(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2016-2103
(P2016-2103A)
(43)公開日　平成28年1月12日(2016.1.12)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
A61L 29/00	(2006.01)	A61L	29/00	S	4C081
C08L 83/07	(2006.01)	C08L	83/07		4J002
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36		
C08K 5/541	(2006.01)	C08K	5/541		

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2014-122094 (P2014-122094)
(22)出願日　平成26年6月13日 (2014.6.13)

(71)出願人　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　100079304
弁理士　小島　隆司
(74)代理人　100114513
弁理士　重松　沙織
(74)代理人　100120721
弁理士　小林　克成
(74)代理人　100124590
弁理士　石川　武史
(74)代理人　100157831
弁理士　正木　克彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物

(57)【要約】
【課題】低モジュラスで永久伸びが少なく、高い伸長性と高い柔軟性を有し、医療用のバルーンカテーテルに使用されるシリコーンゴムを与える付加硬化性シリコーンゴム組成物を提供する。
【解決手段】（Ａ）分子鎖末端のみに珪素原子結合アルケニル基を含有する室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサン
（Ｂ）分子鎖末端及び分子鎖側鎖に珪素原子結合アルケニル基を含有する室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサン
（Ｃ）付加反応型硬化剤
（Ｄ）ＢＥＴ比表面積が５０m^2／ｇ以上の補強性シリカ
（Ｅ）オルガノシロキサンもしくはオルガノシラン又はこれらの混合物
を主成分とし、１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことで、デュロメーターＡ硬度計による硬度が５～３０である硬化物を与える、医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）平均重合度が２，０００以上で、分子鎖末端のみに１分子中に少なくとも２個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサン　８５～９７質量部
（Ｂ）平均重合度が２，０００以上で、分子鎖末端及び分子鎖側鎖に１分子中に少なくとも３個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサン　１５～３質量部
（但し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計で１００質量部）
（Ｃ）付加反応型硬化剤　有効量
（Ｄ）ＢＥＴ吸着法による比表面積が５０m^2／ｇ以上の補強性シリカ　（Ａ）、（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、１～４０質量部
（Ｅ）下記一般式（IV）：
$R^5O(SiR^4_2O)_mR^5$　　（IV）
（式中、R^4は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基、ｍは１～５０の正数である。R^5はアルキル基又は水素原子である。）
で表される、オルガノシロキサンもしくはオルガノシラン、又はこれらの混合物　（Ａ）、（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、０．１～５０質量部
を主成分としてなり、１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定したデュロメーターＡ硬度計による硬度が５～３０である硬化物を与える、医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
【請求項２】
１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６３０１に基づき、３５０％まで伸長し、２４時間保持した後、除力して１０分間放置した後の永久伸びが１５％未満である硬化物を与える請求項１記載の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
【請求項３】
１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定した６００％モジュラスが１．５ＭＰａ未満である硬化物を与える請求項１又は２記載の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
【請求項４】
１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定した切断時伸びが８００％以上である硬化物を与える請求項１～３のいずれか１項記載の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、低モジュラスで永久伸びが少なく、高い伸長性と高い柔軟性を有し、医療用のバルーンカテーテルに使用されるシリコーンゴムを与える付加反応硬化型の硬化性シリコーンゴム組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
シリコーンゴムは、生理的な不活性さ（無毒）、耐候性、耐久性、離型性、耐熱性、電気特性、低圧縮永久歪性、耐寒性などが優れているために、医療器具、建築材料、電気・電子部品、自動車部品、ＯＡ機器部品、食品用器具など様々な分野で使用されている。
【０００３】
なかでも、ヒドロシリル化反応によって硬化する付加硬化タイプのシリコーンゴム組成

物は、加熱することにより硬化を促進できるため、生産性も良く、また、有機過酸化物硬化タイプのシリコーンゴム組成物のように有機過酸化物の分解による副生成物を生じないため、安全性に優れることから、バルーンカテーテル等の医療器具には特に有用である。

【０００４】

医療用バルーンカテーテルとは、先端に風船（バルーン）が装着された内腔を有する柔軟性のカテーテルのことで、狭窄した血管等の体内管腔の拡張、開心術を行う際、停止させた心臓への心筋保護液の注入、術後疼痛に対する麻酔、鎮痛剤の投与や抗癌剤の投与等に主に使用され、例えば、その用途上、高伸長、低永久伸び等の伸び特性や低モジュラス、高柔軟、高引張強さ等の機械特性が求められる。

【０００５】

これに対し、例えば、シリコーン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン等のゴム組成物からなる医療用バルーンカテーテルが提案されているが（特許文献１：特開２０００－３２７７８３号公報，２：特許第５１３９９９２号公報，３：特開２０１３－１９８７１８号公報，４：特開２００１－３１７３７号公報，５：特開平６－２８７４４０号公報，６：特開平６－２１８０３７号公報，７：特表２００５－５２０６３９号公報及び８：特開２００２－２１２３６５号公報）、医療用バルーンカテーテルに求められる機械特性を付与した場合、永久伸びが大きいために、血管内でバルーンを拡張させた後に収縮させた時にバルーンなどに弛みが残り、血流の淀みができるため血栓を生じる等の問題があり、医療用バルーンカテーテルに求められる上述の要求特性を同時に十分満足させるものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２０００－３２７７８３号公報

【特許文献２】特許第５１３９９９２号公報

【特許文献３】特開２０１３－１９８７１８号公報

【特許文献４】特開２００１－３１７３７号公報

【特許文献５】特開平６－２８７４４０号公報

【特許文献６】特開平６－２１８０３７号公報

【特許文献７】特表２００５－５２０６３９号公報

【特許文献８】特開２００２－２１２３６５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、低モジュラスで永久伸びが少なく、高い伸長性と高い柔軟性を有し、医療用のバルーンカテーテルに使用されるシリコーンゴムを与える付加硬化性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】

【０００８】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、分子鎖末端のみにアルケニル基を含有する室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサンと、分子鎖末端及び分子鎖側鎖にアルケニル基を含有する室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサンとを所定の比率で組み合わせることにより、低モジュラスで永久伸びが少なく、高い伸長性及び柔軟性を有し、医療用のバルーンカテーテルとして好適に使用されるシリコーンゴムを与える付加反応硬化型の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。

【０００９】

即ち、本発明は、下記の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物を提供するものである。

〔１〕

（Ａ）平均重合度が２，０００以上で、分子鎖末端のみに１分子中に少なくとも２個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサン　８５～９７質量部
（Ｂ）平均重合度が２，０００以上で、分子鎖末端及び分子鎖側鎖に１分子中に少なくとも３個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサン　１５～３質量部
（但し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計で１００質量部）
（Ｃ）付加反応型硬化剤　有効量
（Ｄ）ＢＥＴ吸着法による比表面積が５０m^2／ｇ以上の補強性シリカ　（Ａ）、（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、１～４０質量部
（Ｅ）下記一般式（IV）：

$$R^5O(SiR^4_2O)_mR^5 \qquad (IV)$$

（式中、R^4は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基、ｍは１～５０の正数である。R^5はアルキル基又は水素原子である。）
で表される、オルガノシロキサンもしくはオルガノシラン、又はこれらの混合物　（Ａ）、（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、０．１～５０質量部
を主成分としてなり、１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定したデュロメーターＡ硬度計による硬度が５～３０である硬化物を与える、医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
〔２〕
１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６３０１に基づき、３５０％まで伸長し、２４時間保持した後、除力して１０分間放置した後の永久伸びが１５％未満である硬化物を与える〔１〕記載の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
〔３〕
１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定した６００％モジュラスが１．５ＭＰａ未満である硬化物を与える〔１〕又は〔２〕記載の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
〔４〕
１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間ポストキュアを行うことにより、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定した切断時伸びが８００％以上である硬化物を与える〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物。
【発明の効果】
【００１０】
本発明の医療用バルーンカテーテル製造用付加硬化性シリコーンゴム組成物によれば、低モジュラスで永久伸びが少なく、高い伸長性及び柔軟性を有するシリコーンゴムを与え、該シリコーンゴム組成物は、医療用のバルーンカテーテルを成形するのに好適である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明について更に詳しく説明する。
（Ａ）成分は、平均重合度が２，０００以上で、分子鎖末端のみに１分子中に少なくとも２個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサンであり、好ましくは下記平均組成式（Ｉ）で表されるものである。

$$R^1_aSiO_{(4-a)/2} \qquad (I)$$

（式中、R^1は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、ａは１．９５～２．０５の正数である。）
【００１２】

上記平均組成式（Ｉ）中、R^1は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、通常、炭素数１～１２、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、プロペニル基等のアルケニル基、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、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素等のハロゲン原子もしくはシアノ基などで置換した、例えばクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられ、メチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、特にメチル基、ビニル基が好ましい。

【００１３】

特に（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンは、その分子鎖末端のみに１分子中に少なくとも２個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有することが必要であり、分子中の珪素原子数（又は分子中のシロキサン単位数）に対して、好ましくは０．００１～０．５モル％、より好ましくは０．００１～０．１モル％、更に好ましくは０．００１～０．０５モル％のアルケニル基を含有するものである。該アルケニル基としては、好ましくはビニル基及びアリル基であり、更に好ましくはビニル基である。

【００１４】

また、分子中のR^1で表される一価炭化水素基のうち、５０モル％以上がメチル基であることが好ましく、８０モル％以上がメチル基であることがより好ましく、アルケニル基以外の全てのR^1がメチル基であることが更に好ましい。

【００１５】

また、ａは１．９５～２．０５、好ましくは１．９８～２．０２、より好ましくは１．９９～２．０１の正数である。

【００１６】

（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの重合度は２，０００以上（通常、２，０００～１００，０００）、好ましくは３，０００～８０，０００、より好ましくは３，０００～３０，０００、特に好ましくは３，０００～１０，０００であり、室温（２５℃、以下同様）において自己流動性のない、いわゆる生ゴム状（非液状）である。重合度が小さすぎるとコンパウンドとした際に、ロール粘着等の問題が生じ、ロール作業性が悪化する。なお、この重合度は、トルエン等を展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析によるポリスチレン換算の重量平均重合度として測定することができる。

【００１７】

（Ａ）成分であるオルガノポリシロキサンの分子構造は、この条件を満たしていれば特に限定されないが、通常は、主鎖がジオルガノシロキサン単位（$R^1_2SiO_{2/2}$、R^1は上記と同じ、以下同様）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（$R^1_3SiO_{1/2}$）で封鎖された、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く、具体的には、主鎖がジメチルシロキサン単位、ジエチルシロキサン単位、メチルエチルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン単位等の１種又は２種以上の組み合わせからなるものが好ましく、また分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基、メチルジビニルシロキシ基、トリビニルシロキシ基等で封鎖されたものが好ましく、少なくとも１つのビニル基等のアルケニル基を有しているシロキシ基で封鎖されていることが好ましい。

【００１８】

（Ａ）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。

【００１９】

（Ｂ）成分は、平均重合度が２，０００以上で、分子鎖末端及び分子鎖側鎖（即ち、分子鎖途中又は分子鎖非末端）に１分子中に合計で少なくとも３個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、室温で生ゴム状のオルガノポリシロキサンであり、好ましくは下

記平均組成式（II）で表されるものである。

$R^2_bSiO_{(4-b)/2}$ （II）

（式中、R^2は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、ｂは１．９５～２．０５の正数である。）

【００２０】

上記平均組成式（II）中、R^2は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基を示し、通常、炭素数１～１２、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、プロペニル基等のアルケニル基、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、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、塩素等のハロゲン原子もしくはシアノ基などで置換した、例えばクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられ、メチル基、ビニル基、フェニル基、トリフルオロプロピル基が好ましく、特にメチル基、ビニル基が好ましい。

【００２１】

特に（Ｂ）成分のオルガノポリシロキサンは、その分子鎖末端及び分子鎖側鎖に（例えば、主鎖を構成する２官能性ジオルガノポリシロキサン単位中の珪素原子に結合した一価炭化水素基として）１分子中に合計で少なくとも３個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有することが必要であり、分子中の珪素原子数（又は分子中のシロキサン単位数）に対して、好ましくは０．００１～１０モル％、より好ましくは０．００１～５モル％、更に好ましくは０．０１～０．５モル％のアルケニル基を含有するものである。該アルケニル基としては、好ましくはビニル基及びアリル基であり、更に好ましくはビニル基である。

【００２２】

また、分子中のR^2で表される一価炭化水素基のうち、５０モル％以上がメチル基であることが好ましく、８０モル％以上がメチル基であることがより好ましく、アルケニル基以外の全てのR^2がメチル基であることが更に好ましい。

【００２３】

また、ｂは１．９５～２．０５、好ましくは１．９８～２．０２、より好ましくは１．９９～２．０１の正数である。

【００２４】

（Ｂ）成分のオルガノポリシロキサンの重合度は２，０００以上（通常、２，０００～１００，０００）、好ましくは３，０００～８０，０００、より好ましくは３，０００～３０，０００、特に好ましくは３，０００～１０，０００であり、室温（２５℃）において自己流動性のない、いわゆる生ゴム状（非液状）である。重合度が小さすぎるとコンパウンドとした際に、ロール粘着等の問題が生じ、ロール作業性が悪化する。なお、この重合度は、トルエン等を展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析によるポリスチレン換算の重量平均重合度として測定することができる。

【００２５】

（Ｂ）成分であるオルガノポリシロキサンの分子構造は、この条件を満たしていれば特に限定されないが、通常は、主鎖がジオルガノシロキサン単位（$R^2_2SiO_{2/2}$、R^2は上記と同じ、以下同様）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（$R^2_3SiO_{1/2}$）で封鎖された、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く、具体的には、主鎖がジメチルシロキサン単位・メチルビニルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位・ジビニルシロキサン単位、ジエチルシロキサン単位・エチルビニルシロキサン単位、ジエチルシロキサン単位・ジビニルシロキサン単位、メチルエチルシロキサン単位・メチルビニルシロキサン単位、メチルエチルシロキサン単位・ジビニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位・フェニルビニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位・ジビニルシロキサン単位、ジフェニルシロキサン単位・メチルビニルシロキサ

ン単位、メチルフェニルシロキサン単位・メチルビニルシロキサン単位、メチルフェニルシロキサン単位・ジビニルシロキサン単位、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン単位・メチルビニルシロキサン単位、メチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン単位・ジビニルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位・ジフェニルシロキサン単位・メチルビニルシロキサン単位、ジメチルシロキサン単位・メチルフェニルシロキサン単位・メチルビニルシロキサン単位等からなるものが好ましく、また分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基、メチルジビニルシロキシ基、トリビニルシロキシ基等で封鎖されたものが好ましく、少なくとも１つのビニル基等のアルケニル基を有しているシロキシ基で封鎖されていることが好ましい。

【００２６】

（Ｂ）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。

【００２７】

（Ａ）及び（Ｂ）成分の配合量は、（Ａ）成分８５質量部に対し（Ｂ）成分１５質量部～（Ａ）成分９７質量部に対し（Ｂ）成分３質量部、好ましくは（Ａ）成分８９質量部に対し（Ｂ）成分１１質量部～（Ａ）成分９７質量部に対し（Ｂ）成分３質量部、より好ましくは（Ａ）成分９０質量部に対し（Ｂ）成分１０質量部～（Ａ）成分９６質量部に対し（Ｂ）成分４質量部（但し、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計で１００質量部）の範囲である。この配合量がかかる範囲を満たすと、高伸長、低永久伸び等の伸び特性や低モジュラス、高柔軟、高引張強さ等の機械特性がより良好な硬化物が得られる。

【００２８】

（Ｃ）成分の付加反応型硬化剤は、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（硬化剤又は架橋剤）とヒドロシリル化触媒（硬化触媒）を組み合わせたものが用いられ、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中の珪素原子結合水素原子（以下、Ｓｉ－Ｈ基と呼ぶことがある。）が前記（Ａ）成分及び（Ｂ）成分中の珪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。

【００２９】

ヒドロシリル化触媒は、（Ａ）及び（Ｂ）成分のアルケニル基と（Ｃ）成分中のオルガノハイドロジェンポリシロキサンのＳｉ－Ｈ基を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、白金族金属系触媒としては、付加反応硬化型シリコーンゴム組成物の触媒として従来公知のものが使用できる。より具体的には、例えば、白金族の金属単体とその化合物が挙げられる。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微粒子状白金金属、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、パラジウム触媒、ロジウム触媒等が挙げられ、白金又は白金化合物が好ましい。

ヒドロシリル化触媒は１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００３０】

ヒドロシリル化触媒の添加量は、上記付加反応を促進できる有効量であればよく、好ましくは白金族金属量に換算して（Ａ）及び（Ｂ）成分の合計の質量に対して１ｐｐｍ～１質量％の範囲で使用され、より好ましくは１０～５００ｐｐｍの範囲である。該添加量が１ｐｐｍ未満だと、付加反応が十分促進されず、硬化が不十分である場合があり、一方、１質量％より多く加えても、反応性に対する影響も少なく、不経済となる場合がある。

【００３１】

オルガノハイ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３～２００個、より好ましくは３～１００個、更に好ましくは４～５０個程度のＳｉ－Ｈ基を含有すれば、直鎖状、環状、分枝鎖状、三次元網状のいずれであってもよく、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ハイ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（III）で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることができる。

$R^3_pH_qSiO_{(4-p-q)/2}$ （III）

【００３２】

上記平均組成式（III）中、R^3は、非置換又は置換の一価炭化水素基を示し、同一であっても異なっていてもよく、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１～１２、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、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、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、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－トリフルオロプロピル基等が挙げられる。

なお、ｐ，ｑは０≦ｐ＜３、好ましくは１≦ｐ≦２．２、０＜ｑ≦３、好ましくは０．００２≦ｑ≦１、０＜ｐ＋ｑ≦３、好ましくは１．００２≦ｐ＋ｑ≦３を満たす正数である。

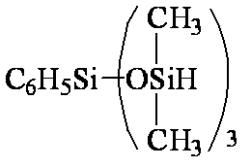
【００３３】

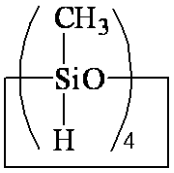
オルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン環状共重合体、トリス（ジメチルハイドロジェンシロキシ）メチルシラン、トリス（ジメチルハイドロジェンシロキシ）フェニルシラン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、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、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位とから成る共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$単位と$(CH_3)_3SiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位とから成る共重合体、$(CH_3)_2HSiO_{1/2}$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が他のアルキル基やフェニル基等で置換されたものなどが挙げられる。

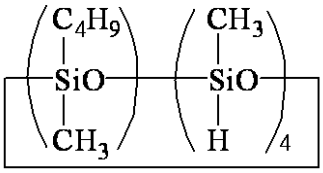
【００３４】

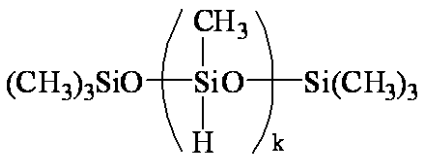
このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、具体的には、下記構造式の化合物を例示することができる。

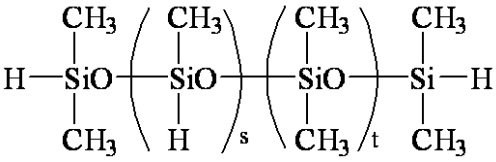
【化１】











（式中、ｋは２～１０の整数、ｓ及びｔはそれぞれ０～１０の整数である。）

【００３５】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンは１種を単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００３６】

オルガノハイドロジェンポリシロキサンの２５℃における粘度は、好ましくは０．１～１，０００ｍＰａ・ｓ、より好ましくは０．５～５００ｍＰａ・ｓ程度である。なお、本発明において、粘度は回転粘度計（例えば、ＢＬ型、ＢＨ型、ＢＳ型、コーンプレート型等）などにより測定できる。

【００３７】

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）及び（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、０．１～４０質量部が好ましい。また（Ａ）及び（Ｂ）成分中のアルケニル基の合計量に対し、オルガノハイドロジェンポリシロキサン中の珪素原子に結合した水素原子（Ｓｉ－Ｈ基）の割合がモル比で０．５～２０（モル／モル）の範囲が適当であり、好ましくは１～１５（モル／モル）、更に好ましくは４～１２（モル／モル）となるような範囲が適当である。このモル比が０．５未満だと架橋が十分でなく、十分な機械的強度が得られない場合があり、また２０を超えると表面の粘着性が高くなる場合がある。

【００３８】

また、（Ｃ）成分の付加反応型硬化剤（オルガノハイドロジェンポリシロキサンとヒドロシリル化触媒の組み合わせ）を用いる場合には、上記（Ｃ）成分に加えて、ヒドロシリル化付加反応の硬化速度を調整する目的で、更に組成物中に反応制御剤を添加してもよい。この反応制御剤として、具体的には、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や、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。

【００３９】

（Ｄ）成分は、機械的強度の優れたシリコーンゴム組成物を得るために充填される補強性シリカであり、この目的のためには比表面積（ＢＥＴ吸着法）が５０m^2／ｇ以上であることが必要であり、好ましくは１００～４５０m^2／ｇであり、より好ましくは１００～３００m^2／ｇである。比表面積が５０m^2／ｇ未満だと、硬化物の機械的強度が低くなってしまい、４５０m^2／ｇを超えると配合が困難になることや、硬化物が変色する場合がある。

【００４０】

このような補強性シリカとしては、例えば、煙霧質シリカ（ヒュームドシリカ）、沈降シリカ（湿式シリカ）等が挙げられ、これらの補強性シリカは、そのまま用いてもよいが、必要に応じて、オルガノポリシロキサン、オルガノポリシラザン、クロロシラン、アルコキシシラン等で表面処理されたものを用いてもよい。

（Ｄ）成分は１種単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００４１】

（Ｄ）成分の配合量は、（Ａ）及び（Ｂ）成分の合計１００質量部に対し、１～４０質量部であり、１～２０質量部であることが好ましく、１～１５質量部であることが特に好ましい。（Ｄ）成分の配合量が１質量部未満だと十分な補強効果が得られず、４０質量部を超えると硬化物の硬度が高くなってしまい、十分な柔軟性が得られない。

【００４２】

（Ｅ）成分は、下記一般式（IV）：

$R^5O(SiR^4_2O)_mR^5$ （IV）

（式中、R^4は同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基、ｍは１～５０の正数である。R^5はアルキル基又は水素原子である。）

で表される、オルガノシロキサンもしくはオルガノシラン、又はこれらの混合物であり、分子鎖末端にアルコキシ基又は水酸基（シラノール基、即ち、珪素原子に結合した水酸基）を有している。（Ｅ）成分は、（Ｄ）成分の補強性シリカを処理する処理剤として、また、分散剤として用いられる。

【００４３】

一般式（IV）中、R^4は同一又は異種の非置換もしくは置換の好ましくは炭素数１～１２、より好ましくは炭素数１～８の一価炭化水素基を表す。R^4で表される一価炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチ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、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、β－フェニルプロピル基等のアラルキル基、又はこれらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などが挙げられ、メチル基、ビニル基、フェニル基が好ましく、特にメチル基、ビニル基が好ましい。また、（Ａ）及び（Ｂ）成分のオルガノポリシロキサンとの相溶性を確保するために、（Ｅ）成分のR^4は（Ａ）及び（Ｂ）成分のR^1及びR^2と同一であることが好ましい。

【００４４】

一般式（IV）中、R^5は水素原子又は炭素数１～４、より好ましくは炭素数１又は２のアルキル基を表す。R^5の例としては、水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基が挙げられる。特に水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。

【００４５】

（Ｅ）成分の重合度（一般式（IV）におけるｍ）は１～５０、好ましくは１～３０、より好ましくは２～２５である。重合度（ｍ）が５０を超えると、（Ｄ）成分の補強性シリカを処理する処理剤としての効果が少なくなる。なお、この重合度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析によるポリスチレン換算の重量平均重合度として測定することができる。

【００４６】

（Ｅ）成分の配合量は、（Ａ）及び（Ｂ）成分の合計１００質量部当たり０．１～５０質量部、好ましくは０．５～２０質量部、より好ましくは０．５～１０質量部である。（Ｅ）成分の配合量が（Ａ）及び（Ｂ）成分の合計１００質量部当たり、０．１質量部未満だと混練が困難となって可塑化戻りが大きくなり、また５０質量部を超えると、得られるシリコーンゴム組成物の粘着が発生する。

【００４７】

本発明のシリコーンゴム組成物には、上述した成分に加え、必要に応じて、石英粉末、結晶性シリカ、珪藻土、炭酸カルシウム等の非補強性シリカ、アセチレンブラック、ファ

ーネスブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、着色剤、ベンガラ、酸化セリウム等の耐熱性向上剤、白金、酸化チタン、トリアゾール化合物等の難燃性向上剤、受酸剤、アルミナ、窒化ホウ素等の熱伝導率向上剤、離型剤、カーボンファンクショナルシラン等の接着性向上剤などを添加してもよい。

【００４８】

本発明のシリコーンゴム組成物は、室温で自己流動性のない非液状の組成物であり、ロールミル等の混練機を用いて、せん断応力下に各成分を均一に混練することができる、いわゆるミラブル型のシリコーンゴム組成物であって、上記成分を、２本ロールミル、バンバリーミキサー、ダウミキサー（ニーダー）等の混練装置を用いて均一に混合することにより得ることができるが、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）及び（Ｅ）成分を混合した後、（Ｃ）成分を配合することが望ましい。

【００４９】

このようにして得られたシリコーンゴム組成物は、成形と同時に加熱硬化することにより、ゴム状の弾性体（シリコーンゴム硬化物）からなる成形体を得ることができる。

【００５０】

その硬化方法は、ヒドロシリル化反応の促進及びシリコーンゴム組成物の加硫に十分な熱をかける方法であればよい。硬化温度及び硬化時間は、硬化方法にもよるが、好ましくは８０～４００℃で３秒～６０分、特に好ましくは１００～２００℃で１０秒～２０分程度である。

また、その成形方法も特に制限されず、例えば、押出成形、圧縮成形、射出成形等の成形方法を採用することができる。更に、必要に応じて１２０～２５０℃で１～１０時間程度、二次加硫（ポストキュア）してもよい。

【００５１】

本発明のシリコーンゴム組成物は、上記成分を混合することにより製造することができるが、このシリコーンゴム組成物を１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間のポストキュアにより硬化して得られる硬化物（シリコーンゴム）のＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定したデュロメーターＡ硬度計による硬度は５～３０であり、特に５～２０であることが好ましい。上記硬度が５未満では硬化物の強度が不十分であり、３０を超えると硬化物の柔軟性が不十分となるため、医療用バルーンカテーテル製造用に好適に用いることができない場合がある。なお、上記硬度範囲とするには、上記成分の構成で、上記硬化方法で加熱することにより達成できる。

【００５２】

また、このシリコーンゴム組成物を１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間のポストキュアにより硬化して得られる硬化物（シリコーンゴム）の、ＪＩＳ　Ｋ６３０１に基づき、３５０％まで伸長し、２４時間保持した後、除力して１０分間放置した後の永久伸びが１５％未満、特に１２％未満であることが好ましい。永久伸びを上記範囲とするには、上記成分の構成で、上記硬化方法で加熱することにより達成でき、医療用バルーンカテーテル製造用に好適に用いることができる。

【００５３】

また、このシリコーンゴム組成物を１２０℃で１０分のプレスキュア後、１５０℃で１時間のポストキュアにより硬化して得られる硬化物（シリコーンゴム）の、ＪＩＳ　Ｋ６２４９に基づいて測定した６００％モジュラスが１．５ＭＰａ未満、特に１ＭＰａ未満であることが好ましく、切断時伸びが８００％以上、特に９００％以上であることが好ましい。６００％モジュラス及び切断時伸びを上記範囲とするには上記成分の構成で、上記硬化方法で加熱することにより達成でき、医療用バルーンカテーテル製造用に好適に用いることができる。

【００５４】

このようにして得られたシリコーンゴム組成物の硬化物であるシリコーンゴムは、低モジュラスで永久伸びが少なく、高い伸長性と高い柔軟性を有し、医療用のバルーンカテーテル等として好適に用いられる。

【実施例】
【００５５】
以下、実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、重合度は、トルエンを展開溶媒としたＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）分析におけるポリスチレン換算の重量平均重合度を示す。また、「ｐｈｒ」は、ベースゴムコンパウンド１００質量部当りの質量部を示す。
【００５６】
［実施例１］
（Ａ）分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、分子鎖末端のみにビニル基を含有する平均重合度が約８，０００である室温で生ゴム状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（分子鎖末端のビニル基含有量０．０２５モル％）９６質量部、（Ｂ）分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、分子鎖末端と分子鎖側鎖にビニル基を含有する平均重合度が約８，０００である室温で生ゴム状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー（分子鎖末端及び分子鎖側鎖の合計のビニル基含有量０．１５０モル％）４質量部、（Ｄ）ＢＥＴ比表面積１３０m^2／ｇの乾式シリカ　ＡＥＲＯＳＩＬ１３０（日本アエロジル株式会社製）１０質量部、（Ｅ）両末端にシラノール基を有し、平均重合度が３である分子鎖両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン１．５質量部をニーダーで配合し、１６５℃で２時間熱処理し、ベースゴムコンパウンド（１）を作製した。
【００５７】
このベースゴムコンパウンド（１）１００質量部に対し、付加反応型の硬化剤として、（Ｃ）Ｃ－２５Ａ（白金触媒）０．５質量部及びＣ－２５Ｂ（オルガノハイドロジェンポリシロキサン）２．０質量部（ともに信越化学工業株式会社製）を２本ロールミルにて添加、均一に混合した後、１２０℃、７０ｋｇｆ／cm^2の条件で１０分間プレスキュアを行い、次いで１５０℃のオーブンで１時間ポストキュアを行って２ｍｍ厚の試験シートを作製した。作製した試験シートを用いて、諸特性について以下の測定方法に従って測定を行った。その結果を表１に示す。なお、組成物全体中のビニル基の合計に対するＳｉ－Ｈ基の合計のモル比；ＳｉＨ／ＳｉＶｉを表１に併記する（以下、同様）。
【００５８】
［測定方法］
［硬度、引張強さ、切断時伸び］
ＪＩＳ　Ｋ６２４９に準じた方法で、上記試験シートを用いて、硬度、引張強さ、切断時伸びを測定した。
【００５９】
［永久伸び］
ＪＩＳ　Ｋ６３０１に準じた方法で、上記試験シートを用いて、３５０％まで伸長し、２４時間保持した後、除力して１０分間放置した後の永久伸びを測定した。
【００６０】
［６００％モジュラス］
ＪＩＳ　Ｋ６２４９に準じた方法で、上記試験シートを用いて、６００％モジュラスを測定した。
【００６１】
［ロール粘着性］
ベースゴムコンパウンドを２本ロールミルで混練するときの粘着性を、作業性のよいもの（粘着性のないもの）を○、悪いもの（粘着性のあるもの）を×とする２段階で評価した。
【００６２】
［実施例２］
実施例１で用いた（Ａ）成分の配合量を９０質量部、（Ｂ）成分の配合量を１０質量部とした以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（２）を調製し、

同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

【００６３】

［実施例３］

実施例１で用いた（Ｄ）成分をＢＥＴ比表面積１３０m^2／ｇの乾式表面処理シリカＭｕｓｉｌ１３０Ａ（信越化学工業株式会社製）とした以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（３）を調製し、同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

【００６４】

［実施例４］

実施例１で用いた（Ｅ）成分を両末端にシラノール基を有し、平均重合度が１０である分子鎖両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサンとし、配合量を４質量部とした以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（４）を調製し、同様の評価を行った。その結果を表１に示す。

【００６５】

［比較例１］

実施例１で用いた（Ａ）成分の配合量を１００質量部、（Ｂ）成分の配合量を０質量部とした以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（５）を調製し、同様の評価を行った。その結果を表２に示す。

【００６６】

［比較例２］

実施例１で用いた（Ａ）成分の配合量を３０質量部、（Ｂ）成分の配合量を７０質量部とした以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（６）を調製し、同様の評価を行った。その結果を表２に示す。

【００６７】

［比較例３］

実施例１で用いた（Ａ）成分の配合量を０質量部、実施例１で用いた（Ｂ）成分の配合量を８０質量部とし、更に、他の（Ｂ）成分として、分子鎖両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され、分子鎖末端と分子鎖側鎖にビニル基を含有する平均重合度が約８，０００である室温で生ゴム状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー（分子鎖末端及び分子鎖側鎖の合計のビニル基含有量０．５モル％）２０質量部を添加した以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（７）を調製し、同様の評価を行った。その結果を表２に示す。

【００６８】

［比較例４］

実施例１で用いた（Ｄ）成分の配合量を５０質量部とした以外は、実施例１と同様な方法により、ベースゴムコンパウンド（８）を調製し、同様の評価を行った。その結果を表２に示す。

【００６９】

【表１】

組成物(質量部)		ビニル基量(モル%)	平均重合度	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
(A)	分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(末端ビニル)	0.025	8,000	96	90	96	96
(B)	分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー(末端、側鎖ビニル)	0.150	8,000	4	10	4	4
(D)	AEROSIL130(乾式シリカ)	-	-	10	10		10
	Musil130A(乾式表面処理シリカ)	-	-			10	
(E)	分子鎖両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン	-	3	1.5	1.5	1.5	
	分子鎖両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン	-	10				4
(C)	C－25A(白金触媒)	-	-	0.5 phr	0.5 phr	0.5 phr	0.5 phr
	C－25B(オルガノハイドロジェンポリシロキサン)	-	-	2.0 phr	2.0 phr	2.0 phr	2.0 phr
SiH/SiVi				11	9.4	11	11
特性		単位					
硬度		-		15	17	16	14
引張強さ		MPa		4.5	5.5	4.6	4.4
切断時伸び		%		1,200	1,000	1,100	1,100
永久伸び		%		10	9	11	10
600%モジュラス		MPa		0.69	0.78	0.70	0.65
ロール粘着性		-		○	○	○	○

【００７０】

【表２】

組成物(質量部)		ビニル基量(モル%)	平均重合度	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)	分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(末端ビニル)	0.025	8,000	100	30	0	96
(B)	分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー(末端、側鎖ビニル)	0.150	8,000	0	70	80	4
(B)	分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサンコポリマー(末端、側鎖ビニル)	0.5	8,000			20	
(D)	AEROSIL130(乾式シリカ)	-	-	10	10	10	50
	Musil130A(乾式表面処理シリカ)	-	-				
(E)	分子鎖両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン	-	3	1.5	1.5	1.5	1.5
	分子鎖両末端ヒドロキシジメチルポリシロキサン	-	10				
(C)	C－25A(白金触媒)	-	-	0.5 phr	0.5 phr	0.5 phr	0.5 phr
	C－25B(オルガノハイドロジェンポリシロキサン)	-	-	2.0 phr	2.0 phr	2.0 phr	2.0 phr
SiH/SiVi				12	3.9	2.1	13
特性		単位					
硬度		-		13	20	24	62
引張強さ		MPa		2.8	5.8	6.8	9.8
切断時伸び		%		1,300	580	400	580
永久伸び		%		20	7	6	16
600%モジュラス		MPa		0.56	測定不可	測定不可	測定不可
ロール粘着性		-		○	○	○	○

【００７１】

＜評価結果＞

実施例１～４で調製した組成物は、本発明の要件を満足するものであって、高伸長、低永久伸び等の伸び特性や低モジュラス、高柔軟、高引張強さ等の機械特性及びロール粘着性がより良好な硬化物が得られる。

一方、比較例１～４で調製した組成物は、本発明の要件を満足しないものであって、上記特性の少なくとも一種の特性が、実施例で調製したものに比べて劣っていた。

フロントページの続き

(72)発明者　吉田　真一郎
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　五十嵐　実
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

Ｆターム(参考) 4C081 AC08　BB07　BB08　CA271 CB051 CE08　DA03
4J002 CP131 CP132 DJ016 EX037 EZ007 FD016 FD147 FD207 GB00