(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3734840号

(P3734840)

(45)発行日　平成18年1月11日(2006.1.11)　(24)登録日　平成17年10月28日(2005.10.28)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 83/08	(2006.01)	C08L	83/08
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36
C08K 9/06	(2006.01)	C08K	9/06
C08L 83/04	(2006.01)	C08L	83/04
C08L 83/07	(2006.01)	C08L	83/07

請求項の数 1　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平4-87446
(22)出願日　平成4年4月9日(1992.4.9)
(65)公開番号　特開平5-98162
(43)公開日　平成5年4月20日(1993.4.20)
審査請求日　平成10年6月16日(1998.6.16)
審判番号　不服2001-1428(P2001-1428/J1)
審判請求日　平成13年2月5日(2001.2.5)
(31)優先権主張番号　688766
(32)優先日　平成3年4月22日(1991.4.22)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド（番地なし）
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100087871
弁理士　福本　積
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高コンシステンシー硬化性オルガノシロキサン組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

以下の成分Ａ～Ｆの均質混合物を含んで成る高コンシステンシー硬化性オルガノシロキサン組成物：

Ａ．１分子当たり少なくとも２個のアルケニル基と、化学式R^1 ＲｆＳｉＯ（式中、R^1は炭素原子１～４個を含有するアルキル基を表し、そしてＲｆは炭素原子総数３～１２個を含有するペルフルオロアルキルエチル基を表す）で示される反復単位とを含んで成る、少なくとも一種の高コンシステンシーのフッ素含有ポリジオルガノシロキサン；

Ｂ．成分Ａと成分Ｂの合計重量に対して５～９５重量％の、１分子当たり少なくとも２個のアルケニル基を含有する少なくとも一種の高コンシステンシーのフッ素を含まないポリジアルキルシロキサン（当該フッ素を含まないポリジアルキルシロキサンの反復単位は化学式R^2 R^3 ＳｉＯに相当し、ここでR^2及びR^3は、各々独立に、炭素原子１～４個を含有するアルキル基を表す）；

Ｃ．成分Ａと成分Ｂの合計重量に対して１０～１００重量％の、以下の成分Ｄで処理された補強用シリカ充填剤；

Ｄ．前記充填剤の重量に対して１０～５０重量％の、第一の液状のシラノール含有有機珪素化合物またはその加水分解性前駆体（前記第一の化合物または前駆体中に存在する珪素原子の少なくとも５０％は、Ｒｆ′（Ｒｆ′は前記Ｒｆと同じ群から選択される）で示される一価のフッ素化炭化水素基を含有する）と、第二の液状のシラノール含有有機珪素化合物またはその加水分解性前駆体（前記第二の化合物または前駆体の珪素原子はフッ素化

炭化水素基を実質的に含有しない）とを含んで成る混合物であって、前記第一の化合物またはその加水分解性前駆体と前記第二の化合物またはその加水分解性前駆体との相対比率が成分Ａと成分Ｂの相対濃度にほぼ一致しているもの；
Ｅ．ヒドロシリル化触媒の存在において前記組成物の硬化を達成するのに十分量の有機水素ポリシロキサンであって、前記高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンと前記高コンシステンシーポリジアルキルシロキサンとに可溶性または混和性であるもの；並びにＦ．前記組成物の硬化を促進するのに十分量の白金含有ヒドロシリル化触媒。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は硬化性オルガノシロキサン組成物に関する。より詳細には、本発明は白金触媒ヒドロシリル化反応によって硬化する高コンシステンシーオルガノシロキサン組成物に関する。該組成物は、フッ素化ポリジオルガノシロキサンと非フッ素化ポリジオルガノシロキサンとの混合物を含有する。本発明を用いて製造された硬化エラストマーは、望ましい物理特性例えば引張や引裂強度、レジリエンス、及び弾性において、予期できないほどの高い値を示す。
【０００２】
【従来の技術】
フッ素化高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンと非フッ素化高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンとの混合物を含有する硬化性組成物は周知である。フッ素化ポリジオルガノシロキサン中に存在する単位の少なくとも一部を構成するより共通の反復単位の一種は、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン単位である。ポリジメチルシロキサンから製造された硬化エラストマーと比較した場合、フッ素化ポリジオルガノシロキサンから製造されたエラストマーは、極性有機液体例えばアルコール、ケトン、及びエステルへのより高い溶解度とともに、物理特性例えば引張や引裂強度及び弾性の低下を示す。この特性低下は、航空用や自動車用の燃料に存在する脂肪族炭化水素中における、より低い溶解度及びより高い耐分解性によって補償される。
【０００３】
コンシステンシーの高いフッ素化ポリジオルガノシロキサンと非フッ素化ポリジオルガノシロキサンとは元来不混和性であるため、これらのポリマーのシリカ補強混合物から製造したエラストマーは応力下で離層する可能性があり、よってその個別のポリマーを使用して達成できる程度と比べて、エラストマーの物理特性例えば引張や引裂強度が実質的に低減される。
【０００４】
フッ素化ポリジオルガノシロキサンと非フッ素化ポリジオルガノシロキサンとの相溶性を高める一つの方法が、 Evansらの米国特許第４，９６０，８１１号明細書（１９９０年１０月２日発行）に教示されている。該特許明細書の開示によれば、ビニル基とシラノール基とを含有する変性フッ素化ポリジオルガノシロキサン１００部を、ビニル基１～約１０重量％を含有するポリジメチルシロキサンガム１～１０部と混合する。
【０００５】
Evansらの特許明細書に記載されている変性フッ素化ポリジオルガノシロキサンは、１）１分子当たり７５個以下の反復単位を含有するビニル基を末端基とするジオルガノシロキサンコポリマー（該反復単位の５０～約６７％はフッ素化されていない）及び２）１分子当たり３～６個のフッ素化オルガノシロキサン単位を含有するシラノール基を末端基とするジオルガノシロキサンホモポリマー、を特定の量で含んで成る鎖変性混合物０．５～２部と、環状フッ素化トリシロキサン１００部との反応生成物である。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
本発明者は、フッ素化及び非フッ素化の両方の液状有機珪素化合物で処理された補強シリカ充填剤と一緒にポリマーを混合することによって、高コンシステンシーのフッ素化ポリ

ジオルガノシロキサンと非フッ素化ポリジオルガノシロキサンとの間の相溶性を向上させることができ、それとともに、これらポリマーの混合物から製造されたエラストマーの物理特性が結果的に向上することを発見した。本発明の高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンは、１分子当たり少なくとも２個のアルケニル基を含有し、そしてヒドロシリル化反応によって硬化する。

【０００７】

【課題を解決するための手段、作用、及び効果】

本発明は、以下の成分を均質に混合することによって得られた生成物を含んで成る高コンシステンシー硬化性オルガノシロキサン組成物を提供する。

Ａ．１分子当たり少なくとも２個のアルケニル基と、化学式R^1 ＲｆＳｉＯ（式中、R^1は炭素原子１～４個を含有するアルキル基を表し、そしてＲｆは炭素原子総数３～１２個を含有するペルフルオロアルキルエチル基を表す）で示される反復単位とを含んで成る、少なくとも一種の高コンシステンシーのフッ素含有ポリジオルガノシロキサン；

Ｂ．成分Ａと成分Ｂの合計重量に対して５～９５重量％の、１分子当たり少なくとも２個のアルケニル基を含有する少なくとも一種の高コンシステンシーのフッ素を含まないポリジアルキルシロキサン（当該フッ素を含まないポリジアルキルシロキサンの反復単位は化学式R^2 R^3 ＳｉＯに相当し、ここでR^2及びR^3は、各々独立に、炭素原子１～４個を含有するアルキル基を表す）；

Ｃ．成分Ａと成分Ｂの合計重量に対して１０～１００重量％の、以下の成分Ｄで処理された補強用シリカ充填剤；

Ｄ．前記充填剤の重量に対して１０～５０重量％の、第一の液状のシラノール含有有機珪素化合物またはその加水分解性前駆体（前記第一の化合物または前駆体中に存在する珪素原子の少なくとも５０％は、Ｒｆ′（Ｒｆ′は前記Ｒｆと同じ群から選択される）で示される一価のフッ素化炭化水素基を含有する）と、第二の液状のシラノール含有有機珪素化合物またはその加水分解性前駆体（前記第二の化合物または前駆体の珪素原子はフッ素化炭化水素基を実質的に含有しない）とを含んで成る混合物であって、前記第一の化合物またはその加水分解性前駆体と前記第二の化合物またはその加水分解性前駆体との相対比率が成分Ａと成分Ｂの相対濃度にほぼ一致しているもの；

Ｅ．ヒドロシリル化触媒の存在において前記組成物の硬化を達成するのに十分量の有機水素ポリシロキサンであって、前記高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンと前記高コンシステンシーポリジアルキルシロキサンとに可溶性または混和性であるもの；並びに

Ｆ．前記組成物の硬化を促進するのに十分量の白金含有ヒドロシリル化触媒。

【０００８】

本発明の組成物の新規な特徴は、１）フッ素を実質的に含まない少なくとも一種の高コンシステンシーポリジアルキルシロキサンと、珪素に結合した炭素原子の約５０％以下がペルフルオロアルキルエチル基例えば3，3，3－トリフルオロプロピル基の一部である少なくとも一種の高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンとの存在、並びに２）少なくとも二種のシリカ処理剤の存在である。該処理剤は、液状のシラノール含有有機珪素化合物であるか、またはシリカ処理工程の際に該化合物に転化するこれら化合物の加水分解性前駆体である。これらの有機珪素化合物の一方はフッ素を実質的に含まず、そして他方は少なくとも一部の珪素原子に結合したフッ素化炭化水素基を含有する。

【０００９】

すべての高コンシステンシーポリジオルガノシロキサン（ポリマーＡ及びＢ）が、珪素に結合したアルケニル基を１分子当たり少なくとも２個含有し、そして白金触媒ヒドロシリル化反応によって硬化されることができる。ポリマーＡの珪素原子に結合したすべての有機基が炭化水素基またはＲｆ基である。

【００１０】

本明細書に用いられている語句「高コンシステンシー」は、２５℃でガムのコンシステンシーを示すポリジオルガノシロキサンを意味する。これらのポリマーの粘度は２５℃で数百万ポアズであることが普通である。該ポリマーは、代表的には、ＡＳＴＭ試験手順第Ｄ

９２６番により測定される可塑度数で特徴付けられる。この可塑度数は、代表的には、フッ素化ポリジオルガノシロキサン（ポリマーＡ）で約７５～約４００、ポリジアルキルシロキサン（ポリマーＢ）で約５０～約３５０である。

【００１１】

本発明の組成物は、以降ポリマーＡと称する少なくとも一種の高コンシステンシーフッ素含有ポリジオルガノシロキサンと、以降ポリマーＢと称し、ポリマーＡ及びＢの混合重量の５～９５％を占める少なくとも一種の非フッ素化ポリジアルキルシロキサンとを含む。ポリマーＢの重量が、該混合重量の２０～５０％であることが好ましい。

【００１２】

ポリマーＡ及びポリマーＢは共に１分子当たり少なくとも２個のアルケニル基を含有する。本発明の硬化性組成物を用いて製造した硬化エラストマーに望まれる物理特性の組合せに依存して、これらのポリマーの非末端反復単位の３％以下に珪素結合アルケニル基を含有させることができる。

【００１３】

ポリマーＡの少なくとも一部の反復単位は、化学式R^1 ＲｆＳｉＯ（式中、R^1 は炭素原子１～約４個を含有するアルキル基を表し、そしてＲｆはペルフルオロアルキルエチル基（珪素原子が２個の非フッ素化炭素原子によってペルフルオロアルキル基から隔離されている）を表す）で示される単位に相当する。

【００１４】

Ｒｆのペルフルオロアルキル部分は、炭素原子１～約１０個を含有でき、そしてペルフルオロメチル、ペルフルオロエチル、ペルフルオロブチル、及びペルフルオロオクチルを含むが、これらには限定されない。ポリマーＡの好ましい実施態様では、Ｒｆが３，３，３－トリフルオロプロピルであり、そしてR^1 がメチルである。この好ましい態様は、このポリジオルガノシロキサンを製造するのに使用する出発原料を得るための反応体や便利な方法の利用可能性に基づくものである。

【００１５】

ポリマーＢは、化学式R^2 R^3 ＳｉＯ（式中、R^2 及びR^3 は独立にアルキルであり、そして炭素原子１～４個を含有する）で示される反復単位から本質的に成る。R^2 及びR^3 がメチル基であることが好ましい。

【００１６】

本発明の好ましい実施態様には、ポリマーＡ及び／またはポリマーＢという二種類のポリジオルガノシロキサンが含まれる。第一種のポリジオルガノシロキサンは、そのポリマー分子の末端部分にのみ珪素結合アルケニル基を含有する。一方、第二種のポリジオルガノシロキサンは、その末端部分並びに非末端反復単位の両方にこれらのアルケニル基を含有する。

【００１７】

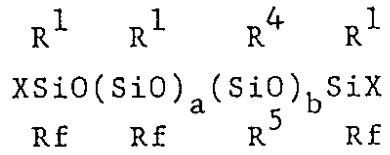
ポリマーＡ及びＢの製造方法は周知である。ある一つの方法は、ヘキサオルガノジシロキサンの存在、または珪素結合アルケニル基を含有する鎖末端単位の他の源の存在において、対応する環状ジオルガノシロキサンを重合する方法である。最終ポリマーの非末端珪素原子上にアルケニル基を存在させる場合には、必要量の環状ジオルガノシロキサン、例えば１，３，５－トリメチル－１，３，５－トリビニルシクロトリシロキサンを重合混合物に含める。重合反応は、適当な触媒、例えばアルカリ金属水酸化物またはシラノラートの存在において行われる。

【００１８】

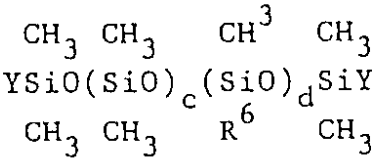
ポリマーＡは、以下の一般式、

【００１９】

【化１】



【００２０】
（上式中、Ｒｆは先に定義したペルフルオロアルキルエチル基を表す）で示されることができる。R^1 及びR^4 は、炭素原子１～４個を含有するアルキル基から独立に選択され、R^5 はアルケニル基を表し、Ｘはヒドロキシル基またはR^5 を表し、ａ及びｂの合計値はウィリアムスの可塑度数７５～４００に相当し、そしてｂの値はａの０～０．０３倍であるが、但しＸがヒドロキシル基である場合にはｂは少なくとも２である。代わりに、末端基がXR^1_2SiOであってもよい。
【００２１】
R^5 で表されるアルケニル基は、炭素原子２～約１０個を含有し、そしてビニル、アリル、ブテニル、ヘキセニル、及びデセニルを含むが、これらには限定されない。R^5 がビニルまたはアリル以外のアルケニル基である場合には、エチレン系不飽和炭素原子が、基の末端部分に位置していることが望ましい。
【００２２】
ポリマーＢの反復単位がジメチルシロキサンである場合には、該ポリマーは、以下の一般式、
【００２３】
【化２】



【００２４】
で示されることができる。上式中、R^6 はR^5 と同じ群から選択されたアルケニル基を表し、Ｙはヒドロキシル基またはR^6 を表し、ｃ及びｄの合計値はウィリアムスの可塑度数５０～３５０に相当し、そしてｄの値はｃの０～０．０３倍であるが、但しＹがヒドロキシル基である場合にはｄは少なくとも２である。
【００２５】
本発明の硬化性オルガノシロキサン組成物は、該組成物と該組成物から製造される硬化エラストマーとの両方の物理強度を改良するために、補強用微粉シリカ充填剤（原料Ｃ）を含有する。補強シリカ充填剤の表面積は５０～４００m^2／ｇまたはそれ以上である。補強シリカ充填剤は、該技術分野では周知であり、市販品として入手できる。補強シリカの例として、ヒュームドシリカや沈降シリカが挙げられる。
【００２６】
本組成物における補強充填剤の含有量は、ポリマーＡ及びＢの合計重量１００部当たり１０～１００重量部であることができるが、通常の含有量は１５～５０重量部である。
【００２７】
「クレーピング」や「クレープ硬化」と呼ばれる現象を防止するため、補強シリカ充填剤を低分子量有機珪素化合物（原料Ｄ）で処理することが普通である。これらのシリカ処理剤は、硬化性組成物の混合や貯蔵の際に該組成物の粘度を慣例の技法や装置では処理加工ができない程度にまで不可逆的に上昇せしめる、ポリジオルガノシロキサンと補強シリカとの間の相互作用を低減する。
【００２８】

適当なシリカ処理剤が周知であり、液状のシラノール含有有機珪素化合物や、シリカ処理条件下で加水分解して該化合物を生成することができるヘキサオルガノジシラザンのような有機珪素化合物が含まれるが、これらには限定されない。

【００２９】

シラノール含有シリカ処理剤の加水分解性前駆体には、環状ポリジオルガノシロキサン、シラザン、及び（アルコキシまたは他の加水分解しやすい基を含有する）線状ポリジオルガノシロキサンが含まれるが、これらには限定されない。

【００３０】

好ましい充填剤処理剤には、反復単位２～約１０個を含有するシラノールを末端基とする液状ポリジオルガノシロキサンと、対応するヘキサオルガノジシラザンとが含まれる。

【００３１】

本硬化性組成物の二つの特徴のうちの一つは、フッ素化液状シラノール含有有機珪素化合物またはそれらの加水分解性相当物と、フッ素を含まない液状シラノール含有有機珪素化合物またはそれらの加水分解性相当物との両方を用いて処理されたシリカの存在である。

【００３２】

フッ素含有シリカ処理剤のフッ素化炭化水素基は、先述のＲｆで表されたペルフルオロアルキルエチル基と同じ群から選択される。該フッ素含有シリカ処理剤はシラノールを末端基とするポリメチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサンであることが好ましく、そして該フッ素を含まないシリカ処理剤はシラノールを末端基とするポリジメチルシロキサンであることが好ましい。

【００３３】

シリカ処理剤のどちらか一方または両方が、その反復単位の約５０％以下に、ビニル基または先述のポリマーＡについての化学式中でR^5で表した他のアルケニル基を含有することができる。これらのアルケニル基の存在によって、高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンを硬化して製造されたエラストマーのジュロメーター硬度の増加の他に、いくつかの物理特性、とりわけ引裂強度の改良が示された。

【００３４】

好ましいフッ素化シリカ処理剤は、化学式R^7 Ｒｆ′ＳｉＯで示される反復単位を含有するシラノールを末端基とするポリジオルガノシロキサンである。好ましい非フッ素化シリカ処理剤は、化学式$R^8{}_2$ＳｉＯで示される反復単位を含有するシラノールを末端基とするポリジオルガノシロキサンである。R^7及びR^8で表された炭化水素基は、本組成物のポリマーＡについての前記化学式中のR^1として表したアルキル基と同じ群から独立に選択される。

【００３５】

シリカ処理剤の全濃度は、代表的には、シリカの重量に基づいて１０～約５０重量％である。フッ素化シリカ処理剤と非フッ素化シリカ処理剤との相対比率は、フッ素化高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンと非フッ素化高コンシステンシーポリジオルガノシロキサンとの相対濃度にほぼ一致することが好ましい。ポリマーＡ７０重量部とポリマーＢ３０重量部とを含有する好ましい組成物は、対応する重量比率の二種のシリカ処理剤を含有する。

【００３６】

本発明のオルガノシロキサン組成物は、白金触媒ヒドロシリル化反応によって硬化する。硬化剤（原料Ｅ）は、珪素に結合した水素原子を１分子当たり平均して２個を上回り含有する有機水素ポリシロキサンである。該有機水素シロキサンは、１分子当たり４個程度から平均して２０個またはそれ以上の珪素原子を含有し、そして２５℃で１０Pa・s 以下またはそれ以上の粘度を有することができる。この原料の反復単位には、一種以上のモノオルガノシロキシ、ジオルガノシロキサン、トリオルガノシロキシ、及び$SiO_{4/2}$単位の他に、$HSiO_{1.5}$、R^9ＨＳｉＯ、及び／$R^9{}_2HSiO_{0.5}$が含まれるが、これらには限定されない。これらの化学式中のR^9は、前記R^1と同じ群から選択された一価の炭化水素基、または前記Ｒｆと同じ群から選択されたフッ素化炭化水素基を表す。好ましい硬

化性組成物の十分な硬化を保証するため、該硬化剤の炭化水素基の少なくとも一部はメチル及び／または３，３，３－トリフルオロプロピル基である。

【００３７】

代わりに、該有機水素シロキサンは、ジオルガノシロキサンや有機水素シロキサンを含有する環状化合物、または化学式Ｓｉ（ＯＳｉＲ$^{9}_{2}$Ｈ）$_{4}$で示される化合物であることができる。

【００３８】

すべての高コンシステンシーポリジオルガノシロキサン（ポリマーＡ及びＢ）における、ビニルまたは他のアルケニル基の全濃度に対する珪素に結合した水素原子のモル比率が、硬化エラストマーの特性に関して重要である。本硬化性組成物についてのその最適比率は、ポリマーＡ及びＢのもつエチレン系不飽和炭化水素基の濃度及び硬化剤の種類によって、少なくとも部分的には決定される。この最適値は、当業者による最少限の実験によって容易に決定することができるので、本発明の構成を成すものでなはい。

【００３９】

本発明の好ましい組成物については、ビニル及び／または他の脂肪族系不飽和炭化水素基に対する珪素結合水素原子のモル比率は１．３～２の範囲にある。

【００４０】

ヒドロシリル化反応は、白金族金属または白金族金属化合物である触媒（原料Ｆ）の存在下で行うことが普通である。白金化合物例えばヘキサクロロ白金酸や、特にこれらの化合物と比較的低分子量のビニル含有オルガノシロキサン化合物との錯体は、本組成物中のオルガノシロキサン反応体との相溶性や活性が高いので、好ましい触媒である。これらの錯体は、 David N.Willingの米国特許第３，４１９，５９３号明細書（１９６８年１２月３１日発行）に記載されている。珪素に結合した炭化水素基がビニル及びメチルまたは３，３，３－トリフルオロプロピルである低分子量オルガノシロキサンとの錯体は、少なくとも約７０℃の温度でエラストマーの急速硬化を触媒するその性能のため、特に好ましい。

【００４１】

白金含有触媒は、硬化性組成物百万部当たり白金１重量部程度に相当する量で存在することができる。実用的な硬化速度を達成するためには、硬化性組成物百万部当たり白金３～５０部に相当する触媒濃度が好ましい。それ以上高濃度の白金を使用しても硬化速度に顕著な向上は認められず、よって特に好ましい触媒を使用した場合には経済的に無駄である。

【００４２】

ポリマーＡ及びＢと、有機水素ポリシロキサンと、ヒドロシリル化触媒との混合物は、周囲温度で硬化を開始させることができる。これらの組成物の貯蔵安定性を向上させるため、あるいはより長い可使時間または「ポットライフ」を得るために、適当な抑制剤（原料Ｇ）の添加によって、周囲条件下での触媒活性を遅延または抑制させることができる。

【００４３】

周知の触媒抑制剤には、Kookootsedesらの米国特許第３，４４５，４２０号明細書（１９６９年5月２０日発行）に開示されているアセチレン系化合物が含まれる。２－メチル－３－ブチン－２－オールや１－エチニルシクロヘキサノールのようなアセチレン系アルコールが、２５℃での白金含有触媒活性を抑制する好ましい種類の抑制剤である。これらの触媒を含有する組成物は、代表的には、実用的速度で硬化させるために、７０℃以上の温度に加熱することを必要とする。

【００４４】

周囲条件下での硬化性組成物のポットライフを延長させたい場合には、 Lee及び Markoの米国特許第３，９８９，６６７号明細書（１９７６年１１月２日発行）に記載されている種類のエチレン系不飽和シロキサンを使用することで達成できる。環状メチルビニルシロキサンが好ましい。

【００４５】

白金１モル当たり１モル程度の抑制剤濃度が、十分な貯蔵安定性及び硬化速度を付与する

場合がある。白金１モル当たり５００モル以下またはそれ以上の抑制剤濃度を必要とする場合もある。ある特定の組成物におけるある特定の抑制剤の最適濃度は、日常的実験によって簡単に決定することができるので、本発明を構成するものではない。

【００４６】

原料Ａと、原料Ｂと、有機水素シロキサンと、及び白金含有ヒドロシリル化触媒を含有する組成物は、触媒抑制剤が存在する場合でさえも周囲条件下で硬化し始めることができるので、本組成物を二つの部分に分けて充填して長期間の貯蔵安定性を達成することが望ましい。両方の部分は、代表的には、ポリマーＡ及び／またはＢと、前記シリカ処理剤で処理した補強シリカ充填剤とを含有する。貯蔵安定性は、有機水素ポリシロキサンとヒドロシリル化触媒とを、それぞれ本組成物の別々の部分に充填することによって達成される。

【００４７】

約４０℃以下の温度で長期間貯蔵しても硬化しない一液型熱硬化性組成物は、白金含有ヒドロシリル化触媒を、マトリックスまたはコアーシェル型構造において熱可塑性の有機または有機珪素樹脂の層内に微小封入することによって製造することができる。微小封入した白金含有ヒドロシリル化触媒並びにそれらの製造方法については、 Lee及びR.Willisの米国特許第４，７８４，８７９号明細書（１９８８年、１１月１５日発行）に記載されている。

【００４８】

微小封入した白金含有ヒドロシリル化触媒と特定の種類の前記触媒抑制剤との組合せを含有する硬化性組成物は、認可された米国特許第５，０１７，６５４号明細書に記載されている。

【００４９】

本発明の硬化性組成物を製造する好ましい方法によると、補強シリカ充填剤は、ポリマーＡ及びＢの存在下、これらポリマーをシリカとフッ素化シリカ処理剤とフッ素を含まないシリカ処理剤とを一緒に混合することによって処理される。これら原料の混合は、ドウ型混合器を用いて比較的高いせん断力で達成することができる。混合工程は、充填剤が完全に処理され且つ組成物全体に均一に分散して均質材料を達成するまで継続される。代表的な均質材料の組成物は、材料全体の任意の部分から試料採取した場合に、顕著に変化しない。

【００５０】

混合工程は、処理されるべき材料の量や、材料の粘度、及び処理の際に材料が受けるせん断速度に依存して、１５分～２時間ぐらい必要となりうる。

【００５１】

代わりに、シリカ処理剤としてシラザンを用いて、シリカを本発明の他の原料と混合する前に、シリカ充填剤を処理することができる。微粉シリカ充填剤を、高コンシステンシーオルガノシロキサン組成物に導入する前に処理する方法は周知である。

【００５２】

用いる混合器の種類とは無関係に、混合工程の少なくとも後半部分は、組成物を減圧下で約１００～２５０℃の温度に加熱しながら行い、揮発性物質を除去する。

【００５３】

本発明の硬化性組成物は、ポリマーと処理済充填剤とから得られた均質混合物を、有機水素シロキサン及びヒドロシリル化触媒と混合することによって製造される。微小封入した白金含有ヒドロシリル化触媒を使用する場合には、この原料を組成物に導入する際に微小封入体を破壊してしまい。触媒の解放が早すぎることのないように注意しなければならない。

【００５４】

【実施例】

以下の例は、本発明の硬化性組成物の好ましい実施態様を記述するものであり、添付の特許請求の範囲に定義した本発明の範囲を限定するものとして解釈すべきものではない。特に断わらない限り、例中に記載したすべての部及びパーセントは重量基準であり、そして

粘度は２５℃における測定値とした。
【００５５】
例１
本例は、本発明の組成物を硬化することによって製造したエラストマーが示す高いレベルの物理特性を例示するものである。
【００５６】
１２５～１３０℃の温度に維持したダウ型混合器を使用して、以下の原料を均質になるまで混合した：
ポリマーＡとして、３，３，３－トリフルオロプロピルメチルシロキサン単位約９９．４モル％とメチルビニルシロキサン単位０．６モル％とを含有し、且つウィリアムスの可塑度数約２７９を示すシラノールを末端基とする高コンシステンシーポリジオルガノシロキサン（４７．８部）；
ポリマーＢとして、メチルビニルシロキサン単位０．１４２モル％を含有し且つウィリアムスの可塑度数約１２７を示すジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン（ポリマーＢ１）（１２部）、及びウィリアムスの可塑度数約１５２を示すジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン（ポリマーＢ２）（１２部）；
原料Ｃとして、表面積約３５０m^2／ｇを示すヒュームドシリカ（２１部）；
フッ素含有シリカ処理剤（原料Ｄ１）として、２５℃で約０．１Pa・s の粘度を示し且つ珪素に結合したヒドロキシル基約６重量％を含有する、シラノールを末端基とするポリメチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン（５部）；並びに
フッ素を含まないシリカ処理剤（原料Ｄ２）として、粘度０．０４Pa・s を示すシラノールを末端基とするポリジメチルシロキサン（２．２部）。
【００５７】
得られた混合物を１５０～１７５℃に維持し、そして該混合物の内容物を減圧下に置いて、未反応のシリカ処理剤や他の揮発性物質を除去した。
【００５８】
得られた混合物１００部を、以下の原料と混合することによって、本発明の硬化性組成物を製造した：
硬化剤（原料Ｅ）として、１分子当たり平均して５個のメチル水素シロキサン単位と３個のジメチルシロキサン単位とを含有し且つ珪素に結合した水素原子の含有量が約０．７～０．８重量％の範囲にある、トリメチルシロキシを末端基とする有機水素ポリシロキサン（１．０または１．５部）；
ヒドロシリル化触媒（原料Ｆ）として、白金含量０．７重量％を達成するのに十分量の液状のジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサンで希釈した、ｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとヘキサクロロ白金酸との反応生成物（０．１５部）；
白金触媒抑制剤として、メチルブチノール（０．０２部）；並びに
ウィリアムス可塑度数約１４５を示すヒドロキシルを末端基とするポリジメチルシロキサンガム１００重量部と水和酸化セリウム１００部とを均質に混合することによって得られた生成物（１．０部）。
【００５９】
最終組成物は、ゲージ圧２０トンの水圧下、１７１℃で１０分間加熱することによってシート状に硬化した。得られた硬化エラストマー試料の各種物理特性を、適当なＡＳＴＭ（American Society of the Testing of Materials）試験法により測定し、その結果を表１に記録した。
【００６０】
エラストマーの後硬化を空気循環炉内で２００℃で４時間行った。再度同じ物理特性が測定され、表１に結果を記録した。
【００６１】
比較目的で、本例中の前述のうち、有機水素ポリシロキサン、硬化触媒、及び触媒抑制剤

を、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）ヘキサン及び不活性固体充填剤の重量比率１：１の混合物（１．０部）に置き換えた以外は同じ原料を用いて硬化性組成物を製造した。この試料を、ヒドロシリル化反応により硬化した組成物について記述したものと同じ条件下で硬化及び後硬化した。得られた硬化エラストマーの物理特性を表１に記録する。

【００６２】

【表１】

硬化剤 原料／部	ジュロメーター (ショアA)	引張強度 (psi/Mpa)	引裂強度 ppi//kN/m.	レジリエンス (ベイショア)	伸　度 (%)
E / 1.0	49	1170/8.1	210//36.7	35	607
E / 1.5	51	1125/7.8	177//31.0	30	535
過酸化物/1.0	47	1006/7.0	124//21.7	24	575

【００６３】

例２

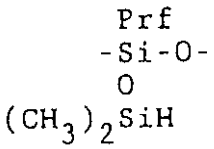
本例は、硬化剤及びヒドロシリル化触媒が、珪素に結合したフッ素化炭化水素基を含有する場合の本発明の硬化性組成物の使用と、本組成物中の硬化剤濃度を変化させた場合の効果とを例示するものである。

【００６４】

例１と同じ手順で且つ同じ量のポリマーＡ及びＢ並びにシリカ処理剤を用いて硬化性組成物を製造した。硬化剤は、以下の化学式、

【００６５】

【化３】



【００６６】

（上式中、Ｐｒｆは３，３，３－トリフルオロプロピル基を表す）で示される、１分子当たり平均して３個の反復単位を含有する線状のジメチル水素シロキシを末端基とする有機水素ポリシロキサン（２部）、及びヘキサクロロ白金酸と液状ビニル含有ポリ（メチル－３，３，３－トリフルオロプロピル）シロキサンとの反応生成物（０．２部）とした。この反応生成物は白金０．６７重量％を含有する。触媒抑制剤としてメチルブチノール０．０４部を使用した。組成物を例１に記述したように硬化し且つ評価して、その結果を表２に記録した。

【００６７】

【表２】

硬化剤部	ジュロメーター (ショアA)	引張強度 (psi/Mpa)	引裂強度 (ダイB) ppi//kN/m	レジリエンス (ベイショア)	伸　度 (%)
0.75	42	1108/7.6	202//35.4	27	650
1.0	42	1219/8.4	190//33.2	30	605
1.5	47	1105/7.6	188//32.9	31	578
2.0	50	1034/7.1	155//27.1	32	505

【００６８】

例３

本例は、本発明の組成物と、シリカ処理剤としてポリジメチルシロキサンまたはフッ素化ポリジオルガノシロキサンのみを使用して製造した組成物との特性を比較するものである。

【００６９】

例１と同じ種類及び量のポリマーＡ及びＢと一緒に、硬化剤として、１分子当たり平均して５個のメチル水素シロキサン単位と３個のジメチルシロキサン単位とを含有し且つ珪素に結合した水素原子の含有量が約０．７～０．８重量％の範囲にある、トリメチルシロキシを末端基とするポリジオルガノシロキサン（１部）と、触媒として、白金含量０．７重量％を達成するのに十分量の液状のジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサンで希釈した、ｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとヘキサクロロ白金酸との反応生成物（０．１５部）とを使用して硬化性組成物を製造した。白金触媒抑制剤として、１－エチニルシクロヘキサノール（０．０４部）を使用した。

【００７０】

本発明の組成物（Ｉ）は、２５℃で約０．１Pa・ｓ の粘度を示し且つ珪素に結合したヒドロキシル基約６重量％を含有する、ヒドロキシルを末端基とするメチル－３，３，３－トリフルオロプロピルポリシロキサン（原料Ｄ１）３．６部と、並びに２５℃で約０．０４Pa・ｓ の粘度を示し且つ珪素に結合したヒドロキシル基約４重量％を含有する、ヒドロキシルを末端基とするポリジメチルシロキサン流体（原料Ｄ２）３．６部とを用いて製造した。二種の比較用組成物の一つ（IIc)には、フッ素化シリカ処理剤（原料Ｄ１）７．２部を含有させ、そして他方（IIIc）には、非フッ素化シリカ処理剤（原料Ｄ２）７．２部を含有させた。各組成物を例１と同様に硬化し且つ評価して、その結果を表３に記録した。

【００７１】

【表３】

組成物	ジュロメーター (ショアA)	引張強度 (psi/Mpa)	引裂強度 (ダイB) ppi//kN/m	レジリエンス (ベイショア)
I	57	1194/8.2	215//37.6	35
IIc*	42	918/6.3	147//25.7	26
IIIc*	51	930/6.4	80//14	41

＊ ＝比較試料

【００７２】

例４

本例は、微小封入したヒドロシリル化触媒を含有する本発明の組成物について記述するも

のである。触媒は、フェニルシルセスキオキサン単位９０モル％とジメチルシロキサン単位１０モル％とを含有する有機シリコーン樹脂のマトリックス中に、白金含有触媒を微小封入することによって製造した。

【００７３】

白金触媒は、少量のイソプロパノール及び水と一緒に未反応のジシロキサンを含有する、ｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとヘキサクロロ白金酸との反応生成物とした。白金含量は５．３％であった。

【００７４】

周知の技法に従い、触媒が存在する溶液から樹脂を沈澱させ、次いで得られた微粒子をスプレー乾燥した。その微小封入体は、樹脂約９２重量％と白金０．４重量％とを含有した。

【００７５】

触媒組成物（原料Ｆ′）は、２５℃で約２．１Pa・ｓの粘度を示すジメチルビニルシロキシを末端基とするポリジメチルシロキサン６５．８部と、公称表面積２５０m^2／ｇを有するヒュームドシリカ２６．３部と、水１．９０部と、ヘキサメチルジシラザン６部とを均質に混合することによって予め調製した混合物（９０部）を、前記微小封入触媒粒子（１０部）と均質に混合することによって製造した。

【００７６】

本発明の硬化性組成物（IV）は、例１と同じ種類及び量の高コンシステンシーポリオルガノシロキサン、充填剤、及びシリカ処理剤を使用して製造した。本組成物はまた、例１の硬化剤（原料Ｄ）１．０部と、微小封入触媒／ポリオルガノシロキサン／シリカ混合物（Ｅ′）１部と、１－エチニルシクロヘキサノール０．４部と、並びにウィリアムス可塑度数約１７９を示すヒドロキシルを末端基とするポリジメチルシロキサンガム１００重量部及び水和酸化セリウム１００部を均質に混合することによって得られた生成物１．０部をも含有した。

【００７７】

該組成物を例１と同様に硬化し且つ評価して、その結果を表４に記録した。比較目的で、本例の最初の部分に記載した組成物と同じ種類及び量の高コンシステンシーポリジオルガノシロキサン、シリカ、シリカ処理剤、及び熱安定化添加剤を使用して、硬化性組成物（IVc)を製造し且つ硬化した。硬化剤及び硬化触媒は、２，５－ビス（ｔ－ブチルペルオキシ）－２，５－ジメチルヘキサンと不活性固体希釈剤との重量比率１：１の混合物１．０部に置き換えた。

【００７８】

【表４】

試　料	ジュロメーター（ショアA）	引張強度 (psi/Mpa)	引裂強度（ダイB） ppi//kN/m	レジリエンス（ベイショア）
IV	47	1040/7.2	190//33.2	29
IVc*	50	1050/7.2	115//20.1	25

＊＝有機過酸化物を用いて硬化した比較用組成物

【００７９】

表４のデータは、有機ペルオキシドを用いて硬化したエラストマーよりも、本発明の硬化性組成物を用いて製造したエラストマーの方が実質的に高い引裂強度を示したことを例示している。

フロントページの続き

(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 マイロン ティモシー マクソン
アメリカ合衆国，ミシガン，サンフォード，キャドマン ポイント ６００

合議体
審判長 井出 隆一
審判官 佐藤 邦彦
審判官 船岡 嘉彦

(56)参考文献 特開昭６３－１０８０６６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ８３／００－８３／１６