

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6733241号
(P6733241)

(45) 発行日 令和2年7月29日(2020.7.29)

(24) 登録日 令和2年7月13日(2020.7.13)

(51) Int.Cl.	F 1
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05
CO8K 9/04 (2006.01)	CO8K 9/04
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06
CO8K 5/3475 (2006.01)	CO8K 5/3475

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-55350 (P2016-55350)
 (22) 出願日 平成28年3月18日 (2016.3.18)
 (65) 公開番号 特開2017-165931 (P2017-165931A)
 (43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)
 審査請求日 平成30年2月22日 (2018.2.22)

(73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 水嶋 英典
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコーン電子材料
 技術研究所内
 (72) 発明者 生方 茂
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコーン電子材料
 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】付加硬化性シリコーンゴム組成物、その製造方法及び硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

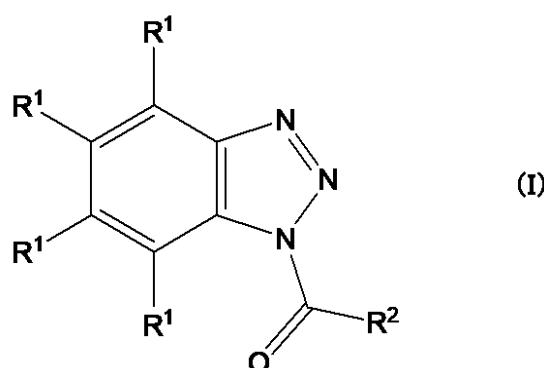
(A) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン：(A)成分100質量部に対して0.2~20質量部、

(C) 白金触媒：触媒量、

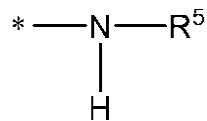
(D) 下記一般式(I)

【化1】

(式中、R¹は水素原子又は炭素数1~10の一価炭化水素基、R²は炭素数1~10の一

価炭化水素基、又は下記式

【化2】



(式中、 R^5 は炭素数1~15の一価炭化水素基、又は $-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{OR}^6)_3$ であり、 R^6 は炭素数1~4のアルキル基又は SiR^7_3 基(R^7 は炭素数1~4のアルキル基である。)で、 p は1~6の整数である。*は結合点を示す。)

で表されるベンゾトリアゾール誘導体((C)成分の白金原子1モルに対し、2~1,000モル)で表面処理された補強性充填材(ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材との比率は質量比で1:1~1:20)10

を含有する付加硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】

更に、(E)成分として、表面無処理及び/又は式(I)の化合物以外の有機ケイ素化合物で表面処理された補強性充填材を(A)成分100質量部に対して1~100質量部含有する請求項1記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項3】

(E)成分が、BET法における比表面積が50m²/g以上のヒュームドシリカを表面処理したものである請求項2記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物。20

【請求項4】

更に、(F)成分として、フェニル基含有量が10モル%以上で、JIS Z 8803:2011記載の回転粘度計による25の粘度が100~500mPa·sの無官能性シリコーンオイルを(A)成分100質量部に対して0.1~20質量部含有する請求項1~3のいずれか1項記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項5】

請求項1~4のいずれか1項記載のシリコーンゴム組成物を硬化してなり、JIS K 6262:2013記載の圧縮永久ひずみ試験の試験片寸法 直径13±0.5mm 厚さ6.3±0.3mm 25%圧縮 200×24時間での圧縮永久ひずみが30%以下であるシリコーンゴム硬化物。30

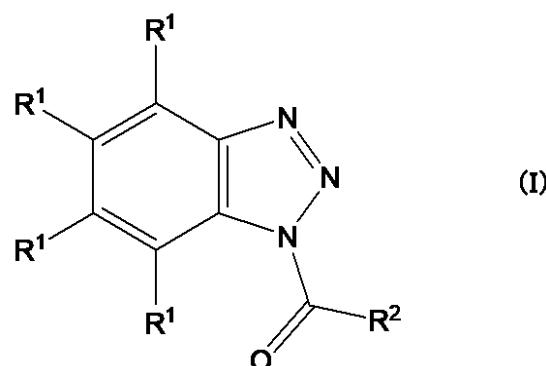
【請求項6】

請求項1~4のいずれか1項記載のシリコーンゴム組成物を硬化してなり、JIS K 6257:2010記載の熱老化特性試験の225×72時間での硬さ変化が+5以下であるシリコーンゴム硬化物。

【請求項7】

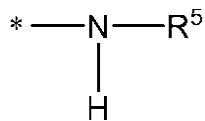
補強性充填材に、下記一般式(I)

【化3】



(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数1~10の一価炭化水素基、 R^2 は炭素数1~10の一価炭化水素基、又は下記式

【化4】



(式中、 R^5 は炭素数1～15の一価炭化水素基、又は $-(\text{CH}_2)_p-\text{Si}(\text{OR}^6)_3$ であり、 R^6 は炭素数1～4のアルキル基又は SiR^7_3 基(R^7 は炭素数1～4のアルキル基である。)で、 p は1～6の整数である。*は結合点を示す。))

で表されるベンゾトリアゾール誘導体を、該ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材との質量比が1:1～1:20となるように用いて表面処理することにより前記ベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材(D)を製造した後、この補強性充填材を、

(A)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン:100質量部、

(B)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン:(A)成分100質量部に対して0.2～20質量部、

(C)白金触媒:触媒量

と、前記(C)白金触媒の白金原子1モルに対し前記ベンゾトリアゾール誘導体が2～1,000モルとなる範囲で混合することを特徴とする付加硬化性シリコーンゴム組成物の製造方法。

【請求項8】

更に、(E)表面無処理及び/又は式(I)の化合物以外の有機ケイ素化合物で表面処理された補強性充填材:(A)成分100質量部に対して1～100質量部及び/又は(F)フェニル基含有量が10モル%以上で、JIS Z 8803:2011記載の回転粘度計による25の粘度が100～500mPa·sの無官能性シリコーンオイル:(A)成分100質量部に対して0.1～20質量部を混合するようにした請求項7記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーンゴムの機械的特性(ゴム物性)や硬化速度を損なわずに、低圧縮永久歪及び耐熱性を発現するシリコーンゴム硬化物を与えることができる付加硬化性シリコーンゴム組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、安全性、外観の良さ(透明性)、肌触りの良さ、更には耐久性の良さから、哺乳瓶用乳首や食品用等のヘルスケア材料、車載用のホースやガスケット材料、建築部材、繊維のコーティング材料等、幅広い分野で使用されている。

【0003】

シリコーンゴムをO-リングやパッキンなどのガスケットとして使用する場合、シール漏れ予防のために低い圧縮永久歪や高い耐熱性が求められる。しかし、一般的のシリコーンゴムは圧縮永久歪が大きく、高温下で使用する用途では長期で形状が変化してしまったり、硬さが大幅に上昇したりする問題があった。また、通常、圧縮永久歪を低くしたり、硬さ上昇を抑えたりするためには、加熱硬化して成型したゴムを更に高温下で長時間二次加硫する必要があった。

【0004】

上記の問題を解決するために、付加硬化性シリコーンゴム組成物にトリアゾール系化合物を添加し、二次加硫せずに圧縮永久歪を低くする方法が提案されている(特許文献1:特開平2-242854号公報)。また、硬さ上昇を抑えるために、金属酸化物を添加する方法(特許文献2:特開2006-225420号公報)やヒンダードアミン化合物を

10

20

30

40

50

添加する方法（特許文献3：特開2004-190013号公報）がある。しかし、これらの方法では、得られる硬化物の物性において、JIS K 6262：2013記載の圧縮永久ひずみの試験片寸法 直径13±0.5mm 厚さ6.3±0.3mm 25%圧縮 200 × 24時間での圧縮永久ひずみが30%を超える、かつJIS K 6257：2010記載の熱老化特性試験の225 × 72時間での硬さ変化が+5を超えてしまう場合があり、O-リングやパッキンなどのガスケットとして使用すると、シール漏れが発生するという問題が起こることがあった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献1】特開平2-242854号公報

【特許文献2】特開2006-225420号公報

【特許文献3】特開2004-190013号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情を改善するためになされたもので、シリコーンゴム組成物に特定の構造を有するベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された充填材を添加することで、硬化性低下を抑えながら、硬化物の圧縮永久歪を低くしたり、熱老化特性試験後の硬さ変化を抑えたりすることができる付加硬化性シリコーンゴム組成物、その製造方法及びその硬化物を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ケイ素原子結合アルケニル基含有オルガノポリシロキサンと、オルガノハイドロジエンポリシロキサンと、白金触媒と、を含有する付加硬化性シリコーンゴム組成物に、下記一般式（I）で表される特定の構造を有するベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された充填材を特定量添加することにより、硬化性低下を抑えながら、圧縮永久歪が低く、なおかつ熱老化特性試験後の硬さ変化が抑えられたシリコーンゴム硬化物を与えることができる付加硬化性シリコーンゴム組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

30

【0008】

従って、本発明は、下記に示す付加硬化性シリコーンゴム組成物、その製造方法及び硬化物を提供する。

〔1〕

（A）1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン：100質量部、

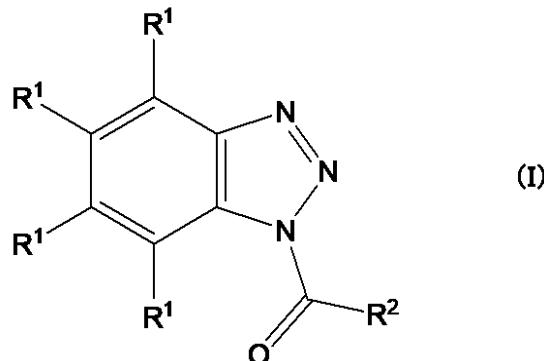
（B）1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン：（A）成分100質量部に対して0.2～20質量部、

（C）白金触媒：触媒量、

（D）下記一般式（I）

40

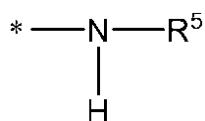
【化1】



10

(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基、R²は炭素数1～10の一価炭化水素基、又は下記式

【化2】



(式中、R⁵は炭素数1～15の一価炭化水素基、又は-(CH₂)_p-Si(OR⁶)₃で
あり、R⁶は炭素数1～4のアルキル基又はSiR⁷₃基(R⁷は炭素数1～4のアルキル基
である。)で、pは1～6の整数である。*は結合点を示す。)

20

で表されるベンゾトリアゾール誘導体((C)成分の白金原子1モルに対し、2～1,000モル)で表面処理された補強性充填材(ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材との比率は質量比で1:1～1:20)

を含有する付加硬化性シリコーンゴム組成物。

〔2〕

更に、(E)成分として、表面無処理及び/又は式(I)の化合物以外の有機ケイ素化合物で表面処理された補強性充填材を(A)成分100質量部に対して1～100質量部含有する〔1〕記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物。

〔3〕

30

(E)成分が、BET法における比表面積が50m²/g以上のヒュームドシリカを表面処理したものである〔2〕記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物。

〔4〕

更に、(F)成分として、フェニル基含有量が10モル%以上で、JIS Z 8803:2011記載の回転粘度計による25の粘度が100～500mPa·sの無官能性シリコーンオイルを(A)成分100質量部に対して0.1～20質量部含有する〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物。

〔5〕

〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のシリコーンゴム組成物を硬化してなり、JIS K 6262:2013記載の圧縮永久ひずみ試験の試験片寸法 直径13±0.5mm 厚さ6.3±0.3mm 25%圧縮 200×24時間での圧縮永久ひずみが30%以下であるシリコーンゴム硬化物。

40

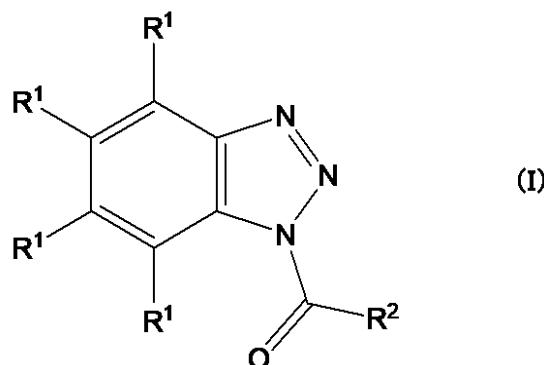
〔6〕

〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のシリコーンゴム組成物を硬化してなり、JIS K 6257:2010記載の熱老化特性試験の225×72時間での硬さ変化が+5以下であるシリコーンゴム硬化物。

〔7〕

補強性充填材に、下記一般式(I)

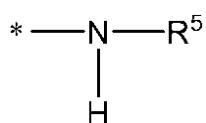
【化3】



10

(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基、R²は炭素数1～10の一価炭化水素基、又は下記式

【化13】



20

(式中、R⁵は炭素数1～15の一価炭化水素基、又は-(CH₂)_p-Si(OR⁶)₃であり、R⁶は炭素数1～4のアルキル基又はSiR⁷₃基(R⁷は炭素数1～4のアルキル基である。)で、pは1～6の整数である。*は結合点を示す。))

で表されるベンゾトリアゾール誘導体を、該ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材との質量比が1:1～1:20となるように用いて表面処理することにより前記ベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材(D)を製造した後、この補強性充填材を、

(A)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するアルケニル基含有オルガノポリシロキサン:100質量部、

(B)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合した水素原子を含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサン:(A)成分100質量部に対して0.2～20質量部、

(C)白金触媒:触媒量

30

と、前記(C)白金触媒の白金原子1モルに対し前記ベンゾトリアゾール誘導体が2～1,000モルとなる範囲で混合することを特徴とする付加硬化性シリコーンゴム組成物の製造方法。

〔8〕

更に、(E)表面無処理及び/又は式(I)の化合物以外の有機ケイ素化合物で表面処理された補強性充填材:(A)成分100質量部に対して1～100質量部及び/又は(F)フェニル基含有量が10モル%以上で、JIS Z 8803:2011記載の回転粘度計による25の粘度が100～500mPa·sの無官能性シリコーンオイル:(A)成分100質量部に対して0.1～20質量部を混合するようにした〔7〕記載の付加硬化性シリコーンゴム組成物の製造方法。

40

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、上記(A)～(D)成分の特定量の組み合わせにより、高温下で長時間二次加硫することなく硬化性低下を抑えながら圧縮永久歪の低いシリコーンゴムを与えることが可能な付加硬化性シリコーンゴム組成物を提供できる。更に得られたシリコーンゴムは熱老化特性試験後の硬さ上昇を抑えることができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

〔(A)成分〕

50

まず、(A)成分の1分子中に少なくとも2個のケイ素原子に結合したアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、本組成物の主剤(ベースポリマー)であって、該オルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式(I I)で示されるものを用いることができる。



(式中、R³は互いに同一又は異種の炭素数1~12、好ましくは1~10、より好ましくは1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、aは1.5~2.8、好ましくは1.8~2.5、より好ましくは1.95~2.05の範囲の正数である。)

【0011】

ここで、上記R³で示されるケイ素原子に結合した炭素数1~12、好ましくは1~10、より好ましくは1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられるが、全R³の90モル%以上がメチル基であることが好ましい。

【0012】

また、R³のうち少なくとも2個はアルケニル基(炭素数2~8のものが好ましく、更に好ましくは2~6のものであり、特に好ましくはビニル基である。)であることが必要である。

なお、アルケニル基の含有量は、オルガノポリシロキサン中1.0×10⁻⁶モル/g~3.0×10⁻³モル/g、特に1.0×10⁻⁵モル/g~2.0×10⁻³モル/gとすることが好ましい。アルケニル基の量が1.0×10⁻⁶モル/gより少ないとゴム硬度が低すぎてゲル状になってしまふ場合があり、また3.0×10⁻³モル/gより多いと架橋密度が高くなりすぎて、極端に硬度が高くなり、ゴムの弾性がなくなってしまう場合がある。このアルケニル基は、分子鎖末端のケイ素原子に結合していても、分子鎖途中(非末端)のケイ素原子に結合していても、両者に結合していてもよい。

【0013】

このオルガノポリシロキサンの構造は、基本的には、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基(R³₃SiO_{1/2})で封鎖され、主鎖がジオルガノシロキサン単位(R³₂SiO_{2/2})の繰り返しからなる直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましいが、部分的にはモノオルガノシルセスキオキサン単位(R³SiO_{3/2})を有する分岐鎖状構造や環状構造のものであってもよい(R³は上記の通りである。)。

【0014】

分子量又は重合度については、平均重合度(数平均重合度、以下、同じ)が通常100~10,000、好ましくは150~1,000である。100未満では、硬化物に十分なゴム感が得られない場合があり、10,000より高いと粘度が高くなり、成形が困難になってしまふ場合がある。ここで、分子量又は重合度は、例えば、トルエンを展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)分析におけるポリスチレン換算の数平均分子量又は数平均重合度等として求めることができる(以下、同じ)。

また、JIS Z 8803:2011記載の方法で回転粘度計により測定した25での粘度が100~12,000,000 mPa·s、特に1,000~100,000 mPa·sであることが好ましい。

【0015】

このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとして、具体的には、分子鎖両末端ジオルガノアルケニルシロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン、分子鎖両末端オルガノジ

10

20

30

40

50

アルケニルシロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン、分子鎖両末端トリアルケニルシロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン、分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖ジオルガノシロキサン・オルガノアルケニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジオルガノアルケニルシロキシ基封鎖ジオルガノシロキサン・オルガノアルケニルシロキサン共重合体、分子鎖の片末端がジオルガノアルケニルシロキシ基封鎖で他方の片末端がトリオルガノシロキシ基封鎖であるジオルガノシロキサン・オルガノアルケニルシロキサン共重合体などが挙げられるが、好ましくは、分子鎖両末端ジオルガノアルケニルシロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン、分子鎖両末端トリオルガノシロキシ基封鎖ジオルガノシロキサン・オルガノアルケニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジオルガノアルケニルシロキシ基封鎖ジオルガノシロキサン・オルガノアルケニルシロキサン共重合体である。なお、上記各シロキサン中の「オルガノ基」とは、式(II)中のR³のうち、アルケニル基等の脂肪族不飽和基を除く非置換又は置換の一価炭化水素基と同様のものを意味するものである。
10

【0016】

[(B)成分]

次に、(B)成分は、ケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンであり、分子中のSiH基が前記(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基とヒドロシリル化付加反応により架橋し、組成物を硬化させるための硬化剤(架橋剤)として作用するものである。
20

【0017】

この(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、例えば、下記平均組成式(III)で示され、1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上、より好ましくは3~100個、更に好ましくは4~50個のケイ素原子結合水素原子(SiH基)を有するものが好適に用いられる。



(式中、R⁴は互いに同一又は異種の炭素数1~12、好ましくは1~10、より好ましくは1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基である。また、bは0.7~2.1、cは0.001~1.0で、かつb+cは0.8~3.0を満足する正数である。)

【0018】

ここで、R⁴の一価炭化水素基としては、R³で例示したものと同様のものを挙げができるが、脂肪族不飽和結合を有さないものが好ましい。

また、bは0.7~2.1、好ましくは0.8~2.0であり、cは0.001~1.0、好ましくは0.01~1.0であり、b+cは0.8~3.0、好ましくは1.0~2.5を満足する正数であり、オルガノハイドロジエンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網目状のいずれの構造であってもよい。

【0019】

なお、SiH基の含有量は、オルガノハイドロジエンポリシロキサン中0.0005モル/g~0.020モル/g、特に0.001モル/g~0.017モル/gとすることが好ましい。SiH基の量が0.0005モル/gより少ないと架橋が不十分となってしまう場合があり、また0.020モル/gより多いとオルガノハイドロジエンポリシロキサンが不安定な物質となる場合がある。
40

【0020】

この場合、1分子中のケイ素原子の数(又は重合度)は2~300個、特に3~150個、とりわけ4~100個程度の室温(25℃)で液状のものが好適に用いられる。なお、ケイ素原子に結合する水素原子は分子鎖末端、分子鎖の途中(非末端)のいずれに位置していてもよく、両方に位置するものであってもよい。

【0021】

上記(B)成分のオルガノハイドロジエンポリシロキサンとしては、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
50

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・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、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とからなる共重合体や、これら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などで置換したものなどが挙げられる。

また、(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、上記で例示した化合物等において、分子を構成するシロキサン骨格(-Si-O-Si-)の一部(通常、シロキサン結合を形成する酸素原子の位置の一部)に、通常2~4価の、芳香族環含有の炭化水素骨格(例えば、フェニレン骨格、ビスフェニレン骨格、ビス(フェニレン)エーテル骨格、ビス(フェニレン)メタン骨格、2,2-ビス(フェニレン)プロパン骨格、2,2-ビス(フェニレン)ヘキサフルオロプロパン骨格など)を含有する、多価芳香族環含有のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであってもよい。

【0022】

(B)成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量は、(A)成分の合計100質量部に対して0.2~20質量部であり、好ましくは0.3~10質量部である。また、上記(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)と、(A)及び(B)成分中の(特には、(A)成分中の)ケイ素原子に結合したアルケニル基の総量とのモル比(SiH基/アルケニル基)が、0.8~1.0、特に1.0~5となる量であることが好ましい。この比が0.8より小さくと硬化(架橋密度)が不十分になり、べたついたゴムになってしまふ場合があり、1.0より大きいと、シリコーンゴム成型物に発泡が見られたり、金型からの離型が困難になったりしてしまうおそれがある。

【0023】

[(C)成分]

(C)成分の白金触媒は、上記(A)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンと上記(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとをヒドロシリル化反応によって架橋させる際に、反応を促進させる目的で添加するものである。(C)成分の白金触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスマスアセトアセテート等の白金族金属系触媒が挙げられる。

なお、この白金触媒の配合量は触媒量とすることができる、通常、白金族金属(質量換算)として、(A)~(D)成分、後述する(E)成分や(F)成分を配合する場合は(A)~(E)成分、(A)~(D)、(F)成分、又は(A)~(F)成分の合計質量に対し、0.5~1,000ppm、特に1~500ppm程度である。

【0024】

[(D)成分]

10

20

30

40

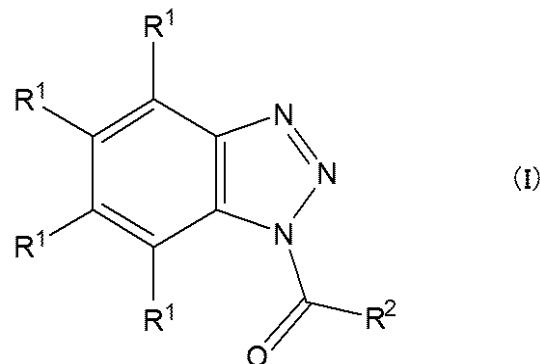
50

(D) 成分のベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材は、本発明の付加硬化性シリコーンゴム組成物の硬化物において、ゴム強度を補強するために添加するものである。ベンゾトリアゾール誘導体で補強性充填材の表面を処理することによって、硬化性低下を抑えながら、硬化物の圧縮永久ひずみを低くしたり、熱老化特性試験後の硬さ変化を抑えたりすることができる。なお、表面処理により、ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材表面のシラノール基(SiOH基)が反応することによって共有結合を形成したり、分子間力など分子間の相互作用によってファンデルワールス結合を形成したりすることができる。

【0025】

(D) 成分中のベンゾトリアゾール誘導体は、下記一般式(I)

【化4】



10

20

(式中、R¹は水素原子又は炭素数1～10の一価炭化水素基、R²は一価の有機基である。)

で示される。

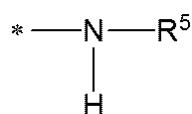
【0026】

ここで、R¹は水素原子又は炭素数1～10、特に1～6の一価炭化水素基であり、炭素数1～10の一価炭化水素基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられる。これらのうち、合成上の面から水素原子又はメチル基であることが好ましい。

【0027】

次に、R²は一価の有機基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基等の炭素数1～10の一価炭化水素基が挙げられ、また、下記式で示される基などが挙げられる。

【化5】



30

40

(式中、R⁵は炭素数1～15、特に1～10のアルキル基等の一価炭化水素基、又は-(CH₂)_p-Si(OR⁶)₃であり、R⁶は炭素数1～4、特に1～3のアルキル基又はSiR⁷₃基(R⁷は炭素数1～4、特に1～3のアルキル基である。)で、pは1～6、特に1～3の整数である。*は結合点を示す。)

また、R⁵が-(CH₂)_p-Si(OR⁶)₃であれば、補強性充填材の表面で末端の加水分解性シリル基が反応し、トリアジン骨格が充填材表面に強固に結合することができる

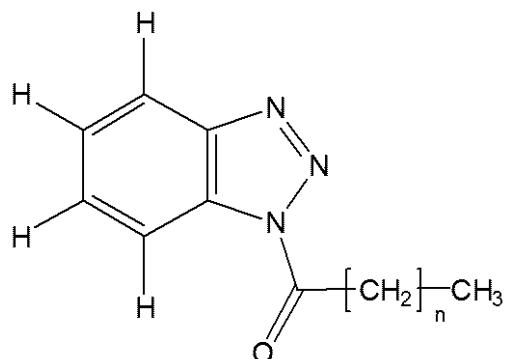
50

ため好ましく用いられる。

【0028】

具体的なベンゾトリアゾール誘導体の例を下記に示す。

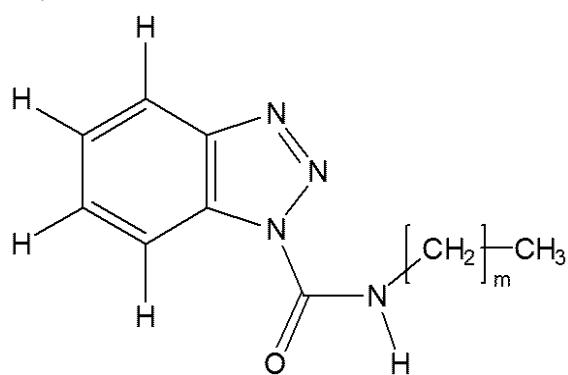
【化6】



10

(式中、nは0～6の整数を示す。)

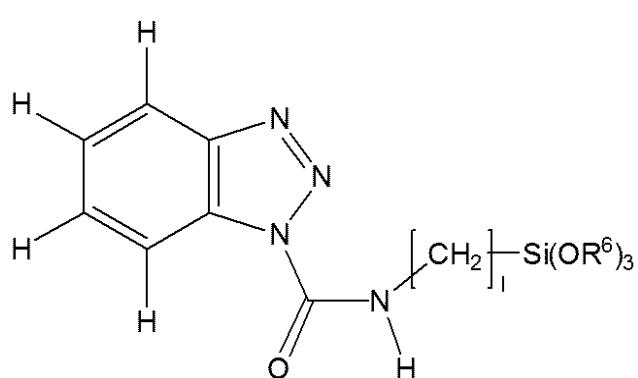
【化7】



20

(式中、mは1～6の整数を示す。)

【化8】



30

(式中、lは1～6の整数であり、R6はアルキル基又はトリアルキルシリル基である。)

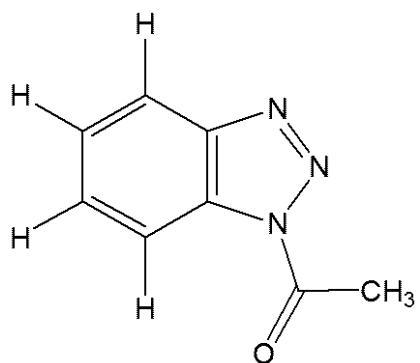
)

40

【0029】

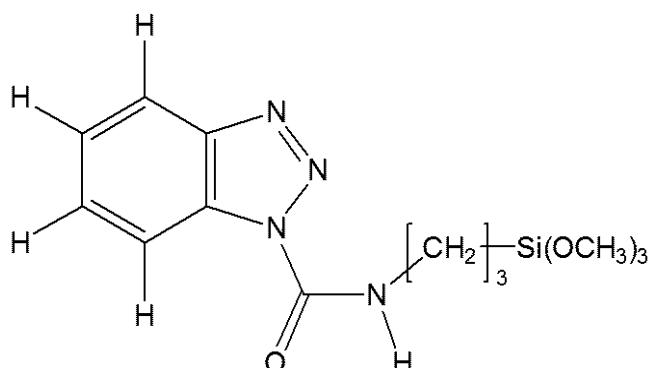
これらのうち、最も好適なものを下記式で示す。

【化9】



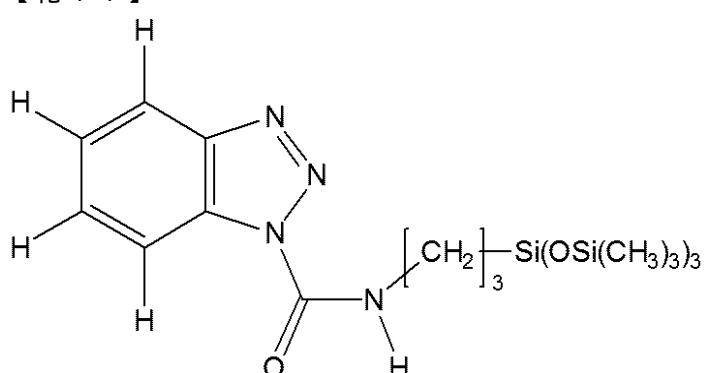
10

【化10】



20

【化11】



30

【0030】

この(D)成分中のベンゾトリアゾール誘導体の配合量は、(C)成分の白金原子1モルに対し、2～1,000モル、好ましくは2～800モル、更に好ましくは2～500モル、とりわけ好ましくは2～100モルである。2モルより少ないと十分に圧縮永久歪を低下させることができず、1,000モルを超えると硬化性が低下する。

【0031】

(D)成分のベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材の原料としては、補強性シリカ微粉末が好ましい。補強性シリカ微粉末は、シリカの種類に特に限定はなく、通常ゴムの補強材として使用されるものであればよい。その補強性シリカ微粉末としては、従来のシリコーンゴム組成物に使用されているものを使用できるが、BET法による比表面積が50m²/g以上である補強性シリカ微粉末を用いることが好ましい。特にBET法による比表面積が50～400m²/g、とりわけ100～350m²/gの、沈殿シリカ(湿式シリカ)、ヒュームドシリカ(乾式シリカ)、焼成シリカ等が好適に使用される。

40

【0032】

ベンゾトリアゾール誘導体で該充填材を表面処理する方法は、一般的周知の技術により処理でき、例えば、常圧で密閉された機械混練装置又は流動層に上記未処理のシリカ微粉

50

末とベンゾトリアゾール誘導体を入れ、必要に応じて不活性ガス存在下において室温(25)あるいは熱処理(25~150の加熱下)にて1~30分間混合処理する。場合により、水、触媒(加水分解促進剤等)を使用して処理を促進してもよい。混練後、乾燥することによりベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材を製造し得る。ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材の配合比率は、質量比で1:1~1:20、特に1:2~1:15であればよい。この割合が上記範囲を外れると硬化物の圧縮永久歪を低くしたり、熱老化特性試験後の硬さ変化を抑えたりすることができない場合がある。また、(A)成分100質量部に対する配合量としては0.1~10質量部が好ましく、より好ましくは0.5~5.0質量部である。

ベンゾトリアゾール誘導体で予め表面処理された補強性充填材は、上述した(C)成分の白金触媒と相互作用することにより、硬化後のシリコーンゴムの圧縮永久歪を低下させ、熱老化特性試験後の硬さ上昇を抑えることができる。

【0033】

[(E)成分]

本発明のシリコーンゴム組成物には、更に、(E)成分として補強性充填材を配合することが好ましい。この場合、補強性充填材としては、補強性シリカ微粉末が好ましい。(E)成分の補強性シリカ微粉末は、シリカの種類に特に限定ではなく、通常ゴムの補強剤として使用されるものであればよい。その補強性シリカ微粉末としては、従来のシリコーンゴム組成物に使用されているものを使用できるが、BET法による比表面積が50m²/g以上である補強性シリカ微粉末を用いることが好ましい。特にBET法による比表面積が50~400m²/g、とりわけ100~350m²/gの、沈殿シリカ(湿式シリカ)、ヒュームドシリカ(乾式シリカ)、焼成シリカ等が好適に使用され、ゴム強度を向上することからヒュームドシリカが好適である。また、上記補強性シリカ微粉末は、(D)成分中の式(I)の化合物以外であって、例えば、クロロシラン、アルコキシシラン、オルガノシラザン等の(通常、加水分解性の)有機ケイ素化合物などの表面処理剤で、表面が疎水化処理されたシリカ微粉末を用いることが好ましい。その場合、これらのシリカ微粉末は、予め粉体の状態で、表面処理剤により直接、表面疎水化処理されたものでもよいし、シリコーンオイル(例えば、上記(A)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン)との混練時に表面処理剤を添加して、表面疎水化処理したものでもよい。

【0034】

(E)成分の通常の処理法として、一般的周知の技術により処理でき、例えば、常圧で密閉された機械混練装置又は流動層に上記末処理のシリカ微粉末と処理剤を入れ、必要に応じて不活性ガス存在下において室温あるいは熱処理(加熱下)にて混合処理する。場合により、触媒(加水分解促進剤等)を使用して処理を促進してもよい。混練後、乾燥することにより処理シリカ微粉末を製造し得る。処理剤の配合量は、その処理剤の被覆面積から計算される量以上であればよい。

【0035】

処理剤として、具体的には、ヘキサメチルジシラザン等のシラザン類、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン及びクロロプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、ポリメチルシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン等の有機ケイ素化合物が挙げられ、これらで表面処理し、疎水性シリカ微粉末として用いる。処理剤としては、特にシランカップリング剤又はシラザン類が好ましい。

【0036】

(E)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して1~100質量部、好ましくは5~60質量部、より好ましくは10~60質量部である。1質量部より少ないと十分な補強効果が得られない場合があり、100質量部を超えるとシリコーンゴム組成物の粘

10

20

30

40

50

度が高くなりすぎて作業性、加工性が悪くなる場合がある。なお、(E)成分を配合する際の(D)、(E)成分の配合割合は、質量比で、1:5~1:150が好ましく、より好ましくは1:10~1:100である。この範囲を外れると硬化物の圧縮永久歪を低くしたり、熱老化特性試験後の硬さ変化を抑えたりすることができない場合がある。

【0037】

[(F)成分]

本発明に使用される(F)成分の無官能性シリコーンオイルは、ブリード性オイル成分で、ゴム部分に滑り性を与えるための成分であり、用途によっては、例えば樹脂成型物同士を重ね合わせるコネクターなどでは、挿入力の低減、シール性等を与えるのに必要となる。なお、無官能性シリコーンオイルとは、(A)成分の加熱硬化型オルガノポリシロキサン組成物を構成するオルガノポリシロキサン成分と架橋反応が可能な反応性官能基(例えばケイ素原子に結合したアルケニル基や水素原子(SiH基)など)や、その他の反応性官能基を分子中に含有しないシリコーンオイル(通常、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサン)であり、フェニル基含有量(即ち、オルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した一価の有機基(非置換又は置換一価炭化水素基)の全体に対するモル%、以下同様)が10モル%以上(通常、10~85モル%)、好ましくは15~80モル%、より好ましくは20~70モル%であり、これにより樹脂との接着性が良好でかつ成形後のゴム表面にブリードする量が十分であり、またブリード速度が良好なものとなる。

10

20

フェニル基以外のケイ素原子に結合する一価の有機基(非置換又は置換一価炭化水素基)としては、炭素数1~6程度のアルキル基、特にはメチル基であることが好ましい。

【0038】

上記無官能性シリコーンオイルは、JIS Z 8803:2011記載の回転粘度計による25°での粘度が100mPa·s以上500mPa·s以下であることが好ましく、より好ましくは150mPa·s以上450mPa·s以下である。このようなフェニル基含有のシリコーンオイルとしては、例えばジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、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などが挙げられる。特には直鎖状のものが好ましく、分子鎖両末端は、トリメチルシロキシ基、フェニルジメチルシロキシ基、ジフェニルメチルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基で封鎖されていることが好ましい。

30

【0039】

上記無官能性シリコーンオイル(F)の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは1~15質量部、より好ましくは2~10質量部の範囲である。20質量部を超えるとコスト高を及ぼす。

【0040】

上記のフェニル基含有シリコーンオイルのほかに、上記条件を害しない限り、トリフルオロプロピル基、パーカルオロアルキルエーテル基を含有した無官能性シリコーンオイル、シリコーン変性パーカルオロアルキルエーテル化合物などを併用してもよい。

40

【0041】

[その他の成分]

本発明の付加硬化性シリコーンゴム組成物には、その他の成分として、必要に応じて、石英粉、珪藻土、炭酸カルシウムのような非補強性充填材や、カーボンブラック、導電性亜鉛華、金属粉等の導電剤、窒素含有化合物やアセチレン化合物、リン化合物、ニトリル化合物、カルボキシレート、錫化合物、水銀化合物、硫黄化合物等のヒドロシリル化反応制御剤、酸化鉄、酸化セリウムのような耐熱性付与剤、ジメチルシリコーンオイル等の内部離型剤、接着性付与剤(特には、分子中にアルケニル基、エポキシ基、アミノ基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基等から選ばれる少なくとも1種の官能性基を含有すると共に、分子中にSiH基を含有しないアルコキシラン等の有機ケイ素化合物など)、チクソ性付与剤等を配合することは任意とされる。

50

【0042】

本発明の付加硬化性シリコーンゴム組成物の製造方法は、(A)～(C)成分、必要により(E)成分(表面無処理のものを用いる場合は補強性充填剤と表面処理剤)、(F)成分及びその他の成分を混合した後、上述した方法により製造した(D)ベンゾトリアゾール誘導体で既に表面処理された補強性充填剤を加え、更に混合して本発明のシリコーンゴム組成物を得ることができる。混合処理は室温(25)又は必要により25～150に加熱して1～30分間行なうことが好ましい。製造装置としては特に制限されず、プラネタリーミキサー等の混合装置や、ニーダーミキサー、三本ロール等の混練装置を使用することができる。

【0043】

本発明の付加硬化性シリコーンゴム組成物の成形、硬化方法としては、常法を採用し得るが、成形法として射出成形、トランスファー成形、注入成形、圧縮成形等から目的にあつた最適な手段を選択することが可能である。硬化条件としては、40～230で3秒～160分間程度の加熱処理(一次加硫)条件を採用し得る。

【0044】

このような付加硬化性シリコーンゴム組成物の硬化速度としては、その効率を重視すると硬化性試験機[ローターレスタイルディスクレオメータ、ムービングダイ式レオメーター、又はMDR]による130で2分測定時の10%硬化時間(即ち、130において測定開始から2分間における最大トルク値に対する10%のトルク値を与える時の測定開始からの時間)をT10(秒)、90%硬化時間(即ち、130において測定開始から2分間における最大トルク値に対する90%のトルク値を与える時の測定開始からの時間)をT90(秒)としたとき、T90-T10が40秒以下であることが好ましく、より好ましくは30秒以下である。40秒より長いと成形サイクルが悪く、不経済になる場合がある。

【0045】

本発明において、上記付加硬化性シリコーンゴム組成物を硬化して得られた硬化物(シリコーンゴム)は、JIS K 6262:2013の圧縮永久ひずみ試験の試験片寸法 直径13±0.5mm 厚さ6.3±0.3mm 25%圧縮 200×24時間での圧縮永久ひずみが30%以下、特に25%以下となり、JIS K 6257:2010熱老化特性試験の225×72時間での硬さ変化が+5以下、特に+3以下となる。圧縮永久ひずみが30%以下であり、熱老化特性試験の225×72時間での硬さ変化が+5以下であると、O-リングやパッキンなどのガスケットとして使用する場合、シール漏れ防止が可能となる。なお、上記圧縮永久ひずみ及び熱老化特性を達成するためには、(A)～(C)成分を含有してなる通常の付加硬化性シリコーンゴム組成物において、(D)成分を上記した配合比率で均一に配合することにより達成できる。

【0046】

本発明の付加硬化性シリコーンゴム組成物は、できるだけ低い圧縮永久歪が必要な用途及び長期高耐熱性が要求される用途、特にO-リングやパッキンなどのシール材料として好適に用いられる。

【実施例】

【0047】

以下、実施例と比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、下記例で部は質量部を示す。また、平均重合度は、トルエンを展開溶媒としたゲルパークエーションクロマトグラフィ(GPC)分析におけるポリスチレン換算の数平均重合度を示す。

【0048】

[実施例1]

(A)成分として両末端がそれぞれジメチルビニルシロキシ基で封鎖された25の粘度が20,000mPa·sのジメチルポリシロキサンA(重合度620)70部、比表面積200m²/gのヒュームドシリカを40部使用し、ヘキサメチルジシラザン6部を

10

20

30

40

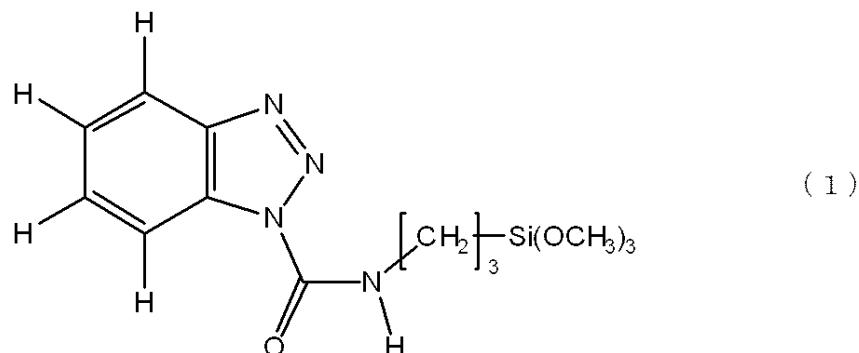
50

加え、ニーダーミキサーに配合し、均一に混合した後、更に 150 で 3 時間加熱混合してシリコーンゴムベース 1 を得た。このシリコーンゴムベース 1 116 部に、(B) 成分として分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、側鎖に SiH 基を有するメチルハイドロジェンポリシロキサン B (重合度 46、SiH 基量 0.0050 モル / g の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・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体) 1.50 部 (SiH 基 / ビニル基 = 2.0 モル / モル)、及び反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.05 部を室温で 15 分間攪拌した。続いて、(C) 成分として白金と 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの錯体のトルエン溶液 C (白金原子 1 質量 %) を 0.10 部、(F) 成分として 25 の粘度が 200 mPa・s のフェニル基含有量 20 モル % の両末端トリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体 F を 5 部添加し、室温で 15 分攪拌し、シリコーンゴム配合物 A を得た。

【0049】

下記式(1)で示されるベンゾトリアゾール誘導体 10 部に比表面積 300 m² / g のヒュームドシリカ (商品名: A E R O S I L 300 (日本アエロジル製)) 100 部を常圧で密閉された機械混練装置で室温にて混合処理した。混合後、乾燥することによりベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材 D 1 を得た (ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材の配合比率は質量比で 1 : 10)。

【化 12】



【0050】

シリコーンゴム配合物 A 100 部に対し、(D) 成分としてベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材 D 1 を 1.30 部 (ベンゾトリアゾール誘導体 / Pt 原子 = 87 モル / モル) を添加し、均一なシリコーンゴム組成物とした。該組成物の 130 における硬化性をレオメーター M D R 2000 (アルファテクノロジーズ社製) により測定した結果を表 1 に示した。また、該組成物を 150 で 15 分間プレスキュアを行って得られた硬化物について、JIS K 6249 硬さ、JIS K 6262:2013 記載の圧縮永久ひずみ試験の試験片寸法 直径 13 ± 0.5 mm 厚さ 6.3 ± 0.3 mm 25% 圧縮 200 × 24 時間での圧縮永久ひずみ、及び JIS K 6257:2010 記載の熱老化特性試験の 225 × 72 時間での硬さ変化の結果を表 1 に示した。

【0051】

[実施例 2]

上記式(1)で示されるベンゾトリアゾール誘導体 10 部に比表面積 210 m² / g の湿式シリカ (商品名: ニップシール L P (東ソー・シリカ製)) 50 部を常圧で密閉された機械混練装置で室温にて混合処理した。混合後、乾燥することによりベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材 D 2 を得た (ベンゾトリアゾール誘導体と補強性充填材の配合比率は質量比で 1 : 5)。

実施例 1 のシリコーンゴム配合物 A 100 部に対し、(D) 成分としてベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材 D 2 を 0.71 部 (ベンゾトリアゾール誘導体 / Pt 原子 = 87 モル / モル) を添加し、均一なシリコーンゴム組成物とした。

10

20

30

40

50

実施例 1 同様の評価を実施し、結果を表 1 に示した。

【0052】

[比較例 1]

ベンゾトリアゾール誘導体で表面処理された補強性充填材 D 1 を添加する前の実施例 1 のシリコーンゴム配合物 A について実施例 1 同様の評価を実施し、結果を表 1 に示した。

【0053】

[比較例 2]

実施例 1 のシリコーンゴム配合物 A 100 部に対し、ベンゾトリアゾールを 0.04 部 (ベンゾトリアゾール / Pt 原子 = 8.2 モル / モル) を添加し、均一なシリコーンゴム組成物とした。

実施例 1 同様の評価を実施し、結果を表 1 に示した。

【0054】

【表 1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
硬化性 T10(sec)	36	36	34	61
硬化性 T90(sec)	66	65	56	112
T90-T10(sec)	30	29	22	51
硬さ(TypeA)	50	50	50	44
圧縮永久ひずみ(%)	22	23	75	40
老化試験後硬さ(TypeA)	51	51	60	52
老化試験後硬さ変化量(TypeA)	+1	+1	+10	+8

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 首藤 重揮

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

(72)発明者 加藤 野歩

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

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 国際公開第2016/199742 (WO, A1)

特開2004-018701 (JP, A)

特開平02-242854 (JP, A)

特許第6572634 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16

C08K 3/00 - 13/08

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)