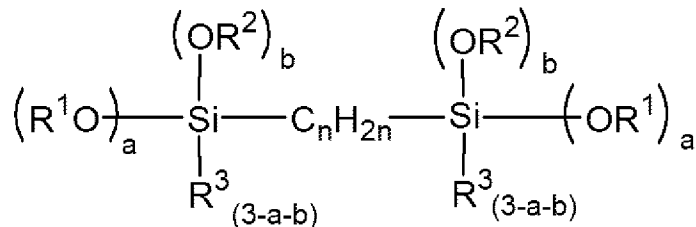
[請求項1]

(A) 一分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和一価炭化水素基を有し、式： $R SiO_{3/2}$ （式中、Rは脂肪族不飽和基を含むかあるいは含まない一価炭化水素基である。）で表されるシロキサン単位および／または式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を（A）成分を構成する全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、

(C) 一般式：

[化1]



（式中、 R^1 は独立に炭素数5～12のアルキニル基であり、 R^2 は独立に炭素数1～3のアルキル基または水素原子であり、 R^3 は独立に炭素数1～3のアルキル基であり、 a は独立に1、2、または3、 b は独立に0、1、または2、かつ $a+b$ は2または3であり、 n は2～20の整数である。）

で表されるビス(アルキニルオキシシリル)アルカン、および

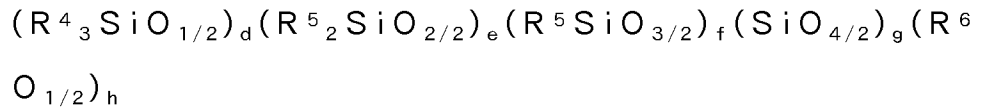
(D) 白金族金属系ヒドロシリル化反応用触媒

から少なくともなる硬化性シリコン組成物であって、（B）成分の含有量は、（A）成分中の脂肪族不飽和炭化水素基1モルに対して、（B）成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～20モルとなる量であり、（C）成分の含有量は、（A）成分～（D）成分の合計量に対して質量単位で10～5,000ppmとなる量であり、（D）成分の含有量は、白金系金属量が（A）成分～（D）成分の合計量に対し

て質量単位で0.01～1,000 ppmとなる量である、硬化性シリコーン組成物。

[請求項2]

(A) 成分が、平均単位式：



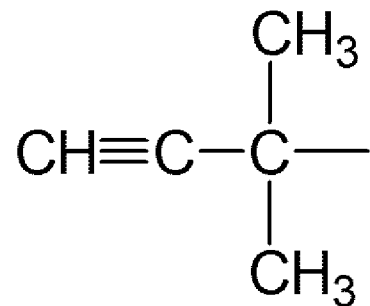
(式中、各R⁴は独立して炭素数1～12の一価炭化水素基であり、但し、一分子中の全R⁴のうち少なくとも2個は脂肪族不飽和炭化水素基であり、各R⁵は独立し脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1～12の一価炭化水素基であり；R⁶は水素原子または炭素数1～3のアルキル基であり；d、e、f、gおよびhは、0.10 ≤ d ≤ 0.80、0 ≤ e ≤ 0.05、0 ≤ f ≤ 0.80、0 ≤ g ≤ 0.70、0 ≤ h ≤ 0.05、但し、0.2 ≤ f + g、かつ、d + e + f + g = 1を満たす数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン樹脂である、請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項3]

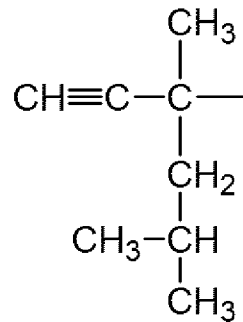
(C) 成分中の、R¹が、式：

[化2]



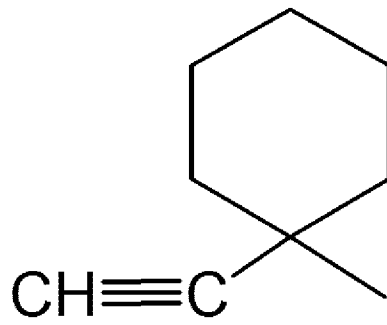
で表されるアルキニル基、式：

[化3]



で表されるアルキニル基、または式：

[化4]



で表されるアルキニル基である、請求項1に記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項4] さらに、(E) 充填剤を、(A) 成分100質量部に対して100～3,000質量部含有する、請求項1に記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項5] さらに、(F) 表面処理剤を、(E) 成分100質量部に対して0.05～10質量部含有する、請求項4に記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項6] さらに、(G) 接着促進剤を、(A) 成分100質量部に対して0.1～10質量部含有する、請求項1に記載の硬化性シリコーン組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 83/07</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/013</i> (2018.01)i; <i>C08K 5/5419</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/05</i> (2006.01)i FI: C08L83/07; C08L83/05; C08K5/5419; C08K3/013		
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) C08L83/07; C08K3/013; C08K5/5419; C08L83/05		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-161459 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 04 June 1992 (1992-06-04) claim 1, examples, etc.	1-6
A	JP 4-36292 A (SHIN ETSU CHEM CO LTD) 06 February 1992 (1992-02-06)	1-6
A	JP 10-158586 A (DOW CORNING TORAY SILICONE CO., LTD.) 16 June 1998 (1998-06-16)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 02 May 2023		Date of mailing of the international search report 16 May 2023
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/JP2023/013224

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 4-161459 A	04 June 1992	(Family: none)	
JP 4-36292 A	06 February 1992	US 5072012 A EP 459802 A1	
JP 10-158586 A	16 June 1998	US 5914192 A EP 845510 A2 KR 10-0571682 B1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/07(2006.01)i; C08K 3/013(2018.01)i; C08K 5/5419(2006.01)i; C08L 83/05(2006.01)i FI: C08L83/07; C08L83/05; C08K5/5419; C08K3/013		
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）） C08L83/07; C08K3/013; C08K5/5419; C08L83/05 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
X	JP 4-161459 A (信越化学工業株式会社) 04.06.1992 (1992 - 06 - 04) 請求項 1、実施例等	1-6
A	JP 4-36292 A (信越化学工業株式会社) 06.02.1992 (1992 - 02 - 06)	1-6
A	JP 10-158586 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 16.06.1998 (1998 - 06 - 16)	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	02.05.2023	国際調査報告の発送日 16.05.2023
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） 中落 臣諭 4J 1202 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/013224

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 4-161459 A	04.06.1992	(ファミリーなし)	
JP 4-36292 A	06.02.1992	US 5072012 A	
		EP 459802 A1	
JP 10-158586 A	16.06.1998	US 5914192 A	
		EP 845510 A2	
		KR 10-0571682 B1	