(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6800522号
(P6800522)
(45)発行日　令和2年12月16日(2020.12.16)　(24)登録日　令和2年11月27日(2020.11.27)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 299/08 (2006.01)　C08F 299/08
C09K 3/10 (2006.01)　C09K 3/10　G

請求項の数 7　(全 18 頁)

(21)出願番号　特願2016-195568(P2016-195568)
(22)出願日　平成28年10月3日(2016.10.3)
(65)公開番号　特開2018-58946(P2018-58946A)
(43)公開日　平成30年4月12日(2018.4.12)
審査請求日　令和1年8月8日(2019.8.8)

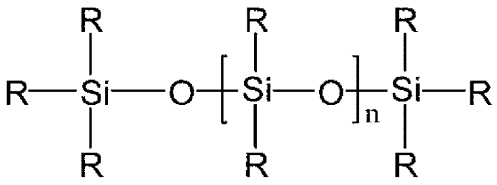
(73)特許権者　000221111
モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社
東京都港区赤坂五丁目２番２０号
(74)代理人　110001508
特許業務法人　津国
(72)発明者　小野　和久
東京都港区赤坂五丁目２番２０号　モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社内

審査官　佐藤　のぞみ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサン；
（Ｂ）（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物及び（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ；及び
（Ｃ）光反応開始剤
を含む、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物であって、組成物中の（Ｂ）の含有量は、（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対して、１～４０重量部である、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物。
【請求項２】
（Ａ）が、（Ａ１）式（Ｉ）：
【化７】

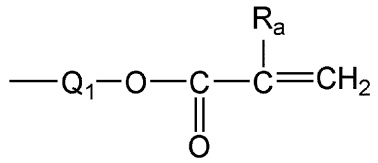


（Ｉ）

〔式（Ｉ）中、

Ｒは、独立して、Ｃ１～Ｃ６アルキル基、Ｃ６～Ｃ１２アリール基、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基又は式（ａ）：

【化８】



（ａ）

（ここで、R_aは、独立して、水素原子又はメチルであり、
Q_1は、独立して、Ｃ１～Ｃ５アルキレン基である）で示される基であるが、
少なくとも１個のＲは、式（ａ）で示される基であり、
ｎは、（Ａ１）の粘度を、１００～１００，０００ｍＰａ・ｓとする値である〕
で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンである、請求項１に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項３】
少なくとも１個のＲが、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基である、請求項２に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項４】
（Ｂ）のＢＥＴ比表面積が、５０～４００ｍ^2／ｇである、請求項１～３のいずれか１項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項５】
（Ｃ）の含有量が、（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対し、０．０１～５重量部である、請求項１～４のいずれか１項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項６】
更に、有機スズ化合物及び有機チタン化合物からなる群より選択される１種以上の（Ｄ）金属触媒を含む、請求項１～５のいずれか１項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項７】
ポッティング剤、接着剤、パッキン剤又は液状ガスケット剤である、請求項１～６のいずれか１項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物に関する。

【背景技術】
【０００２】
シリコーン樹脂組成物のなかでも、紫外線硬化型のシリコーン樹脂組成物は、紫外線の照射により短時間で硬化し、耐熱性、耐候性、電気絶縁性、柔軟性に優れた硬化物を形成するため、例えばトランス高圧回路、自動車用各種電子制御装置、半導体式圧力センサー、自動車用・家電用のハイブリッドＩＣ、半導体部品等の各種電子部品の封止材、保護材として使用されている。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２０１４－１３４１号公報

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
しかしながら、シリコーン樹脂組成物の硬化物は、柔軟性を有するため変形しやすいが、長時間にわたり圧縮された場合には、復元しにくく、形状保持が困難であり、使用可能

な部位が制限される傾向にあった。

【０００５】

よって、本発明は、紫外線照射により良好な硬化性を発揮することが可能であり、かつ、圧縮永久歪が小さい硬化物を与える、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明者らは、特定の表面処理剤で表面処理された煙霧質シリカを含む紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物が前記課題を解決することを発見し、本発明に至った。

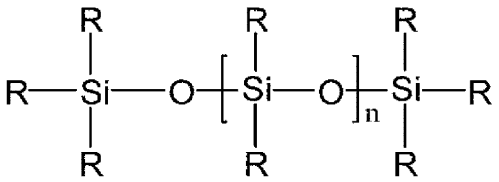
【０００７】

本発明の要旨は以下の通りである。

［１］（Ａ）（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサン；
（Ｂ）（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ；及び
（Ｃ）光反応開始剤
を含む、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物。

［２］（Ａ）が、（Ａ１）式（Ｉ）：

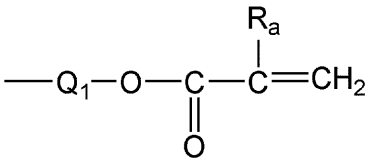
【化１】



（Ｉ）

〔式（Ｉ）中、
Ｒは、独立して、Ｃ１～Ｃ６アルキル基、Ｃ６～Ｃ１２アリール基、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基又は式（ａ）：

【化２】



（ａ）

（ここで、R_aは、独立して、水素原子又はメチルであり、
Q_1は、独立して、Ｃ１～Ｃ５アルキレン基（好ましくは、トリメチレン基）である）
で示される基であるが、
少なくとも１個のＲは、式（ａ）で示される基であり、
ｎは、（Ａ１）の粘度を、１００～１００，０００ｍＰａ・ｓとする値である〕
で示される直鎖状ポリオルガノシロキサンである、［１］のシリコーン樹脂組成物。

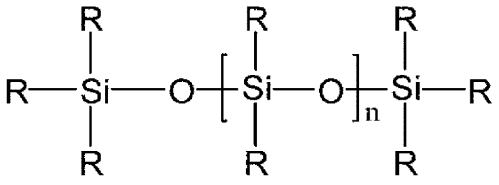
［３］少なくとも１個のＲが、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基である、［２］のシリコーン樹脂組成物。

［４］（Ｂ）が、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物及び（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカである、［１］～［３］のいずれか１つのシリコーン樹脂組成物。

［５］（Ｂ）のＢＥＴ比表面積が、５０～４００m^2／ｇである、［１］～［４］のいずれか１つのシリコーン樹脂組成物。

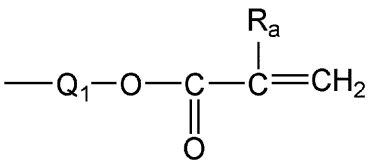
［６］（Ｃ）の含有量が、（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対し、０．０１～５重量部である、［１］～［５］のいずれか１つのシリコーン樹脂組成物。

［７］更に、有機スズ化合物及び有機チタン化合物からなる群より選択される１種以上の（Ｄ）金属触媒を含む、［１］～［６］のいずれか１つのシリコーン樹脂組成物。
［８］ポッティング剤、接着剤、パッキン剤又は液状ガスケット剤である、［１］～［７］のいずれか１つに記載の樹脂組成物。
【発明の効果】
【０００８】
本発明によれば、紫外線照射により良好な硬化性を発揮することが可能であり、かつ、圧縮永久歪が小さい硬化物を与える、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
［紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物］
紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）は、（Ａ）（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサン、（Ｂ）（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ、及び（Ｃ）光反応開始剤を含む。（メタ）アクリロイルオキシ基は、アクリロイルオキシ基及びメタクリロイルオキシ基の少なくとも一方を意味する。（メタ）アクリロイル基は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の少なくとも一方を意味する。
【００１０】
樹脂組成物は、加熱された状態あっても、圧縮永久歪が小さい硬化物を与えるのが好ましい。ここで、加熱温度は、４０℃以上であるのが好ましく、通常の有機樹脂が軟化劣化を起こす１２０℃以上であるのがより好ましく、１２０℃～２００℃であるのが更に好ましい。樹脂組成物は、１２０℃での圧縮永久歪が小さい硬化物を与えるのが特に好ましい。
【００１１】
＜（Ａ）（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサン＞
組成物は、（Ａ）（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサンを含む。表面の硬化性及び硬度が高まる点から、（Ａ）は、アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサンが好ましい。また、組成物が湿気硬化性を有し、これにより硬化物の表面硬化性が高まる点から、（Ａ）は、更にアルコキシ基を有するのが好ましい。（Ａ）は、直鎖状又は分岐鎖状であってもよいが、直鎖状が好ましい。
【００１２】
直鎖状の（Ａ）としては、（Ａ１）式（Ｉ）：
【化３】



（Ｉ）

〔式（Ｉ）中、
Ｒは、独立して、Ｃ１～Ｃ６アルキル基、Ｃ６～Ｃ１２アリール基、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基又は式（ａ）：
【化４】



（ａ）

（ここで、R_aは、独立して、水素原子又はメチルであり、
Q_1は、独立して、Ｃ１～Ｃ５アルキレン基である）で示される基であるが、
少なくとも１個のＲは、式（ａ）で示される基であり、
ｎは、（Ａ１）の粘度を、１００～１００，０００ｍＰａ・ｓとする値である〕
で示されるポリオルガノシロキサンが好ましい。

【００１３】

式（Ｉ）において、式（ａ）で示される基であるＲは、その合成の容易さ、反応性及び得られる特性の観点から、好ましくは１～１０個であり、より好ましくは２～５個である。

【００１４】

式（ａ）で示される基であるＲは、式（Ｉ）中のいずれのケイ素原子に結合していてもよいが、末端のケイ素原子に結合していることが好ましい。得られる硬化物の柔軟性の点から、両末端のケイ素原子に結合していることがより好ましく、両末端のケイ素原子にのみ結合していることが更に好ましく、特に好ましくは両末端のケイ素原子にのみ、それぞれ１個ずつ、式（ａ）で示される基であるＲが結合していることである。

【００１５】

R_aは、表面硬化性及び硬度が高まる点から、水素原子が好ましい。

【００１６】

Q_1は、Ｃ１～Ｃ５アルキレン基であり、直鎖状であっても、分岐状であってもよい。Q_1は、（メタ）アクリル官能基の反応性の点から、炭素原子数３以上の鎖長を有することが好ましく、得られる硬化物の耐久性、透明性の観点から、より好ましくはトリメチレン基（－（CH_2）$_3$－）である。

【００１７】

式（Ｉ）において、式（ａ）で示される基以外のＲは、Ｃ１～Ｃ６アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等であり、好ましくは、メチル基である）、Ｃ６～Ｃ１２アリール基（例えば、フェニル基、トリル基等であり、好ましくは、フェニル基である）、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基等であり、好ましくは、メトキシ基である）である。合成の容易さ、経済的観点から、メチル基が好ましい。また、組成物が室温硬化性を有し、これにより硬化物の硬度が高まることから、少なくとも１個のＲは、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基であるのが好ましい。

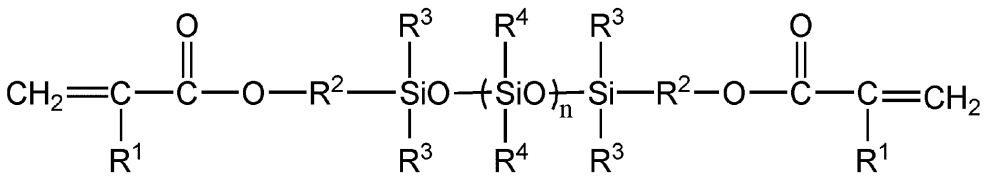
【００１８】

ｎは、（Ａ１）の粘度を、１００～１００，０００ｍＰａ・ｓとする値であり、硬化物の柔軟性が高まることによって、圧縮永久歪（好ましくは、加熱された状態の圧縮永久歪）がより小さくなる点から、３００～７５，０００ｍＰａ・ｓとする値が好ましく、５００～５０，０００ｍＰａ・ｓとする値がより好ましく、７００～３０，０００ｍＰａ・ｓとする値が更に好ましく、１，５００～２０，０００ｍＰａ・ｓとする値が特に好ましい。

【００１９】

良好な硬化性が得られる点から、（Ａ）は、（Ａ１’）式（Ｉ’）：

【化５】



（Ｉ’）

〔式中、

R^1は、水素原子又はメチル基であり、
R^2は、トリメチレン基であり、
R^3は、Ｃ１～Ｃ４アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等であり、メチル基が好ましい）又はＣ１～Ｃ４アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等であり、メトキシ基が好ましい）であり、
R^4は、Ｃ１～Ｃ４アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等であり、メチル基が好ましい）であり、
ｎは、（Ａ１’）の粘度を１００～１００，０００ｍＰａ・ｓとする値である）
で示されるポリオルガノシロキサンが特に好ましい。

【００２０】

組成物が湿気硬化性を有し、これにより硬化物の表面硬化性が高まる点から、少なくとも１個のR^3は、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基であるのが好ましく、全てのR^3が、Ｃ１～Ｃ６アルコキシ基であるのが特に好ましい。

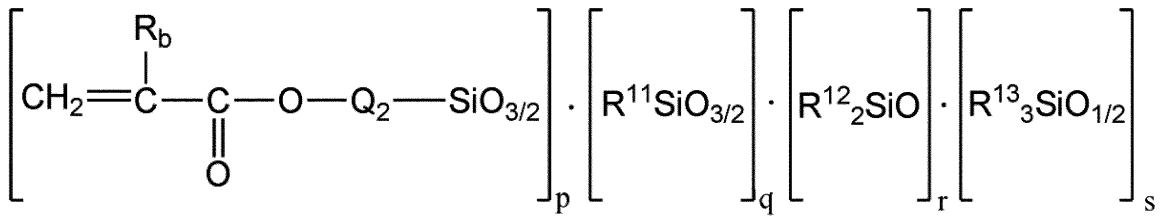
【００２１】

式（Ｉ’）において、R^1がメチル基又は水素原子であり、R^2がトリメチレン基であり、R^3がメトキシ基又はメチル基であり、R^4がメチル基であり、ｎが（Ａ１’）の粘度を１００～１００，０００ｍＰａ・ｓとする値であるポリオルガノシロキサンが好ましい。

【００２２】

分岐状の（Ａ）としては、（Ａ２）下記平均式：

【化６】



（式中、
R_bは、独立して、水素原子又はメチル基であり、
Q_2は、独立して、Ｃ１～Ｃ５アルキレン基であり、
R^{11}は、独立して、Ｃ１～Ｃ６アルキル基又はＣ６～Ｃ１２アリール基であり、
R^{12}は、独立して、Ｃ１～Ｃ６アルキル基又はＣ６～Ｃ１２アリール基であり、
R^{13}は、独立して、Ｃ１～Ｃ６アルキル基又はＣ６～Ｃ１２アリール基であり、
ｐは、１～１０であり、
ｑは、０～１０であり、
ｒは、０～１００であり、
ｓは、０～１０であり、
ｐ／（ｐ＋ｑ＋ｒ＋ｓ）≧０．０２である）
で示される分岐状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

【００２３】

R_bは、合成上の容易さ、貯蔵安定性の点から、メチル基が好ましい。
Q_2は、Q_1と同義であり好ましい範囲も同様である。

【００２４】

R^{11}は、Ｃ１～Ｃ６アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基等であり、好ましくは、メチル基である）、又はＣ６～Ｃ１２アリール基（例えば、フェニル基、トリル基等であり、好ましくは、フェニル基である）である。合成の容易さ、経済的観点から、メチル基が好ましく、光学的観点、高屈折率を得る点から、フェニル基が好ましい。

R^{12}及びR^{13}は、R^{11}と同義であり好ましい範囲も同様である。

【００２５】

ｐは、好ましくは１～８であり、特に好ましくは１～５である。

ｑは、好ましくは０～８であり、特に好ましくは０～５である。

ｒは、好ましくは１～８０であり、特に好ましくは２～７０である。

ｓは、好ましくは０～８であり、特に好ましくは０～６である。

良好な硬化性を得る点から、好ましくは、ｐ／（ｐ＋ｑ＋ｒ＋ｓ）≧０．０６であり、特に好ましくは、ｐ／（ｐ＋ｑ＋ｒ＋ｓ）≧０．１０である。

【００２６】

（Ａ２）としては、次のような平均式で示される分岐状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。ただし、平均式中に存在する場合、ｑ、ｒ、ｓは０ではないものとする。

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_2SiO\}r\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{(CH_3)_2SiO\}r\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_2SiO\}r$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{(CH_3)_2SiO\}r$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_2SiO\}r\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_2SiO\}r$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_3SiO_{3/2}\}q$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{Ph_2SiO\}r\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{Ph_2SiO\}r$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_2SiO\}r\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_2SiO\}r$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_2SiO\}r\{Ph_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{CH_3SiO_{3/2}\}q\{Ph_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{(CH_3)_2SiO\}r\{Ph_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{Ph_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{PhSiO_{3/2}\}q\{Ph_2SiO\}r\{(CH_3)_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{PhSiO_{3/2}\}q\{Ph_2SiO\}r$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{PhSiO_{3/2}\}q\{(CH_3)_2SiO\}r\{Ph_3SiO_{1/2}\}s$

$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{PhSiO_{3/2}\}q\{Ph_3Si$

$O_{1/2}\}s$
$\{CH_2=C(CH_3)-C(=O)-O-(CH_2)_3SiO_{3/2}\}p\{PhSiO_{3/2}\}q\{Ph_2SiO\}r\{Ph_3SiO_{1/2}\}s$

【００２７】

（Ａ２）は、重量平均分子量が５００～１００，０００であるものが好ましく、より好ましくは１，０００～８０，０００であり、特に好ましくは１，０００～６０，０００である。ここで重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフ分析（ＧＰＣ）により、ポリスチレンを検量線とした値とする。

【００２８】

（Ａ）は、単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。組成物は、（Ａ）が（Ａ１）のみからなるのがより好ましく、（Ａ１’）のみからなるのが特に好ましい。また、硬化性が高まる点から、（Ａ）は、直鎖状のポリオルガノシロキサン及び分岐状のポリオルガノシロキサンの組合せであってもよい。

【００２９】

＜（Ｂ）（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ＞

組成物は、（Ｂ）（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカを含む。（Ｂ）は、組成物の硬化物に低い圧縮永久歪を付与する成分である。また、（Ｂ）は、樹脂組成物の相溶性及び／又はチキソトロピー性向上を付与する成分でもある。（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物は、煙霧質シリカの表面処理剤である。この表面処理剤で表面処理された煙霧質シリカの表面には、（メタ）アクリロイル基が存在している。

【００３０】

（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、２－アクリロキシエチルトリメトキシシラン、２－メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、２－アクリロキシエチルトリエトキシシラン、２－メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、３－アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられ、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物は、単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。

【００３１】

（Ｂ）は、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物及び（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカであってもよい。（Ｂ）が、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物に加えて、更に、（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理されていると、煙霧質シリカ表面に存在するシラノール基の量が非常に少なくなる。これにより、硬化物の圧縮永久歪（好ましくは、加熱された状態の圧縮永久歪）がより小さくなり、表面硬化性が高まる。（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物としては、例えばヘキサメチルジシラザン、オクタメチルトリシラザン、ジフェニルテトラメチルジシラザン等のオルガノシラザン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン類；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン等のオルガノクロロシラン類；及びその部分加水分解物等が挙げられ、オルガノシラザン類及びオルガノクロロシラン類が好ましい。（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物は、単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。

【００３２】
（Ｂ）のＢＥＴ比表面積は、特に限定されないが、５０～４００ｍ^2／ｇであるのが好ましい。ＢＥＴ比表面積が５０ｍ^2／ｇ以上であると、圧縮永久歪がより小さい硬化物が得られる傾向がある。ＢＥＴ比表面積は、より好ましくは１００～３５０ｍ^2／ｇであり、特に好ましくは１４０～３００ｍ^2／ｇである。
【００３３】
（Ｂ）のｐＨは、特に限定されないが、５．０～９．０であるのが好ましい。（Ｂ）のｐＨとは、５０容積％メタノール／イオン交換水溶液を使用して、４０ｇ／Ｌの濃度に調製したシリカ分散液の２３℃におけるｐＨを指す。通常、未処理のシリカは表面にシラノール基が多く残っており、水分散液のｐＨは酸性である。そのため、シリカ表面を化学処理し、シラノール基の数を減らし、シリカの水分散液のｐＨを５．０～９．０とすることにより、樹脂組成物のチキソトロピー性発現に寄与し、塗布後の範囲外への流動抑制に有効に働いているものと考えられる。ｐＨは、５．５～９．０であるのがより好ましく、６．０～９．０であるのが特に好ましい。
【００３４】
（Ｂ）の炭素含有量は、特に限定されないが、２．０～１０．０質量％であるのが好ましい。（Ｂ）の炭素含有量が前記範囲であると、シリカの水分散液のｐＨを所望の範囲としやすい傾向がある。（Ｂ）の炭素含有量は、より好ましくは２．５～８．０質量％である。（Ｂ）の炭素含有量は、（Ｂ）を８００℃で完全燃焼した後、燃焼ガス成分中の二酸化炭素をＴＣＤガスクロマトグラフで検出・定量することにより算出された値である。
【００３５】
（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物で煙霧質シリカ粉末を表面処理する方法としては、ＢＥＴ比表面積が好ましくは５０ｍ^2／ｇ以上、特に好ましくは５０～４００ｍ^2／ｇの未処理の煙霧質シリカ粉末と、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物とを密閉容器内に入れ、室温～４００℃の温度で化学反応又は物理吸着させた後、分解生成物等を揮発させる方法がある。この方法以外に、（Ａ）と、前記の未処理の煙霧質シリカ粉末と、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物とをニーダー、バンバリーミキサー、二本ロール、ゲートミキサー、プラネタリーミキサー等で混合、混練し、次いで必要により常圧あるいは減圧下、５０℃～２００℃で１時間～２０時間ほど上記混練機、乾燥機等を用いて加熱処理を行う方法を用いることもできる。（Ｂ）が、更に（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカである場合、（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で煙霧質シリカを表面処理する方法としては、（メタ）アクリロイル基を有する処理剤で処理されたシリカ粉末と（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物とを混合して表面処理を行うか、未処理の煙霧質シリカ粉末と、（メタ）アクリロイル基を有する化合物と、（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物とを混合して表面処理を行ってもよいが、（メタ）アクリロイル基を有する処理剤で処理されたシリカ粉末と混合して表面処理を行うのが好ましい。また、（Ｂ）及び未処理の煙霧質シリカ粉末は、市販の材料を用いてもよい。
【００３６】
（Ｂ）は、単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。
【００３７】
＜（Ｃ）光反応開始剤＞
（Ｃ）光反応開始剤を含む。（Ｃ）は、（Ａ）と（Ｂ）とを光架橋させる際のラジカル開始剤として、又は増感剤として機能する成分である。（Ｃ）は、反応性の観点から、芳香族炭化水素、アセトフェノン及びその誘導体、ベンゾフェノン及びその誘導体、ｏ－ベンゾイル安息香酸エステル、ベンゾイン及びベンゾインエーテル並びにその誘導体、キサントン及びその誘導体、ジスフィルド化合物、キノン化合物、ハロゲン化炭化水素及びアミン類、有機過酸化物が挙げられる。シリコーンとの相溶性、安定性の観点から、置換又は非置換のベンゾイル基を含有する化合物又は有機過酸化物がより好ましい。
【００３８】

（Ｃ）としては、例えば、アセトフェノン、プロピオフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（IRGACURE 651：ＢＡＳＦ社製）、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（DAROCUR 1173：ＢＡＳＦ社製）、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（IRGACURE 184：ＢＡＳＦ社製）、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（IRGACURE 2959：ＢＡＳＦ社製）、２－ヒロドキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル］フェニル｝－２－メチル－プロパン－１－オン（IRGACURE 127：ＢＡＳＦ社製）、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン（IRGACURE 907：ＢＡＳＦ社製）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１（IRGACURE 369：ＢＡＳＦ社製）、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン（IRGACURE 379：ＢＡＳＦ社製）；２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド（LUCIRIN TPO：ＢＡＳＦ社製）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（IRGACURE 819：ＢＡＳＦ社製）；１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］（IRGACURE OXE 01：ＢＡＳＦ社製）、エタノン，１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）（IRGACURE OXE 02：ＢＡＳＦ社製）；オキシフェニル酢酸、２－［２－オキソ－２－フェニルアセトキシエトキシ］エチルエステルとオキシフェニル酢酸、２－（２－ヒドロキシエトキシ）エチルエステルの混合物（IRGACURE 754：ＢＡＳＦ社製）、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル（DAROCUR MBF：ＢＡＳＦ社製）、エチル－４－ジメチルアミノベンゾエート（DAROCUR EDB：ＢＡＳＦ社製）、２－エチルヘキシル－４－ジメチルアミノベンゾエート（DAROCUR EHA：ＢＡＳＦ社製）、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフォスフィンオキサイド（CGI 403：ＢＡＳＦ社製）、ベンゾイルペルオキシド、クメンペルオキシド等が挙げられる。

【００３９】

相溶性、光反応性の点から、アセトフェノン、プロピオフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（IRGACURE 651：ＢＡＳＦ社製）、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（DAROCUR 1173：ＢＡＳＦ社製）、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（IRGACURE 184：ＢＡＳＦ社製）、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン（IRGACURE 907：ＢＡＳＦ社製）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１（IRGACURE 369：ＢＡＳＦ社製）、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキシド（LUCIRIN TPO：ＢＡＳＦ社製）、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキシド（IRGACURE 819：ＢＡＳＦ社製）が好ましい。

【００４０】

（Ｃ）は、単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。

【００４１】

＜更なる成分＞

組成物は、必要に応じて、金属触媒、反応抑制剤、補強性シリカ、難燃性付与剤、耐熱性向上剤、可塑剤、着色剤、接着性付与材及び希釈剤等の更なる成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有することができる。更なる成分は、それぞれ単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。組成物は、更に（Ｄ）金属触媒を含むのが好ましい。組成物が更に（Ｄ）を含むと、表面硬化性が高まる。

【００４２】

＜＜（Ｄ）金属触媒＞＞

（Ｄ）は、有機スズ化合物及び有機チタン化合物からなる群より選択される１種以上の

金属触媒である。（Ｄ）は、（Ａ）のアルコキシ基の縮合反応のための硬化触媒となる成分であるのが好ましい。（Ｄ）は、ジメチル錫ジオレエート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオレエート、ジフェニル錫ジアセテート、酸化ジブチル錫、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチルビス（トリエトキシシロキシ）錫、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナートのような有機スズ化合物；及び、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、テトラオクチルチタネート、ジイソプロポキシビス（エチルアセチルアセトナト）チタンのような有機チタン化合物が挙げられる。（Ｄ）は、単独又は２種以上を組み合せて用いることができる。

【００４３】

＜好ましい組成等＞

組成物中の（Ｂ）の含有量は、（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対して、１～４０重量部が好ましく、より好ましくは、２～３５重量部である。組成物中の（Ｂ）の含有量が１重量部以上であると、組成物の硬化物の圧縮永久歪がより低下する傾向があり、４０重量部以下であると、作業性が向上する傾向がある。

光反応開始作用、硬化時の耐熱性及び視認性（高透過率及び低曇り性）の点から、組成物中の（Ｃ）の含有量は、（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対して、０．０１～５重量部が好ましく、より好ましくは、０．０５～３重量部である。

組成物が（Ｄ）を含む場合、硬化性を高める点から、組成物中の（Ｄ）の含有量は、アルコキシ基を有する（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対して、０．０１～５重量部が好ましく、より好ましくは、０．０５～３重量部である。

組成物が更なる成分を含む場合、組成物中の更なる成分の合計の含有量は、（Ａ）及び（Ｂ）の合計１００重量部に対して、０．０１～１０重量部が好ましい。

組成物は、（Ａ）～（Ｃ）、並びに任意成分を配合することにより得ることができる。

【００４４】

＜硬化方法＞

組成物は、紫外線を照射することによって、硬化させることができる。（Ｃ）の反応可能な範囲の波長領域のランプとしては、例えば、ウシオ電機株式会社製の高圧水銀ランプ（ＵＶ－７０００）、メタルハライドランプ（ＭＨＬ－２５０、ＭＨＬ－４５０、ＭＨＬ－１５０、ＭＨＬ－７０）、韓国：ＪＭ　ｔｅｃｈ社製のメタルハライドランプ（ＪＭ－ＭＴＬ　２ＫＷ）、三菱電機株式会社製の紫外線照射灯（ＯＳＢＬ３６０）、日本電池株式会社製　紫外線照射機（ＵＤ－２０－２）、株式会社東芝製蛍光ランプ（ＦＬ－２０ＢＬＢ））、Ｆｕｓｉｏｎ社製のＨバルブ、Ｈプラスバルブ、Ｄバルブ、Ｑバルブ、Ｍバルブ等が挙げられる。照射量は、１００～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、より好ましくは３００～５，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}であり、更に好ましくは５００～３，５００ｍＪ／ｃｍ^{2}である。

【００４５】

＜用途＞

樹脂組成物は、ポッティング剤、接着剤、パッキン剤、液状ガスケット剤等に用いることができる。樹脂組成物は、電気・電子部品を汚れ、水、湿気等から保護するためのポッティング剤又は液状ガスケット剤であるのが好ましい。樹脂組成物をポッティング剤、接着剤、パッキン剤又は液状ガスケットとして使用する方法は、従来公知の方法を使用することができる。例えば、電気・電子部品の保護を必要とする箇所に樹脂組成物をポッティングした後、必要に応じ乾燥し、更に紫外線を照射し樹脂組成物を硬化させる方法を用いることができる。電気・電子部品としては、半導体装置、プリント基板、電池材料等が挙げられる。

【００４６】

＜特性＞

組成物及びその硬化物は、以下のような好適な物性を有する。

【００４７】

〔硬化後のＥ硬度〕

組成物は、硬化後のＥ硬度を３～８０とすることができるため、容易に外部からの応力を適度に緩和することができ、かつ高温高湿下でも水分の浸透を抑止できる点で好ましい。Ｅ硬度は、好ましくは５～７０である。

【００４８】

〔硬化後の伸び〕

組成物は、硬化後の伸びを３０％以上とすることができるため、外部からの応力緩和に優れ、耐変形性を確保することができる点で好ましい。硬化後の伸びは、好ましくは６０％以上であり、９０％以上が特に好ましい。

【００４９】

〔強度〕

組成物は、硬化後の引張強度を０．３以上とすることができるため、高い強度を有する。硬化後の引張強度は、０．４以上であるのが好ましく、０．５～以上であるのが特に好ましい。

【００５０】

〔吐出性〕

樹脂組成物は、例えば、ディスペンシング機の吐出ノズル(例えば１８Ｇ等吐出量に合わせて適宜選択可能)を用い、基板等の特定の範囲内に塗布して使用される。吐出ノズルを使用した際の吐出量が多いほど、処理速度が速く好ましい。吐出性は、１８Ｇのニードルを用い、１０秒間吐出した場合の吐出量で評価する。吐出量は０．４ｇ以上であることが好ましく、０．５ｇ以上であることがより好ましく、０．７ｇ以上が更に好ましい。

【実施例】

【００５１】

以下、実施例及び比較例によって、本発明を更に詳細に説明する。部、％は、他に断りのない限り、質量部、質量％を表す。本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。実施例及び比較例で調製した各組成物の硬化は、ウシオ電機株式会社製：ＵＶＬ－４００１Ｍを用い、１２０ｗ／ｃｍ^{2}の紫外線エネルギー照射量にて、積算光量３，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}で行った。

【００５２】

〔物性の評価条件〕

【００５３】

（１）圧縮永久歪

圧縮永久歪は、ＪＩＳ　Ｋ　６２６２に準拠して測定した。試験条件温度は、室温（２３℃）、１２０℃、１８０℃の３条件、養生時間は２４時間の値である。

【００５４】

（２）表面硬化

前記条件で紫外線を照射した後の組成物の表面を観察し、以下の基準で評価した。「０」は表面硬化性が劣っていることを意味し、「８」に増加するに伴って、表面硬化性が優れる。

０：表面未硬化、液状物多い
１：表面未硬化、多少液状
２：非常に粘着
３：粘着
４：粘着、タック感強い
５：タック感強い
６：多少タック感あり
７：ゴム質
８：タック感無し

（３）硬化後のＥ硬度

前記条件で組成物の硬化を行った後、ＪＩＳ　Ｋ　６２５０に準拠し、ダンベル状試験片（ダンベル状２号形）を作製した。こうして得た試験片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　６２５３

Ｅに準拠し、２３℃における硬化後のＥ硬度を測定した。
【００５５】
（４）硬化後の強度及び伸び
「（３）硬化後のＥ硬度」と同様にして、ダンベル状試験片（ダンベル状２号形）を作製した。こうして得た試験片を用い、ＪＩＳ　Ｋ　６２５１に準拠し、ショッパー引張り試験機（株式会社東洋精機製作所製）にて２３℃における硬化後の引張強度及び伸びを測定した。
【００５６】
（５）吐出量
２条ネジプラスチックニードル（武蔵エンジアリング株式会社製：針長１２．７ｍｍ、ゲージ：１８Ｇ（内径０．８４ｍｍ、外径１．２７ｍｍ）を用いて、樹脂組成物を１０秒間吐出した際の質量（ｇ）を吐出量とした。吐出量は０．４ｇ以上であれば実用可能であり、０．５ｇ以上であることが好ましく、０．７ｇ以上が更に好ましい。製造直後及び室温で４週間保管後の樹脂組成物について、吐出量を測定した。
【００５７】
（６）継時
５０℃で１０日間放置した後の樹脂組成物について、「（５）吐出量」に従って、吐出量を測定した。
【００５８】
〔使用成分〕
実施例及び比較例における各成分は、以下のとおりである。
（１）（Ａ）（メタ）アクリロイルオキシ基を含有するポリオルガノシロキサン
（ａ－１）両末端がメタクリロキシプロピルジメトキシシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度１，０２０ｍＰａ・ｓ）
（ａ－２）両末端がメタクリロキシプロピルジメトキシシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度５，１２０ｍＰａ・ｓ）
（ａ－３）両末端がメタクロキシプロピルジメチルシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度２，２００ｍＰａ・ｓ）
（ａ－４）両末端がメタクリロキシプロピルジメチルシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度１０，５８０ｍＰａ・ｓ）
（ａ－５）両末端がアクリロキシプロピルジメトキシシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度９８０ｍＰａ・ｓ）
（ａ－６）両末端がアクリロキシプロピルジメトキシシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度５，０９０ｍＰａ・ｓ）
（ａ－７）両末端がアクリロキシプロピルジメトキシシリル基で閉塞された直鎖状のポリジメチルシロキサン（粘度９，７８０ｍＰａ・ｓ）
【００５９】
（２）（Ｂ）（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカ
なお、（Ｂ）のｐＨは、５０容積％メタノール／イオン交換水溶液を使用して、４０ｇ／Ｌの濃度に調製したシリカ分散液の２３℃におけるｐＨの値である。
（ｂ－１）３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン処理煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１４４ｍ^2／ｇ（ＡＥＲＯＳＩＬ　Ｒ７２００、日本アエロジル製）、ｐＨ４．６、炭素含有量５．６質量％
（ｂ－２）ＢＥＴ比表面積２００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　２００、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、次いで、ジメチルジクロロシランで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１５８ｍ^2／ｇ、ｐＨ６．１、炭素含有量４．４質量％
（ｂ－３）ＢＥＴ比表面積２００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　２００、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、次いで、ジメチ

ルジクロロシランで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１６１ｍ^2／ｇ、ｐＨ６．１、炭素含有量４．１質量％
（ｂ－４）ＢＥＴ比表面積２００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　２００、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、次いで、トリメチルクロロシランで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１４２ｍ^2／ｇ、ｐＨ６．１、炭素含有量４．９質量％
（ｂ－５）ＢＥＴ比表面積２００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　２００、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びトリメチルクロロシランで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１４３ｍ^2／ｇ、ｐＨ６．２、炭素含有量４．７質量％
（ｂ－６）ＢＥＴ比表面積２００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　２００、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びヘキサメチルジシラザンで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１４２ｍ^2／ｇ、ｐＨ５．３、炭素含有量５．２質量％
（ｂ－７）ＢＥＴ比表面積１３０ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　１３０、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びヘキサメチルジシラザンで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１０２ｍ^2／ｇ、ｐＨ５．６、炭素含有量２．９質量％
（ｂ－８）ＢＥＴ比表面積３００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　３００、日本アエロジル製）を、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン及びヘキサメチルジシラザンで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１８７ｍ^2／ｇ、ｐＨ６．０、炭素含有量６．５質量％
（３）（Ｂ’）（Ｂ）以外の煙霧質シリカ
（ｂ’－１）ジメチルジクロロシランで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１７０ｍ^2／ｇ（ＡＥＲＯＳＩＬ　Ｒ９７４、日本アエロジル製）、ｐＨ４．７、炭素含有量１．１質量％
（ｂ’－２）ＢＥＴ比表面積２００ｍ^2／ｇの煙霧質シリカ（ＡＥＲＯＳＩＬ　２００、日本アエロジル製）を、ヘキサメチルジシラザンで処理した煙霧質シリカ：ＢＥＴ比表面積１３５ｍ^2／ｇ、ｐＨ６．８、炭素含有量３．９質量％

【００６０】

（４）（Ｃ）光反応開始剤
（ｃ－１）ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド（イルガキュア　８１９）
（ｃ－２）２－ヒドロキシ－メチルプロピオフェノン（ダロキュア　１１７３）

【００６１】

（５）（Ｄ）金属触媒
（ｄ－１）有機チタン化合物：テトラオクチルチタネート（オルガチックスＴＡ－３０：マツモトファインケミカル株式会社製）
（ｄ－２）有機スズ化合物：ジブチル錫ジアセチルアセトナート（ネオスタンＵ－２２０：日東化成株式会社製）

【００６２】

〔実施例１〕
（組成物の調製）
（ａ－１）９００ｇ、（ｂ－１）１００ｇを３Ｌの万能混合攪拌機（ダルトン社製）に入れ、室温（２２℃）、低速レバーによる回転条件で３０分間、均一に混合した。均一に混合した後、１２０℃で加熱混合を２時間行った。冷却後、紫外線遮断下で（ｃ－１）１．０ｇ及び（ｃ－２）５．０ｇからなる溶解混合物を加え、低速レバーによる回転条件で３０分間、冷却減圧にて均一に混合した。その後、洗浄した２００メッシュの金網にて異物等を除去し、樹脂組成物を得た。

【００６３】

実施例１と同様にして、表１～５に示す配合で、実施例・比較例の組成物を調製し、物性を評価した。結果を表１～５に示す。なお、（ｄ－１）及び（ｄ－２）の添加は、（ｃ－１）及び（ｃ－２）からなる溶解混合物の添加と同じ段階で行った。

【００６４】

【表１】

	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	実施例8	実施例9	実施例10
(a-1)	90	90	90			90	90	90		
(a-5)				90	90				90	90
(b-1)	10	10	10	10	10					
(b-2)						10	10	10	10	10
(c-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(c-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(d-1)		0.44		0.44			0.44		0.44	
(d-2)			0.05		0.05			0.05		0.05
表面硬化	2	4	4	7	6	6	7	7	8	8
硬度(Ｅ)	9	35	24	38	35	30	45	31	50	39
伸び	140	90	90	100	110	70	90	80	110	100
強度	0.61	2.24	1.86	2.44	2.33	0.77	1.66	1.40	2.11	1.89
吐出	1.31	1.2	1.06	1.12	1.14	0.6	0.52	0.31	0.52	0.34
継時	1.24	1.17	0.99	1.14	1.03	0.45	0.47	0.26	0.48	0.29
圧縮永久歪(23℃)	1.0	0.8	1.3	0.7	1.0	1.2	0.7	1.1	0.6	0.9
圧縮永久歪(120℃)	11.3	9.2	10.8	7.3	8.9	10.9	9.1	9.8	6.9	8.3
圧縮永久歪(180℃)	18.9	15.2	17.7	12.4	14.3	15.5	14.8	16.3	11.8	13.8

【００６５】

【表２】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
(a-1)	90	90	90			90	90	90		
(a-5)				90	90				90	90
(b-3)	10	10	10	10	10					
(b-4)						10	10	10	10	10
(c-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(c-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(d-1)		0.44		0.44			0.44		0.44	
(d-2)			0.05		0.05			0.05		0.05
表面硬化	3	5	5	8	8	4-5	7	7	8	8
硬度(Ｅ)	30	47	35	51	40	22	46	35	50	41
伸び	100	80	90	90	100	60	80	70	85	90
強度	0.96	2.00	1.17	2.21	1.47	0.46	1.92	1.22	1.92	1.22
吐出	0.7	0.58	0.38	0.59	0.42	1.07	0.75	0.62	0.81	0.58
継時	0.58	0.52	0.34	0.55	0.38	0.96	0.71	0.58	0.77	0.55
圧縮永久歪(23℃)	1.7	1.5	1.8	1.5	1.8	1.2	0.9	1.4	1.0	1.0
圧縮永久歪(120℃)	14.4	13.6	9.7	13.6	9.7	10.7	8.2	10.1	7.9	9.7
圧縮永久歪(180℃)	22.0	20.5	16.3	20.5	16.3	20.3	18.4	17.8	17.9	17.1

【００６６】

【表３】

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
(a-1)	90	90	90	90	90	90	90	90
(b-5)	10	10						
(b-6)			10	10				
(b-7)					10	10		
(b-8)							10	10
(c-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(c-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(d-1)	0.44		0.44		0.44		0.44	
(d-2)		0.05		0.05		0.05		0.05
表面硬化	8	8	8	8	8	8	8	8
硬度(Ｅ)	65	58	64	60	65	65	68	66
伸び	79	98	80	100	100	90	70	65
強度	1.86	1.33	2.06	1.78	1.61	1.14	2.22	1.91
吐出	0.89	0.69	0.96	0.73	1.32	1.31	0.53	0.47
継時	0.84	0.63	0.94	0.69	1.29	1.27	0.49	0.42
圧縮永久歪(23℃)	0.9	1.4	1	0.9	1	0.9	1	0.9
圧縮永久歪(120℃)	8.2	10.1	8.3	9.7	8.3	9.7	8.3	9.7
圧縮永久歪(180℃)	18.4	17.8	18.6	19.1	18.6	19.1	18.6	19.1

【００６７】

【表４】

	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33
(a-2)	90				
(a-3)		90			
(a-4)			90		
(a-5)					
(a-6)				90	
(a-7)					90
(b-1)	10	10	10	10	10
(c-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(c-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(d-1)	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44
表面硬化	4	3	3	8	7
硬度(Ｅ)	31	24	18	32	38
伸び	110	190	280	120	190
強度	2.27	0.71	0.37	2.35	1.88
吐出	1.02	0.78	0.57	0.96	0.55
継時	0.98	0.76	0.55	0.93	0.51
圧縮永久歪(23℃)	0.93	2.3	2.1	0.9	1.1
圧縮永久歪(120℃)	9.1	17.0	10.5	7.1	6.8
圧縮永久歪(180℃)	14.9	26.3	20.7	12.1	11.2

【００６８】

【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	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
(a-1)	100	100	100				90	90	90	90	90	90
(a-5)				100	100	100						
(b'-1)							10	10	10			
(b'-2)										10	10	10
(c-1)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(c-2)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(d-1)		0.44			0.44			0.44			0.44	
(d-2)			0.05			0.05			0.05			0.05
表面硬化	0	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
硬度(Ｅ)		34	39	43	32	44	6	46	30	8	42	27
伸び		110	80	100	110	100	130	60	70	140	70	80
強度		0.31	0.33	0.35	0.23	0.39	0.34	1.22	0.78	0.54	1.43	0.80
吐出							0.54	0.33	0.35	1.48	1.38	1.25
継時							0	0	0	1.43	1.25	1.14
圧縮永久歪(23℃)		12.0	11.3	10.0	11.0	9.0		9.2	10.2		4.9	7.6
圧縮永久歪(120℃)		56.0	54.0	55.0	52.0	48.0		55.3	61.2		40.6	55.4
圧縮永久歪(180℃)		89.0	82.0	87.0	81.0	75.0		80.2	81		63.7	75.9

【００６９】

表１～４より、実施例の組成物は、いずれも紫外線照射により良好な硬化性を発揮することが可能であり、かつ、圧縮永久歪が小さい硬化物を与えた。

実施例２と実施例４（実施例３と実施例５、実施例７と実施例９、実施例８と実施例１０、実施例１２と実施例１４、実施例１３と実施例１５、実施例１７と実施例１９、及び、実施例１８と実施例２０）との比較により、アクリロイルオキシ基を有するシロキサンを含む組成物は、メタクリロイルオキシ基を有するシロキサンを含む組成物に比べて、表面硬化性が高まり、強度が高くなった。

実施例２と２９、実施例３０と３１、及び、実施例４と３２と３３との比較により、粘度が高い（Ａ）を含む組成物は、圧縮永久歪（特に、１２０℃及び１８０℃の圧縮永久歪）がより小さい硬化物を与えた。

実施例３１と実施例３３との比較により、組成物が、更にアルコキシ基を有するシロキサン及び硬化触媒を含む場合、組成物は湿気硬化性を有するため、表面硬化性により優れる。

実施例２と１７（実施例３と１８）との比較により、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物及び（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された煙霧質シリカを含む組成物は、（メタ）アクリロイル基を有する有機ケイ素化合物のみで表面処理された煙霧質シリカを含む組成物に比べて、圧縮永久歪（特に、１２０℃の圧縮永久歪）がより小さい硬化物を与え、組成物の表面硬化性が高まった。

実施例１～３（実施例６～８、実施例１１～１３、実施例１６～１８）の比較により、組成物が、更に金属触媒を含む場合、表面硬化性が高まった。

比較例１～６は、シリカを含まない組成物であるため、比較例１～６の組成物は、圧縮

永久歪が大きい硬化物を与えた。

比較例８～９及び１１～１２は、シリカの表面処理化合物が（メタ）アクリロイル基を有さない有機ケイ素化合物を含む組成物であるため、比較例８～９及び１１～１２の組成物は、圧縮永久歪が大きい硬化物を与えた。また、比較例７と比較例８～９（比較例１０と比較例１１～１２）の比較により、比較例の組成物では金属触媒によっては、表面硬化性は高まらなかった。

【産業上の利用可能性】

【００７０】

本発明は、紫外線照射により良好な硬化性を発揮することが可能であり、かつ、圧縮永久歪が小さい硬化物を与える、紫外線硬化型シリコーン樹脂組成物であり、特に、ポッティング剤、接着剤、パッキン剤、液状ガスケット剤等に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００５－０８９６７２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１２７７１８（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１５１３２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ ２９０／００－２９０／１４
Ｃ０８Ｆ ２９９／００－２９９／０８
Ｃ０８Ｇ ７７／００－７７／６２
Ｃ０９Ｋ ３／１０
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）