

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6428591号
(P6428591)

(45) 発行日 平成30年11月28日(2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
CO8K 3/36	(2006.01)	CO8K 3/36
CO8K 9/06	(2006.01)	CO8K 9/06
CO8L 83/06	(2006.01)	CO8L 83/06

請求項の数 14 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-240773 (P2015-240773)
 (22) 出願日 平成27年12月10日(2015.12.10)
 (65) 公開番号 特開2017-105930 (P2017-105930A)
 (43) 公開日 平成29年6月15日(2017.6.15)
 審査請求日 平成29年12月21日(2017.12.21)

(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 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

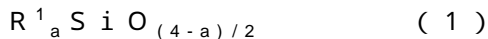
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 付加硬化型シリコーンゴム組成物及びシリコーンゴム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記平均組成式(1)



(式中、R¹は互いに同一又は異種の1価炭化水素基であり、aは1.5~2.8の正数である。)

で表され、一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オルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 珪素原子と結合する水素原子(SiH官能基)を一分子中に少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：0.3~20質量部、

(C) 補強性シリカ：5~80質量部、

(D) 付加反応触媒：白金族金属として(A)、(B)成分の合計質量に対し、0.5~1,000ppm

を含有してなり、かつ、(E)重合度が10以下でSi-OH官能基を一分子中に1個以上含有するオルガノポリシロキサンの含有量が組成物全体に対し0.005~0.3質量%である付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項2】

(A)成分中の珪素原子結合アルケニル基に対する(B)成分中のSiH官能基のモル比がSi-H/アルケニル基=0.6~3.0の範囲であることを特徴とする請求項1記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項 3】

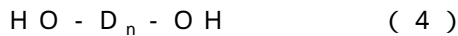
(C) 成分の補強性シリカが、オルガノシラン化合物及びオルガノシラザン化合物から選ばれる少なくとも 1 種の表面処理剤により表面疎水化処理されたシリカであることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項 4】

前記表面処理剤がヘキサメチルジシラザンである請求項 3 記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項 5】

(E) 成分が、下記式(2)~(4)の構造で表されるオルガノポリシロキサン of のいずれか 1 種又は 2 種以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。



(ここで、k は 0 ~ 3 の整数、m は 0 ~ 9 の整数、n は 1 ~ 10 の整数であり、M = (CH₃)₃SiO_{1/2}-、Q = SiO_{4/2}-、D = -(CH₃)₂SiO_{2/2}- を意味する。)

【請求項 6】

(F) 重合度が 10 以下で分子中に官能基を有しないオルガノポリシロキサンの含有量が (A) 成分中 0.3 質量% 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項 7】

(G) 重合度が 10 以下で分子中に Si-OH 官能基を含有せず、かつ、Si-H 官能基を一分子中に 1 個以上含有するオルガノポリシロキサンの含有量が (B) 成分中 10.0 質量% 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

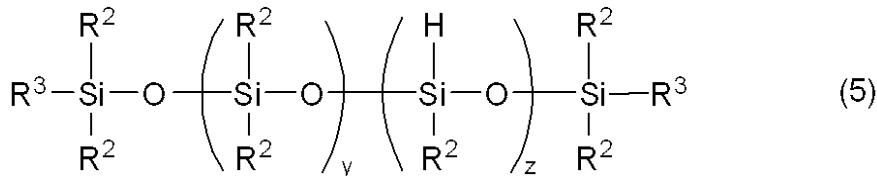
【請求項 8】

(B) 成分が、重合度が 11 以上の、直鎖状、環状、分岐状又は三次元網状構造のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項 9】

(B) 成分が、下記式(5)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンである請求項 8 記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【化 1】



(式中、y は 1 ~ 98 の整数、z は 2 ~ 50 の整数、かつ、y + z は 9 ~ 100 の整数である。R² は炭素数 1 ~ 10 の非置換又は置換の 1 価炭化水素基で、同一であっても異なっても良い。R³ は互いに独立に R² 又は水素原子である。)

【請求項 10】

(F) 成分と (G) 成分の含有量の合計が組成物全体の 0.3 質量% 以下である請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物からなるシリコーンゴム。

【請求項 12】

前記付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物中における、(E) 成分の含有量が 0.005 ~ 0.3 質量% である請求項 11 記載のシリコーンゴム。

【請求項 1 3】

前記付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物中における、(F)及び(G)成分の含有量の合計が0.3質量%以下である請求項12記載のシリコーンゴム。

【請求項 1 4】

前記付加硬化型シリコーンゴム組成物の1次キュア(金型内硬化)後の硬化物のBfR規定に基づく200×4時間での加熱減量が、0.5質量%以下である請求項11、12又は13記載のシリコーンゴム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性の揮発性シロキサン化合物、特に珪素原子と結合するOH官能基(あるいはシラノール基)を含有する揮発性シロキサン化合物の含有量が少ない付加硬化型シリコーンゴム組成物、及びシリコーンゴムに関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーンゴムは、耐熱性、耐寒性、電気特性などを活かして、いろいろな分野で広く利用されている。しかしながら、シリコーンゴムを形成するシロキサンポリマーは、酸やアルカリなどによるシロキサンオリゴマーの平衡反応により生成されるため、重合度の大小にかかわらず、常に相当量の低分子シロキサンとよばれる重合度(即ち、一分子中の珪素原子の数)20以下の、分子中にSiH官能基やアルケニル官能基などの反応性基を有さない、いわゆる無官能性の環状シロキサンが存在してしまうことが知られている。これら低分子シロキサンは、高温雰囲気だけでなく、室温状態においても僅かながらゴム硬化物より揮発して周囲に付着することにより、くもりや濁りの発生、接着阻害、表面の疎水化など多種多様な問題を引き起こすことが知られている。これらは、ゴム硬化物を高温でポストキュアすることによりかなり減少させることができるが、ゴムが密閉状態で使用される場合や、耐熱性の低い樹脂などと組み合わせられる部品等では、高温に曝すことができないなどの問題がある。このような低分子シロキサンは、減圧下、高温で揮発させることにより除去されるが、完全に除去することは困難で、1質量%前後、あるいはそれ以下の0.5質量%(5,000ppm程度)のレベルが残存してしまう。

【0003】

この場合、例えば、特開平3-157474号公報(特許文献1)に、200で10mmHg以上の蒸気圧を有する低分子シロキサン含有量が500ppm以下である付加硬化型シリコーンゴム接着剤が開示され、特公平6-54405号公報(特許文献2)には、重合度が20以下の低分子シロキサン含有量が0.75重量%以下である定着ローラーが示されている。また、特開平4-311764号公報(特許文献3)には、分子鎖両末端にSiH官能基を有するポリマーによって鎖長延長をすることにより低分子シロキサンの含有量が少ないシロキサンポリマーを得る方法が開示されている。

しかしながら、このように低分子シロキサン含有量を低減しても、上記のような問題や、硬化物より揮発して周辺の物質に付着した低分子シロキサンが、溶剤で拭き取る等の手段でも容易に取り除くことが困難であるという問題があった。

更に特開2008-255227号公報(特許文献4)においては、珪素原子に直接結合した水素原子(Si-H官能基)を有する低分子シロキサンについても、その特殊な問題点、及びそれを低減した組成物を開示している。

【0004】

【特許文献1】特開平3-157474号公報

【特許文献2】特公平6-54405号公報

【特許文献3】特開平4-311764号公報

【特許文献4】特開2008-255227号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、硬化物から低分子シロキサン成分の揮発量が少なく、揮発した低分子シロキサンが周囲に付着することによるくもりや濁りの発生、接着阻害、表面の疎水化などの問題がなく、更には哺乳瓶用乳首やおしゃぶりなどの赤ちゃん用品、ケーキモールドなどのキッチン用品水道周辺に使用されるパッキン、人工透析器など医療、ヘルスケア用品に安全に使用できる硬化物が得られる付加硬化型シリコーンゴム組成物、及びシリコーンゴム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】

【0006】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、低分子シロキサン成分として、このような無官能性の低分子シロキサン成分や分子中にSiH官能基等の反応性を有する低分子環状シロキサン成分とは別に、Si-OH（シラノール基）を有する低分子もまたシリコーンゴム中に含有することを知見した。

一般的に、無官能性低分子環状シロキサンは、無官能性ポリマーや、ビニル官能性ポリマー中に含まれ、Si-Hを含有する低分子環状シロキサンは、架橋剤として使用されるSi-H官能性ポリマーに含まれる。

【0007】

一方、シラノール基含有シロキサンは、これらポリマーには含まれないか、含まれていても極少量で問題を引き起こすレベルではない。しかしながら、シリコーンポリマーからシリコーンゴムを製造するには、補強性シリカが必須である。この補強性シリカなしでは、引張強度も伸びも小さい物理的強度が非常に小さいゴムになってしまう。ところが、この補強性シリカは、ヒュームドシリカであっても沈降シリカであっても表面に多数のシラノール基を有する親水性であるため、疎水性のシリコーンポリマーと混合し、混合状態を安定させることは非常に困難である。そのため、通常、補強性シリカの粉体をそのまま、あるいはシリコーンポリマーとの混合時に、ウエッターあるいは表面処理剤とよばれる物質で化学処理する必要がある。このような物質は、シリカのシラノール基との反応性が必要であるため、官能基を有する必要がある。

【0008】

このような物質として、アルキルアルコキシシラン、アルキルシラノール（アルキルヒドロキシシラン）、アルキルクロロシラン、アルキルシラザン、シランカップリング剤などのシランやそのオリゴマーが知られている。しかしこれらは、シラノール含有シランあるいはシロキサンを含むか、反応中に分解又は再結合等によりシラノール含有物質を生成してしまう。これら官能性シランを使用せずに、シリコーンポリマーである鎖状あるいは環状の短鎖ポリシロキサンを使用する場合もあるが、これをシリカと反応させるためには、高温及び/又は分解触媒を使用する必要があり、同様にシラノール含有シラン又はシロキサンを発生してしまう。

【0009】

このようなシラノール含有シラン及びシロキサンは、無官能性低分子シロキサンやSi-H官能性低分子シロキサンと同様に、揮発し周囲に付着することによるくもりや濁りの発生、接点障害、接着阻害、表面の疎水化などの問題を引き起こす可能性がある。その上にこのシラノール含有シラン及びシロキサンは、シラノール基を有するために、無官能性やSi-H官能性低分子シロキサンと比較して親水性が高い。即ち、水、アルコールなどのより親水性の高い液体で容易に抽出されてしまう危険性がある。例えば、哺乳瓶用の乳首やおしゃぶり用途では、唾液に抽出されて赤ちゃんに吸収されてしまう可能性が高くなり、キッチン用品では、料理用のスープ等各種水系液体に抽出される可能性が高まってしまふ。更には蛇口周りのパッキンでは水道水に、医療用関連では血液などの体液、ヘルスケア関連では、汗などそれぞれ水系の液体で抽出される可能性が高まってしまふ。

【0010】

しかしながら、上述した先行技術で例示される低分子シロキサンは、無官能タイプの環状又は直鎖状のシロキサン（ジメチルポリシロキサン）か、SiH官能基含有の低分子シ

10

20

30

40

50

ロキサンについての記述のみで、シラノール含有低分子シロキサンについては全く触れられていない。

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、更なる検討を行った結果、付加反応硬化型のシリコーンゴム組成物において、硬化したゴムに強度を与える補強性シリカ、これをシリコーンポリマー中に配合するための表面処理剤は必須のものであり、組成物中におけるシラノール含有低分子シラン及びシロキサンの残存は避けられないため、これらを特定のレベル以下に制御することが、上記問題を解決する上で重要であることを知見した。

【 0 0 1 2 】

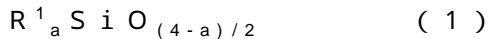
即ち、付加硬化型のシリコーンゴム組成物において、重合度が10以下の無官能性低分子シロキサン及びSi-H官能性の低分子シロキサンの含有量を削減するだけでなく、重合度が10以下でSi-OH官能基を有する低分子シラン及びシロキサンを削減して組成物全体の0.3質量%以下とすることにより、低分子シロキサンが揮発することによる硬化物周囲の接点不良、接着不良、外観の濁りなど各種の問題、更には、Si-OH官能性低分子シロキサンがおしゃぶりや医療器具から直接、あるいは食品や水道水を通して人体に吸収されることを危険性を減らすことができることを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は、下記に示す付加硬化型シリコーンゴム組成物及びシリコーンゴムを提供する。

〔 1 〕

(A) 下記平均組成式(1)



(式中、 R^1 は互いに同一又は異種の1価炭化水素基であり、 a は1.5~2.8の正数である。)

で表され、一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オルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) 珪素原子と結合する水素原子(Si-H官能基)を一分子中に少なくとも2個含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：0.3~20質量部、

(C) 補強性シリカ：5~80質量部、

(D) 付加反応触媒：白金族金属として(A)、(B)成分の合計質量に対し、0.5~1,000ppm

を含有してなり、かつ、(E)重合度が10以下でSi-OH官能基を一分子中に1個以上含有するオルガノポリシロキサンの含有量が組成物全体に対し0.005~0.3質量%である付加硬化型シリコーンゴム組成物。

〔 2 〕

(A)成分中の珪素原子結合アルケニル基に対する(B)成分中のSi-H官能基のモル比がSi-H/アルケニル基=0.6~3.0の範囲であることを特徴とする〔1〕記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

〔 3 〕

(C)成分の補強性シリカが、オルガノシラン化合物及びオルガノシラザン化合物から選ばれる少なくとも1種の表面処理剤により表面疎水処理されたシリカである(予め、上記表面処理剤で表面疎水処理されたシラン、あるいは、組成物の製造途中で、表面未処理のシリカ及び/又は表面疎水処理済みのシリカを該表面処理剤の存在下に(A)成分の一部又は全部と共に加熱混合することにより表面疎水処理されたシリカである)ことを特徴とする〔1〕又は〔2〕記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

〔 4 〕

前記表面処理剤がヘキサメチルジシラザンである〔3〕記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

〔 5 〕

(E)成分が、下記式(2)~(4)の構造で表されるオルガノポリシロキサンのいず

10

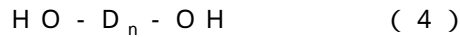
20

30

40

50

れか1種又は2種以上である〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。



(ここで、kは0～3の整数、mは0～9の整数、nは1～10の整数であり、 $M = (CH_3)_3SiO_{1/2}-$ 、 $Q = SiO_{4/2}-$ 、 $D = -(CH_3)_2SiO_{2/2}-$ を意味する。)

〔6〕

(F)重合度が10以下で分子中に官能基を有しないオルガノポリシロキサンの含有量が(A)成分中0.3質量%以下である〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

10

〔7〕

(G)重合度が10以下で分子中にSi-OH官能基を含有せず、かつ、Si-H官能基を一分子中に1個以上含有するオルガノポリシロキサンの含有量が(B)成分中10.0質量%以下である〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

〔8〕

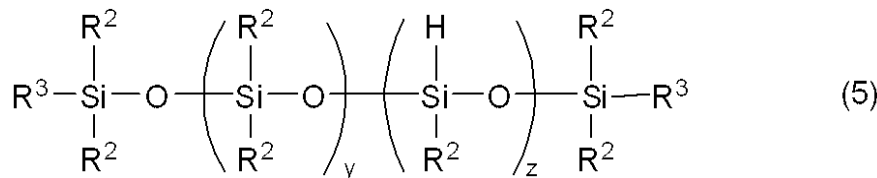
(B)成分が、重合度が11以上の、直鎖状、環状、分岐状又は三次元網状構造のオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

20

〔9〕

(B)成分が、下記式(5)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンである〔8〕記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

【化1】



(式中、yは1～98の整数、zは2～50の整数、かつ、y+zは9～100の整数である。R²は炭素数1～10の非置換又は置換の1価炭化水素基で、同一であっても異なっても良い。R³は互いに独立にR²又は水素原子である。)

30

〔10〕

(F)成分と(G)成分の含有量の合計が組成物全体の0.3質量%以下である〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物。

〔11〕

〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物からなるシリコーンゴム。

〔12〕

前記付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物中における、(E)成分の含有量が0.005～0.3質量%である〔11〕記載のシリコーンゴム。

40

〔13〕

前記付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化物中における、(F)及び(G)成分の含有量の合計が0.3質量%以下である〔12〕記載のシリコーンゴム。

〔14〕

前記付加硬化型シリコーンゴム組成物の1次キュア(金型内硬化)後の硬化物のBfR規定に基づく200×4時間での加熱減量が、0.5質量%以下である〔11〕、〔12〕又は〔13〕記載のシリコーンゴム。

【発明の効果】

【0014】

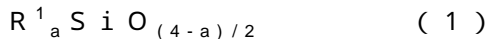
50

本発明によれば、硬化物から低分子シロキサン成分の揮発量が少なく、揮発した低分子シロキサンが周囲に付着することによるくもりや濁りの発生、接着阻害、表面の疎水化などの問題がなく種々の用途に安全に使用できる硬化物が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の(A)成分としての一分子中に平均して少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンは、組成物の主剤(ベースポリマー)であり、このアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式(1)で示されるものを好適に用いることができる。ここで、一分子中のアルケニル基の平均値とは、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数平均分子量(数平均重合度)から求められる一分子あたりのアルケニル基の数平均値を意味する。



(式中、 R^1 は互いに同一又は異種の炭素数1~10、好ましくは1~8の非置換又は置換1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の正数である。)

【0016】

ここで、上記 R^1 で示される珪素原子に結合した非置換又は置換の1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、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が、全 R^1 の90%以上がメチル基であることが好ましい。

【0017】

また、一分子中の R^1 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 $5.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 、特に $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ とすることが好ましい。アルケニル基の量が $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ より少ないとゴム硬度が低く、十分なシール性が得られなくなってしまう場合があり、また $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ より多いと架橋密度が高くなりすぎて、脆いゴムとなってしまう場合がある。このアルケニル基は、分子鎖末端の珪素原子に結合していても、分子鎖途中の珪素原子に結合していても、両者に結合していてもよい。

【0018】

このオルガノポリシロキサンの構造は、通常、主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰返しからなり、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構造を有するが、部分的には分岐状の構造、環状構造などであってもよい。分子量については、特に限定なく、粘度の低い液状のもの(通常、回転粘度計等による25における粘度が $100 \sim 1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましくは $300 \sim 500,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $1,000 \sim 100,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 程度)から、粘度の高い(あるいは室温(25)においてほとんど流動性のない)生ゴム状(例えば、25における粘度が $1,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ を超えて、特に $2,000,000 \sim 10,000,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (平均重合度が $3,000 \sim 10,000$)程度あるいはそれ以上の高粘度(高重合度))のものまで使用できる。ここで、平均重合度はGPC分析から求められるポリスチレン換算数平均重合度を意味する。

【0019】

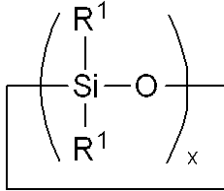
更に、(A)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン(ベースポリマー)とし

ては、従来技術において記載した無官能性の（即ち（A）成分と（B）成分とのヒドロシリル化付加反応に關与する官能性基を有さない）低分子シロキサン成分の含有量が所定量以下に低減されたものであることが好ましい。具体的には、（F）成分として、重合度が10以下の官能基を有しない低分子シロキサンの含有量が、（A）成分中に0～0.3質量%、好ましくは0～0.2質量%、より好ましくは0～0.1質量%であることが望ましい。（F）成分の含有量が0.3質量%を超えると揮発により周辺部品等に悪影響を与えてしまう。なお、本発明において官能基とは（A）成分と（B）成分とのヒドロシリル化付加反応に關与する基（アルケニル基、Si-H基）及びSi-OH基を示す。

【0020】

（F）成分として、より具体的には、下記式（6）

【化2】



(6)

（式中、xは3～10の整数であり、R¹は上述の通りである。）

で示される環状構造のジオルガノシクロポリシロキサンが挙げられ、官能基（アルケニル基、Si-H基及びSi-OH基）を含有しない。

【0021】

（F）成分を低減する方法としては、10～10,000Paの減圧状態で200～300程度の高温加熱下に低分子シロキサン成分を気化除去する方法や、該気化除去中あるいはこの気化除去の後に、更に不活性ガスを吹き込んで気化を促進する方法などが挙げられる。

【0022】

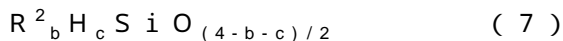
なお、この（A）成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン中には、後述する（E）成分又は（G）成分は、通常、実質的に問題となるレベルでは含有されていない。

【0023】

（B）成分は、一分子中に珪素原子と結合する水素原子（SiH官能基）を少なくとも2個（通常、2～300個）、好ましくは3個以上（例えば、3～200個）、更に好ましくは4～150個程度含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、分子中のSiH官能基が前記（A）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て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。

【0024】

この（B）成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、例えば、下記平均組成式（7）



（式中、R²は互いに独立に炭素数1～10の非置換又は置換の1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。）

で示され、一分子中に少なくとも2個（通常、2～300個）、好ましくは3個以上（例えば、3～200個）、より好ましくは4～150個程度の珪素原子結合水素原子を有するものの1種又は2種以上が好適に用いられる。

【0025】

ここで、R²の1価炭化水素基としては、R¹で例示したものと同様のものを挙げるができるが、アルケニル基を有し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、cは0.001～1.0、好ましくは0.01～1.0、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る。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 6 】

この場合、一分子中の珪素原子の数（又は重合度）は2～300個、好ましくは3～250個、より好ましくは4～200個、更に好ましくは5～150個、とりわけ好ましくは11～100個程度の室温（25℃）で液状（通常、回転粘度計等で0.1～1,000 mPa・s、好ましくは0.5～500 mPa・s程度）のものが好適に用いられる。

なお、珪素原子に結合する水素原子は、分子鎖末端、分子鎖の途中（分子鎖非末端）のいずれの珪素原子に結合したものであってもよく、両方に位置するものであってもよい。

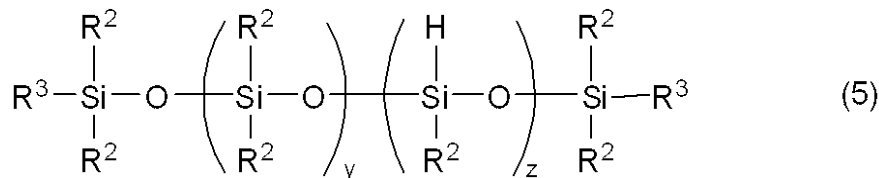
【 0 0 2 7 】

オルガノヒドロジェンポリシロキサン分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状のいずれの構造であってもよいが、直鎖状、分岐状又は三次元網状構造のオルガノヒドロジェンポリシロキサンであるか、オルガノヒドロジェンシクロポリシロキサン（即ち、オルガノヒドロジェンシロキサン単位のみからなる環状重合体）であるものから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましく、また、重合度（分子中の珪素原子の数）が11以上のオルガノヒドロジェンポリシロキサン、一分子中に少なくとも4個のSiH官能基を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましく、特に、重合度（分子中の珪素原子の数）が11以上で、一分子中に少なくとも4個のSiH官能基を含有する、直鎖状、環状、分岐状又は三次元網状構造のオルガノヒドロジェンポリシロキサンから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

ここで、直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、特に下記式（5）で例示されるものを挙げるができる。

【 化 3 】



【 0 0 2 9 】

式（5）中、yは1～98の整数、zは2～150の整数、かつ、y+zは9～300の整数である。R²は上記と同様であり、R³はR²又は水素原子である。更に全R²のうち90%以上がメチル基であることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、環状構造のオルガノヒドロジェンポリシロキサンである場合には、全ての繰返し単位がオルガノヒドロジェンシロキサン単位（例えば、R²HSiO_{2/2}で示される2官能性シロキサン単位）のみからなるオルガノヒドロジェンシクロポリシロキサンであるか、あるいは、分子中に上記オルガノヒドロジェンシロキサン単位の他に、ジオルガノシロキサン単位（例えば、R²₂SiO_{2/2}）を繰返し単位の一部として含有するジオルガノシロキサン・オルガノヒドロジェンシロキサン環状共重合体である場合には、重合度（分子中の珪素原子数）が11以上の高重合環状体であるか、又は、分子中のSiH官能性基の数（即ち、分子中のオルガノヒドロジェンシロキサン単位の繰返し数）が4個以上の高濃度SiH官能性であるものが望ましい。

【 0 0 3 1 】

また、分子中の全炭素原子数（例えば、R²中の炭素原子の総数）に対する珪素原子に結合する全水素原子数の比は、モル比で、好ましくは[水素原子]/[炭素原子]<0.6、より好ましくは0.05<[水素原子]/[炭素原子]<0.5、更に好ましくは0.1<[水素原子]/[炭素原子]<0.4、とりわけ好ましくは0.25<[水素原子]/[炭素原子]<0.4である。0.6以下だとSiH官能基の密度が高すぎないため発泡することがなく、0.05以上だと、反応が遅すぎないため成形不良が発生しない。

【 0 0 3 2 】

10

20

30

40

50

上記 (B) 成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンとして具体的には、例えば、
 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテ
 ラシロキサン、トリス (ヒドロジェンジメチルシロキシ) メチルシラン、トリス (ヒ
 ドロジェンジメチルシロキシ) フェニルシラン、メチルヒドロジェンシクロポリシロキ
 サン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒ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・メチルヒドロジェンシロキサン共重合
 体、両末端ジメチルヒ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
 チルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒ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ヒ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ヒドロジェ
 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ヒ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、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メ
 チルヒ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、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$
 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共
 重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位とから
 なる共重合体などや、これら各例示化合物において、メチル基の一部又は全部がエチル基
 、プロピル基等の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。

10

20

【 0 0 3 3 】

(B) 成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンの配合量は、(A) 成分 1 0 0 質
 量部に対して 0 . 3 ~ 2 0 質量部、好ましくは 0 . 5 ~ 1 5 質量部、より好ましくは 0 .
 8 ~ 1 0 質量部である。(B) 成分の配合量が少なすぎると架橋点が少なくなる (架橋密
 度が低くなる) ため、ゴム状の弾性体 (ゴム硬化物) が得られなくなり、多すぎるとかえ
 って架橋点の分散により、やはり十分なゴム物性が得られない。

【 0 0 3 4 】

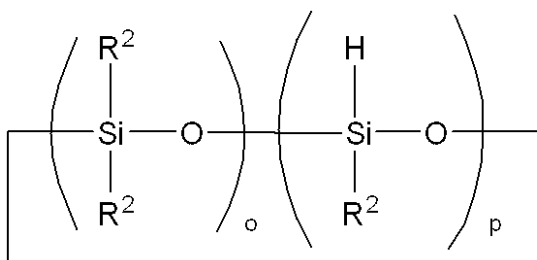
更に、上記 (B) 成分中のオルガノポリシロキサンの珪素原子と結合する水素原子 (S
 i H 官能基) と (A) 成分中の珪素原子に結合するアルケニル基の総量とのモル比が、S
 i H 官能基 / アルケニル基 = 0 . 6 ~ 3 . 0、特に 0 . 8 ~ 2 . 5 であることが好ましい
 。この比が 0 . 6 より大きいと十分に架橋したゴムが得られ、3 . 0 より小さいと未反応
 の S i H 官能基含有低分子シロキサンが硬化後に残存しない。

30

【 0 0 3 5 】

この (B) 成分の架橋剤としてのオルガノヒドロジェンポリシロキサンから由来する
 、前記した (G) 重合度が 1 0 以下で分子中に S i - O H 官能基を含有せず、かつ、珪素
 原子と結合する水素原子 (S i H 官能基) を一分子中に 1 個以上含有するオルガノポリシ
 ロキサンは、例えば、重合度が 1 0 以下のジオルガノシロキサン・オルガノヒドロジェ
 ンシロキサン環状共重合体、特に、下記式 (8)

【 化 4 】



(8)

40

(式中、o は 1 ~ 9 の整数、p は 1 ~ 9 の整数 (特には 1 ~ 3 の整数)、かつ、o + p は
 3 ~ 1 0 の整数である。R² は上記の通りであるが、アルケニル基を有しない。)

で示される環状オルガノヒドロジェンポリシロキサン、とりわけ分子中の S i H 官能性
 基の数 (即ち、分子中のオルガノヒドロジェンシロキサン単位の繰返し数 p) が 1 ~ 3

50

個とSiH官能性基濃度が低く、かつ重合度（分子中の珪素原子数 $o + p$ ）が10以下の低分子環状シロキサンを含むものであり、アルケニル基及びSi-OH基を含有しない。

【0036】

(G)成分の含有量は、(B)成分組成物全体の質量に対し0~10.0質量%、好ましくは0~8.0質量%、より好ましくは0~5.0質量%に低減されることが望ましい。これは、SiH官能基を有する低分子シロキサンが、硬化物中に残存した場合、雰囲気中に揮発して周囲に付着することにより様々な問題を引き起こすだけでなく、更には、SiH官能基を有するため、雰囲気中に揮発し、一旦周辺の物質に付着したSiH官能基低分子シロキサンは、溶剤で拭き取る等の手段では容易に取り除くことも困難であるという問題を回避するために必須とされるものである。

10

【0037】

これらSiH基含有低分子環状シロキサンのうち、一部あるいは大半の付加反応性の高い架橋剤はゴムの架橋反応により硬化物内のシロキサンマトリックス中に組み込まれるが、特に、分子中のSiH官能性基の数（特に、 $R^2HSiO_{2/2}$ 単位等で示される2官能性シロキサン単位中のSiH基など、分子鎖途中（非末端）の珪素原子に結合した水素原子としての比較的付加反応性が低いSiH基の数）が1~3個とSiH官能性基濃度が低く、また、分子中に $R^2_2SiO_{2/2}$ 単位等のジオルガノシロキサン単位を1個以上有し、かつ重合度（分子中の珪素原子数）が10以下の低分子環状シロキサンは、付加反応性が低いため、未反応のSiH官能基を持つ低分子シロキサンとして、そのままフリーの状態では硬化物内に残存してしまう。これが保管時や使用時に雰囲気中に揮発して周辺部品等に付着すると、接点障害・接着不良・表面の疎水化・外観変化など多大な問題を引き起こしてしまう。特にSiH基含有低分子環状シロキサンが(B)成分中に10.0質量%よりも多く残存すると、硬化後でも多量に残存してしまう場合があるため、悪影響が大きい。

20

【0038】

これらSiH基含有の低分子シロキサンを除去する方法は、いかなる方法でも良いが、従来の無官能性の低分子シロキサンを除去する際に適用されたような高温でかつ長時間の加熱処理により溜去する方法は、SiH官能基の反応性が高いため好ましくはない。低分子シロキサンを除去する際の温度としては、好ましくは210以下、より好ましくは200以下である。210を超える温度の場合、薄膜蒸留器のようなオイルが長時間高温に曝されない装置を使用する必要がある。また、210以下の温度の場合、装置内の攪拌を十分に行うだけでなく、不活性ガスの強制吹き込み（バブリング）のように、低分子シロキサンの揮発を促進する方法が好ましい。

30

低分子シロキサンを揮発させる方法は、減圧下で高温攪拌により系外に揮発させる方法が一般的である。この場合、1,000~1Paの減圧下、150~210の温度で10分~10時間で揮発させることが好ましい。

【0039】

(C)成分の補強性シリカとしては、沈殿シリカ（沈降シリカ、湿式シリカ）及びヒュームドシリカ（煙霧質シリカ、乾式シリカ）が広く使用されている。

【0040】

ここで、沈殿シリカとしては、BET法による比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上（例えば $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ ）、好ましくは $120\sim250\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $150\sim220\text{ m}^2/\text{g}$ のものをを用いることが望ましい。比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ より小さいと目的とする高引裂きかつ高伸長なゴムが得られなくなってしまう。

40

また、DBP吸油量として、 $100\sim250\text{ ml}/100\text{ g}$ のものをを用いることが好ましく、 $150\sim220\text{ ml}/100\text{ g}$ のものをを用いることがより好ましい。DBP吸油量が上記範囲より小さいと十分なゴム強度が得られない場合があり、上記範囲を超えると圧縮永久歪が著しく悪化してしまう場合がある。

【0041】

ヒュームドシリカとしては、BET法による比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $120\sim350\text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $150\sim3$

50

20 m²/g のものを用いることが望ましい。比表面積が小さ過ぎると目的とする高引裂きで高伸長なゴムが得られなくなってしまう。

本発明においては、沈殿シリカとヒュームドシリカを組み合わせ用いてもこれら的一方を用いても構わないが、ヒュームドシリカを用いることがより好ましい。

【0042】

これら微粉末シリカは、そのまま用いても構わないが、表面疎水化処理剤で予め処理したものを使用すること、又は前記(A)及び/又は(B)成分の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処理することにより使用することが好ましい。これら表面処理剤は、アルキルアルコキシシラン、アルキルヒドロキシシラン、アルキルクロロシラン、アルキルシラザン、シランカップリング剤、低分子シロキサンポリマー、チタネート系処理剤、脂肪酸エステルなど公知のいかなるものでもよいが、好ましくはアルキルジシラザン、より好ましくはヘキサメチルジシラザンである。これら表面処理剤は、1種で用いてもよく、また2種以上を同時に又は異なるタイミングで用いても構わない。これら表面処理剤の使用量は、補強性シリカ100質量部に対して、通常、0.5~50質量部、好ましくは1~40質量部、より好ましくは2~30質量部程度とすることができる。表面処理剤の使用量は、上記範囲内であると組成物中に処理剤又はその分解物が残らず、流動性が得られ、経時で粘度が上昇しない。また、多すぎても少なすぎても、ゴム強度が低下してしまう場合がある。

10

【0043】

(C)成分の微粉末シリカの配合量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対し、5~80質量部、好ましくは10~60質量部、より好ましくは20~60質量部である。配合量が5質量部より少ないと十分なゴム強度が得られず、また80質量部より多いと、配合が困難になってしまうだけでなく、圧縮永久歪が高くなってしまふ。

20

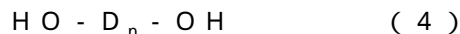
【0044】

(D)成分の付加反応触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1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、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの公知の白金金属触媒が挙げられる。なお、この付加反応触媒の配合量は触媒量とすることができ、通常、白金族金属として(A)、(B)成分の合計質量に対し、0.5~1,000ppm、特に1~500ppm程度である。

30

【0045】

(E)成分の重合度が10以下でSi-OH官能基(シラノール基)を一分子中に1個以上含有するオルガノポリシロキサンは、下記平均組成式(2)~(4)のいずれか



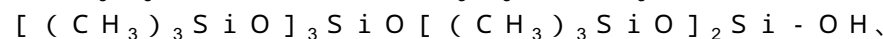
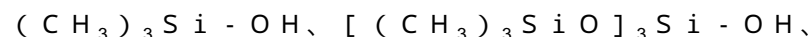
(ここで、kは0~3の整数、mは0~9の整数、nは1~10の整数であり、M=(CH₃)₃SiO_{1/2}-、Q=SiO_{4/2}-、D=- (CH₃)₂SiO_{2/2}-を意味する(以下同じ)。)

で示され、アルケニル基及びSiH基を含有しない。

40

【0046】

式(2)のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、



[(CH₃)₃SiO]₃SiO[(CH₃)₃SiO]₂SiO[(CH₃)SiO]₂Si-OHなど、

式(3)のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、

(CH₃)₃SiO(CH₃)₂Si-OH、(CH₃)₃SiO(CH₃)₂SiO(CH₃)₂Si-OH、(CH₃)₃SiO(CH₃)₂SiO(CH₃)₂SiO(CH₃)₂Si-OHなど、

50

式(4)のオルガノポリシロキサンとしては、
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{OH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})$
 などが挙げられるが、その他には、
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OH}$ 、
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2\text{Si}-\text{OH}$ 、
 などの $\text{M}_{2n+3}\text{QDQ}_n-\text{H}$ 構造を有するポリシロキサン、
 $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_3\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{OH}$ 、
 などの $\text{M}_{2n+3}\text{QD}_n-\text{H}$ 構造を有するポリシロキサンが挙げられ、これらに限定されるものではない。

【0047】

(E)成分の含有量としては、シリコーンゴム組成物全体中の0.005~0.3質量%、好ましくは、0.005~0.25質量%、より好ましくは、0.005~0.20質量%である。含有量が0.3質量%より多いと、哺乳瓶乳首やキッチン用品等に使用された場合、人体に移行してしまう可能性が大きくなる。

これら(E)成分は、主として(C)成分の補強性シリカを表面疎水化する工程で生成され系内に残ってしまうものである。(A)成分のポリマーとの配合前に補強性シリカ単体で(E)成分の含有量を低下させる場合は、補強性シリカの表面疎水化後に減圧乾燥、加熱乾燥、あるいは減圧加熱乾燥などの工程が必要である。(A)成分のポリマーとシリカを混合する場合に表面処理剤を加えて疎水化処理を実施する際は、表面処理剤の量を最小限にし、更には混合中に減圧や加熱により処理剤あるいはその分解物を揮発させる方法

【0048】

これらの成分以外に、必要に応じて、表面処理用の水、石英粉、珪藻土、炭酸カルシウムのような充填剤や、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、チクソ性付与剤等を本発明の目的を損なわない範囲で配合することは任意とされる。

【0049】

本発明の付加硬化型シリコーンゴム組成物は、ニーダー、プラネタリーミキサーなどの通常の混合攪拌器、混練器等を用いて上記各成分を均一に混合することにより調製することができる。

【0050】

本発明において、これら低分子シロキサン含有量の測定方法は、サンプルびん中に採取した試料1gにアセトン10ccを添加して室温(25℃)で24時間放置した後、該アセトン中に抽出された低分子シロキサンをガスクロマトグラフ分析(FID検出器)により測定する。なお、この場合、シラノール基含有低分子シロキサン、無官能低分子シロキサン成分及びSiH含有低分子シロキサン成分の判別はGC-MS及び Si^{29} -NMRにより同定、判別することができる。

【0051】

本発明の付加硬化型シリコーンゴム組成物の硬化条件としては、公知の付加反応硬化型シリコーンゴム組成物と同様でよく、例えば常温でも十分硬化するが、必要に応じて加熱してもよく、この場合、80~250℃、特に120~220℃で3秒~10分間、特に5秒~3分間加熱することにより硬化することができる。

【0052】

本発明のシリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴム硬化物に関しても、硬化前の組成物と同様に、硬化物全体に対して(E)成分が0.005~0.3質量%、好ましくは0.005~0.2質量%、より好ましくは0.005~0.1質量%、前記(F)成分と(G)成分の合計が0~0.3質量%、好ましくは0~0.25質量%、特に0~0.2質量%のものが好ましい。

10

20

30

40

50

なお、(A)、(B)成分として(F)、(G)成分の少ないものを使用し、また(E)成分について上述した処理を行うことで、上記含有量とすることができるが、得られた硬化物を減圧や加熱下に曝せば、上記成分を減量することができる。

【0053】

なお、シリコンゴム硬化物の加熱減量については、BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) の食品接触材料に関する勧告15章シリコンにおいて、200 / 4時間での加熱減量が0.5質量%以下との指針もあり、これら低分子シロキサンを低減することにより、本加熱減量も0.5質量%とすることができる。

【0054】

このようにして得られた付加硬化型シリコンゴム組成物の硬化物は、低分子シロキサン、特にシラノール基を有する低分子シロキサン成分量が特定量以下であるために、ゴム硬化物から哺乳瓶乳首、水道水周辺パッキン、医療器具のシール材、各種キッチン用品などの用途において、水系液体により直接、間接に体内に吸収される危険性を低減するだけでなく、低分子シロキサンが揮発して周囲に付着することによるくもりや濁りの発生、接着阻害、表面の疎水化などの問題解決がはかれるものである。

【実施例】

【0055】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、下記の例において、(A)成分中の(F)成分の含有量及び(B)成分中の(G)成分の含有量は、GC-MS分析及びSi²⁹-NMRにより同定、分析したものであり、組成物全体中及びシリコンゴム硬化物中の(F)成分、(G)成分、(E)成分含有量は、前記した低分子シロキサン含有量の測定方法に従って、アセトン抽出後にGC-MS分析及びSi²⁹-NMRにより同定、分析したものである。

【0056】

更に、親水性分子の抽出については、抽出溶剤をアセトンからエチレングリコールに変更して実施した。溶剤の性質により検出精度は低下してしまうが、より疎水性の低い物質が選択的に抽出される結果になっている。

【0057】

[測定方法]

請求項14に記載の加熱減量については、BfR (Bundesinstitut für Risikobewertung) による食品接触材料に関する勧告書15章Siliconeの記載に基づき、次のように実施した。

厚さ約2mmの硬化シートから総重量が約10gになるよう2枚のシートを切り出し、塩化カルシウムを敷いたデシケーター中に20~26 で48時間放置する。その後取り出して直ぐに重量を測定後、200 のオープンに入れる。4時間後、取り出してデシケーター中で30分冷却させた後、重量を測定し、オープン前後での重量変化を計算する。

【0058】

[参考例]

下記のビニル基含有オルガノポリシロキサン((A)成分)中の低分子シロキサン及びオルガノハイドロジェンポリシロキサン((B)成分)中の低分子シロキサンは、以下のようにして低減した。

(A)成分のビニル基含有オルガノポリシロキサン中の低分子シロキサン(無官能性低分子シロキサン((F)成分))は、約100Paの減圧下で試料を攪拌下に200 で6時間加熱して低分子シロキサン成分を除去した後、更に窒素ガスを試料中に吹き込んで(パブリングして)、4時間除去操作を行った後、最後に50Pa以下の減圧下に250 で2時間加熱除去操作を行って、低分子シロキサン成分を低減した。

(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中の低分子シロキサン(主としてSiH基含有低分子シロキサン((G)成分)と無官能性低分子シロキサン((F)成分

10

20

30

40

50

)とを含む)は、約100Paの減圧下で試料を攪拌下に180で6時間加熱して低分子シロキサン成分を除去した後、更に、窒素ガスを試料中に吹き込んで(パブリングして)、4時間除去操作を行った。更に、20Pa以下の減圧状態で200に昇温した熱盤上を100μm以下の薄膜状で試料(オイル状のオルガノハイドロジェンポリシロキサン)を流し、低分子シロキサン成分を低減した。

【0059】

[実施例1]

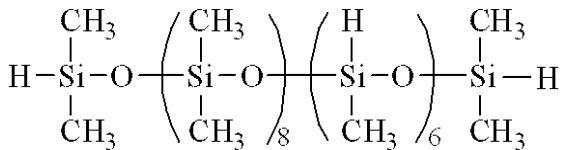
両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が500のジメチルポリシロキサン(A1)[(F)成分の含有量=0.05質量%]65質量部、比表面積が200m²/gであるヒュームドシリカ(日本アエロジル社製、アエロジル200)30質量部、ヘキサメチルジシラザン5質量部、水2.0質量部を室温で30分混合後、約100mmHgの減圧下、150に昇温して2時間、更に180で1時間攪拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

10

【0060】

このシリコーンゴムベース100質量部に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が250のジメチルポリシロキサン(A2)[(F)成分の含有量=0.03質量%]30質量部を入れ、30分攪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【化5】



20

で示される両末端及び側鎖にSiH官能基を(分子中に合計8個)有するメチルハイドロジェンポリシロキサン(B1)[(G)成分の含有量=5.9質量%]を1.6質量部[S i - H / アルケニル基 = 1.3]、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール0.05質量部を添加し、15分攪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

このシリコーンゴム組成物全体中の(E)成分、(G)成分、(F)成分含有量を測定した結果、それぞれ0.110質量%、0.073質量%、0.070質量%であり、(F)成分のうち環状構造のものが0.061質量%であった。その詳細を表1、エチレングリコールによる抽出結果を表2に記した。

30

【0061】

このシリコーンゴム組成物に白金触媒(Pt濃度1質量%)0.1質量部を混合し、120/10分のプレスキュア後、厚さ2mmのゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出(25×24時間浸漬)により含有する重合度が10以下の低分子シロキサンを測定した結果を表1に示した。(E)成分、(G)成分、(F)成分含有量を測定した結果、それぞれ0.076質量%、0.006質量%、0.044質量%であり、(F)成分のうち環状構造のものが0.029質量%であった。その詳細を表1、エチレングリコールによる抽出結果を表2に記した。更に、この硬化物の200/4時間での重量減少をBfR規定に基づいて測定した結果、0.28%であった。

40

【0062】

[実施例2]

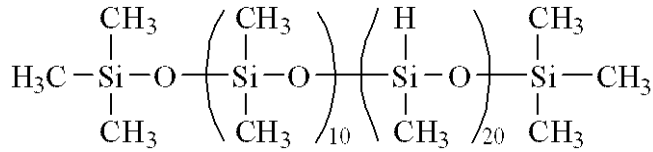
両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が500の実施例1のジメチルポリシロキサン(A1)60質量部、比表面積が130m²/gであるヒュームドシリカの表面をジメチルジクロロシランにより疎水化処理したヒュームドシリカ(日本アエロジル社製、アエロジルR972)40質量部、ヘキサメチルジシラザン3質量部、ジビニルテトラメチルジシラザン0.2質量部、水2.0質量部を室温で30分混合後、約200mmHgの減圧下、150に昇温して3時間、更に170に昇温して2時間攪拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

【0063】

50

このシリコーンゴムベース 105 質量部に、上記の平均重合度が 500 のジメチルポリシロキサン (A1) 20 質量部、及び両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する平均重合度が 180 のジメチルポリシロキサン (A3) [ビニル基含有量 0.00052 mol/g、(F) 成分の含有量 = 0.04 質量%] 30 質量部を入れ、30 分撪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【化 6】



10

で示される側鎖に Si-H 官能基を 20 個有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (B2) [(G) 成分の含有量 = 3.6 質量%] を 3.0 質量部 [Si-H / アルケニル基 = 1.8]、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.05 質量部を添加し、15 分撪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

このシリコーンゴム組成物全体中の (E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.176 質量%、0.094 質量%、0.082 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.061 質量%であった。

【0064】

このシリコーンゴム組成物に白金触媒 (Pt 濃度 1 質量%) 0.1 質量部を混合し、120 / 10 分のプレスキュア後、厚さ 2 mm のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (25 × 24 時間浸漬) により含有する重合度が 10 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。(E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.135 質量%、0.015 質量%、0.071 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.042 質量%であった。その詳細を表 1、エチレングリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 200 / 4 時間での重量減少を BfR 規定に基づいて測定した結果、0.34% であった。

20

【0065】

[実施例 3]

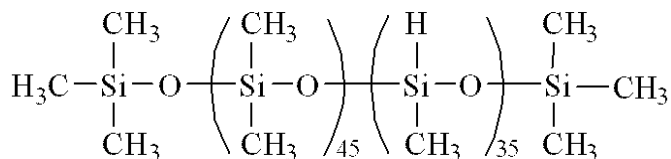
両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 450 のジメチルポリシロキサン (A4) [(F) 成分の含有量 = 0.54 質量%] 70 質量部、比表面積が 300 m²/g であるヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、アエロジル 200) 30 質量部、ヘキサメチルジシラザン 6 質量部、水 2.0 質量部を室温で 30 分混合後、約 100 mmHg の減圧下、150 に昇温して 2 時間、更に 180 で 2 時間撪拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

30

【0066】

このシリコーンゴムベース 108 質量部に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 250 の実施例 1 のジメチルポリシロキサン (A2) 30 質量部を入れ、30 分撪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【化 7】



40

で示される側鎖に Si-H 官能基を 35 個有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (B3) [(G) 成分の含有量 = 1.8 質量%] を 2.0 質量部 [Si-H / アルケニル基 = 1.5]、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.05 質量部を添加し、2 本ロールで 15 分ロール練を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

50

このシリコーンゴム組成物全体中の (E) 成分、 (G) 成分、 (F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0 . 1 8 8 質量%、0 . 0 3 9 質量%、0 . 3 4 4 質量%であり、 (F) 成分のうち環状構造のものが 0 . 3 2 8 質量%であった。

【 0 0 6 7 】

このシリコーンゴム組成物に白金触媒 (P t 濃度 1 質量%) 0 . 1 質量部を混合し、 1 2 0 / 1 0 分のプレスキュア後、厚さ 2 m m のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (2 5 × 2 4 時間浸漬) により含有する重合度が 1 0 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。 (E) 成分、 (G) 成分、 (F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0 . 1 2 9 質量%、0 . 0 0 3 質量%、0 . 3 1 5 質量%であり、 (F) 成分のうち環状構造のものが 0 . 2 9 8 質量%であった。その詳細を表 1、エチレングリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 2 0 0 / 4 時間での重量減少を B f R 規定に基づいて測定した結果、0 . 3 2 % であった。

10

【 0 0 6 8 】

[実施例 4]

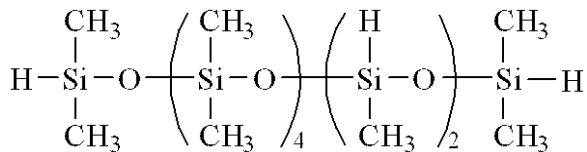
両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 5 0 0 の実施例 1 のジメチルポリシロキサン (A 1) 6 5 質量部、比表面積が 2 0 0 m² / g であるヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、アエロジル 2 0 0) 3 0 質量部、ヘキサメチルジシラザン 5 質量部、水 2 . 0 質量部を室温で 3 0 分混合後、約 1 0 0 m m H g の減圧下 1 5 0 に昇温して 2 時間、更に 1 8 0 に昇温して 1 時間撹拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

20

【 0 0 6 9 】

このシリコーンゴムベース 1 0 0 質量部に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 2 5 0 のジメチルポリシロキサン (A 2) 1 5 質量部、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する平均重合度が 1 8 0 の実施例 2 のジメチルポリシロキサン (A 3) 1 5 質量部を入れ、3 0 分撹拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【 化 8 】



30

で示される両末端及び側鎖に S i H 官能基を (分子中に合計 4 個) 有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (B 4) [(G) 成分の含有量 = 6 0 . 0 質量%] を 4 . 1 質量部 [S i - H / アルケニル基 = 2 . 3]、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0 . 0 5 質量部を添加し、1 5 分撹拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

このシリコーンゴム組成物全体中の (E) 成分、 (G) 成分、 (F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0 . 0 8 8 質量%、1 . 7 5 9 質量%、0 . 0 5 4 質量%であり、 (F) 成分のうち環状構造のものが 0 . 4 0 2 質量%であった。

このシリコーンゴム組成物に白金触媒 (P t 濃度 1 質量%) 0 . 1 質量部を混合し、 1 2 0 / 1 0 分のプレスキュア後、厚さ 2 m m のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (2 5 × 2 4 時間浸漬) により含有する重合度が 1 0 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。 (E) 成分、 (G) 成分、 (F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0 . 0 7 3 質量%、0 . 0 4 8 質量%、0 . 0 3 5 質量%であり、 (F) 成分のうち環状構造のものが 0 . 0 2 7 質量%であった。その詳細を表 1、エチレングリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 2 0 0 / 4 時間での重量減少を B f R 規定に基づいて測定した結果、0 . 2 9 % であった。

40

【 0 0 7 0 】

[比較例 1]

実施例 1 の両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 5 0 0 のジメ

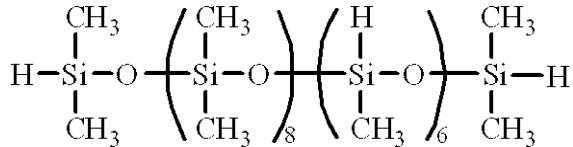
50

チルポリシロキサン (A1) 65 質量部、比表面積が 200 m²/g であるヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、アエロジル 200) 30 質量部、ヘキサメチルジシラザン 6 質量部、水 2.0 質量部を室温で 30 分混合後、常圧で 150 に昇温して 3 時間攪拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

【0071】

このシリコーンゴムベース 100 質量部に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された実施例 1 の平均重合度が 250 のジメチルポリシロキサン (A2) 30 質量部を入れ、30 分攪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【化 9】



10

で示される実施例 1 の両末端及び側鎖に Si-H 官能基を (分子中に合計 8 個) 有するメチルハイドロジェンポリシロキサン (B1) を 1.6 質量部 [Si-H / アルケニル基 = 1.3]、反応制御剤としてエチニルシクロヘキサノール 0.05 質量部を添加し、15 分攪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

このシリコーンゴム組成物全体中の (E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.379 質量%、0.082 質量%、0.092 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.041 質量%であった。

20

【0072】

このシリコーンゴム組成物に白金触媒 (Pt 濃度 1 質量%) 0.1 質量部を混合し、120 / 10 分のプレスキュア後、厚さ 2 mm のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (25 × 24 時間浸漬) により含有する重合度が 10 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。(E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.281 質量%、0.007 質量%、0.070 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.030 質量%であった。その詳細を表 1、エチレンジグリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 200 / 4 時間での重量減少を BfR 規定に基づいて測定した結果、0.52% であった。

【0073】

30

[比較例 2]

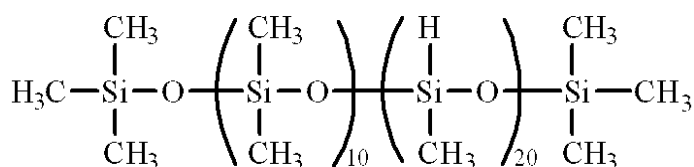
両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 500 の実施例 1 のジメチルポリシロキサン (A1) 60 質量部、比表面積が 130 m²/g であるヒュームドシリカの表面をジメチルジクロロシランにより疎水化処理したヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、アエロジル R972) 40 質量部、ヘキサメチルジシラザン 5 質量部、ジビニルテトラメチルジシラザン 0.2 質量部、水 2.0 質量部を室温で 30 分混合後、常圧で 130 に昇温して 3 時間攪拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

【0074】

このシリコーンゴムベース 105 質量部に、上記の平均重合度が 500 のジメチルポリシロキサン (A1) 20 質量部、及び両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する平均重合度が 180 のジメチルポリシロキサン (A3) 30 質量部を入れ、30 分攪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

40

【化 10】



で示される側鎖に Si-H 官能基を 20 個有するメチルハイドロジェンポリシロキサン (B2) を 3.0 質量部 [Si-H / アルケニル基 = 1.8]、反応制御剤としてエチニルシ

50

クロヘキサノール 0.05 質量部を添加し、15 分攪拌を続けてシリコンゴム組成物を得た。

このシリコンゴム組成物全体中の (E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.534 質量%、0.102 質量%、0.173 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.072 質量%であった。

【0075】

このシリコンゴム組成物に白金触媒 (Pt 濃度 1 質量%) 0.1 質量部を混合し、120 / 10 分のプレスキュア後、厚さ 2 mm のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (25 × 24 時間浸漬) により含有する重合度が 10 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。(E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.377 質量%、0.018 質量%、0.127 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.055 質量%であった。その詳細を表 1、エチレングリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 200 / 4 時間での重量減少を B f R 規定に基づいて測定した結果、0.63% であった。

10

【0076】

[比較例 3]

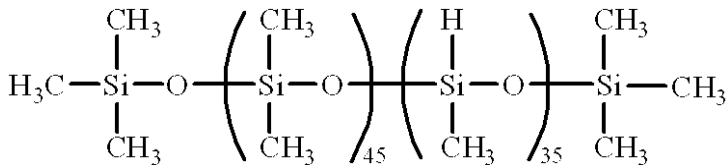
両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 450 のジメチルポリシロキサン (A4) 70 質量部、比表面積が 300 m²/g であるヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、アエロジル 200) 30 質量部、ヘキサメチルジシラザン 8 質量部、水 2.0 質量部を室温で 30 分混合後、常圧で 150 に昇温して 4 時間攪拌を続け、冷却し、シリコンゴムベースを得た。

20

【0077】

このシリコンゴムベース 108 質量部に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 250 の実施例 1 のジメチルポリシロキサン (A2) 30 質量部を入れ、30 分攪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【化 1 1】



30

で示される側鎖に Si-H 官能基を 35 個有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (B3) を 2.0 質量部 [Si-H / アルケニル基 = 1.5]、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール 0.05 質量部を添加し、2 本ロールで 15 分ロール練を続けてシリコンゴム組成物を得た。

このシリコンゴム組成物全体中の (E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.523 質量%、0.042 質量%、0.504 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.418 質量%であった。

【0078】

このシリコンゴム組成物に白金触媒 (Pt 濃度 1 質量%) 0.1 質量部を混合し、120 / 10 分のプレスキュア後、厚さ 2 mm のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (25 × 24 時間浸漬) により含有する重合度が 10 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。(E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.370 質量%、0.003 質量%、0.430 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.338 質量%であった。その詳細を表 1、エチレングリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 200 / 4 時間での重量減少を B f R 規定に基づいて測定した結果、0.98% であった。

40

【0079】

[比較例 4]

両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 500 の実施例 1 のジメ

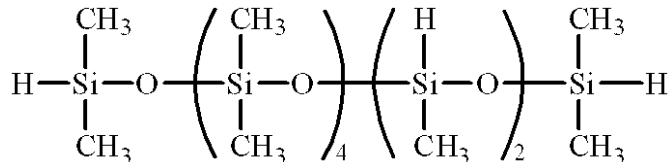
50

チルポリシロキサン (A1) 65 質量部、比表面積が $200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるヒュームドシリカ (日本アエロジル社製、アエロジル 200) 30 質量部、ヘキサメチルジシラザン 6 質量部、水 2.0 質量部を室温で 30 分混合後、常圧で 150°C に昇温して 3 時間攪拌を続け、冷却し、シリコーンゴムベースを得た。

【0080】

このシリコーンゴムベース 100 質量部に、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖された平均重合度が 250 のジメチルポリシロキサン (A2) 15 質量部、両末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する平均重合度が 180 の実施例 2 のジメチルポリシロキサン (A3) 15 質量部を入れ、30 分攪拌を続けた後、更に架橋剤として下記式

【化 12】



で示される両末端及び側鎖に Si-H 官能基を (分子中に合計 4 個) 有するメチルヒドロジェンポリシロキサン (B4) を 4.1 質量部 [Si-H / アルケニル基 = 2.3]、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール 0.05 質量部を添加し、15 分攪拌を続けてシリコーンゴム組成物を得た。

このシリコーンゴム組成物全体中の (E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.702 質量%、1.783 質量%、0.104 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.038 質量%であった。

このシリコーンゴム組成物に白金触媒 (Pt 濃度 1 質量%) 0.1 質量部を混合し、120 / 10 分のプレスキュア後、厚さ 2 mm のゴムシートを得た。このゴムシートより、アセトン抽出 (25 × 24 時間浸漬) により含有する重合度が 10 以下の低分子シロキサンを測定した結果を表 1 に示した。(E) 成分、(G) 成分、(F) 成分含有量を測定した結果、それぞれ 0.410 質量%、0.046 質量%、0.095 質量%であり、(F) 成分のうち環状構造のものが 0.029 質量%であった。その詳細を表 1、エチレングリコールによる抽出結果を表 2 に記した。更に、この硬化物の 200 / 4 時間での重量減少を BfR 規定に基づいて測定した結果、0.77% であった。

【0081】

10

20

30

【表 1】

		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	1	2	3	4
(E) 成分	M-OH	0.008	0.005	0.004	0.006	0.015	0.018	0.015	0.012
	M3Q-OH	0.031	0.061	0.058	0.037	0.123	0.149	0.152	0.165
	M5Q2-OH	0.022	0.039	0.039	0.019	0.091	0.128	0.108	0.128
	M5Q3-OH	0.015	0.030	0.028	0.011	0.052	0.082	0.095	0.105
	合計 (%)	0.076	0.135	0.129	0.073	0.281	0.377	0.370	0.410
(G) 成分	D3DH	0.001	0.004	0.000	0.012	0.002	0.004	0.001	0.013
	D4DH	0.003	0.005	0.001	0.019	0.003	0.006	0.001	0.020
	D5DH	0.002	0.004	0.002	0.013	0.002	0.004	0.001	0.009
	D6DH	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.003	0.000	0.003
	D7DH	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001	0.000	0.001
	合計 (%)	0.006	0.015	0.003	0.048	0.007	0.018	0.003	0.046
(F) 成分	D4	0.004	0.005	0.036	0.003	0.006	0.007	0.038	0.004
	D5	0.002	0.007	0.048	0.003	0.003	0.008	0.051	0.004
	M4Q	0.003	0.005	0.007	0.005	0.010	0.032	0.028	0.019
	D6	0.005	0.007	0.051	0.006	0.005	0.009	0.060	0.006
	D7	0.006	0.008	0.045	0.006	0.005	0.008	0.058	0.007
	M6Q2	0.001	0.002	0.002	0.000	0.012	0.019	0.031	0.020
	D8	0.005	0.008	0.043	0.004	0.004	0.008	0.049	0.003
	M6Q3	0.011	0.013	0.008	0.003	0.018	0.021	0.033	0.027
	D9	0.003	0.007	0.039	0.002	0.003	0.006	0.042	0.003
	D10	0.004	0.009	0.036	0.003	0.004	0.009	0.040	0.002
合計 (%)	0.044	0.071	0.315	0.035	0.070	0.127	0.430	0.095	

10

20

【 0 0 8 2 】

【表 2】

		実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	1	2	3	4
(E) 成分	M-OH	0.003	0.002	0.003	0.002	0.009	0.011	0.010	0.008
	M3Q-OH	0.007	0.009	0.011	0.008	0.025	0.019	0.028	0.030
	合計 (%)	0.01	0.011	0.014	0.01	0.034	0.03	0.038	0.038

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 8 K	5/54 (2006.01)	C 0 8 K 5/54
C 0 8 K	5/5419 (2006.01)	C 0 8 K 5/5419
C 0 8 L	83/04 (2006.01)	C 0 8 L 83/04

- (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 シリコン電子材料技術研究所内
- (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 シリコン電子材料技術研究所内
- (72)発明者 廻谷 典行
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信越化学工業株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開平3-157474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 0 7
C 0 8 K 3 / 3 6
C 0 8 K 5 / 5 4
C 0 8 K 5 / 5 4 1 9
C 0 8 K 9 / 0 6
C 0 8 L 8 3 / 0 4
C 0 8 L 8 3 / 0 5
C 0 8 L 8 3 / 0 6