

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7660996号
(P7660996)

(45)発行日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(24)登録日 令和7年4月4日(2025.4.4)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 83/07 (2006.01)	C 0 8 L 83/07
C 0 8 L 83/05 (2006.01)	C 0 8 L 83/05
C 0 8 K 9/06 (2006.01)	C 0 8 K 9/06
C 0 8 K 5/14 (2006.01)	C 0 8 K 5/14
C 0 8 G 77/04 (2006.01)	C 0 8 G 77/04

請求項の数 5 (全20頁)

(21)出願番号	特願2023-523384(P2023-523384)	(73)特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号
(86)(22)出願日	令和4年5月2日(2022.5.2)	(74)代理人	110003063 弁理士法人牛木国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/019494	(72)発明者	轟 大地 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
(87)国際公開番号	WO2022/249858	(72)発明者	櫻井 貴文 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
(87)国際公開日	令和4年12月1日(2022.12.1)	(72)発明者	原 立栄 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
審査請求日	令和5年11月8日(2023.11.8)		
(31)優先権主張番号	特願2021-88369(P2021-88369)		
(32)優先日	令和3年5月26日(2021.5.26)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ミラブル型シリコンゴム組成物及びシリコンゴム硬化物

(57)【特許請求の範囲】

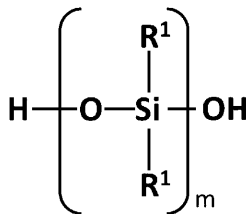
【請求項1】

(A) 下記(A-1)と(A-2)との縮合物であって、

(A-1)成分中と(A-2)成分中のケイ素原子と結合するアルケニル基が、(A-1)成分中と(A-2)成分中のケイ素原子と結合するアルケニル基以外の置換基に対して0.03~0.30モル%であるオルガノポリシロキサン 100質量部、

(A-1)重合度20以下の低分子シロキサンの含有量が5,000ppm未満である下記一般式(1)で表される分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン

【化1】



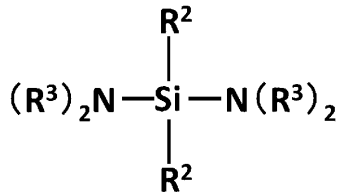
(1)

(式(1)中、R¹は、同一でも異なっていてもよく、炭素数1~12の1価炭化水素基であり、mは、2~1,000の数である。)

(A-2) 下記一般式(2)で表される1分子中に2個のジアルキルアミノシリル基を

有するシラン

【化 2】



(2)

(式(2)中、 R^2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~12の1価炭化水素基であり、 R^3 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基である。)

10

(B)疎水化度が40以上であって、シリカ100質量部に対して、ビニル基が0.0001モル以上となる量のビニル基含有アルコキシシラン及び/又はビニル基含有オルガノシラザン並びに両末端シラノール基を有し、平均重合度4、25における粘度が1.5 mPa·sであるジメチルポリシロキサン10質量部の混合物で処理された処理シリカ5~100質量部、

及び

(C)硬化剤

有効量

を含むミラブル型シリコーンゴム組成物。

【請求項2】

20

(C)成分が、オルガノヒドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒との組み合わせである付加反応硬化剤である請求項1に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

【請求項3】

(C)成分が有機過氧化物硬化剤である請求項1に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか1項に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物の硬化物。

【請求項5】

硬化物中に含まれる重合度20以下の低分子シロキサン成分の合計が、5,000ppm未満である請求項4に記載の硬化物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ミラブル型シリコーンゴム組成物及びシリコーンゴム硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的にシリコーンゴムは耐候性、耐久性、耐熱性、着色性に優れ、また生理的に不活性であるため、建築材料、電気電子部品、事務機器、自動車部品、医療器具など様々な分野で使用されている。

【0003】

40

シリコーンゴムの原料である直鎖状オルガノポリシロキサンの製造方法として、低分子量の環状又は直鎖状のオルガノポリシロキサンを、酸性又は塩基性の触媒を用いて、平衡化反応により重合する方法が知られている。しかし、該重合法では、シロキサン結合の生成と開裂が同時に起こる結果、得られる高分子量の直鎖状オルガノポリシロキサンは低分子量の環状シロキサン(以下、低分子シロキサン)を多く含有したものになる。

【0004】

現在の化学物質規制では、蓄積性をBCF(Bioconcentration Factor(生物濃縮係数))で評価することが一般的である。実際の環境下でデータを取る方が、自然界での蓄積性を正確に評価することが可能であるが、多くの化学物質を評価しなければならず、労力や費用の面から、BCFという実験室データが蓄積性の指標とし

50

て用いられている。

【0005】

B C Fは、水中の魚に化学物質がどの程度蓄積するかを試験する方法であり、化学物質の濃度一定下で実験を実施する。そのため、難水溶性の物質や、揮発性が高い物質の蓄積性を評価することには不向きな方法である。四量体、五量体及び六量体の低分子シロキサン(D 4 - 6)は、実際の環境下では蓄積性が低く有害性がほとんどないことが明らかになっているものの、B C Fは高い値を示し、規制される状況となっている。

【0006】

欧州では、D 4 - 6はSVHC (Substances of Very High Concern (高懸念物質)) に指定されている。日本でも十分なデータを有していたD 5は監視化学物質とはならなかったが、データが不足しているD 4及びD 6は監視化学物質に指定された。その様な世界的な化学物質規制の潮流の中で、低分子シロキサンの低減が求められている。

10

【0007】

低分子量シロキサンの含有量が少ないオルガノポリシロキサンの製造方法として、特許文献1では、分子鎖末端に少なくとも1つのヒドロキシ基を有するオルガノポリシロキサンに、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウムおよび水酸化バリウムから選択された水酸化物を添加し、縮重合反応させ重合体を得る方法が開示されている。しかし、この方法では、得られる生成物の重合度が低く、生ゴム状物質を得ることは難しい。

20

【0008】

また、特許文献2では、分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン及びトリオルガノシラノール等に2官能ジアルキルアミノシリル基を有するシランもしくはシロキサンを添加し、縮重合反応させ重合体を得る方法が開示されている。

【0009】

特許文献3では、ポリオルガノシロキサン - シルエチレン共重合体ポリマー、補強性充填用シリカ及び有機過酸化物からなる、揮発性の低分子量シロキサンの含有量が少ないシリコーンゴム組成物が開示されている。

【0010】

特許文献4では、分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと分子中に2個の加水分解性基を有するシラン若しくはシロキサンとを加熱することによって得たオルガノポリシロキサンに、微粉末シリカを混合したシリコーンゴム組成物が開示されている。

30

【0011】

特許文献5では、分子両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン、トリオルガノシラノール等の末端封鎖剤、分子中に2個のジアルキルアミノシリル基を有するシラン若しくはシロキサン及び補強性充填材との混合物を加熱することにより得られる、低分子シロキサン含有量を低減したシリコーンゴム組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0012】

【文献】特開平02 - 235931号公報

【文献】特開平07 - 026020号公報

【文献】特開平06 - 136270号公報

【文献】特開平06 - 322273号公報

【文献】特開平07 - 070441号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

これら従来の低分子量シロキサンの含有量が少ないオルガノポリシロキサンの硬化物は

50

、圧縮永久ひずみが大きくなる場合がある。例えば、該硬化物をパッキンとして使用する場合、パッキンがつぶれたままになり、パッキンとしての効果が弱くなったりする。またチューブとして使用する場合、チューブをつぶしたり、曲げたりした状態で使用していると、元の形状に戻らなくなったり、ロールとして使用する場合、つぶれたままになってしまふ等の問題が生じることがあった。また、特許文献3のシリコーンゴム組成物は硬化剤として有機過酸化物を使用するものの、分解残渣によりシリコーンゴム硬化物の黄変が生じたり、食品に接する用途では使用できないなど用途の制限が生じたり、また、これら問題を低減するためにポストキュアが必要であった。

化学物質規制により適合し、生成物に残存する揮発成分を低減し、電気接点に対して接点障害を起こしにくく、用途の制限がなく、シリコーンゴムが本来有する耐候性、耐久性及び耐熱性等に優れ、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物となるミラブル型シリコーンゴム組成物の開発が求められていた。

10

従って、本発明は、低分子シロキサン成分の含有量が少なく、シリコーンゴムコンパウンドの可塑性変化が小さく、かつ、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物となるミラブル型シリコーンゴム組成物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】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のアルケニル基含有量のオルガノポリシロキサン成分と、特定の表面処理された処理シリカとを含む下記のミラブル型シリコーンゴム組成物が上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成した。

20

すなわち、本発明は、下記のミラブル型シリコーンゴム組成物及びその硬化物であるシリコーンゴム硬化物を提供するものである。

【0015】

< 1 >

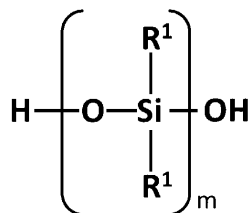
(A) 下記(A-1)と(A-2)との縮合物であって、

(A-1)成分中と(A-2)成分中のケイ素原子と結合するアルケニル基が、(A-1)成分中と(A-2)成分中のケイ素原子と結合するアルケニル基以外の置換基に対して0.03~0.30モル%であるオルガノポリシロキサン 100質量部、

(A-1)重合度20以下の低分子シロキサンの含有量が5,000ppm未満である
下記一般式(1)で表される分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン

30

【化1】



(1)

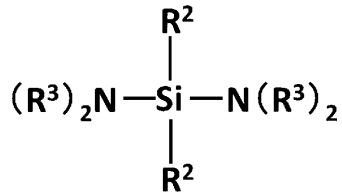
40

(式(1)中、R¹は、同一でも異なっていてもよく、炭素数1~12の1価炭化水素基であり、mは、2~1,000の数である。)

(A-2)下記一般式(2)で表される1分子中に2個のジアルキルアミノシリル基を有するシラン

50

【化 2】



(2)

(式(2)中、 R^2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~12の1価炭化水素基であり、 R^3 は、同一でも異なってもよく、炭素数1~4のアルキル基である。)

10

(B)疎水化度が40以上であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び/又はビニル基含有オルガノシラザンで処理された処理シリカ 5~100質量部、及び

(C)硬化剤

有効量

を含むミラブル型シリコーンゴム組成物。

< 2 >

前記(B)成分が、シリカ100質量部に対して、ビニル基が0.0001モル以上となる量の前記ビニル基含有アルコキシシラン及び/又はビニル基含有オルガノシラザンで処理された処理シリカである<1>に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

20

< 3 >

前記(C)成分が、オルガノヒドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒との組み合わせである付加反応硬化剤である<1>又は<2>に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

< 4 >

前記(C)成分が有機過酸化物硬化剤である<1>又は<2>に記載のミラブル型シリコーンゴム組成物。

< 5 >

<1>から<4>のいずれか1つに記載のミラブル型シリコーンゴム組成物の硬化物。

< 6 >

硬化物中に含まれる重合度20以下の低分子シロキサン成分の合計が、5,000ppm未満である<5>に記載の硬化物。

30

なお、本発明において、上記(A)及び(B)成分を配合し、硬化剤を配合する前の混合物を(ミラブル型)シリコーンゴムコンパウンドと称し、このコンパウンドに硬化剤を配合したものを(ミラブル型)シリコーンゴム組成物と称する。

【発明の効果】

【0016】

本発明のミラブル型シリコーンゴム組成物によれば、重合度が20以下の低分子シロキサン成分の合計が5,000ppm未満であり、シリコーンゴムが本来有する耐候性、耐久性及び耐熱性等に優れ、更に圧縮永久ひずみが小さく使用状態において変形を伴っても形状を維持でき、各種用途に使用可能であるシリコーンゴム硬化物を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0018】

[(A)成分]

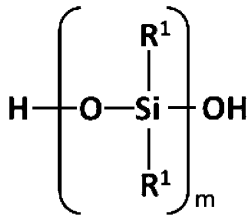
本発明において、(A)成分は、ミラブル型シリコーンゴム組成物における主剤(ベースポリマー)であり、(A-1)重合度20以下の低分子シロキサンの含有量が5,000ppm未満である下記一般式(1)で表される分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンと、(A-2)下記一般式(2)で表される1分子中に2個のジア

50

ルキルアミノシリル基を有するシランとの縮合物であるオルガノポリシロキサンである。

一般式(1)：

【化3】



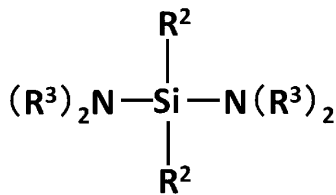
(1)

10

(式(1)中、 R^1 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～12の1価炭化水素基であり、 m は、2～1,000の数である。)

一般式(2)：

【化4】



(2)

20

(式(2)中、 R^2 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～12の1価炭化水素基であり、 R^3 は、同一でも異なってもよく、炭素数1～4のアルキル基である。)

【0019】

上記一般式(1)中、 R^1 は、それぞれ独立して炭素数1～12の1価炭化水素基である。1価炭化水素基としては特に炭素数1～8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラールキル基等が挙げられる。上記の中では、メチル基、ビニル基及びフェニル基が好ましく、特にメチル基及びビニル基が好ましい。

30

【0020】

(A-1)成分の重合度は2～1,000、好ましくは10～800である。重合度が1,000より大きいと、重合度20以下の低分子シロキサンを除去するのが困難である。

【0021】

本明細書中で、重合度は、下記に示す条件で測定したゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレンを標準物質とした数平均重合度を指すものとする。

【0022】

[測定条件]

展開溶媒：トルエン

流量：0.6 mL/min

検出器：示差屈折率検出器(RI)

カラム：TSK Guardcolumn SuperH-H

TSK gel SuperH5000(6.0mm I.D. × 15cm × 1)

TSK gel SuperH4000(6.0mm I.D. × 15cm × 1)

TSK gel SuperH3000(6.0mm I.D. × 15cm × 1)

(いずれも東ソー社製)

カラム温度：40

40

50

試料注入量：50 μ L（濃度0.5質量%のトルエン溶液）

【0023】

（A-1）成分は、1種を単独で用いても、分子量（重合度）や分子構造の異なる2種以上の混合物であってもよい。また、上記オルガノポリシロキサンは、重合度20以下の低分子シロキサンの含有量（2種以上の低分子シロキサンを含有する場合はそれらの総含有量）が5,000 ppm未満であることも特徴である。前記含有量は、好ましくは、3,000 ppm以下であり、より好ましくは1,000 ppm以下である（質量換算）。前記低分子シロキサンの含有量が5,000 ppm以上であると、これを含む硬化物において接点障害が起こりやすくなったり、環境問題を生じたりするため好ましくない。なお、本発明において、重合度20以下の低分子シロキサンの含有量は、下記に示す条件でガスクロマトグラフィーによって、n-テトラデカンを内部標準として測定したものである。

10

【0024】

[測定条件]

装置：島津製作所製ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030

キャリアガス：ヘリウム

流量：0.6 mL/min

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

検出器温度：320

カラム：DB-5MS（内径0.53 mm ×長さ30 m、充填材：シリカ）

（アジレント・テクノロジー社製）

20

カラム温度：50 280（昇温速度：10 /min）

試料注入量：1.0 μ L

内部標準：n-テトラデカン

【0025】

一般式（1）で表される分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン中の重合度20以下の低分子シロキサン含有量が5,000 ppm以上である場合、従来公知の方法により低分子シロキサン含有量を5,000 ppm未満に低減したものを本発明では（A-1）成分として用いる。オルガノポリシロキサンから重合度20以下の低分子シロキサンを除去する方法は種々知られており、加熱蒸留法、減圧蒸留法、薄膜蒸留法などが挙げられる。効率よく低分子シロキサンを除去するためには、減圧下で高温の方が好ましいが、温度が高すぎると、オルガノポリシロキサンがクラッキングを起こすため、100~300 で除去することが好ましい。

30

【0026】

（A-2）成分は、1分子中に2個のジアルキルアミノシリル基を有し、（A-1）成分のシラノール基と縮合し、高粘度のポリオルガノシロキサンとなる。

一般式（2）中、 R^2 は、互いに独立して炭素数1~12の1価炭化水素基である。1価炭化水素基としては特に炭素数1~8のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられる。 R^2 としては、メチル基、エチル基及びビニル基が好ましい。

40

また、一般式（2）中、 R^3 は、それぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基である。炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基が挙げられ、中でも、メチル基及びエチル基が好ましい。

（A-2）成分としては、ビス（ジメチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）ジエチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン、ビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシランなどが挙げられる。また、（A-2）成分は、1種を単独で用いても、分子構造の異なる2種以上の混合物であってもよい。

50

【 0 0 2 7 】

(A - 1) 成分の (A - 1) と (A - 2) との縮合物は、(A - 1) と (A - 2) とを混合し、加熱することによって得られるものであり、混合は、(A - 1) と (A - 2) が均一に混ざるように行えばよく、加熱は温度 3 0 ~ 2 3 0 、好ましくは 7 0 ~ 2 0 0 で行えばよい。

【 0 0 2 8 】

(A - 2) 成分の添加量は、(A - 1) 成分のシラノール基に対し、(A - 2) 成分のジアルキルアミノシリル基が 0 . 5 ~ 3 . 0 のモル比となる量であることが好ましい。(A - 2) 成分の添加量が (A - 1) 成分のシラノール基 1 モルに対して 0 . 5 モルより少ないと、縮重合が不十分であり、加熱して得られたオルガノポリシロキサン10の分子量が小さく、ミラブル型シリコーンゴムとはならない場合がある。また、(A - 2) 成分の添加量が (A - 1) 成分のシラノール基 1 モルに対して 3 . 0 モルより多いと、未反応の (A - 2) 成分を加熱して除去する必要があり、経済的でない。

【 0 0 2 9 】

(A - 1) 成分中と (A - 2) 成分中のケイ素原子と結合するアルケニル基は、(A - 1) 成分中と (A - 2) 成分中のケイ素原子と結合するアルケニル基以外の置換基に対して 0 . 0 3 ~ 0 . 3 0 モル%である。アルケニル基が 0 . 0 3 モル%より少ないと、付加加硫が困難であり、圧縮永久ひずみが大きくなるため好ましくなく、0 . 3 0 モル%より多くても、圧縮永久ひずみが大きくなるため好ましくない。

なお、前記アルケニル基は、前記 (A - 1) 成分の R¹ 及び前記 (A - 2) 成分の R² 20のいずれかに有していればよく、両方に有していてもよい。

(A - 1) 成分と (A - 2) 成分を加熱混合して得られたオルガノポリシロキサンは、1 種を単独で用いても、分子量 (重合度) や分子構造の異なる 2 種以上の混合物であってもよい。

【 0 0 3 0 】

[(B) 成分]

(B) 成分は処理シリカであり、疎水化度が 4 0 以上、好ましくは 5 0 ~ 7 0 であって、ビニル基含有アルコキシシラン及び / 又はビニル基含有オルガノシラザン (アルケニル基含有オルガノシラン) で処理された処理シリカである。

処理シリカの疎水化度が 4 0 未満であると、シリコーンゴムコンパウンドの可塑性が 30大きくなってしまったり、オルガノポリシロキサンへの配合が困難になってしまったりする。

なお、本発明において疎水化度とはシリカ表面がどの程度疎水化表面処理されているかを表す指標であり、下記メタノール滴定法によって測定した値を指すものとする。

【 0 0 3 1 】

< 疎水化度の測定方法 (メタノール滴定法) >

2 0 0 m L のビーカーに純水 5 0 m L を入れ、サンプル 0 . 2 g を加え、マグネットスターラーで攪拌する。メタノールを入れたピュレットの先端を液中に入れ、攪拌下でメタノールを滴下し、サンプルが完全に水中に分散するまでに要したメタノールの添加量を Y m L としたとき、下記式で得られる。 40

$$\text{疎水化度} = \{ Y / (5 0 + Y) \} \times 1 0 0$$

【 0 0 3 2 】

(B) 成分の処理シリカは、シリカ 1 0 0 質量部に対して、ビニル基が 0 . 0 0 0 1 モル以上となる量のビニル基含有アルコキシシラン及び / 又はビニル基含有オルガノシラザンで処理されたものであることが好ましい。添加するビニル基含有アルコキシシラン及び / 又はビニル基含有オルガノシラザンのビニル基量が 0 . 0 0 0 1 モル以上であれば、硬化物の圧縮永久ひずみが好ましいものとなる。

処理シリカは、例えば、ヒュームドシリカを、高速ミキサーに仕込み回転させ、回転が安定したところで、疎水化剤を噴霧し湿潤シリカを得た後、この湿潤シリカを加熱することで得られる。 50

【 0 0 3 3 】

(B) 成分の処理シリカの配合量は、(A) 成分のオルガノポリシロキサン 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 1 0 0 質量部であり、1 0 ~ 6 0 質量部であることが好ましい。(B) 成分の配合量が少なすぎる場合には補強効果が得られず、多すぎる場合には加工性が悪くなり、また機械的強度が低下してしまう。

【 0 0 3 4 】

シリカを処理するためのアルケニル基含有オルガノシランは、ビニル基含有アルコキシシラン及び/又はビニル基含有オルガノシラザンである。

ビニル基含有アルコキシシランとしては、特に制限されないが、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジビニルジメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン等が好適である。

ビニル基含有オルガノシラザンとしては、特に制限されないが、1 - ビニルペンタメチルジシラザン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシラザン、1, 3 - ジメチル - 1, 1, 3, 3 - テトラビニルジシラザン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラビニルジシラザン等が例示されるが、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシラザンが好適である。

本発明では、このようなアルケニル基含有オルガノシランであらかじめシリカを処理しているので、表面処理剤由来の低分子シロキサンの影響がないだけでなく、シリコーンゴムコンパウンドの可塑性変化が小さく、圧縮永久ひずみが小さいシリコーンゴム硬化物を与えることができる。

【 0 0 3 5 】

[(C) 成分]

硬化剤としては、シリコーンゴムコンパウンドを硬化させ得るものであれば特に限定されないが、下記の(C - 1) 付加反応硬化剤と(C - 2) 有機過酸化物硬化剤とが挙げられる。

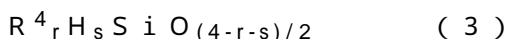
【 0 0 3 6 】

(C - 1) 付加反応硬化剤

(C - 1) 付加反応硬化剤としては、オルガノヒドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒とを組み合わせ用いる。

オルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、1 分子中に 2 個以上、好ましくは 3 個以上、より好ましくは 3 ~ 2 0 0 個、更に好ましくは 4 ~ 1 0 0 個程度のケイ素原子に結合した水素原子(即ち、ヒドロシリル基)を含有すれば、その分子構造は直鎖状、環状、分枝状、三次元網状構造のいずれであってもよい。オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の架橋剤として公知のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを用いることができ、例えば、下記平均組成式(3)で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを用いることができる。

【 0 0 3 7 】



上記平均組成式(3)中、 R^4 は非置換又は置換の 1 価炭化水素基を示し、同一であっても異なってもよく、脂肪族不飽和結合を除いたものであることが好ましい。通常、炭素数 1 ~ 1 2、特に 1 ~ 8 のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、2 - フェニルエチル基、2 - フェニルプロピル基等のアラルキル基；及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等で置換した基、例えば、3, 3, 3 - トリフロロプロピル基等が挙げられる。

平均組成式(3)中、 r は、 $0 < r < 3$ 、好ましくは $0.5 \leq r \leq 2.2$ 、より好ましくは $1.0 \leq r \leq 2.0$ であり、 s は、 $0 < s \leq 3$ 、好ましくは $0.002 \leq s \leq 1.1$ 、より好ましくは $0.005 \leq s \leq 1$ であり、 $r + s$ は $0 < r + s \leq 3$ 、好ましくは $1 \leq r + s \leq 3$ 、より好ましくは $1.002 \leq r + s \leq 2.7$ である。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ヒドロシリル基を1分子中に2個以上、好ましくは3個以上有するが、これは分子鎖末端にあっても、分子鎖の途中にあっても、その両方にあってもよい。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、25における粘度が0.5~10,000 mPa・s、特に1~300 mPa・sであることが好ましい。なお、粘度は25における回転粘度計により測定した値である(以下、同じ)。

【0039】

このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、例えば、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、トリス(ハイドロジェンジメチルシロキシ)メチルシラン、トリス(ハイドロジェンジメチルシロキシ)フェニルシラン、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、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、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、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、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、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シロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、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シロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、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シロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、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シロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、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シロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位と(CH₃)₃SiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位と(C₆H₅)₃SiO_{1/2}単位とからなる共重合体などや、上記例示化合物において、メチル基の一部又は全部を他のアルキル基や、フェニル基等に置換したものなどが挙げられる。

【0040】

上記オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、(A)成分100質量部に対し0.1~40質量部が好ましい。また(A)成分及び(B)成分中の脂肪族不飽和結合(アルケニル基及びジエン基等)1個に対し、ケイ素原子に結合した水素原子(ヒドロシリル基)の割合が0.5~10個の範囲が適当であり、好ましくは0.7~10個となるような範囲が適当である。(A)成分及び(B)成分中の脂肪族不飽和結合1個に対するケイ素原子に結合した水素原子(ヒドロシリル基)が0.5個以上であれば架橋が十分であり、十分な機械的強度が得られ、また10個以下であれば硬化後の物理特性が低下せず、特に耐熱性が悪くなったり、圧縮永久ひずみが大きくなったりすることがない。

【0041】

ヒドロシリル化触媒は、(A)成分のアルケニル基(有する場合)や(B)成分のアルケニル基(ビニル基)と、オルガノハイドロジェンポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子(ヒドロシリル基)とをヒドロシリル化付加反応させる触媒である。ヒドロシリル化触媒としては、白金族金属系触媒が挙げられ、白金族金属の単体とその化合物があり、これには従来、付加反応硬化型シリコンゴム組成物の触媒として公知のものが使用できる。例えば、シリカ、アルミナ又はシリカゲルのような担体に吸着させた粒子状白金金属、塩化第二白金、塩化白金酸、塩化白金酸6水塩のアルコール溶液等の白金触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒等が挙げられるが、白金又は白金化合物(白金触媒)が好ましい。

【0042】

触媒の添加量は、付加反応を促進できればよく、通常、シリコンゴムコンパウンドに対して白金族金属量に換算して1質量ppm~1質量%の範囲で使用されるが、10~500質量ppmの範囲が好ましい。添加量が1質量ppm以上であれば、付加反応が十分

10

20

30

40

50

促進され、硬化が十分となり、一方、1質量%以下であれば、十分な反応性を有するため、不経済となることがない。

また、上記の触媒のほかに硬化速度を調整する目的で、本発明の目的に応じて付加反応制御剤を使用してもよい。その具体例としては、エチニルシクロヘキサノール等のアセチレンアルコール系制御剤、テトラシクロメチルビニルポリシロキサン等が挙げられる。付加反応制御剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0043】

(C-2)有機過酸化物硬化剤

(C-2)有機過酸化物硬化剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-メチルベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、2,4-ジミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、1,6-ヘキサジオール-ビス-t-ブチルパーオキシカーボネート等が挙げられる。

10

【0044】

有機過酸化物硬化剤の添加量は、(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、特に0.2~5質量部が好ましい。配合量が0.1質量部以上であれば硬化が不十分となることがなく、10質量部以下であれば有機過酸化物硬化剤の分解残渣によりシリコンゴム硬化物が黄変することがない。なお、(A)成分に、(C-1)成分と(C-2)成分とを、それぞれ上記配合量の範囲内で組み合わせて配合した、付加反応硬化剤と有機過酸化物硬化剤とを併用した共加硫型のシリコンゴム組成物とすることもできる。

20

【0045】

(C-1)成分と(C-2)成分は、目的に応じて使い分けることができる。例えば、電線用途等に付加反応硬化剤を用いると、芯線に密着するなどの問題が起こる場合があるため、有機過酸化物硬化剤の使用が好ましい。また、食品トレイ等のように、食品に接するような用途では、有機過酸化物硬化剤の分解残渣の影響が懸念されるため、付加反応硬化剤の使用が好ましい。

【0046】

[その他の成分]

本発明のシリコンゴム組成物には、上記成分に加え、必要に応じて、粉碎石英、結晶性シリカ、珪藻土、炭酸カルシウム等の充填材、着色剤、引き裂き強度向上剤、受酸剤、アルミナや窒化硼素等の熱伝導率向上剤、離型剤、反応制御剤、充填材用分散剤として各種アルコキシシラン、特にフェニル基含有アルコキシシラン及びその加水分解物、ジフェニルシランジオール、カーボンファンクショナルシランなどの熱硬化型のシリコンゴム組成物における公知の充填材や添加剤を添加することは任意である。

30

【0047】

<硬化条件>

本発明のミラブル型シリコンゴム組成物は、公知の硬化方法により公知の硬化条件下で硬化させることができる。具体的には、通常、25~200、好ましくは80~160で加熱することにより、組成物を硬化させることができる。加熱時間は、0.5分間~5時間程度、特に1分間~3時間程度でよい。

40

以上に説明した本発明のミラブル型シリコンゴム組成物は、(A)成分のオルガノポリシロキサンと(B)成分の処理シリカを組み合わせることで、低分子シロキサン成分が少なく、硬化物の圧縮永久ひずみが小さいミラブル型シリコンゴム組成物が得られる。

【0048】

[シリコンゴム硬化物]

本発明のシリコンゴム硬化物は、本発明のミラブル型シリコンゴム組成物の硬化物である。

50

そのため、本発明のシリコーンゴム硬化物は、低分子シロキサン成分の量が少なく、圧縮永久ひずみが小さい硬化物である。

例えば、本発明のシリコーンゴム硬化物は、重合度20以下の低分子シロキサン成分の含有量の合計が5,000ppm未満であるものとすることができる。

【実施例】

【0049】

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、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0050】

[調製例1、2、比較調製例1、2]

以下の調製例及び比較調製例における疎水化度は、下記の方法により測定した。

<疎水化度の測定方法(メタノール滴定法)>

200mLのビーカーに純水50mLを入れ、サンプル0.2gを加え、マグネットスターラーで攪拌する。メタノールを入れたピュレットの先端を液中に入れ、攪拌下でメタノールを滴下し、サンプルが完全に水中に分散するまでに要したメタノールの添加量をYmLとしたとき、次式で得られる。下記処理シリカ1~4の疎水化度を表1に示す。

$$\text{疎水化度} = \{ Y / (50 + Y) \} \times 100$$

【0051】

[調製例1]

ヒュームドシリカ(アエロジル200、日本アエロジル(株)製)200gを、高速ミキサー(容量10L)に仕込み、回転数1,500rpmで運転した。回転が安定したところで、疎水化剤として両末端シラノール基を有し、平均重合度4、25における粘度が15mPa・sであるジメチルポリシロキサン20gとビニルトリメトキシシラン1.2gを20秒間で噴霧し、湿潤シリカが得られた。この湿潤シリカ100gを2Lフラスコに仕込み、250で2.5時間加熱した。得られた処理シリカ1は、メタノール滴定法による疎水化度が62であった。

【0052】

[調製例2]

ビニルトリメトキシシランを0.6gにした以外は、調製例1と同様に処理シリカ2を調製した。得られた処理シリカ2は、メタノール滴定法による疎水化度が61であった。

【0053】

[比較調製例1]

ビニルトリメトキシシランを添加しない以外は、調製例1と同様に処理シリカ3を調製した。得られた処理シリカ3は、メタノール滴定法による疎水化度が60であった。

【0054】

[比較調製例2]

両末端シラノール基を有し、平均重合度4、25における粘度が15mPa・sであるジメチルポリシロキサンを10gにした以外は、調製例1と同様に処理シリカ4を調製した。得られた処理シリカ4は、メタノール滴定法による疎水化度が35であった。

【0055】

下記合成例で使用した両末端シラノールジメチルシロキサン(A-1-1)、(A-1-2)、(A-1-3)、(A-1-4)、(A-1-5)とポリマー1~8に含まれる重合度20以下の低分子シロキサン成分の含有量は、下記条件で求めた。なお、重合度2以下の低分子シロキサンは検出されなかったため、以下、下記条件で求めた重合度20以下の低分子シロキサン成分の含有量をD3~20と表記する場合がある。

【0056】

[測定条件]

装置：島津製作所製ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030

キャリアガス：ヘリウム

流量：0.6mL/min

10

20

30

40

50

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

検出器温度：320

カラム：DB-5MS（内径0.53mm ×長さ30m、充填材：シリカ）
（アジレント・テクノロジー社製）

カラム温度：50 280（昇温速度：10 /min）

試料注入量：1.0 μL

内部標準：n-テトラデカン

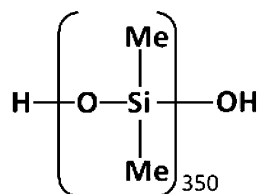
【0057】

[合成例1]

下記式（A-1-1）で表される両末端シラノールジメチルシロキサン（低分子シロキサン成分含有量 D3～20：700 ppm）100gとビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン（A-2-1）0.83gを、セパラブルフラスコに仕込み、室温で1時間攪拌した後、温度を180に上昇させ、攪拌しながら2時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー1は、平均重合度が7,000であり、低分子シロキサン成分含有量 D3～20は520 ppmであった。

10

【化5】



（A-1-1）

20

【0058】

[合成例2]

ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン（A-2-1）0.83gの代わりに、ビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン（A-2-1）0.41gとビス（ジエチルアミノ）ジメチルシラン（A-2-2）0.39gにした以外は、合成例1と同様に縮重合を行った。得られたポリマー2は、平均重合度が7,200であり、低分子シロキサン成分含有量 D3～20が540 ppmであった。

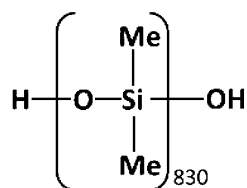
30

【0059】

[合成例3]

下記式（A-1-2）で表される両末端シラノールジメチルシロキサン（低分子シロキサン成分含有量 D3～20：930 ppm）100gとビス（ジエチルアミノ）メチルビニルシラン（A-2-1）0.35gを、セパラブルフラスコに仕込み、室温で1時間攪拌した後、温度を180に上昇させ、攪拌しながら2時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー3は、平均重合度が7,800であり、低分子シロキサン成分含有量 D3～20は680 ppmであった。

【化6】



（A-1-2）

40

【0060】

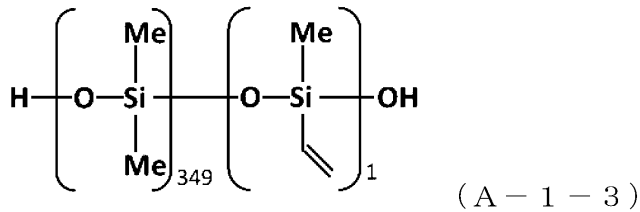
[合成例4]

下記式（A-1-3）で表される両末端シラノールジメチルシロキサン（低分子シロキサン成分含有量 D3～20：780 ppm）100gとビス（ジエチルアミノ）ジメチ

50

ルシラン (A - 2 - 2) 0.78 g を、セパラブルフラスコに仕込み、室温で1時間攪拌した後、温度を180 に上昇させ、攪拌しながら2時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー4は、平均重合度が6,800であり、低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20は590 ppmであった。

【化7】



10

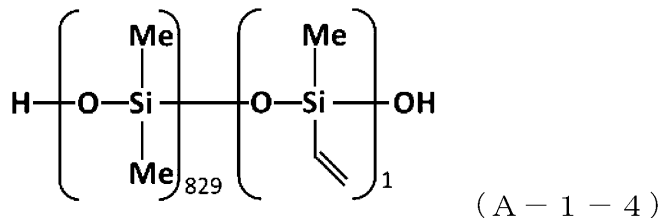
【0061】

[合成例5]

下記式 (A - 1 - 4) で表される両末端シラノールジメチルシロキサン (低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20 : 980 ppm) 100 g とビス (ジエチルアミノ) ジメチルシラン (A - 2 - 2) 0.33 g を、セパラブルフラスコに仕込み、室温で1時間攪拌した後、温度を180 に上昇させ、攪拌しながら2時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー5は、平均重合度が7,700であり、低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20は710 ppmであった。

20

【化8】



【0062】

[合成例6]

式 (A - 1 - 1) で表される両末端シラノールジメチルシロキサン (低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20 : 700 ppm) 100 g とビス (ジエチルアミノ) ジメチルシラン (A - 2 - 2) 0.78 g を、セパラブルフラスコに仕込み、室温で1時間攪拌した後、温度を180 に上昇させ、攪拌しながら2時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー6は、平均重合度が7,400であり、低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20は530 ppmであった。

30

【0063】

[合成例7]

式 (A - 1 - 2) で表される両末端シラノールジメチルシロキサン (低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20 : 930 ppm) 100 g とビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン (A - 2 - 1) 0.03 g とビス (ジエチルアミノ) ジメチルシラン (A - 2 - 2) 0.30 g を、セパラブルフラスコに仕込み、室温で1時間攪拌した後、温度を180 に上昇させ、攪拌しながら2時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー7は、平均重合度が8,000であり、低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20は700 ppmであった。

40

【0064】

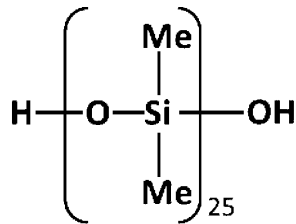
[合成例8]

下記式 (A - 1 - 5) で表される両末端シラノールジメチルシロキサン (低分子シロキサン成分含有量 D3 ~ 20 : 500 ppm) 100 g とビス (ジエチルアミノ) メチルビニルシラン (A - 2 - 1) 5.00 g とビス (ジエチルアミノ) ジメチルシラン (A -

50

2 - 2) 6 . 0 9 g を、セパラブルフラスコに仕込み、室温で 1 時間攪拌した後、温度を 1 8 0 に上昇させ、攪拌しながら 4 時間かけて縮重合を行った。得られたポリマー 8 は、平均重合度が 6 , 2 0 0 であり、低分子シロキサン成分含有量 D 3 ~ 2 0 は 4 1 0 p p m であった。

【化 9】



(A - 1 - 5)

10

【 0 0 6 5 】

[実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 6]

以下のようにして、ベースコンパウンド (1) ~ (1 2)、シリコーンゴム組成物 (1) ~ (1 3)、試験用シート (1) ~ (1 3) を調製した。シリコーンゴムコンパウンド (ベースコンパウンド)、シリコーンゴム硬化物 (試験用シート) の各物性は以下のようにして測定した。

【 0 0 6 6 】

< ゴム物性測定 >

得られたシリコーンゴム硬化物を、J I S K 6 2 4 9 : 2 0 0 3 に準じて、各種物性 (硬さ (デュロメーター A)、引張強さ、切断時伸び) を測定した。

【 0 0 6 7 】

< 圧縮永久ひずみの測定 >

J I S K 6 2 6 2 : 2 0 1 3 に準拠して作製した圧縮永久ひずみ測定用試験片を用いて、J I S K 6 2 6 2 : 2 0 1 3 に準じた方法で、圧縮永久ひずみを測定した。

【 0 0 6 8 】

[実施例 1]

前記合成例で合成した 1 0 0 質量部のポリマー 1 に前記調製例 1 で調製した処理シリカ 1 を 3 5 質量部添加した後、ニーダーにて混合し、ベースコンパウンド (1) を調製した。

該ベースコンパウンド (1) 1 0 0 質量部に対して、硬化剤として側鎖にヒドロシリル基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (重合度 3 8、ヒドロシリル基が 0 . 0 0 7 2 5 モル / g) 0 . 9 質量部、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール 0 . 0 4 質量部、白金触媒 (P t 濃度 1 質量 %) 0 . 0 5 質量部を二本ロールにて添加し、均一に混合して生ゴム状のシリコーンゴム組成物 (1) を製造した後、該組成物を 1 2 0 、 7 0 k g f / c m ² の条件で 1 0 分間プレスキュアし、2 mm 厚の試験用シート (1) を作製し、上記の方法で、硬さ、引張強さ、切断時伸びを測定した。また、該組成物を 1 2 0 、 7 0 k g f / c m ² の条件で 1 5 分間プレスキュアして得られた硬化物について、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 9 】

[実施例 2]

ポリマー 1 ではなく、前記合成例 2 で合成したポリマー 2 にした以外は、実施例 1 と同様にベースコンパウンド (2) を調製し、実施例 1 と同様の方法でシリコーンゴム組成物 (2) を調製した。得られた組成物を用い、実施例 1 と同様に試験用シート (2) を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 0 】

[実施例 3]

ポリマー 1 ではなく、前記合成例 3 で合成したポリマー 3 にした以外は、実施例 1 と同

30

40

50

様にベースコンパウンド(3)を調製し、実施例1と同様の方法でシリコーンゴム組成物(3)を調製した。得られた組成物を用い、実施例1と同様にして試験用シート(3)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表4に示す。

【0071】

[実施例4]

ポリマー1ではなく、前記合成例4で合成したポリマー4にした以外は、実施例1と同様にベースコンパウンド(4)を調製し、実施例1と同様の方法でシリコーンゴム組成物(4)を調製した。得られた組成物を用い、実施例1と同様にして試験用シート(4)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表4に示す。

10

【0072】

[実施例5]

ポリマー1ではなく、前記合成例5で合成したポリマー5にした以外は、実施例1と同様にベースコンパウンド(5)を調製し、実施例1と同様の方法でシリコーンゴム組成物(5)を調製した。得られた組成物を用い、実施例1と同様にして試験用シート(5)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表4に示す。

【0073】

[実施例6]

ベースコンパウンド(2)100質量部に対して、硬化剤として2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン0.6質量部を二本ロールにて添加し、均一に混合して生ゴム状のシリコーンゴム組成物(6)を製造した後、該組成物を165、70kgf/cm²の条件で10分間プレスキュアし、2mm厚の試験用シート(6)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸びを測定した。また、該組成物を165、70kgf/cm²の条件で15分間プレスキュアして得られた硬化物について、上記と同様の方法で圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表4に示す。

20

【0074】

[実施例7]

処理シリカ1ではなく、調製例2で調製した処理シリカ2にした以外は、実施例2と同様にベースコンパウンド(6)を調製し、実施例1と同様の方法でシリコーンゴム組成物(7)を調製した。得られた組成物を用い、実施例1と同様にして試験用シート(7)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表4に示す。

30

【0075】

[比較例1]

ポリマー1ではなく、前記合成例6で合成したポリマー6にした以外は、実施例1と同様にベースコンパウンド(7)を調製し、実施例1と同様の方法でシリコーンゴム組成物(8)を調製した。得られた組成物を用い、実施例1と同様にして試験用シート(8)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表5に示す。

40

【0076】

[比較例2]

ポリマー1ではなく、前記合成例7で合成したポリマー7にした以外は、実施例1と同様にベースコンパウンド(8)を調製し、実施例1と同様の方法でシリコーンゴム組成物(9)を調製した。得られた組成物を用い、実施例1と同様にして試験用シート(9)を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表5に示す。

【0077】

[比較例3]

50

ポリマー 1 ではなく、前記合成例 8 で合成したポリマー 8 にした以外は、実施例 1 と同様にベースコンパウンド (9) を調製し、実施例 1 と同様の方法でシリコンゴム組成物 (1 0) を調製した。得られた組成物を用い、実施例 1 と同様にして試験用シート (1 0) を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 8 】

[比較例 4]

処理シリカ 1 ではなく、比較調製例 1 で調製した処理シリカ 3 にした以外は、実施例 2 と同様にベースコンパウンド (1 0) を調製し、実施例 2 と同様の方法でシリコンゴム組成物 (1 1) を調製した。得られた組成物を用い、実施例 2 と同様にして試験用シート (1 1) を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 7 9 】

[比較例 5]

処理シリカ 1 ではなく、比較調製例 2 で調製した処理シリカ 4 にした以外は、実施例 2 と同様にベースコンパウンド (1 1) を調製し、実施例 2 と同様の方法でシリコンゴム組成物 (1 2) を調製した。得られた組成物を用い、実施例 2 と同様にして試験用シート (1 2) を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 0 】

[比較例 6]

ポリマー 1 ではなく、前記合成例 6 で合成したポリマー 6 にした以外は、実施例 6 と同様にベースコンパウンド (1 2) を調製し、実施例 6 と同様の方法でシリコンゴム組成物 (1 3) を調製した。得られた組成物を用い、実施例 6 と同様にして試験用シート (1 3) を作製し、上記と同様の方法で硬さ、引張強さ、切断時伸び、圧縮永久ひずみを測定した。測定結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

	調製例 1	調製例 2	比較調製例 1	比較調製例 2
	処理シリカ 1	処理シリカ 2	処理シリカ 3	処理シリカ 4
アエロジル200	200	200	200	200
両末端シラノール基を有するジメチルポリシロキサン	20	20	20	10
ビニルトリメトキシシラン	1.2	0.6	-	1.2
シリカ100質量部に対するVi量(モル)	0.004	0.002	0.000	0.004
疎水化度	62	61	60	35

【 0 0 8 2 】

【表 2】

	A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4	A-1-5
低分子シロキサン含有量 (ppm)ΣD3~20	700	930	780	980	500

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40

50

【表3】

		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
		ポリマー 1	ポリマー 2	ポリマー 3	ポリマー 4	ポリマー 5	ポリマー 6	ポリマー 7	ポリマー 8
(A-1)	A-1-1	100	100				100		
	A-1-2			100				100	
	A-1-3				100				
	A-1-4					100			
	A-1-5								100
(A-2)	A-2-1	0.83	0.41	0.35				0.03	5.00
	A-2-2		0.39		0.78	0.33	0.78	0.30	6.09
ケイ素原子に結合したVi量 (モル%)		0.143	0.071	0.061	0.143	0.060	0.000	0.012	0.847
平均重合度		7000	7200	7800	6800	7700	7400	8000	6200
低分子シロキサン含有量 ΣD3~20(ppm)		520	540	680	590	710	530	700	410

10

【0084】

【表4】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A)	ポリマー 1	100						
	ポリマー 2		100				100	100
	ポリマー 3			100				
	ポリマー 4				100			
	ポリマー 5					100		
(B)	処理シリカ 1	35	35	35	35	35	35	
	処理シリカ 2							35
以下は上記コンパウンド[(A)+(B)] 100質量部に対する配合量								
(C-1)	メチルヒドロジェンポリシロキサン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9		0.9
	白金触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05		0.05
	エチルシクロヘキサノール	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04		0.04
(C-2)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン						0.6	
評価項目	硬さ (デュロメーターA)	52	49	48	53	48	55	46
	引張強さ (MPa)	9.6	9.8	9.5	10.0	9.2	10.2	9.5
	切断時伸び (%)	530	570	520	540	580	520	590
	圧縮永久ひずみ (%) (150°C/22h)	18	21	23	17	25	10	25
	硬化物中の低分子シロキサン含有量 : ΣD3~20 (ppm)	380	370	490	450	500	320	320

20

30

【0085】

【表5】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)	ポリマー 6	100					100
	ポリマー 7		100				
	ポリマー 8			100			
	ポリマー 2				100	100	
(B)	処理シリカ 1	35	35	35			35
	処理シリカ 3				35		
	処理シリカ 4					35	
以下は上記コンパウンド[(A)+(B)] 100質量部に対する配合量							
(C-1)	メチルヒドロジェンポリシロキサン	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
	白金触媒	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	エチルシクロヘキサノール	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
(C-2)	2,5-ジメチル-2,5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン						0.6
評価項目	硬さ (デュロメーターA)	未硬化	30	53	47	52	46
	引張強さ (MPa)		9.1	9.5	10.1	9.8	9.6
	切断時伸び (%)		1100	490	540	500	550
	圧縮永久ひずみ (%) (150°C/22h)		56	31	34	30	28

40

50

【 0 0 8 6 】

表 4 ~ 5 に示した結果から以下のことがわかった。付加反応硬化剤を配合した本発明の実施例 1 ~ 5、7 のミラブル型シリコーンゴム組成物は、両末端シラノールジメチルシロキサンとアミノシランのケイ素原子に結合したメチル基に対するビニル基量が 0 . 0 3 モル % 未満であるか 0 . 3 0 モル % より多いオルガノポリシロキサンを使用した比較例 1 ~ 3 より圧縮永久ひずみが小さいことがわかった。

また、実施例 2 は、ビニルトリメトキシシランを使用していない処理シリカ 3 を使用した比較例 4 や、疎水化度が 4 0 未満である処理シリカ 4 を使用した比較例 5 より、圧縮永久ひずみが小さいことがわかった。

有機過酸化物硬化剤を配合した実施例 6 は、両末端シラノールジメチルシロキサンとアミノシランのケイ素原子に結合したメチル基に対するビニル基量が 0 . 0 3 モル % 未満であるオルガノポリシロキサンを使用した比較例 6 より、圧縮永久ひずみが小さいことがわかった。

10

【 産 業 上 の 利 用 可 能 性 】

【 0 0 8 7 】

本発明のミラブル型シリコーンゴム組成物は、(C) 硬化剤としてオルガノヒドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒との組み合わせである付加反応硬化剤を用いた場合は食品と接するような用途 (例えば、食品用の容器及び包装材等) に好適に使用でき、(C) 硬化剤として有機過酸化物硬化剤を用いた場合は電線用途に好適に使用できる。

20

30

40

50

フロントページの続き

越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

(72)発明者 小倉 健太郎

群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 今井 督

(56)参考文献 特表2018-519380(JP,A)

特開平07-026020(JP,A)

特開平06-322273(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16

C08K 3/00 - 13/08

C08G 77/00 - 77/62