(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4834032号
(P4834032)
(45)発行日　平成23年12月7日(2011.12.7)　(24)登録日　平成23年9月30日(2011.9.30)

(51)Int.Cl.　　F I
C08L 83/07 (2006.01)　C08L 83/07
C08L 83/12 (2006.01)　C08L 83/12
C08K 3/00 (2006.01)　C08K 3/00
C08K 5/00 (2006.01)　C08K 5/00

請求項の数 7　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2008-136316 (P2008-136316)
(22)出願日　平成20年5月26日 (2008.5.26)
(62)分割の表示　特願2003-126936 (P2003-126936)の分割
原出願日　平成15年5月2日 (2003.5.2)
(65)公開番号　特開2008-231437 (P2008-231437A)
(43)公開日　平成20年10月2日 (2008.10.2)
審査請求日　平成20年5月26日 (2008.5.26)

(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　100084308
弁理士　岩見谷　周志
(72)発明者　池野　正行
群馬県安中市松井田町人見１－１０　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　岡▲崎▼　忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）ケイ素原子に結合したアルケニル基を１分子中に少なくとも３個有するオルガノポリシロキサン、
（Ｂ）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に少なくとも２個と、アルキレン結合を介してケイ素原子に結合したポリエーテル基とを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：
本成分に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、（Ａ）成分中のアルケニル基１モル当たり 0.1～10モルとなる量、
（Ｃ）ヒドロシリル化反応硬化触媒：有効量、および
（Ｄ）制御剤化合物、充填剤、導電性付与剤、耐熱性付与剤、難燃性付与剤、チクソ性付与剤、顔料、及び染料から選ばれる１種又は２種以上
のみから成る、硬化してゴム状弾性体を与える硬化性組成物。
【請求項２】
（Ａ）成分が環状のオルガノポリシロキサンである請求項１記載の組成物。
【請求項３】
（Ａ）成分が1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジメチル-1,1,3,3-テトラビニルジシロキサン、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリビニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、及び1,3,5,7,9-ペンタメチル-1,3,5,7,9-ペンタビニルシクロペンタシロキサンから選ばれる１種又は

２種以上である請求項１記載の組成物。

【請求項４】

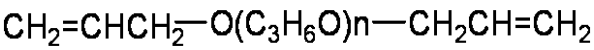
（Ｂ）成分が、(b1)１分子中に少なくとも１個のアルケニル基を有し、主鎖を構成する繰り返し単位がオキシアルキレン単位である重合体（ポリエーテル）中のアルケニル基に対して、(b2)ケイ素原子に結合した水素原子（ＳｉＨ基）を１分子中に少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のＳｉＨ基が過剰となる割合で、ヒドロシリル化付加反応触媒の存在下に反応させ、付加反応生成物の１分子中にケイ素原子に結合した水素原子が少なくとも２個残存するように反応させて調製したものである請求項１～３のいずれか１項記載の組成物。

【請求項５】

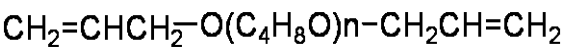
(b1)成分が下記式：

【化１】

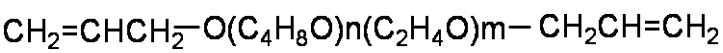
【化２】



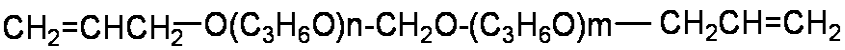
【化３】



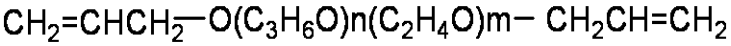
【化４】



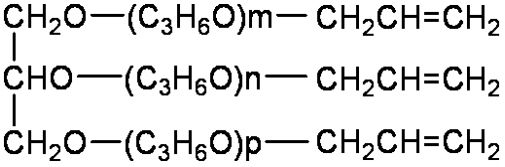
【化５】



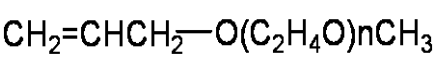
【化６】



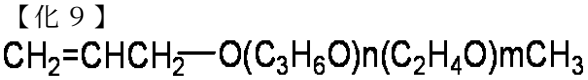
【化７】



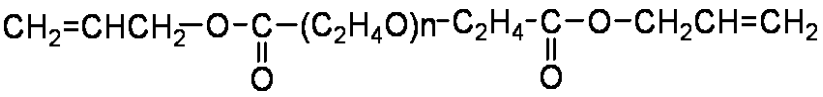
【化８】



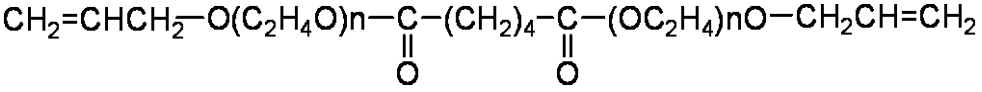
【化９】



【化１０】



【化１１】



（上記式中、ｍ，ｎ，ｐは各々２以上の整数である）で表される化合物から選ばれる１種

又は２種以上である請求項４記載の組成物。

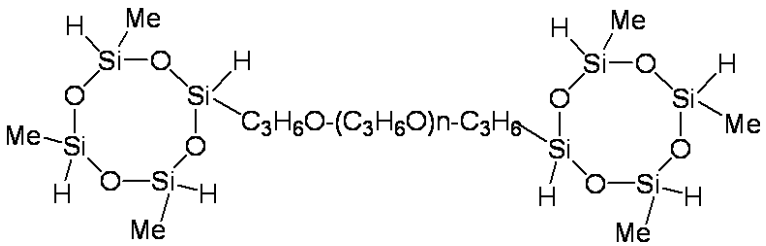
【請求項６】

(b2)成分が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、及び1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサンから選ばれる１種又は２種以上である請求項４記載の組成物。

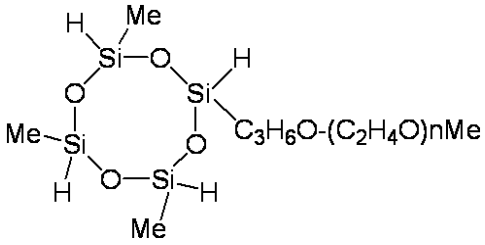
【請求項７】

（Ｂ）成分が下記式：

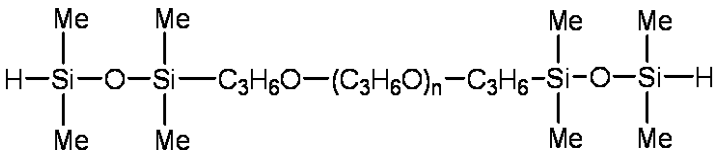
【化１２】



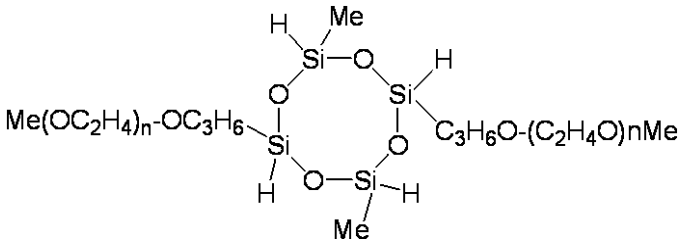
【化１３】



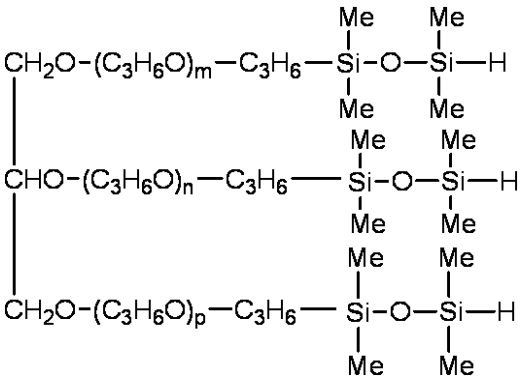
【化１４】



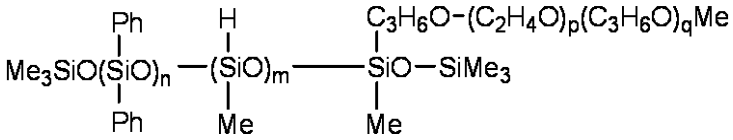
【化１５】



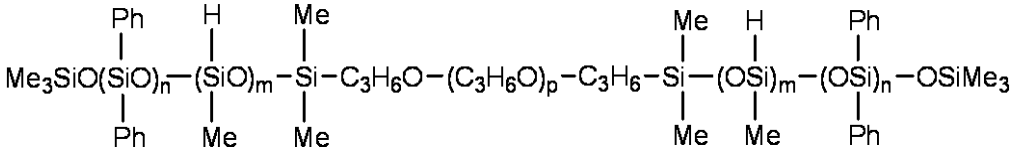
【化１６】



【化１７】



【化１８】



（上記式中、ｎ、ｍ、ｐ、ｑは各々２以上の整数である）
で表される化合物から選ばれる１種又は２種以上である請求項４記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、親水性歯科印象材や半導電性ゴムロール材料等として有用な、表面粘着性が低減された硬化物を与える硬化性組成物に関する。

【背景技術】

【０００２】

末端にアルケニル基を有するポリエーテルとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含むヒドロシリル化反応硬化型の硬化組成物が提案されている（特許文献１参照）。しかし、前記ポリエーテルと前記ポリシロキサンとの相溶性が悪いため、得られる硬化物の表面は非常に強い粘着性を示すという問題があった。

【０００３】

また、(a)アルケニル基含有化合物、特にポリエーテル主鎖を有するもの、(b)ヒドロシリル基含有化合物および(c)ヒドロシリル化触媒に、更に桐油、大豆油、ポリテトラメチレングリコール等の表面タック改質剤を配合した硬化性組成物であって、硬化物の表面タック（粘着性）が改善された硬化性組成物が提案されている（特許文献２参照）。しかし、前記組成物は硬化速度が遅く、また、硬化物の表面粘着性の改善はまだ不十分なものであった。

【０００４】

更に、ポリエーテル構造を導入した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ェンポリシロキサンとを含むヒドロシリル化反応硬化型のシリコーンゴム組成物が提案されている（特許文献３参照）。しかし、前記アルケニル基含有オルガノポリシロキサンの製造工程が複雑であるという問題があり、コスト面で不利なものであった。

【０００５】

【特許文献１】特開昭５５－７８０５５号公報
【特許文献２】特開平５－２０９０８８号公報
【特許文献３】特開平４－８７６５号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
従って、本発明は、ヒドロシリル化反応硬化性に優れ、硬化してゴム状弾性体（エラストマー）を与えることができ、かつ、得られる硬化物の表面粘着性が低減された優れた硬化性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】
【０００７】
本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ポリエーテル構造を、主剤（ベースポリマー）あるいは架橋剤としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサンに導入し、これに架橋剤あるいは主剤（ベースポリマー）としてアルケニル基含有オルガノポリシロキサンを組合せて使用することにより、硬化物の表面粘着性が著しく低減されることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。
【０００８】
即ち、本発明は
（Ａ）ケイ素原子に結合したアルケニル基を１分子中に少なくとも２個有するオルガノポリシロキサン、
（Ｂ）ケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に少なくとも２個と、アルキレン結合を介してケイ素原子に結合したポリエーテル基とを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：
本成分に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、（Ａ）成分中のアルケニル基１モル当たり 0.1～10モルとなる量、および
（Ｃ）ヒドロシリル化反応硬化触媒：　有効量
を含む硬化性組成物を提供する。
【０００９】
［なお、本件明細書において、「ポリエーテル基」とは、下記構造式（１）：

$$-O(R^2O)_xR^1 \qquad (1)$$

（式中、R^1は単結合またはアルキル基、R^2は（複数あるR^2は同一または異なり）アルキレン基を表し、ｘは２以上の整数である）
で表される１価または２価の基あるいは構造を意味するものと定義される。］
【発明の効果】
【００１０】
本発明は、ヒドロシリル化付加反応硬化型の組成物において、主剤（ベースポリマー）あるいは架橋剤としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサン成分にポリエーテル構造を導入し、これに架橋剤あるいは主剤（ベースポリマー）として、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンを組合せて使用したことにより、硬化物の表面粘着性を著しく低減できるとの効果を奏する。このことにより本発明組成物は、親水性歯科印象材や半導電性ゴムロール材料等として有用である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１１】
以下、本発明につき更に詳しく説明する。
［（Ａ）アルケニル基含有オルガノポリシロキサン］
（Ａ）アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を１分子中に少なくとも２個、好ましくは３個以上有し、本発明組成物の主剤（ベースポリマー）あるいは架橋剤となる成分である。（なお、前記アルケニル基の個数は、複数あるアルケニル基含有オルガノポリシロキサンにおける平均の個数である。）
【００１２】

前記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基等の炭素原子数２～８、特に炭素原子数２～６程度のものが挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。アルケニル基の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖途中のケイ素原子が挙げられる。

【００１３】

前記アルケニル基以外の（Ａ）成分のケイ素原子に結合する非置換または置換の１価炭化水素基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチ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、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；等の、炭素原子数１～12、特に炭素原子数１～８程度のものが挙げられ、中でもメチル基、フェニル基であることが好ましい。特に、メチル基を前記全有機基（即ち、ケイ素原子に結合する、非置換または置換の１価炭化水素気の合計）中に 40モル％以上占めるものが好ましい。フェニル基を含有する場合、その全有機基に占める割合は、好ましくは 15～40モル％である。

【００１４】

この（Ａ）成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状等が挙げられる。（Ａ）成分の 25℃における粘度は、得られる硬化物の物理的特性が良好であり、また、組成物の取扱作業性が良好であることから、１～50,000 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、２～10,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。また、（Ａ）成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンの１分子中のケイ素原子数が、通常、２～1200個、好ましくは３～800個、より好ましくは４～500個程度のものを使用することができる。

【００１５】

この（Ａ）成分のオルガノポリシロキサンの具体例としては、例えば、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジメチル-1,1,3,3-テトラビニルジシロキサン、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリビニルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチル-1,3,5,7,9-ペンタビニルシクロペンタシロキサン、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・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、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・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、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、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、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共重合体、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・メチルフエニルシロキサン共重合体、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・ジフエニルシロキサン共重合体、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・ジフエニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、

【００１６】

式：$R^3_3SiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と式：$R^3_2R^4SiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と式：R^3_2SiOで示される単位と少量の式：SiO_2で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^3_3SiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と式：$R^3_2R^4SiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と式：SiO_2で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^3_2R^4SiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と式：R^3_2SiOで示されるシロキサン単位と少量の式：SiO_2で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：R^3R^4SiOで示されるシロキサン単位と少量の式：$R^3SiO_{1.5}$で示されるシロキサン単位もしくは式：$R^4SiO_{1.5}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは

１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。（なお、前記R^3はアルケニル基以外の上記非置換または置換の１価炭化水素基であり、R^4は上記アルケニル基である。）

【００１７】

［（Ｂ）ポリエーテル基含有オルガノハイドロジェンポリシロキサン］

（Ｂ）成分のケイ素原子に結合した水素原子（即ち、ＳｉＨで示されるヒドロシリル基）を１分子中に少なくとも２個と、アルキレン結合を介してケイ素原子に結合したポリエーテル基とを有し、好ましくは、（Ａ）成分と相溶性であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、主剤（ベースポリマー）あるいは架橋剤として作用するとともに、本発明組成物から得られる硬化物にポリエーテル構造を導入する成分である。

【００１８】

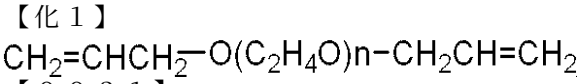
この（Ｂ）成分は、例えば、(b1)１分子中に少なくとも１個のアルケニル基を有し、主鎖を構成する繰り返し単位がオキシアルキレン単位である重合体（ポリエーテル）中のアルケニル基に対して、(b2)ケイ素原子に結合した水素原子（ＳｉＨ基）を１分子中に少なくとも２個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン中のＳｉＨ基が過剰となる割合で、ヒドロシリル化付加反応触媒の存在下に反応させ、付加反応生成物の１分子中にケイ素原子に結合した水素原子が少なくとも２個残存するように反応させて調製することができる。

【００１９】

上記(b1)成分の具体例としては、例えば、下記に示すものを挙げることができるが、下記例示のものに限定されるものではない。

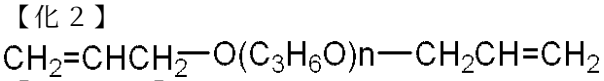
【００２０】

【化１】



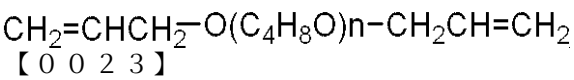
【００２１】

【化２】



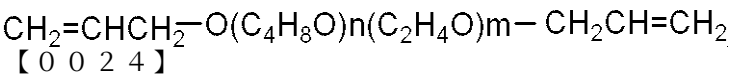
【００２２】

【化３】



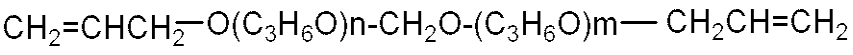
【００２３】

【化４】



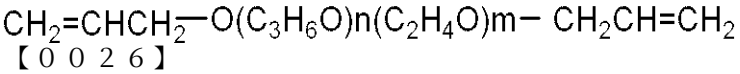
【００２４】

【化５】



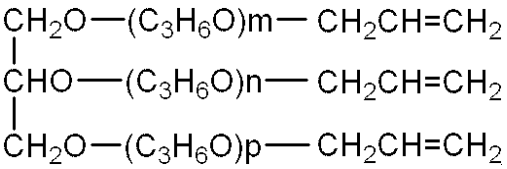
【００２５】

【化６】



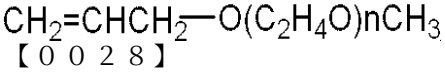
【００２６】

【化７】



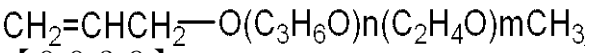
【００２７】

【化８】



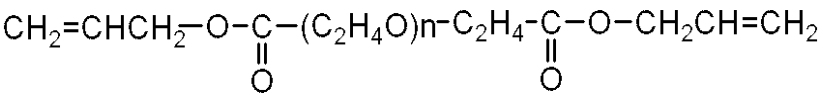
【００２８】

【化９】



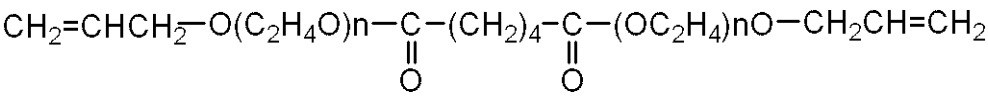
【００２９】

【化１０】



【００３０】

【化１１】



（上記式中、ｎ、ｍ、ｐは各々２以上、好ましくは２～500の整数である）

【００３１】

これらは、上記付加反応生成物の１分子中にケイ素原子に結合した水素原子が少なくとも２個残存するとの条件を満足すれば、１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。

【００３２】

また、該(b1)成分との反応に供する(b2)成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、上記のとおりケイ素原子に結合した水素原子を１分子中に少なくとも２個有するものである。前記水素原子の結合位置としては、例えば、分子鎖末端および／または分子鎖途中のケイ素原子が挙げられる。

【００３３】

(b2)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する非置換または置換の１価炭化水素基として、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；フエニル基、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、フエネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基；等の、炭素原子数１～12、特に炭素原子数１～８程度のものが挙げられ、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状、三次元網状等が挙げられる。また、その 25℃における粘度は、１～500 mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、５～200 mPa・sの範囲内であることが好ましい。また、(b2)成分の１分子中のケイ素原子数が、通常、２～300個、好ましくは４～100個、より好ましくは４～20個程度のものを使用することができる。

【００３４】

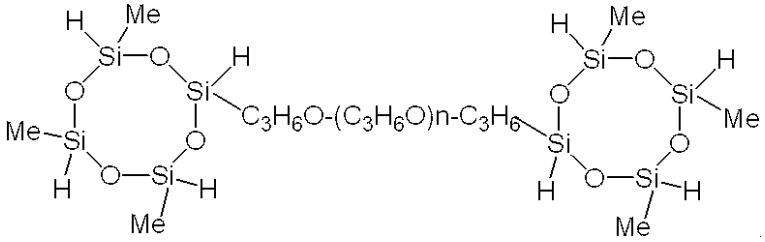
この(b2)成分の具体例としては、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシ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・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖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、分子鎖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・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖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・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖メチルフエニルポリシロキサン、

【００３５】
式：$R^3{}_3SiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と式：$R^3{}_2HSiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と少量の式：SiO_2で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：$R^3{}_2HSiO_{0.5}$で示されるシロキサン単位と少量の式：SiO_2で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式：R^3HSiOで示されるシロキサン単位と少量の式：$R^3SiO_{1.5}$で示されるシロキサン単位もしくは式：$HSiO_{1.5}$で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体が挙げられる。これらは１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。（なお、前記R^3は水素原子以外の上記非置換または置換の１価炭化水素基である。）

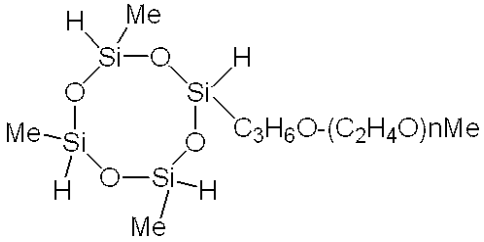
【００３６】
本発明の（Ｂ）成分、即ち、上記(b1)成分と(b2)成分との付加反応生成物として、具体的には、例えば、下記に示すものを挙げることができるが、下記例示のものに限定されるものではない。

なお、以下（実施例等も含め）「Ｍｅ」はメチル基を表し、「Ｐｈ」はフェニル基を表す。

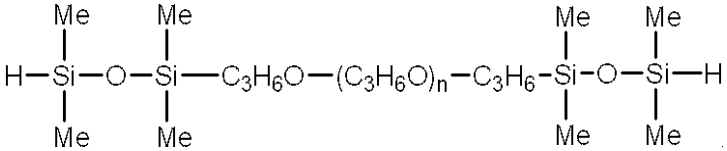
【００３７】
【化１２】



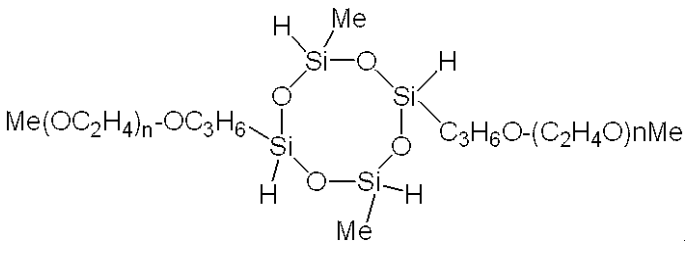
【００３８】
【化１３】



【００３９】
【化１４】

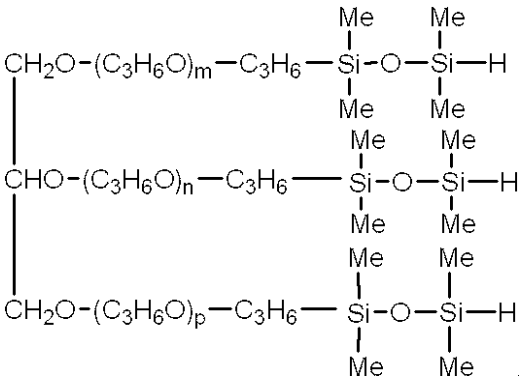


【００４０】
【化１５】



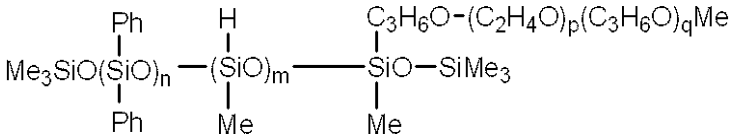
【００４１】

【化１６】



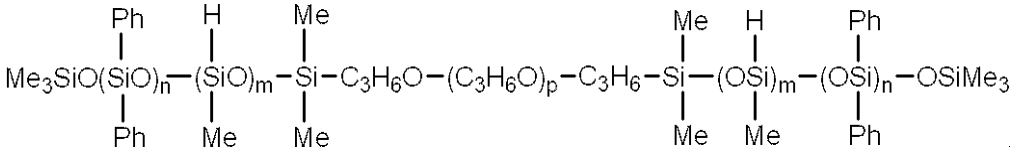
【００４２】

【化１７】



【００４３】

【化１８】



（上記式中、ｎ、ｍ、ｐ、ｑは各々２以上、好ましくは２～500の整数である）

なお、これらは１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。

【００４４】

本発明組成物において、（Ｂ）成分の配合量は、該（Ｂ）成分に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、（Ａ）成分中のアルケニル基１モル当たり 0.1～10モル、好ましくは 0.5～５モルとなる量とするのがよい。前記量が 0.1モル未満であると、組成物が十分に硬化しない場合があり、また、10モルを超えると、得られる硬化物の耐熱性が極端に劣る場合がある。

【００４５】

［（Ｃ）ヒドロシリル化反応硬化触媒］

本発明に用いられる（Ｃ）成分は（Ａ）成分中のアルケニル基と、（Ｂ）成分中のケイ素原子に結合した水素原子（ＳｉＨ基）との付加反応を促進するものであればいかなる触媒を使用してもよい。例えば、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサンまたはアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム等が使用されるが、特に好ましくは白金系化合物である。（Ｃ）成分の配合量は、触媒としての有効量であればよく特に制限されないが、（Ａ）および（Ｂ）成分の合計量に対して触媒金属元素の重量として、通常、0.1～1000 ppm、好ましくは１～500 ppmの割合で配合され、より好ましくは 10～100 ppmの範囲で用いられる。前記配合量が少なすぎると付加反応が著しく遅くなるか、もしくは硬化しなくなり、また、多すぎると硬化物の耐熱性が低下することがある。

【００４６】

［その他の配合成分］

本発明組成物において、上記の（Ａ）～（Ｃ）成分以外の任意の成分として、付加反応触媒に対して硬化抑制効果を持つ化合物とされている従来から公知の制御剤化合物はすべて使用することができる。このような化合物としては、トリフエニルホスフィン等のリン

含有化合物；トリブチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール等の窒素含有化合物；硫黄含有化合物；1－エチニルシクロヘキサノール等のアセチレン系化合物；アルケニル基を２個以上含む化合物；ハイドロパーオキシ化合物；マレイン酸誘導体等が例示される。制御剤化合物による硬化遅延効果の度合は、制御剤化合物の化学構造によって大きく異なる。従って、制御剤化合物の添加量は、使用する制御剤化合物の個々について最適な量に調整すべきであるが、通常、その添加量が少な過ぎると室温での長期貯蔵安定性が得られず、逆に多すぎるとかえって硬化が阻害される。

【００４７】

また、その他の任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、沈降性シリカ、中空フィラー、シルセスキオキサン、ヒユームド二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、層状マイカ、ケイ藻土、ガラス繊維等の無機質充填剤；および、これらの充填剤をオルガノアルコキシシラン化合物、オルガノクロロシラン化合物、オルガノシラザン化合物、低分子量シロキサン化合物等の有機ケイ素化合物により表面処理した充填剤が挙げられる。また、シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー等の配合も任意である。

【００４８】

更に、他の任意配合成分として、カーボンブラックや金属粉末、さらには第４級アンモニウムクロライド、第４級アンモニウムサルフェート、第４級アンモニウムナイトレート等の第４級アンモニウム塩、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、燐酸エステル基等を含有する有機化合物もしくは重合体；過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンカルボン酸リチウム、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドリチウム、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メタン等の金属塩、針状導電性酸化チタン、イオン性液体等の導電性付与剤；耐熱性付与剤；難燃性付与剤；チクソ性付与剤；顔料、染料が挙げられる。

【実施例】

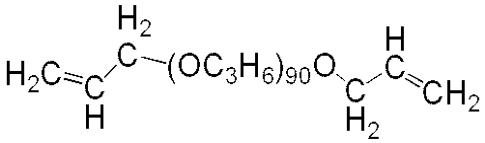
【００４９】

＜合成例１＞

攪拌棒、滴下ロート、温度計および冷却管が設置されたフラスコに、(b1)下記構造式：

【００５０】

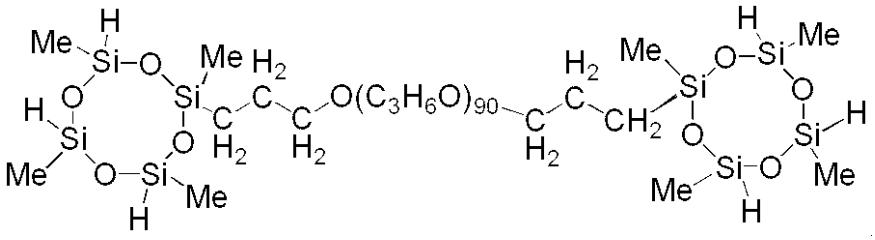
【化１９】



で表される両末端アリル基封鎖ポリオキシプロピレン 100ｇ、(b2)1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 27ｇ、およびトルエン 80ｇを仕込んだ。フラスコを 65～70℃に加熱し、塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：0.5重量％）0.1ｇを該トルエン溶液に添加した。70℃で３時間反応させた後、80℃、２KPaの条件にてトルエンおよび過剰の 1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンを留去し、25℃での粘度が 3.9 Pa・s、水素含有量 0.13重量％の下記構造式で表される化合物を得た。これを、「化合物Ｇ-１」とする。

【００５１】

【化２０】



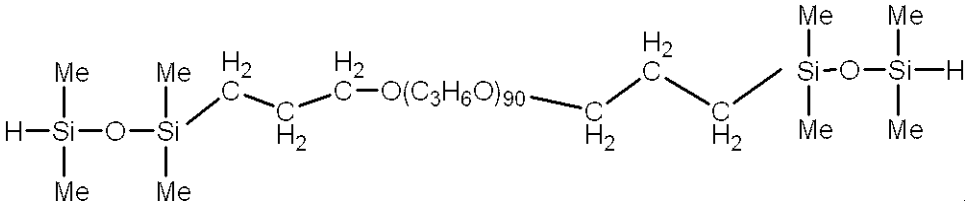
【００５２】

＜合成例２＞

合成例１に記載の(b2)1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 27ｇに代えて、(b2)テトラメチルジシロキサン 25ｇを使用したこと以外は、合成例１と同様にして、25℃での粘度が３Pa・s、水素含有量 0.033重量％の下記構造式で表される化合物を得た。これを、「化合物Ｇ-２」とする。

【００５３】

【化２１】



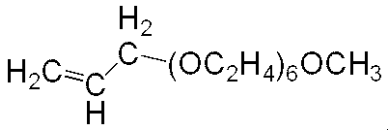
【００５４】

＜合成例３＞

合成例１に記載の(b1)両末端アリル基封鎖ポリオキシプロピレン 100ｇに代えて、(b1)下記構造式：

【００５５】

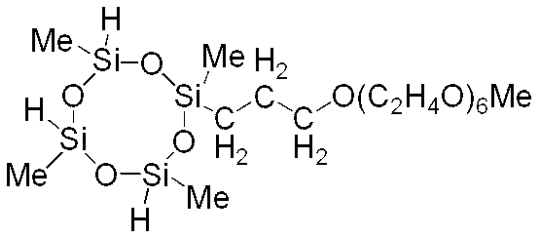
【化２２】



で表される片末端アリル基封鎖ポリオキシエチレン 100ｇを用いたこと、および(b2)1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの使用量を 27ｇから 80ｇに変更したこと以外は、合成例１と同様にして、25℃での粘度が 0.35 Pa・s、水素含有量 0.44重量％の下記構造式で表される化合物を得た。これを、「化合物Ｇ-３」とする。

【００５６】

【化２３】



【００５７】

［実施例１］

(A)1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン 22重量部、(B)化合物Ｇ-1 100重量部、および(C)塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有

量：0.5重量％）２重量部を混合して均一な組成物（(B)成分中のＳｉＨ／(A)成分中のビニル基（モル比）＝約 0.5）を調製した。
得られた組成物を 120℃で 10分間加熱して硬化させ、硬度 20（JIS K 6249 デュロメーターＡ硬度計による（以下、同様））の硬化物を得た。この硬化物表面は全く粘着性を示さなかった。

【００５８】

［実施例２］

(A)CH_2=$CH(CH_3)_2SiO_{0.5}$単位：6.7モル％、$(CH_3)_2SiO$単位：63.3モル％、および$(C_6H_5)_2SiO$単位：30モル％からなり、25℃での粘度が 0.7 Pa・sであるオルガノポリシロキサン 100重量部、(B)化合物Ｇ-1 43重量部、1-エチニルシクロヘキサノール 0.25重量部、および(C)塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：0.5重量％）２重量部を混合して均一な組成物（(B)成分中のＳｉＨ／(A)成分中のビニル基（モル比）＝約１）を調製した。
得られた組成物を 120℃で 10分間加熱して硬化させ、硬度 17の硬化物を得た。この硬化物表面は全く粘着性を示さなかった。

【００５９】

［実施例３］

(A)$(CH_3)_3SiO_{0.5}$単位：10モル％、$(CH_3)_2SiO$単位：17モル％、$(C_6H_5)_2SiO$単位：42モル％、およびCH_2=$CH(CH_3)SiO$単位：31モル％からなり、25℃での粘度が 1.5 Pa・sであるオルガノポリシロキサン 100重量部、(B)化合物Ｇ-1 380重量部、および(C)塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：0.5重量％）２重量部を混合して均一な組成物（(B)成分中のＳｉＨ／(A)成分中のビニル基（モル比）＝約２）を調製した。
得られた組成物を 120℃で 10分間加熱して硬化させ、硬度 30の硬化物を得た。この硬化物表面は全く粘着性を示さなかった。

【００６０】

［実施例４］

(A)1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン 24重量部、(B1)化合物Ｇ-1 50重量部、(B2)化合物Ｇ-3 50重量部、および(C)塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：0.5重量％）２重量部を混合して均一な組成物（(B1)＋(B2)成分中のＳｉＨ／(A)成分中のビニル基（モル比）＝約１）を調製した。
得られた組成物を 120℃で 10分間加熱して硬化させ、硬度 80の硬化物を得た。この硬化物表面は全く粘着性を示さなかった。

【００６１】

［実施例５］

(A)1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン ３重量部、(B)化合物Ｇ-2 100重量部、および(C)塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：0.5重量％）２重量部を混合して均一な組成物（(B)成分中のＳｉＨ／(A)成分中のビニル基（モル比）＝約１）を調製した。
得られた組成物を120℃で10分間加熱して硬化させ、硬度 15の硬化物を得た。この硬化物表面は全く粘着性を示さなかった。

【００６２】

［比較例１］

(a)上記合成例１に記載の両末端アリル基封鎖ポリオキシプロピレン（平均重合度 90）100ｇ、(B)化合物Ｇ-1 30ｇ、1-エチニルシクロヘキサノール 0.25ｇ、および(C)塩化白金酸－ビニルシロキサン錯体（白金金属含有量：0.5重量％）２重量部を混合して均一な組成物（(B)成分中のＳｉＨ／(a)成分中のアリル基（モル比）＝約１）を調製した。
得られた組成物を120℃で10分間加熱して硬化させ、硬度 12の硬化物を得た。この硬化物表面は強い粘着性を示した。

フロントページの続き

(56)参考文献 特許第４７６７４８１（ＪＰ，Ｂ２）
米国特許第０５８４９８１２（ＵＳ，Ａ）
特開２００３－０８１７３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　８３／００－８３／１６
Ｃ０８Ｋ　３／００－５／５９