

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-117064

(P2012-117064A)

(43) 公開日 平成24年6月21日(2012.6.21)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/14 (2006.01)		CO8L 83/14	4J002
CO8K 3/00 (2006.01)		CO8K 3/00	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-260777 (P2011-260777)</p> <p>(22) 出願日 平成23年11月29日 (2011.11.29)</p> <p>(31) 優先権主張番号 10 2010 062 139.0</p> <p>(32) 優先日 平成22年11月29日 (2010.11.29)</p> <p>(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)</p>	<p>(71) 出願人 390008969 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト Wacker Chemie AG ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4 Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany</p> <p>(74) 代理人 100099483 弁理士 久野 琢也</p> <p>(74) 代理人 100112793 弁理士 高橋 佳大</p> <p>(74) 代理人 100114292 弁理士 来間 清志</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 高比誘電率を有する 1 成分有機ポリシロキサン材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】無機質補強充填剤、カーボンブラック及び熱により活性化可能な触媒を含む有機ポリシロキサン材料を提供する。

【解決手段】(A) 特定量の脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有する基を有する化合物、(B) 特定量の Si 結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン、又は (A) 及び (B) の代わりに (C) 特定量の脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有する Si C 結合した基及び Si 結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン、(D) 特定量の特定 BET 表面積を有する無機質補強充填剤、(E) 特定量の特定 BET 表面積及び特定 OAN を有するカーボンブラック、及び (F) 特定量の熱により活性化可能な特定触媒を含む、特定比誘電率 ϵ_r を有する加硫物へと硬化可能な、特定開始温度を有する有機ポリシロキサン材料 (O)。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有する基を有する化合物 100 質量部、
 (B) Si 結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン 0.1 ~ 50 質量部、又は (A) 及び (B) の代わりに
 (C) 脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有する Si C 結合した基及び Si 結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン 100 質量部、
 (D) DIN EN ISO 9277 により少なくとも $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する無機質補強充填剤 10 ~ 100 質量部、
 (E) ASTM D 6556 により $5 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積及び ASTM D 2414 により $10 \sim 500 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ の OAN を有するカーボンブラック 4 ~ 300 質量部、及び
 (F) Pt、Pa、Rh 及び Ru から選択される白金族の化合物を含む熱により活性化可能な触媒、有機ポリシロキサン材料 (O) 中に白金 0.0000001 ~ 0.01 質量部が含まれる量で
 を含む、IEC 60250 により測定して少なくとも 6 の比誘電率 ϵ_r を有する加硫物へと硬化可能な、 80 より高い開始温度を有する有機ポリシロキサン材料 (O)。

10

【請求項 2】

脂肪族不飽和の有機ケイ素化合物 (A) が、一般式 I
 【化 1】

20



[式中、

R 脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有しない有機基、
 R^1 一価の、置換又は非置換の、Si C 結合した炭化水素基であって脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有するもの、

a 0、1、2 又は 3 及び

b 0、1 又は 2 を意味し、

但し、 $a + b$ の合計は 3 以下である]

の単位から構成される有機ケイ素化合物 有機ポリシロキサン [但し、1 分子につき平均して少なくとも 2 つの基 R^1 が存在する] である、請求項 1 記載の硬化可能な有機ポリシロキサン材料 (O)。

30

【請求項 3】

有機ポリシロキサン (B) は、一般式 II
 【化 2】



[式中、

R^{10} は、R の意味合いを有し、

c 0、1、2 又は 3 及び

d 0、1 又は 2 を意味し、

但し、 $c + d$ の合計は 3 以下である]

の単位から構成される有機ポリシロキサン [但し、1 分子につき平均して少なくとも 2 つの Si 結合した水素原子が存在する] である、請求項 1 又は 2 記載の硬化可能な有機ポリシロキサン材料 (O)。

40

【請求項 4】

無機質補強充填剤 (D) が、熱分解又は沈殿ケイ酸及び酸化アルミニウムから選択される請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の硬化可能な有機ポリシロキサン材料 (O)。

【請求項 5】

カーボンブラック (E) の OAN が ASTM D 2414 により少なくとも 20 ml

50

/ 100 gである請求項1から4のいずれか1項記載の硬化可能な有機ポリシロキサン材料(○)。

【請求項6】

触媒(F)が白金化合物を含む請求項1から5のいずれか1項記載の硬化可能な有機ポリシロキサン材料(○)。

【請求項7】

加硫物の誘電損失係数 $\tan \delta$ がIEC 60250により最高0.15である請求項1から6のいずれか1項記載の硬化可能な有機ポリシロキサン材料(○)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、無機質補強充填剤、カーボンブラック及び熱により活性化可能な触媒を含む有機ポリシロキサン材料に関する。

【背景技術】

【0002】

エラストマープラスチックからのケーブルガセット(Kabelgarnitur)の製造は典型的には、成形方法、例えば射出成形又は機械的注型において又は押出により行われる。慣用の方法は、ケーブル末端に対するケーブルガセットの冷間収縮である。このためには、このエラストマーは良好な機械的特性、例えば高い破断点伸び(Reissdehnung)、引裂抵抗(Reissfestigkeit)及び引裂強さ(Weiterreisswiderstand)を有しなければならない。

20

【0003】

これら特性を有する押出可能なシリコンゴムはDE 19938338に記載された1成分付加架橋性シリコン材料であり、これは脂肪族不飽和基とSi結合した水素との反応(ヒドロシリル化)によって触媒、典型的には白金化合物の存在下で架橋する。

【0004】

中圧及び高圧の領域内でのケーブルの遮断及び結合のためには、ガセット中の電場制御が必要になる。この電場制御は例えば、高められた比誘電率を有する材料による屈折電場制御(refraktive Feldsteuerung)として達成されることができる。この必要とされる比誘電率は従来のシリコンゴムでは達成されない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】DE 19938338

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の主題は、

- (A) 脂肪族の炭素-炭素-多重結合を有する基を有する化合物100質量部、
- (B) Si結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン0.1~50質量部、又は(A)及び(B)の代わりに
- (C) 脂肪族の炭素-炭素-多重結合を有するSiC結合した基及びSi結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン100質量部、
- (D) DIN EN ISO 9277により少なくとも $50 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積を有する無機質補強充填剤10~100質量部、
- (E) ASTM D 6556により $5 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET表面積及びASTM D 2414により $10 \sim 500 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のOANを有するカーボンブラック4~300質量部、及び
- (F) Pt、Pa、Rh及びRuから選択される白金族の化合物を含む熱により活性化可能な触媒、有機ポリシロキサン材料(○)中に白金族0.0000001~0.01質量

40

50

部が含まれる量で

を含む、IEC 60250により測定して少なくとも6の比誘電率 ϵ_r を有する加硫物へと硬化可能な、80より高い開始温度(Anspringtemperatur)を有する有機ポリシロキサン材料(O)である。

【発明の効果】

【0007】

この硬化可能な有機ポリシロキサン材料(O)は、1成分処方物として少なくとも4週間、特に少なくとも6週間の長さのポットライフを23及び周囲圧力で有する。好ましくはこの有機ポリシロキサン材料(O)は、少なくとも1週間、特に少なくとも2週間のポットライフを50及び周囲圧力で有する。

10

【0008】

この有機ポリシロキサン材料(O)は、高められた温度で初めて、低い誘電損失係数で高い比誘電率を有するシリコンゴムへと迅速に架橋する。このシリコンゴムは、良好な機械的特性、特に高い破断点伸び、引裂抵抗及び引裂強さを有する。

【0009】

有機ポリシロキサン材料中で使用される化合物(A)及び(B)又は(C)は、知られているように、架橋が可能なように選択される。したがって、例えば化合物(A)は少なくとも2つの脂肪族不飽和基を有し、シロキサン(B)は少なくとも3つのSi結合した水素原子を有するか、又は化合物(A)は少なくとも3つの脂肪族不飽和基を有し、シロキサン(B)は少なくとも2つのSi結合した水素原子を有するか、又は化合物(A)及び(B)の代わりに前記の割合で脂肪族不飽和基及びSi結合した水素原子を有するシロキサン(C)が使用される。

20

【0010】

好ましくは、有機ポリシロキサン材料(O)は成分(A)として、脂肪族不飽和有機ケイ素化合物を含み、その際、今までに付加架橋性材料中に使用された全ての脂肪族不飽和有機ケイ素化合物を使用することができ、例えば尿素セグメントを有するシリコン-ブロックコポリマー、アミド-セグメント及び/又はイミド-セグメント及び/又はエステル-アミド-セグメント及び/又はポリスチレン-セグメント及び/又はシリレン(Silylen)-セグメント及び/又はカルボラン-セグメントを有するシリコン-ブロックコポリマー及びエーテル基を有するシリコングラフトコポリマーを使用することもできる。

30

【0011】

脂肪族の炭素-炭素-多重結合を有するSiC結合した基を有する有機ケイ素化合物(A)としては、好ましくは一般式I

【化1】



[式中、

Rは、脂肪族の炭素-炭素-多重結合を有さない有機基、

R¹は、一価の、置換又は非置換の、脂肪族の炭素-炭素-多重結合を有するSiC結合した炭化水素基、

40

aは、0、1、2又は3及び

bは、0、1又は2を意味し、

但し、a+bの合計が3以下である]の単位から構成される直鎖状又は分枝鎖状の有機ポリシロキサン[但し、1分子につき平均して少なくとも2つの基R¹が存在する]が使用される。

【0012】

基Rは、1価又は多価の基であってよく、その際、多価の基、例えば2価、3価及び4価の基は、その際、複数の、例えば2つ、3つ又は4つの一般式(I)のシロキシ単位と相互に結合する。

50

【 0 0 1 3 】

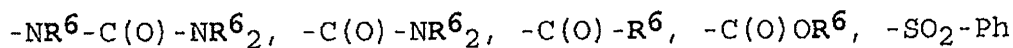
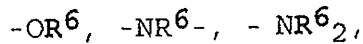
R は 1 価の基 - F、- Cl、- Br、- OR⁶、- CN、- SCN、- NCO 及び Si C 結合した、置換又は非置換の炭化水素基（この基は酸素原子又は基 - C(O) - で中断されていてもよい）、並びに 2 価の、一般式 (I) により両側で Si 結合した基を包含する。

【 0 0 1 4 】

R⁶ は、水素原子又は 1 価の、置換又は非置換の、1 ~ 20 つの炭素原子を有する炭化水素基、好ましくはアルキル基及びアリール基を意味してよく、その際水素原子、メチル基及びエチル基が特に好ましい。

【 0 0 1 5 】

基 R が、Si C 結合した、置換した炭化水素基である場合には、置換基として、ハロゲン原子、リン含有基、シアノ基、



及び -C₆F₅

[式中、R⁶ は上述の意味合いを有し、Ph はフェニル基である]

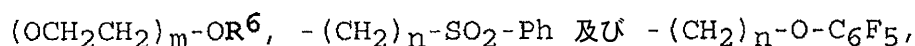
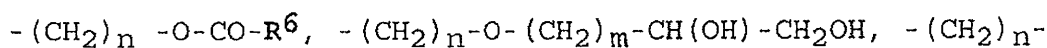
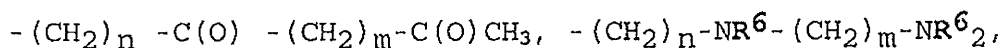
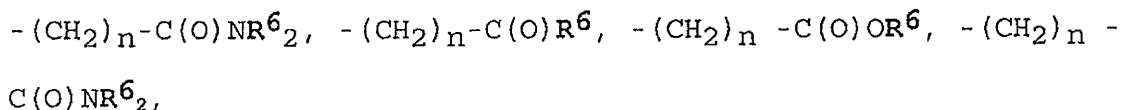
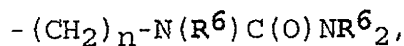
が好ましい。

【 0 0 1 6 】

基 R の例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基、ヘキシル基、例えば n - ヘキシル基、ヘプチル基、例えば n - ヘプチル基、オクチル基、例えば n - オクチル基及びイソオクチル基、例えば 2, 2, 4 - トリメチルペンチル基、ノニル基、例えば n - ノニル基、デシル基、例えば n - デシル基、ドデシル基、例えば n - ドデシル基、及びオクタデシル基、例えば n - オクタデシル基、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基、アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基及びフェナントリル基、アルカリール基、例えば o -、m -、p - トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基、及びアラルキル基、例えばベンジル基、及びフェニルエチル基である。

【 0 0 1 7 】

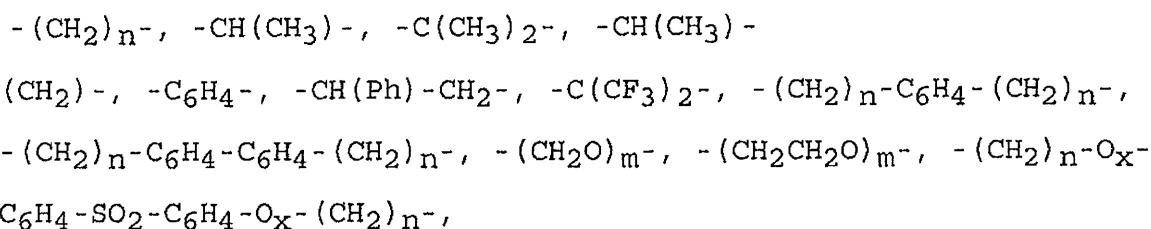
置換された基 R の例は、ハロゲンアルキル基、例えば 3, 3, 3 - トリフルオロ - n - プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2' - ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ハロゲンアリール基、例えば o -、m - 及び p - クロロフェニル基、



[式中、R⁶ は、上述した意味合いを有し、n 及び m は同じか又は異なる整数 0 ~ 10 であり、かつ Ph はフェニル基を指す] である。

【 0 0 1 8 】

2 価の、一般式 (I) により両側で S i 結合した基である場合の R についての例は、前記の基 R について挙げられた 1 価の例から、付加的結合が水素原子の置換により行われることにより誘導されたようなものである。この種の基の例は、



10

[式中、x は 0 又は 1 であり、m 及び n は上述の意味合いを有し、Ph はフェニル基である]

である。

【 0 0 1 9 】

好ましくは、基 R は、1 価の、脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有さない、S i C 結合した、置換又は非置換の、1 ~ 1 8 つの炭素原子を有する炭化水素基、特に好ましくは、1 価の、脂肪族の炭素 - 炭素 - 多重結合を有さない、S i C 結合した、1 ~ 6 個の炭素原子を有する炭化水素基、特にメチル基又はフェニル基である。

【 0 0 2 0 】

基 R¹ は、S i H 官能性化合物と付加反応 (ヒドロシリル化) することができる任意の基であってよい。

20

【 0 0 2 1 】

基 R¹ が、S i C 結合した、置換した炭化水素基である場合には、置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基及び - O R⁶ が好ましく、その式中、R⁶ は上述の意味合いを有する。

【 0 0 2 2 】

好ましくは、基 R¹ は 2 ~ 1 6 個の炭素原子を有するアルケニル基及びアルキニル基、例えばビニル基、アリル基、メタリル基、1 - プロペニル基、5 - ヘキセニル基、エチニル基、ブタジエニル基、ヘキサジエニル基、シクロペンテニル基、シクロペンタジエニル基、シクロヘキセニル基、ビニルシクロヘキシルエチル基、ジビニルシクロヘキシルエチル基、ノルボルネニル基、ビニルフェニル基及びスチリル基であり、その際、ビニル基、アリル基及びヘキセニル基が特に好ましく使用される。

30

【 0 0 2 3 】

成分 (A) の分子量は、広範囲に、好ましくは 1 0² ~ 1 0⁶ g / m o l の間で変動することができる。このように、成分 (A) は、例えば比較的分子量のアルケニル官能性オリゴシロキサン、例えば 1, 2 - ジビニルテトラメチルジシロキサンであってよいが、また、例えば 1 0⁵ g / モルの分子量 (N M R を用いて測定した数平均) を有する、鎖中 (k ettenstaendig) 又は鎖末端の S i 結合したビニル基を提供する高分子量のポリジメチルシロキサンであってよい。また成分 (A) を形成する分子の構造は確定しておらず ; 特に高分子量の、つまりオリゴマー又はポリマーのシロキサンの構造は直鎖状、環状、分枝鎖状又は樹脂状、網目状であってよい。直鎖状及び環状のポリシロキサンは好ましくは式 R₃ S i O_{1/2}、R¹ R₂ S i O_{1/2}、R¹ R S i O_{2/2} 及び R₂ S i O_{2/2} の単位から構成され、その際、R 及び R¹ は前記の意味を有する。分枝鎖の及び網目状のポリシロキサンは付加的に 3 官能性及び / 又は 4 官能性単位を含んでよく、その際、式 R S i O_{3/2}、R¹ S i O_{3/2} 及び S i O_{4/2} のようなものが好ましい。当然のように、シロキサンに対する成分 (A) の基準を満たす種々の混合物を使用してもよい。

40

【 0 0 2 4 】

成分 (A) として、そのつど 2 5 で少なくとも 0 . 0 1 P a · s、好ましくは少なくとも 0 . 1 P a · s、最高で 5 0 0 0 0 0 P a · s、好ましくは最高で 1 0 0 0 0 0 P a

50

・sの粘度を有するビニル官能性の、実質的に直鎖状のポリオルガノシロキサンを使用するのが特に好ましい。

【0025】

有機ケイ素化合物(B)として、従来も付加架橋可能な材料において使用されてきた全ての水素官能性有機ケイ素化合物を使用することができる。

【0026】

Si結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン(B)として、一般式I I

【化2】



10

[式中、

R^{10} は、Rの意味合いを有し、

c 0、1、2又は3及び

d 0、1又は2を意味し、

但し、 $c + d$ の合計は3以下である]

の単位から構成される、直鎖状、環状又は分枝鎖状の有機ポリシロキサン[但し、1分子につき平均して少なくとも2つのSi結合した水素原子が存在する]が好ましく使用される。

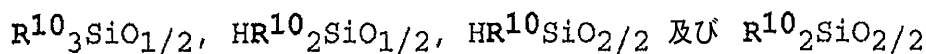
【0027】

好ましくは、有機ポリシロキサン(B)は、Si結合した水素原子を、有機ポリシロキサン(B)の全質量に対して0.04~1.7質量%含む。

20

【0028】

成分(B)の分子量は、同様に広範囲に、好ましくは $10^2 \sim 10^6$ g/molの間で変動することができる。従って、成分(B)は、例えば比較的 low molecular weight の SiH 官能性オリゴシロキサン、例えばテトラメチルジシロキサンであってよいが、また鎖中又は鎖末端の SiH 基を提供する高分子のポリジメチルシロキサン又は SiH 基を有するシリコーン樹脂であってよい。また、成分(B)を形成する分子の構造は確定されておらず；特に高分子量の、つまりオリゴマー又はポリマーの SiH 含有のシロキサンの構造は直鎖状、環状、分枝鎖状又は樹脂状、網状であってよい。直鎖状及び環状のポリシロキサンは好ましくは式



30

の単位から構成されている。分枝鎖の及び網目状のポリシロキサンは、付加的に3官能性及び/又は4官能性単位を含み、その際、式 $R^{10}SiO_{3/2}$ 、 $HSiO_{3/2}$ 及び $SiO_{4/2}$ のようなものが好ましい。当然のように、シロキサンに対する成分(B)の基準を満たす種々の混合物を使用してもよい。特に成分(B)を形成する分子は不可欠な SiH 基の他に、場合によって同時に脂肪族不飽和基も含むことができる。低分子量の SiH 官能性化合物、例えばテトラキス(ジメチル-シロキシ)シラン及びテトラメチルシクロテトラシロキサン、並びに高分子量の SiH 含有シロキサン、例えばポリ(ヒドロジェンメチル)シロキサン及びポリ(ジメチルヒドロジェンメチル)シロキサン(25 で粘度 $10 \sim 10000$ mPa·s を有する)、又はメチル基の部分が 3, 3, 3-トリフルオロプロピル基又はフェニル基により置き換えられている類似の SiH 含有化合物を使用するのが特に好ましい。

40

【0029】

成分(B)は好ましくは、SiH基対脂肪族不飽和基のモル比が0.1~2.0、特に好ましくは1.0~5.0にあるような量で有機ポリシロキサン材料(O)中に含まれている。

【0030】

好ましくは、この硬化可能な有機ポリシロキサン材料(O)は、少なくとも0.5質量部、特に少なくとも1質量部、最高で20質量部、特に最高で10質量部の成分(B)を含む。

50

【0031】

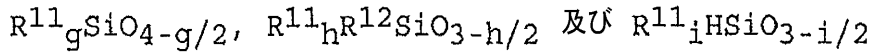
成分(A)及び(B)は市販製品であるか若しくは当該化学分野において慣用の方法により製造可能である。

【0032】

成分(A)及び(B)の代わりに、有機ポリシロキサン材料(O)は、脂肪族の炭素-炭素-多重結合及びSi結合した水素原子を有する有機ポリシロキサン(C)を含むことができるが、これは好ましくはない。

【0033】

シロキサン(C)が使用される場合には、これは好ましくは、一般式



10

[式中、 R^{11} はRの意味合いを、そして R^{12} は R^1 の意味合いを有し、

g 0、1、2又は3、

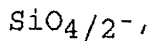
h 0、1又は2、及び

i 0、1又は2を意味する]

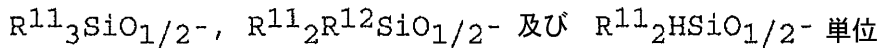
の単位から構成され、但し、1分子につき少なくとも2つの基 R^{12} 及び少なくとも2つのSi結合した水素原子が存在する。

【0034】

有機ポリシロキサン(C)の例は、



20



から構成されるようなもの、いわゆるMQ樹脂であり、その際、この樹脂は付加的に $R^{11}SiO_{3/2}$ 単位及び R^{11}_2SiO 単位を含んでよく、並びに、実質的に $R^{11}_2R^{12}SiO_{1/2}$ 単位、 R^{11}_2SiO 単位及び $R^{11}HSiO$ 単位[式中、 R^{11} 及び R^{12} は上述の意味合いを有する]からなる直鎖状有機ポリシロキサンである。

【0035】

有機ポリシロキサン(C)は、好ましくは少なくとも $0.01 Pa \cdot s$ 、好ましくは少なくとも $0.1 Pa \cdot s$ 、最高 $500000 Pa \cdot s$ 、好ましくは最高 $100000 Pa \cdot s$ の平均粘度をそのつど25 で有する。

30

【0036】

有機ポリシロキサン(C)は、当該化学分野において通常使用される方法により製造できる。

【0037】

無機質補強充填剤(D)の例は、熱分解又は沈殿ケイ酸並びに酸化アルミニウムであり、その際、熱分解及び沈殿ケイ酸が好ましい。

【0038】

上述のケイ酸充填剤は、親水特性を有するか、又は知られている方法により疎水化されていてよい。親水性充填剤を混入させる場合には、疎水化剤を添加することが必要である。

40

【0039】

無機質補強充填剤(D)は好ましくは、DIN EN ISO 9277により少なくとも $80 m^2/g$ 、特に少なくとも $100 m^2/g$ のBET表面積を有する。

【0040】

好ましくは、この硬化可能な有機ポリシロキサン材料(O)は、少なくとも10質量部、特に少なくとも20質量部、最高80質量部、特に最高50質量部の充填剤(D)を含む。

【0041】

カーボンブラック(E)は、1種のカーボンブラック又は種々のカーボンブラックの混

50

合物であってよい。カーボンブラック (E) は好ましくは、ASTM D 6556 により少なくとも $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最高 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは最高 $950 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 表面積を有する。カーボンブラック (E) の構造の尺度としての OAN (Oil-Adsorption Number) は、ASTM D 2414 により、この個々のカーボンブラックに関して、好ましくは少なくとも $20 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、特に少なくとも $30 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、最高 $400 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、特に好ましくは最高 $200 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、とりわけ最高 $50 \text{ ml}/100 \text{ g}$ である。

【0042】

好ましくは、この硬化可能な有機ポリシロキサン材料 (O) は少なくとも 5 質量部、特に少なくとも 50 質量部、最高 200 質量部、とりわけ最高 150 質量部のカーボンブラック (E) を含む。

10

【0043】

熱により活性化可能な触媒 (F) は好ましくは白金化合物を含む。好ましくは、この開始温度は少なくとも 100 、特に少なくとも 120 、最高 170 、特に最高 150 である。有機ポリシロキサン材料 (O) の開始温度はゲットフェルト - エラストグラフ (Goettfert-Elastograph) を用いて測定され、かつ、 10 / 分の加熱速度から算出される。この場合に、最大のトルクの 4% 値に相応する温度が開始温度として定義される。

【0044】

好ましくは、DE 19938338 A1、第 1 頁 51 行 ~ 第 4 頁 24 行及び第 6 頁 19 行 ~ 第 7 頁及び DE 102007047212 A1、段落 [0042] ~ [0053]

20

【0045】

触媒 (F) は、好ましくはビス (アルキニル) (1, 5 - シクロオクタジエン) - 白金 - 錯体、
 ビス (アルキニル) (ビシクロ [2.2.1] ヘプタ - 2, 5 - ジエン) 白金 - 錯体、
 ビス (アルキニル) (1, 5 - ジメチル - 1, 5 - シクロオクタジエン) 白金 - 錯体、及び
 ビス (アルキニル) (1, 6 - ジメチル - 1, 5 - シクロオクタジエン) 白金 - 錯体、及び

一般式 (V)

30

【化 3】



[式中、

R^7 ハロゲン、1 価の負の無機基、 CR^9_3 、 OR^9 又は SiR^9_3 、

R^8 式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (式中 $n = 5 \sim 18$) のアルキル又は $\text{C}_m\text{H}_{2m-1}$ (式中 $m = 5 \sim 31$)

、式 - $(\text{C}_6\text{H}_{5-p}) - (\text{C}_o\text{H}_{2o+1})_p$ (式中、 $o = 1 \sim 31$ 及び $p = 1 \sim 5$) のアリーラルキル、

R^9 H、1 ~ 18 個の炭素原子を有する直鎖状又は分枝鎖状の脂肪族基又は 6 ~ 31 個の炭素原子を有するアリーラルキル基を意味し、

40

その際、 R^7 及び R^8 の水素原子は基 - NH_2 、- COOH 、- F、- Br、- Cl、- アリール又は - アルキルで置換されているか又は置換されていない]

の化合物である。

【0046】

好ましくは、基 R^7 としてハロゲン、擬ハロゲン及びアルキル基である。好ましくは基 R^8 としてアルキル基である。

【0047】

好ましくは、触媒 (F) が有機ポリシロキサン材料 (O) 中に、この中に少なくとも 0.000005 質量部、特に少なくとも 0.000001 質量部、最高 0.0001 質量部の白金が含まれる量で含まれている。触媒 (F) の量は、所望の架橋速度およびその

50

つどの使用並びに経済学的な観点に応じて調整する。有機ポリシロキサン材料(O)は好ましくは、そのつどこの有機ポリシロキサン材料(O)の全質量に対して、好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 0 0 質量 p p m (= 1 0 0 万質量部につき 1 質量部)、特に好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 0 質量 p p m、とりわけ 1 ~ 5 0 質量 p p m の白金含有量を生じる量で、触媒(F)を含む。

【 0 0 4 8 】

成分(A) ~ (F)の他に、有機ポリシロキサン材料(O)は、なおも、従来も付加架橋可能な材料の製造のために使用されていた全ての他の物質を含んでよい。

【 0 0 4 9 】

有機ポリシロキサン材料(O)は、選択的に、成分(G)として、更なる添加剤を、 7 0 質量%までの割合で、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 4 0 質量%の割合で含んでよい。これら添加剤は例えば不活性充填剤、有機ポリシロキサン(A)、(B)及び(C)とは異なる樹脂状有機ポリシロキサン、分散助剤、溶媒、付着促進剤、顔料、染料、可塑剤、有機ポリマー、熱安定剤その他であることができる。これには、添加剤、例えば珪砂、珪藻土、クレー、白亜、リトポン、グラファイト、金属酸化物、金属カーボナート、金属スルファート、カルボン酸の金属塩、金属塵、繊維、例えばガラス繊維、プラスチック繊維、プラスチック粉末、染料及び顔料が属する。

【 0 0 5 0 】

有機ポリシロキサン材料(O)の加工時間、開始温度及び架橋速度の意図した調節に用いられる更なる添加剤(H)が含まれていてよい。これらの抑制剤及び安定剤は、付加架橋性の材料の分野で非常によく知られている。慣例の抑制剤の例は、アセチレン性アルコール、例えば 1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール及び 3 , 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、3 - メチル - 1 - ドデシン - 3 - オール、ポリメチルビニルシクロシロキサン、例えば 1 , 3 , 5 , 7 - テトラビニルテトラメチルテトラシクロシロキサン、メチルビニル $S i O_{2/2}$ 基及び / 又は R_2 ビニル $S i O_{1/2}$ 末端基を有する低分子量のシリコーン油、例えばジビニルテトラメチルジシロキサン、テトラビニルジメチルジシロキサン、トリアルキルシアヌレート、アルキルマレエート、例えばジアリルマレエート、ジメチルマレエート及びジエチルマレエート、アルキルフマレート、例えばジアリルフマレート及びジエチルフマレート、有機ヒドロペルオキシド、例えばクメンヒドロペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシド及びピナンヒドロペルオキシド、有機ペルオキシド、有機スルホキシド、有機アミン、ジアミン及びアミド、ホスファン及びホスフィット、ニトリル、トリアゾール、ジアジリジン及びオキシムである。これら抑制剤添加剤(H)の作用はその化学的性質に依存し、この結果、これは個々の的に定められなければならない。

【 0 0 5 1 】

有機ポリシロキサン材料(O)の抑制剤含有率は、好ましくは 0 ~ 5 0 0 0 0 p p m、特に好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 0 p p m、とりわけ 1 0 0 ~ 1 0 0 0 p p m である。

【 0 0 5 2 】

有機ポリシロキサン材料(O)は、必要な場合に、液体中に溶解、分散、懸濁又は乳化されてよい。有機ポリシロキサン材料(O)は、 - 特に成分の粘度並びに充填物質含有率に応じて - 低粘度及び注型可能であってよく、ペースト状の粘稠性を有してよく、粉末状であってよく又はまた展性で高粘度の材料であってよく、例えばそれは、知られているように、専門家がしばしば R T V - 1、R T V - 2、L S R 及び H T V と呼ぶ材料がそういった例であり得る。特に有機ポリシロキサン材料(O)は、高粘性である場合、顆粒の形で調製することができる。架橋した有機ポリシロキサン材料(O)のエラストマー特性に関しては、同様に、極めて軟質なシリコーンゲルに始まって、ゴム状材料をつうじ、ガラス状挙動を有する高架橋されたシリコーンまでの全範囲を含む。

【 0 0 5 3 】

有機ポリシロキサン材料(O)の製造は、知られている方法に従って、例えば個々の成分を一様に混合することによって実施することができる。この場合にこの順序は任意であ

10

20

30

40

50

り、しかし、成分(A)~(E)の一樣な混合、及びこの混合物への触媒(F)の添加が好ましい。触媒(F)はこの場合に、固形物質として又は溶液として-適した溶媒中に溶解して又は-いわゆるバッチとして-一樣に少量の(A)又は(A)と一緒に(G)と混合して-混入されることができる。

【0054】

この混合は、この場合に、(A)の粘度に応じて、例えば攪拌機を用いて、溶解機中で、ロールで又は混練機中で実施される。触媒(F)は、有機熱可塑性樹脂又は熱可塑性シリコーン樹脂中にカプセル化することもできる。

【0055】

使用される成分(A)~(H)は、それぞれの係る成分の個々の種類でも、異なる種類の係る成分の少なくとも2種から構成される混合物であってもよい。

10

【0056】

有機ポリシロキサン材料(O)は、従来知られているヒドロシリル化反応によって架橋可能な材料と同じ条件で架橋されることができる。

【0057】

本発明の更なる一主題は、有機ポリシロキサン材料(O)の架橋により製造された成形体である。

【0058】

有機ポリシロキサン材料(O)の加硫物の誘電率は、そのつどIEC 60250により測定して好ましくは少なくとも7、特に少なくとも8である。

20

【0059】

この加硫物の相対体積抵抗は、そのつどIEC 60093により測定して、好ましくは少なくとも 10^{10} cm、特に好ましくは少なくとも 10^{12} cm、とりわけ少なくとも 10^{14} cmである。

【0060】

この加硫物の誘電損失係数は、そのつどIEC 60250により測定して、好ましくは最高 $\tan \delta = 0.5$ 、特に好ましくは最高 $\tan \delta = 0.15$ 、とりわけ最高 $\tan \delta = 0.08$ である。

【0061】

有機ポリシロキサン材料(O)並びにここから製造される架橋生成物は、従来エラストマーへと架橋可能な有機ポリシロキサン材料又はエラストマーが使用されていた全ての目的のために使用することができる。これには、例えば任意の基体のシリコーンコーティング又は含浸、成形部品の製造、例えば射出成形法、真空押出法、押出法、鋳造成形及び加圧成形、造型成形(Abformung)、並びにシールコンパウンド、包埋コンパウンド及び注形コンパウンドとしての使用が含まれる。好ましくは有機ポリシロキサン材料(O)は、ケーブルガセットの電場制御のための成形部品として使用される。

30

【0062】

前記式の全ての存在する記号は、それらの意味をそれぞれ互いに無関係に有する。全ての式中でケイ素原子は四価である。

【0063】

以下に記載される実施例では、部と百分率の全ての表記は、特段の記載がない限りは、質量に対するものである。特に記載がない限り、以下の実施例は、周囲大気の高圧で、つまり約1000 hPaで、かつ室温で、つまり約23°Cで、もしくは反応物を室温で追加の加熱又は冷却をせずに合する場合に生ずる温度で実施される。CODは、シクロオクタ-1,5-ジエンを意味する。

40

【0064】

比誘電率をIEC 60250により測定した。

誘電損失係数をIEC 60250により測定した。

カーボンブラックのBET表面積はASTM D6556に関する。

ケイ酸のBET表面積はDIN EN ISO 9277に関する。

50

OANはASTM D 2414に関する。
 硬度ショアAをISO 868により測定した。
 破断点伸びをISO 37により測定した。
 引裂抵抗をISO 37により測定した。
 引裂強さをASTM D 624 Bにより測定した。
 相対体積抵抗をIEC 60093により測定した。
 挙げられる貯蔵安定性は、材料粘度の倍化までの期間を挙げる。

【実施例】

【0065】

実施例1：

予備混合物Aの製造：

混練機中で約500000g/molの分子量を有するビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン33部を、水0.5部、ヘキサメチルジシラザン1.3部及び比表面積150m²/gを有する熱分解ケイ酸7部と混合し、均質に混和した。引き続きこの混合物を150 に加熱した。90分間の待機時間後に、末端OH官能性シロキサン0.5部を添加し、更なる20分間後に表面積200m²/gを有する熱分解ケイ酸4部と混合した。90分間の待機時間後に、この混練機温度を再度25 に低めた。

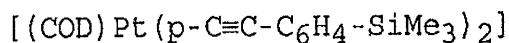
【0066】

この予備混合物A44部に、混練機中でASTM D 6556によるBET表面積7~12m²/g及びASTM D 2414によるOAN35~40ml/100gを有するカーボンブラック35部、約500000g/molの分子量を有するビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン20部及びSiH架橋剤として、ジメチルシロキシ-及びメチルヒドロジェンシロキシ-及びトリメチルシロキシ-単位から構成されるコポリマ-1.2部(25 で粘度300~500mPa·s及びSi結合した水素含有量0.46質量%を有する)を添加し、混合した。

【0067】

これに、ロールで、以下の式

【化4】



の白金錯体940ppmを含む触媒バッチ2部及びビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン中に溶解した10%のエチニルシクロヘキサノールの抑制剤バッチ2部を添加した。

【0068】

実施例2：

実施例1からの触媒の代わりに、触媒として(PtCl₂[(P(O-2-tert-ブチルフェニル)₃])₂)500ppmを含む触媒バッチ1部及び抑制剤として実施例1に記載の抑制剤バッチ0.1部を使用した。

【0069】

実施例3：

予備混合物Bの製造：

予備混合物A69部に、混練機中でBET表面積910m²/g及びOAN380ml/100gを有するカーボンブラック10部を添加し、約500000g/molの分子量を有するビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン20部及びSiH架橋剤として、ジメチルシロキシ-及びメチルヒドロジェンシロキシ-及びトリメチルシロキシ-単位から構成されるコポリマ-1.2部(25 で粘度300~500mPa·s及びSi結合した水素含有量0.46質量%を有する)を添加し、混合した。

【0070】

予備混合物B30部を、予備混合物A100部、実施例1に記載のSiH架橋剤1.1部及び実施例1に記載の抑制剤バッチ0.35部からなる混合物68部と混合し、引き続

10

20

30

40

50

きロールで実施例 1 に記載の触媒バッチ 2 部及び実施例 1 に記載の抑制剤バッチ 1 部と混合した。

【0071】

特性：

実施例 1：

比誘電率 ϵ_r : 10

誘電損失係数 $\tan \delta$: 0.05

相対体積抵抗 : 1.10×10^{15} cm

硬度シヨア A : 36

破断点伸び : 600%

引裂抵抗 : 5 MPa

引裂強さ : 25 N/mm

50 での貯蔵安定性 : > 2 週間

50 での 2 週間の貯蔵後の開始温度 : 130

【0072】

実施例 2：

実施例 1 と同様の機械的特性及び電気的特性

50 での貯蔵安定性 : > 2 週間

50 での 2 週間の貯蔵後の開始温度 : 140

【0073】

実施例 3：

比誘電率 ϵ_r : 9

誘電損失係数 $\tan \delta$: 0.03

相対体積抵抗 : 1.04×10^{15} cm

シヨア A 硬度 : 35

破断点伸び : 690%

引裂抵抗 : 5 MPa

引裂強さ : 25 N/mm

10

20

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
- (74)代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100162880
弁理士 上島 類
- (74)代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 マーティン グルンヴァルト
ドイツ連邦共和国 エマーティング ミュールバッハシュトラッセ 8 1
- (72)発明者 マティアス ミードル
ドイツ連邦共和国 ポリング メニンガーシュトラッセ 8
- Fターム(参考) 4J002 CP04W CP12X DA037 DA078 DD078 DE147 DE188 DJ007 EX016 FD017
FD146 FD158 GQ01