

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3553632号
(P3553632)

(45) 発行日 平成16年8月11日(2004.8.11)

(24) 登録日 平成16年5月14日(2004.5.14)

(51) Int.Cl.⁷

C O 8 L 83/07

C O 8 L 83/05

F I

C O 8 L 83/07

C O 8 L 83/05

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平6-45925	(73) 特許権者	000109185
(22) 出願日	平成6年3月16日(1994.3.16)		ダウ コーニング アジア株式会社
(65) 公開番号	特開平7-252419		東京都千代田区丸の内1丁目1番3号
(43) 公開日	平成7年10月3日(1995.10.3)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成13年3月8日(2001.3.8)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也
		(72) 発明者	江口 勝哉
			神奈川県南足柄市岩原28-6
		(72) 発明者	鈴木 俊夫
			神奈川県秦野市南が丘5-3-91
		審査官	前田 孝泰
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルケニル含有オルガノポリシロキサン〔(A)成分〕とケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサン〔(B)成分〕と白金系触媒〔(C)成分〕を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物であり、

(A)成分が、式 $R^1_3SiO_{1/2}$ で示される単位および $SiO_{4/2}$ で示される単位を必須の構成成分とし、これらの単位の合計が全体の80モルパーセント以上であり、有機溶媒に可溶であるオルガノポリシロキサン(式中、 R^1 は独立に1価の有機基であり、1分子中少なくとも2個の式 $R^1_3SiO_{1/2}$ で示される単位は炭素原子数10以下のアルケニル基を含有する)であり、

(B)成分が、式 $R^2_3SiO_{1/2}$ で示される単位および $SiO_{4/2}$ で示される単位を必須の構成成分とし、これらの単位の合計が全体の80モルパーセント以上であり、有機溶媒に可溶であるオルガノポリシロキサン(式中、 R^2 は独立に水素原子または1価の有機基であり、少なくとも1個の R^2 が水素原子である $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位が1分子中に2個以上存在する)であり、

(A)成分の全アルケニル基に対する(B)成分の全 SiH 基のモル比が1/5から5/1の範囲内であり、白金系触媒の量が(A)成分の全アルケニル基に対して白金金属として1/100,000から1/100のモル比になる量であり、

硬化後の曲げ弾性率が100MPa以上となるような硬化性オルガノポリシロキサン組成物

。

10

20

【請求項 2】

R^1 がビニル基、メチル基またはフェニル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は新規な硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

シリコン工業の分野では、ケイ素原子上に有機基が 3 個結合したシロキサン単位、いわゆる M 単位 ($R_3SiO_{1/2}$ 単位) と、有機基が全く結合していないシロキサン単位、いわゆる Q 単位 ($SiO_{4/2}$ 単位) とからなる、有機溶媒に可溶なオルガノポリシロキサンを、MQ レジンと称している。例えば、伊藤邦雄編、「シリコンハンドブック」(日刊工業新聞社)には、そのような MQ レジンが粘着剤などに使用されていると記載されている。また、官能基を有する MQ レジンを直鎖状のシリコン生ゴムと混合して、そのシリコンゴムの補強に用いるというのは古くから知られていることである。

【0003】

しかし、アルケニル基を有する MQ レジンと、ケイ素原子結合水素原子 (SiH) を有する MQ レジンとをヒドロシリル化により直接架橋させ、弾性率の高い硬化物を得た例はこれまでに報告されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、M 単位と Q 単位を必須の構成要素とし、実用に耐える曲げ弾性率を有する硬化物を与える硬化性組成物を提供することである。より詳しくは、本発明の目的はアルケニル基と SiH 基との間のヒドロシリル化により架橋する硬化性 MQ レジン組成物を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上述課題を解決すべく検討を重ねた結果本発明に到達した。即ち、(A) 式 $R^1_3SiO_{1/2}$ で示される単位および $SiO_{4/2}$ で示される単位を必須の構成成分とし、これらの単位の合計が全体の 80 モルパーセント以上であり、有機溶媒に可溶であるオルガノポリシロキサン(式中、 R^1 は独立に 1 価の有機基であり、1 分子中少なくとも 2 個の式 $R^1_3SiO_{1/2}$ で示される単位は炭素原子数 10 以下のアルケニル基を含有する)；

(B) 式 $R^2_3SiO_{1/2}$ で示される単位および $SiO_{4/2}$ で示される単位を必須の構成成分とし、これらの単位の合計が全体の 80 モルパーセント以上であり、有機溶媒に可溶であるオルガノポリシロキサン(式中、 R^2 は独立に水素原子または 1 価の有機基であり、少なくとも 1 個の R^2 が水素原子である $R^2_3SiO_{1/2}$ 単位が 1 分子中に 2 個以上存在する)；及び

(C) 白金系触媒

の 3 つを必須成分とし、(A) 成分の全アルケニル基に対する (B) 成分の全 SiH 基のモル比が $1/5$ から $5/1$ の範囲内であり、白金系触媒の量が (A) 成分の全アルケニル基に対して白金金属として $1/100,000$ から $1/100$ のモル比になる量である硬化性組成物であって、硬化後の曲げ弾性率が 100 MPa 以上となるような硬化性オルガノポリシロキサン組成物によって本発明の目的は達成される。

【0006】

本発明の主要な成分の一つである、式 $R^1_3SiO_{1/2}$ で示される単位および $SiO_{4/2}$ で示される単位を必須の構成成分とし、これらの単位の合計が全体の 80 モルパーセント以上であり、有機溶媒に可溶であるオルガノポリシロキサンは、アルケニル官能性の MQ レジンである。ここにおいて R^1 は 1 価の有機基、好ましくはハロゲン置換基

10

20

30

40

50

を有することのある炭化水素基、より好ましくは炭素原子数 1 ~ 10 のハロゲンを含むことのある炭化水素基であるが、具体的には、ビニル基、アリル基、プロベニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基などのアリール基、クロロメチル基、トリフルオロプロピル基などのハロゲン化アルキル基が例示される。ここにおいて 1 分子中少なくとも 2 個の式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位は炭素原子数 10 以下のアルケニル基を含有することが必要であるが、これは良好な架橋物を得るためである。さらに良好な架橋物を得るためには、1 分子中少なくとも 4 個の式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位が炭素原子数 10 以下のアルケニル基を含有することが好ましい。また、アルケニル基を含有する単位の数に上限はなく、すべての式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位がアルケニル基を含有していても差しつかえない。それぞれの単位におけるアルケニル基の数に特に制限はないが、経済的な観点からは 1 個であることが好ましい。経済性や原料の入手の容易さなどを考えると、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、ヘキセニル基が好ましく、それ以外の 1 価の有機基としてはメチル基、フェニル基が好ましい。

【0007】

本成分においては、式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位と $SiO_{4/2}$ で示される単位との合計が全構成単位の 80% 以上である必要があるが、これ未満の値では十分な硬さを有する硬化物が得られないからである。上記の式で示される単位以外に含有される構成単位には特に限定はないが、式 $R^3_2 SiO$ で示される単位、 $R^3 SiO_{3/2}$ で示される単位（但し R^3 は一価の有機基であり、 R^1 について示したものと同一基が例示される）、アルコキシ基などが例示される。式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位と $SiO_{4/2}$ で示される単位の含有割合には特に限定はなく、必要とされる特性に応じて適宜決定される。例えば、高い分子量が必要な場合には式 $SiO_{4/2}$ で示される単位の含有率を大きくすることが推奨されるし、高い架橋密度が必要な場合には式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位の含有率を大きくし、かつアルケニル基の含有率を大きくすることが推奨される。式 $R^1_3 SiO_{1/2}$ で示される単位に対する $SiO_{4/2}$ で示される単位の割合が 0.3 から 3.0 の間にあることが好ましく、さらに 0.5 から 2.0 の間にあると良好な特性が得られる。

【0008】

本発明による硬化性組成物のもう一つの主要な成分である、式 $R^2_3 SiO_{1/2}$ で示される単位および $SiO_{4/2}$ で示される単位を必須の構成成分とし、これらの単位の合計が全体の 80 モルパーセント以上であり、有機溶媒に可溶であるオルガノポリシロキサンは、SiH 官能性 MQ レジンである。本成分は SiH 基を通じて (A) 成分のアルケニル基と反応し、架橋物を形成するものである。本成分は (A) 成分のアルケニル基を水素原子に変換したオルガノポリシロキサンと考えられるので、本成分に関する詳しい記述は省略する。本成分の添加量にはとくに限定はないが、良好な硬化物を得るためには、(A) 成分の全アルケニル基に対する本成分の全 SiH 基のモル比が 1/5 から 5/1 の範囲にあることが好ましく、さらに 1/3 から 3/1 の範囲にあることが好ましい。

【0009】

本発明による硬化性組成物の第 3 の成分である白金系触媒は、硬化反応を促進するものであり、ヒドロシリル化触媒として知られているものである。この触媒の種類には特に限定はなく、通常ヒドロシリル化反応や付加型シリコンゴムなどに用いられている白金系触媒であればよい。塩化白金、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、およびこれらの溶液が好適な例として示される。白金系触媒の添加量についても特に制限はないが、(A) 成分の全アルケニル基に対して白金金属として 1/100, 000 から 1/100 のモル比になるような量が適当である。

【0010】

本発明による硬化性組成物は硬化後の曲げ弾性率が 100 MPa 以上である必要があるが、この値未満の弾性率では十分な性能が発揮できないからである。曲げ弾性率を 100

10

20

30

40

50

M P a 以上にするための条件は一概に述べることはできないが、M単位とQ単位との比率、アルケニル基とS i H基との比率、硬化温度、硬化時間などが重要な要素である。

【0011】

本発明による硬化性組成物は、(A)～(C)の3成分を混合するだけで硬化するが、発明の主旨を妨げない範囲で種々の添加剤を混入することができる。例えば、室温での作業時間を確保するためのアセチレンアルコール類、アミン類、ホスフィン類；硬化物の強度や硬度、比重を増すためのシリカ、けいそう土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、各種金属酸化物；カーボンブラック、着色剤、難燃添加剤、耐熱添加剤等を混入しても何ら差しつかえない。

【0012】

10

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。例中、Meとあるのはメチル基、Viとあるのはビニル基のことである。

【0013】

(実施例1)

組成式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.38}(SiO_2)_{0.62}$ で示され、平均分子量2800であるオルガノポリシロキサン50gと、組成式 $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.5}(SiO_2)_{0.5}$ で示され、平均分子量2100であるオルガノポリシロキサン35gとを混合した。この混合物に、硬化速度調節剤としての2-メチル-3-ブチン-2-オールを2mg、硬化触媒としてのトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液を白金金属量として1mg加えて良く混合した。混合物を減圧により脱気し、5×5×50mmの型に流し込み、プレスした状態で80℃で1時間加熱した。硬化したサンプルを型から取り出した後、150℃の加熱炉でさらに3時間二次硬化した。こうして得られた硬化物の曲げ弾性率は370MPaであった。

20

【0014】

(実施例2)

組成式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(Me_3SiO_{1/2})_{0.25}(SiO_2)_{0.5}$ で示され、平均分子量1800であるオルガノポリシロキサン50gと、組成式 $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(Me_3SiO_{1/2})_{0.25}(SiO_2)_{0.5}$ で示され、平均分子量1600であるオルガノポリシロキサン35gとを混合した。この混合物に、硬化速度調節剤としてのメチルトリス(1,1-ジメチル-2-プロピノキシ)シランを5mg、硬化触媒としてのトリス(テトラメチルジビニルジシロキサン)二白金(0)のトルエン溶液を白金金属量として2mg加えて良く混合した。混合物を減圧により脱気し、射出成形機により、100℃に加熱した金型に射出した。硬化したサンプルを型から取り出した後、150℃の加熱炉でさらに3時間二次硬化した。こうして得られた硬化物の曲げ弾性率は260MPaであった。

30

【0015】

(実施例3)

組成式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.55}(SiO_2)_{0.45}$ で示され、平均分子量1600であるオルガノポリシロキサン50gと、組成式 $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.5}(SiO_2)_{0.5}$ で示され、平均分子量2100であるオルガノポリシロキサン40gとを混合した。この混合物に、ヘキサメチルジシラザンで表面処理した比表面積200m²/gの乾式シリカ15gをロールミルにより混合した。さらにこの混合物に硬化速度調節剤としての2-メチル-3-ブチン-2-オールを2mg、硬化触媒としての塩化白金酸のイソプロパノール溶液を白金金属量として15mg加えて良く混合した。混合物を減圧により脱気し、5×5×50mmの型に流し込み、プレスした状態で100℃で1時間加熱した。硬化したサンプルを型から取り出した後、200℃の加熱炉でさらに1時間二次硬化した。こうして得られた硬化物の曲げ弾性率は1090MPaであった。

40

【0016】

50

【発明の効果】

本発明のシリケート構造を有する硬化性オルガノポリシロキサン組成物は高い弾性率を有するものであり、種々のコーティング材や基板材料として有用なものである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-268764(JP,A)
特開平02-153969(JP,A)
特開平07-304957(JP,A)
特開平07-126532(JP,A)
特開平06-016939(JP,A)
特開平03-146560(JP,A)
米国特許第5446087(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)

C08L 83/00- 83/16

CA(STN)

REGISTRY(STN)