

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5846196号
(P5846196)

(45) 発行日 平成28年1月20日 (2016. 1. 20)

(24) 登録日 平成27年12月4日 (2015. 12. 4)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06	
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	
A61L 29/00 (2006.01)	A61L 29/00	S

請求項の数 15 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2013-501088 (P2013-501088)	(73) 特許権者	000002141
(86) (22) 出願日	平成24年2月22日 (2012. 2. 22)		住友ベークライト株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/054250		東京都品川区東品川2丁目5番8号
(87) 国際公開番号	W02012/115139	(74) 代理人	100106909
(87) 国際公開日	平成24年8月30日 (2012. 8. 30)		弁理士 棚井 澄雄
審査請求日	平成26年11月7日 (2014. 11. 7)	(74) 代理人	100064908
(31) 優先権主張番号	特願2011-37513 (P2011-37513)		弁理士 志賀 正武
(32) 優先日	平成23年2月23日 (2011. 2. 23)	(72) 発明者	岡田 潤
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
(31) 優先権主張番号	特願2011-37516 (P2011-37516)	(72) 発明者	妹尾 政宣
(32) 優先日	平成23年2月23日 (2011. 2. 23)		東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		ベークライト株式会社内
		審査官	岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴム系硬化性組成物、成形体及び医療用チューブ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)と、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)と、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)と、ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)と、を含有し、

前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)が、比表面積200~300m²/g、一次平均粒径7~12nmであり、

前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)が、比表面積200~300m²/g、一次平均粒径7~12nmであり、

前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)成分100重量部に対して、前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)成分を20~150重量部、及び、前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)成分を4.2~9.0重量部の割合で含有することを特徴とするシリコーンゴム系硬化性組成物。

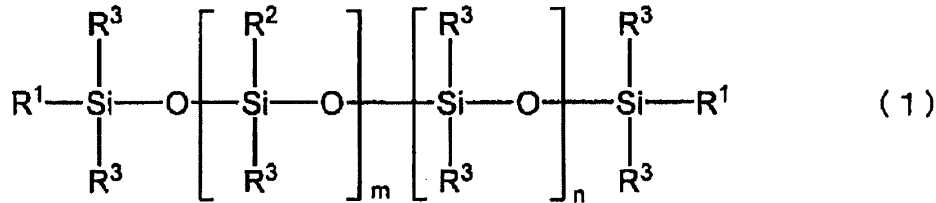
【請求項2】

前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、下記式(1)で示されるものである請求項1に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

10

20

【化1】



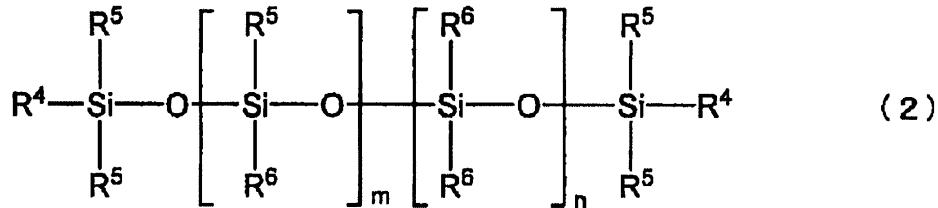
(式(1)中、mは1～1000の整数、nは3000～10000の整数であり、R¹は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基、R²は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基、R³は炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基であり、複数あるR¹及びR²の少なくとも1つがアルケニル基である。)

10

【請求項3】

前記直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)は、下記式(2)で示されるものである請求項1又は2に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【化2】



20

(式(2)中、mは0～300の整数、nは(300-m)の整数である。R⁴は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。R⁵は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。ただし、複数のR⁴及びR⁵のうち、少なくとも2つ以上がヒドリド基である。R⁶は炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。)

30

【請求項4】

前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項5】

前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、及びトリメチルエトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

40

【請求項6】

前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)が、0.1～7.0重量%の炭素を含有する、請求項1乃至5のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項7】

前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至6のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項8】

50

前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤が、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及びビニルメチルジメトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至7のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項9】

前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、ビニル基含有量が0.05~0.2モル%である第一のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と、ビニル基含有量が0.5~1.2モル%である第二のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)を含有する請求項1乃至8のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

10

【請求項10】

前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)の重合度が、4000~8000の範囲である、請求項1乃至9のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項11】

前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)はビニル基を有しないものである、請求項1乃至10のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項12】

20

前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)100重量部に対し、前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)を0.1~5重量部の割合で含有する、請求項1乃至11のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項13】

触媒量の白金又は白金化合物をさらに含有する、請求項1乃至12のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【請求項14】

請求項1乃至13のいずれか1項に記載のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体。

【請求項15】

30

請求項14に記載の成形体で構成されることを特徴とする医療用チューブ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーンゴム系硬化性組成物、該シリコーンゴム系硬化性組成物を用いた成形体、及び該成形体で構成される医療用チューブに関するものである。

本願は、2011年2月23日に日本に出願された特願2011-037513号、及び2011年2月23日に日本に出願された特願2011-037516号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

40

【0002】

シリコーンゴムは、耐熱性、難燃性、化学的安定性、耐候性、耐放射線性、電気特性等に優れていることから、幅広い分野において様々な用途に使用されている。特に、シリコーンゴムは、生理的に不活性であると共に、生体に触れた場合の体組織に対する反応が少ないため、医療用各種カテーテル等、医療器具の材料としても利用されている。

【0003】

医療用カテーテルは、胸腔や腹腔等の体腔、消化管や尿管等の管腔部、血管等に挿入し、体液の排出や、薬液、栄養剤及び造影剤等の注入点滴に用いられる管であり、生体適合性の他、耐傷付き性(耐引裂き性)、耐キック性(引張り強度)、透明性、柔軟性(引張り伸び性)等が要求される。医療用カテーテルの具体的用途としては、例えば、術後の血

50

液や膿等の排液除去用吸引器のドレナージチューブや、経皮的内視鏡下胃ろう造設術（PEG）等の術後の栄養摂取用チューブ等が挙げられる。また、カテーテル用の極細チューブ状のシリコンゴムを製造するためには、シリコンゴム材料であるシリコンゴム組成物は押し出し成形性を有することが求められる。

【0004】

医療用カテーテルの材料としては、シリコンゴムの他、軟質ポリ塩化ビニル等も一般的に使用されている。ポリ塩化ビニル等と比較して、シリコンゴムは、生体適合性及び柔軟性の点において優れるものの、引裂き強度や引張り強度等の強度面、特に引裂き強度の向上が求められている。引裂き強度が充分でないと、施術中の針や刃物等による傷によってカテーテルが破けたり、或いは、引張り強度が充分でないと、カテーテルが折れ曲がって降伏して閉塞（キンク）し、排出されるべき体液や注入されるべき薬液等のカテーテル内の流通が滞ってしまう。

10

【0005】

そこで、シリコンゴムの引裂き強度や引張り強度を高めるべく、様々な方法が提案されている（例えば、特許文献1～8）。

例えば、特許文献1では、高粘度及び低ビニル基含有量のオルガノポリシロキサン（生ゴム（A））を主体とし、これに、低粘度及び高ビニル基含有量のオルガノポリシロキサン（シリコンオイル（B））、ビニル基含有オルガノポリシロキサン共重合体（ビニル基含有シリコンレジン（C））、オルガノ水素シロキサン（架橋剤（D））、白金又は白金化合物（硬化触媒（E））、及び微粉末シリカ（充填剤（F））を配合した硬化性シリコンゴム組成物が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平7-331079号公報

【特許文献2】特開平7-228782号公報

【特許文献3】特開平7-258551号公報

【特許文献4】米国特許3,884,866号公報

【特許文献5】米国特許4,539,357号公報

【特許文献6】米国特許4,061,609号公報

【特許文献7】米国特許3,671,480号公報

【特許文献8】特開2005-68273号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

シリコンゴムに高い引裂き性を付与するための具体的な方法としては、シリカ微粒子等の無機充填材の添加、架橋密度の疎密化（シリコンゴムの系中に架橋密度が高い領域と低い領域とを分布させる）等が挙げられる。架橋密度の疎密化による引き裂き性の向上は、架橋密度の高い領域が、引裂き応力に対する抗力として作用するためと考えられている。

40

しかしながら、さらなるシリコンゴムの機械的強度、特に引裂き強度の向上が求められている。

また、医療用カテーテルの材料として、シリコンゴムには、ある程度の硬度を有することが求められている。硬度の低い材料から構成されるカテーテルは、目的部位（たとえば、胸腔）への挿入時に挿入抵抗による変形を引き起こす（いわゆる腰がない）、耐キンク性が低く、閉塞を起こす等の問題が生じやすいためである。

以上のように、シリコンゴムの機械的強度向上が求められており、特に、引裂き強度及び硬度に優れたシリコンゴムの開発が望まれている。

【0008】

本発明は、上記実情を鑑みて成し遂げられたものであり、優れた引裂き強度を有するシ

50

リコーンゴムが得られる、シリコーンゴム系硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

また本発明は、優れた引張り強さ、引裂き強度及び硬度を兼備したシリコーンゴムが得られる、シリコーンゴム系硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

このような目的は、下記(1)～(15)に記載の本発明により達成される。

【0010】

(1) ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)と、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)と、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)と、ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)と、を含有し、

前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)が、比表面積200～300m²/g、一次平均粒径7～12nmであり、

前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)が、比表面積200～300m²/g、一次平均粒径7～12nmであり、

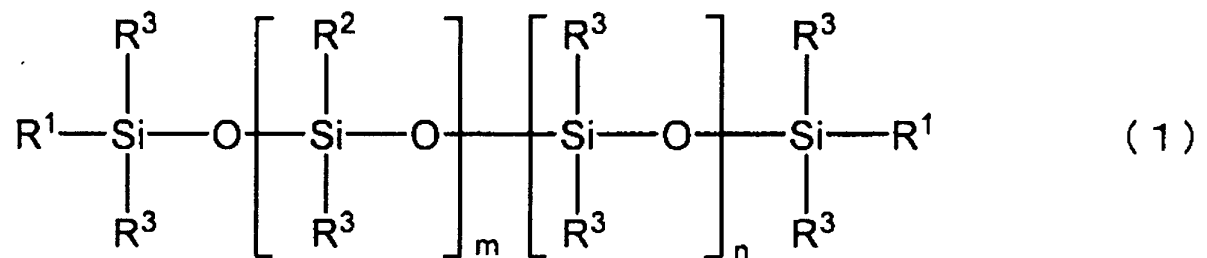
前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)成分100重量部に対して、前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)成分を20～150重量部、及び、前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)成分を4.2～9.0重量部の割合で含有することを特徴とするシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0011】

(2) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、下記式(1)で示されるものである、上記(1)のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0012】

【化1】



【0013】

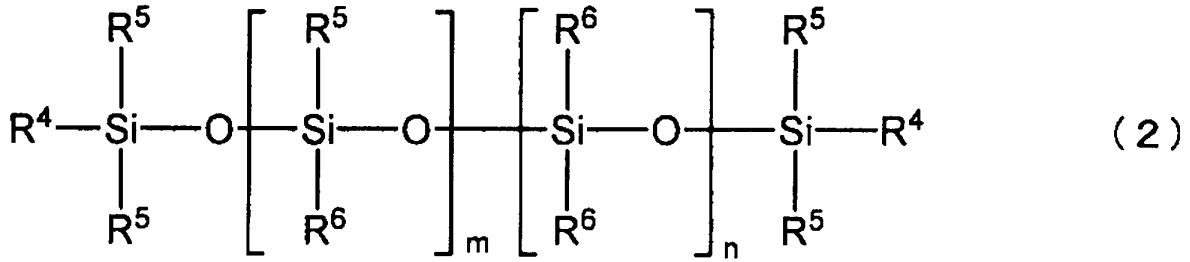
(式(1)中、mは1～1000の整数、nは3000～10000の整数であり、R¹は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基、R²は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基、R³は炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基であり、複数あるR¹及びR²の少なくとも1つがアルケニル基である。)

【0014】

(3) 前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)は、下記式(2)で示されるものである、上記(1)又は(2)のシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0015】

【化2】



【0016】

(式(2)中、 m は0～300の整数、 n は(300 - m)の整数である。 R^4 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリアル基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。 R^5 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリアル基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。ただし、複数の R^4 及び R^5 のうち、少なくとも2つ以上がヒドリド基である。 R^6 は炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基、アリアル基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。)

10

【0017】

(4) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記(1)乃至(3)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

20

【0018】

(5) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、及びトリメチルエトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記(1)乃至(4)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0019】

(6) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)が、0.1～7.0重量%の炭素を含有する、上記(1)乃至(5)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

30

【0021】

(7) 前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記(1)乃至(6)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0022】

(8) 前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤が、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及びビニルメチルジメトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記(1)乃至(7)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

40

【0024】

(9) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、ビニル基含有量が0.05～0.2モル%である第一のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と、ビニル基含有量が0.5～1.2モル%である第二のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)を含有する上記(1)乃至(8)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0025】

(10) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)の重合度が、4000～8000の範囲である、上記(1)乃至(9)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組

50

成物。

【0026】

(11) 前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)はビニル基を有しないものである、上記(1)乃至(10)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0027】

(12) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)100重量部に対し、前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)を0.1~5重量部の割合で含有する、上記(1)乃至(11)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

【0029】

(13) 触媒量の白金又は白金化合物をさらに含有する、上記(1)乃至(12)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。 10

【0030】

(14) 上記(1)乃至(13)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体。

【0031】

(15) 上記(14)の成形体で構成されることを特徴とする医療用チューブ。

【0032】

(16) ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)と、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)と、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)と、を含有することを特徴とするシリコーン 20
ゴム系硬化性組成物。

(17) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、上記式(1)で示されるものである、上記(16)のシリコーンゴム系硬化性組成物。

(18) 前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)は、上記式(2)で示されるものである、上記(16)又は(17)のシリコーンゴム系硬化性組成物。

(19) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記(16)乃至(18)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(20) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、及びトリメチルエトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記(16)乃至(19)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。 30

(21) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)が、0.1~7.0重量%の炭素を含有する、上記(16)乃至(20)のいずれかのシリコーンゴム硬化性組成物。

(22) 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)は、比表面積が30~500m²/g、平均1次粒子径が100nm以下である、上記(16)乃至(21)のいずれかのシリコーンゴム硬化性組成物。

(23) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、ビニル基含有量が0.05~0.2モル%である第一のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と、ビニル基含有量が0.5~12モル%である第二のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)を含有する上記(16)乃至(22)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。 40

(24) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)の重合度が、4000~8000の範囲である、上記(16)乃至(23)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(25) 前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)はビニル基を有しないものである、上記(16)乃至(24)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(26) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)100重量部に対し、前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)を0.1~5重量部、及び、ト 50

リメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー（C）を20～150重量部の割合で含有する、上記（16）乃至（25）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（27） 触媒量の白金又は白金化合物をさらに含有する、上記（16）乃至（26）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（28） 上記（16）乃至（27）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体。

（29） 上記（28）の成形体で構成されることを特徴とする医療用チューブ。

【0033】

（30） ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）と、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン（B）と、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー（C）と、ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー（D）と、を含有することを特徴とするシリコーンゴム系硬化性組成物。

（31） 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）は、上記式（1）で示されるものである、上記（30）のシリコーンゴム系硬化性組成物。

（32） 前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン（B）は、上記式（2）で示されるものである、上記（30）又は（31）のシリコーンゴム系硬化性組成物。

（33） 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記（30）乃至（32）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（34） 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤が、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルクロロシラン、トリメチルメトキシシラン、及びトリメチルエトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記（30）乃至（33）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（35） 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー（C）が、0.1～7.0重量%の炭素を含有する、上記（30）乃至（34）のいずれかのシリコーンゴム硬化性組成物。

（36） 前記トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー（C）は、比表面積が30～500m²/g、平均1次粒子径が100nm以下である、上記（30）乃至（35）のいずれかのシリコーンゴム硬化性組成物。

（37） 前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤が、シラザン、クロロシラン及びアルコキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記（30）乃至（36）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（38） 前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤が、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ジビニルテトラメチルジシラザン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及びビニルメチルジメトキシシランから選ばれる少なくとも1種である、上記（30）乃至（37）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（39） 前記ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー（D）の比表面積が30～500m²/g、平均1次粒子径が100nm以下である、上記（30）乃至（38）のいずれかのシリコーンゴム硬化性組成物。

（40） 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）は、ビニル基含有量が0.05～0.2モル%である第一のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A1）と、ビニル基含有量が0.5～1.2モル%である第二のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A2）を含有する上記（30）乃至（39）のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

（41） 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）の重合度が、4000

10

20

30

40

50

～ 8000 の範囲である、上記(30)乃至(40)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(42) 前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)はビニル基を有しないものである、上記(30)乃至(41)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(43) 前記ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)100重量部に対し、前記直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)を0.1～5重量部、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)を20～150重量部、及びビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)を0.5～100重量部の割合で含有する、上記(30)乃至(42)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(44) 触媒量の白金又は白金化合物をさらに含有する、上記(30)乃至(43)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(45) 硬化後の物性が、

JIS K 6253(2006)のタイプAデュロメータ硬さが55以上である、シリコーンゴムを与える、上記(30)乃至(44)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物。

(46) 上記(30)乃至(45)のいずれかのシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体。

(47) 上記(46)の成形体で構成されることを特徴とする医療用チューブ。

【発明の効果】

【0050】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、引張り強度及び引裂き強度等の機械的強度、特に引裂き強度に優れるものである。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体及び該成形体で構成される医療用チューブは機械的強度が高い。すなわち、本発明によれば、耐傷付き性及び耐キック性、特に耐傷付き性に優れたシリコーンゴム製医療用カテーテルを提供することが可能である。

また、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、優れた機械的強度、特に引張り強度、引裂き強度及び硬度のバランスに優れるものである。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体及び該成形体で構成される医療用チューブは引張り強度、引裂き強度及び硬度等の機械的強度が高い。すなわち、本発明によれば、耐キック性、耐傷付き性及び挿入性のいずれにも優れたシリコーンゴム製医療用カテーテルを提供することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【0051】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)と、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)と、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(C)と、を含有することを特徴とする。

【0052】

シリコーンゴムの機械的強度、特に引張り強度の向上を目的として、シリコーン系硬化性組成物にシリカフィラーを添加させることはしばしばなされているが、今回、本発明者の鋭意検討の結果、少なくともビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)を原料とする特定のマトリックスを含むシリコーンゴムにおいて、特定のシリカカップリング剤で表面処理したシリカフィラーを添加することによって、引裂き強度を大幅に向上できることが見出された。

すなわち、本発明者は、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)と、予めトリメチルシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理が施されたシリカフィラー(C)[以下、単に、トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)ということがある]とを組み合わせることに

10

20

30

40

50

よって、シリコーンゴムの機械的強度、特に引裂き強度の向上が達成されることを見出した。

具体的には、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)と、予めジメチルシリル基を有するシランカップリング剤(ジメチルジクロロシラン)による表面処理が施されたシリカフィラーとを組み合わせた場合と比較して、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)と、予めトリメチルシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理が施されたシリカフィラー(C)とを組み合わせた場合、驚くべきことに、引張り強度を保持したまま、シリコーンゴムの引裂き強度を大幅に向上できることを見出された。さらには、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)と、トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)とを組み合わせた場合、引張り強度を保持したまま、シリコーンゴムの切断伸びが著しく高まることも見出された。

10

【0053】

上記のように、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)と組み合わせる充填材として、シリカフィラーを用い、且つ、該シリカフィラーをトリメチルシリル基を有するシランカップリング剤で予め表面処理することによって、シリコーンゴムの引裂き強度が向上する理由は、以下のように推測される。

【0054】

20

すなわち、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)を含むシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させて得られるシリコーンゴムにおいて、シリカフィラーは、充填量の増加に伴い、その補強効果が増し、シリコーンゴムを高弾性率を示す固い材料にすることができるというメリットがある一方、高充填することによって、シリコーンゴムの破断伸びが低下していき、引裂き強度が低下していくというデメリットを有している。

【0055】

本発明においては、このようなシリカフィラーに、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理を施すことによって、シリカフィラーの疎水性が高くなり、その結果、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)を含むシリコーンゴム系硬化性組成物において、シリカフィラーの凝集力が低下(シラノール基による水素結合による凝集が少なくなる)し、その結果、該組成物中のシリカフィラーの分散性が向上すると推測される。さらに、シリカフィラーの疎水性が高くなる結果、上記シリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させて得られるシリコーンゴムのマトリックス変形の際、マトリックス内でのシリカフィラーの滑り性が向上すると推測される。そして、上記シリカフィラーの分散性の向上及び滑り性の向上によって、シリカフィラーによるシリコーンゴムの機械的強度の補強効果、特に引裂き強度が増大したと推測される。

30

【0056】

また、機械的強度のうち、特に引裂き強度が向上した理由は、次のように考えられる。すなわち、シリカフィラーの分散性の向上により、シリカフィラーとゴムマトリックスとの界面が増大し、シリカフィラーから作用を受けるゴム分子鎖が増大する。これにより、シリカフィラーによる補強効果が増し、機械強度が向上する。このシリカフィラーの作用を受けるゴム分子鎖は、シリカフィラーとの相互作用により分子運動性が低下し、分子運動性の高い部分に比べて、固い構造となる。シリコーンゴムの引裂き挙動において、初期のクラックが生長・伝播する際に、固い構造に引裂き応力が加わると、抗力として作用し、結果的に引裂き強度が増大する。

40

尚、上記ジメチルシリル基含有シランカップリング剤は、無機充填剤の疎水性表面処理剤として知られているが、上記したように、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤を用いた場合と比較して、引裂き強度は大幅に弱かった。このように引裂き強度に

50

大きな差が生じた理由は、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤に比べて、ジメチルシリル基含有シランカップリング剤は、シリカフィラーの凝集力を低下させる作用が弱いためと推測される。その結果、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤を用いた場合に得られる、上記したような効果が得られなかったと考えられる。特に、後述するように、シリカフィラーの量を増加させた際には、その差がさらに大きくなることが確認されている（実施例及び比較例参照）。

【0057】

以上のように、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることで得られるシリコーンゴムは、優れた引張り強度及び引裂き強度を呈する。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いることによって、耐傷付き性及び耐キック性に優れたシリコーンゴム製カテーテルを得ることができる。

10

【0058】

以下、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を構成する各成分について詳しく説明する。本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、上記(A)～(C)成分を必須成分とするものである。

【0059】

(A) ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン

ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)は、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物の主成分であり、直鎖構造を有する重合体である。ビニル基を含有し、該ビニル基が加硫時の架橋点となる。

20

【0060】

ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)のビニル基の含有量は、特に限定されないが、0.01～15モル%、さらに0.05～12モル%であることが好ましい。ここで、ビニル基含有量は、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)を構成する全ユニットを100モル%としたときのビニル基含有シロキサンユニットのモル%である。但し、ビニル基含有シロキサンユニット1つに対して、ビニル基1つであるとする。

【0061】

ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)の重合度は特に限定されないが、通常、3000～10000の範囲であり、好ましくは4000～8000の範囲である。

30

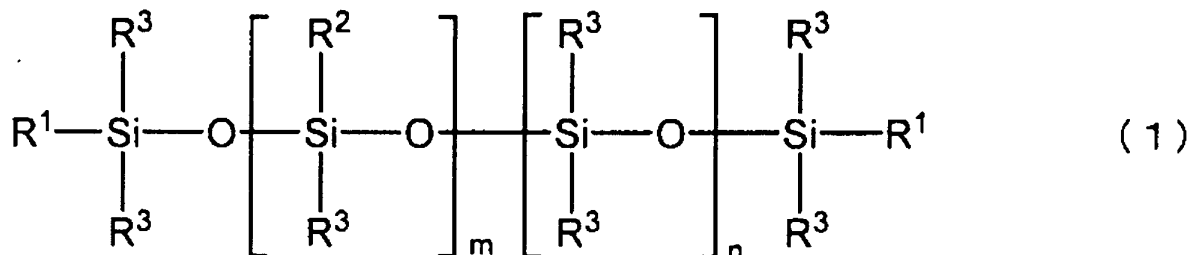
ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)の比重は、通常、0.9～1.1の範囲である。

【0062】

ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)としては、下記式(1)で表される構造を有するものが好ましい。

【0063】

【化5】



40

【0064】

(式(1)中、mは1～1000の整数、nは3000～10000の整数であり、R¹は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基、R²は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基、R³は炭素数1～8の

50

置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基であり、複数ある R^1 及び R^2 の少なくとも1つがアルケニル基である。))

【0065】

式(1)において、 R^1 は炭素数1~10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。炭素数1~10のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基等が挙げられ、中でも、ビニル基が好ましい。炭素数1~10のアリール基としては、例えば、フェニル基等が挙げられる。

【0066】

また、 R^2 は炭素数1~10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。炭素数1~10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。炭素数1~10のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基が挙げられる。炭素数1~10のアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

【0067】

また、 R^3 は炭素数1~8の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。炭素数1~8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。炭素数1~8のアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

【0068】

式(1)中の R^1 及び R^2 の置換基としては、例えば、メチル基、ビニル基等が挙げられ、 R^3 の置換基としては、例えば、メチル基等が挙げられる。

尚、式(1)中、複数の R^1 は互いに独立したものであり、互いに異なっていてもよいし、同じであってもよい。 R^2 、及び R^3 についても同様である。

但し、複数ある R^1 及び R^2 の少なくとも1つがビニル基を有する、すなわち、複数ある R^1 及び R^2 の少なくとも1つがアルケニル基である。

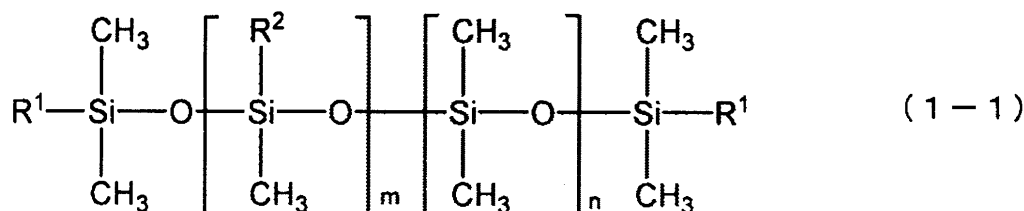
【0069】

m 、 n は、式(1)で表されるビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)を構成する繰り返し単位の数であり、 m は1~1000の整数、 n は3000~10000の整数である。 m は、好ましくは40~700であり、 n は、好ましくは3600~8000である。

式(1)で表されるビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)の具体的構造としては、下記式(1-1)で表されるものが挙げられる。

【0070】

【化6】



【0071】

式(1-1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、メチル基又はビニル基であり、少なくとも一方がビニル基である。

【0072】

本発明においては、(A)ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサンとして、ビニル基含有量が0.05~0.2モル%である第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と、ビニル基含有量が0.5~12モル%である第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)とを含有することが好ましい。シリコーンゴムの原料で

10

20

30

40

50

ある生ゴムとして、一般的なビニル基含有量を有する第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と、ビニル基含有量が高い第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)とを組み合わせることで、ビニル基を偏在化させることができ、シリコーンゴムの架橋ネットワーク中に、効果的に架橋密度の疎密を形成することができるからである。すなわち、効果的にシリコーンゴムの引裂き強度を高めることができる。

具体的には、(A)ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサンとして、例えば、上記式(1-1)において、 R^1 がビニル基である単位及び/又は R^2 がビニル基である単位を、0.05~0.2モル%含む第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と、 R^1 がビニル基である単位及び/又は R^2 がビニル基である単位を、0.5~1.2モル%含む第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)とを用いることが好ましい。

10

【0073】

第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)は、ビニル基含有量が0.1~0.15モル%であることが好ましい。また、第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)は、ビニル基含有量が、0.8~8.0モル%であることが好ましい。

第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)と第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)とを組み合わせる場合、(A1)と(A2)の比率は特に限定されないが、通常、重量比でA1:A2が1:0.05~1:0.6、特に1:0.08~1:0.5であることが好ましい。

20

第1及び第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)及び(A2)は、それぞれ1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

【0074】

(B)直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン

直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)は、直鎖構造を有し、且つ、Siに水素が直接結合した構造(Si-H)を有し、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)のビニル基の他、シリコーンゴム系硬化性組成物に配合される成分のビニル基とヒドロシリル化反応し、これら成分を架橋するものである。

【0075】

直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)において、Siに直接結合する水素原子(ヒドリド基)の量は特に限定されない。シリコーンゴム系硬化性組成物において、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)中のビニル基1モルに対し、直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)のヒドリド基量が、0.5~5モルとなる量が好ましく、さらに好ましくは1~3.5モルとなる量である。

30

直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)の分子量は特に限定されないが、重量平均分子量が20000以下であることが好ましく、特に重量平均分子量が7000以下であることが好ましい。直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)の重量平均分子量は、GPC(ゲル透過クロマトグラフィー)により測定することができる。

【0076】

直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)は、通常、ビニル基を有しないものであることが好ましい。分子内の架橋反応が進行する可能性があるからである。

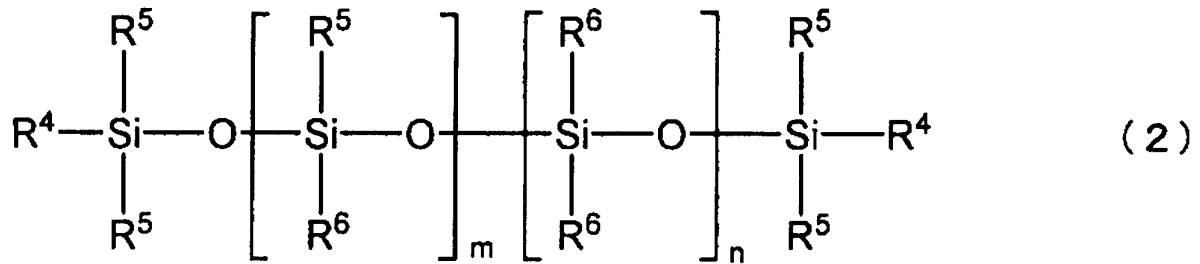
40

【0077】

直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)としては、下記式(2)で表される構造を有するものが好ましい。

【0078】

【化7】



【0079】

(式(2)中、 m は0～300の整数、 n は(300 - m)の整数である。 R^4 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。 R^5 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。ただし、複数の R^4 及び R^5 のうち、少なくとも2つ以上がヒドリド基である。 R^6 は炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。)

10

【0080】

式(2)において、 R^4 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。炭素数1～10のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基等が挙げられ、中でも、ビニル基が好ましい。炭素数1～10のアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

20

【0081】

また、 R^5 は炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基、これらを組み合わせた炭化水素基、又はヒドリド基である。炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。炭素数1～10のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基等が挙げられ、中でも、ビニル基が好ましい。炭素数1～10のアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。

30

【0082】

尚、式(2)中、複数の R^4 は互いに独立したものであり、互いに異なってもよいし、同じであってもよい。 R^5 についても同様である。ただし、複数の R^4 及び R^5 のうち、少なくとも2つ以上がヒドリド基である。

【0083】

また、 R^6 は炭素数1～8の置換又は非置換のアルキル基、アリール基、又はこれらを組み合わせた炭化水素基である。炭素数1～8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。炭素数1～8のアリール基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。複数の R^6 は互いに独立したものであり、互いに異なってもよいし、同じであってもよい。

40

【0084】

式(1)中の R^4 、 R^5 、 R^6 の置換基としては、例えば、メチル基、ビニル基等が挙げられ、分子内の架橋反応を防止する観点から、メチル基が好ましい。

【0085】

m 、 n は、式(2)で表される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)を構成する繰り返し単位の数であり、 m は0～300の整数、 n は(300 - m)の整数である。好ましくは、 m は0～150の整数、 n は(150 - m)の整数である。

【0086】

直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン(B)は、1種のみを単独で用いてもよ

50

いし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0087】

(C)トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)は、予め、シリカフィラーを、トリメチルシリル基 $[(CH_3)_3-Si-]$ を有するシランカップリング剤(以下、トリメチル基含有シランカップリング剤ということがある)で表面処理したものである。

【0088】

ここで、シリカフィラーをトリメチルシリル基含有シランカップリング剤で表面処理するとは、シリカフィラー表面に存在する、ケイ素原子に結合したヒドロキシル基(シラノール基 $Si-OH$)を、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤由来のトリメチルシリル基を含有する官能基に、置換する処理、或いは、シリカフィラー表面に、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤由来のトリメチルシリル基を含有する官能基を、付加する処理を意味する。

【0089】

トリメチルシリル基含有シランカップリング剤は、トリメチルシリル基を含有する官能基と加水分解基とを有しており、加水分解条件において、加水分解基が加水分解してヒドロキシル基が生成する。ここで、トリメチルシリル基を含有する官能基とは、トリメチルシリル基そのもの、若しくは、トリメチルシリル基をその一部として含む基を意味する。本発明においてトリメチルシリル基含有シランカップリング剤は、典型的には、トリメチルシリル基のケイ素原子に加水分解基が結合した構造を有しており、加水分解条件において、加水分解基が加水分解し、トリメチルシリル基のケイ素にヒドロキシル基が結合したシラノールが生成する。

トリメチルシリル基含有シランカップリング剤の加水分解基の加水分解によって生成したヒドロキシル基(典型的にはシラノール)は、シリカフィラーの表面に存在する上記ヒドロキシル基と脱水縮合反応し、シランカップリング剤のトリメチルシリル基を含有する官能基と、シリカフィラーのケイ素原子とが、酸素(O)を介して共有結合される。典型的には、シランカップリング剤のトリメチルシリル基のケイ素原子と、シリカフィラーのケイ素原子とが、酸素(O)を介して共有結合される。

以上のようにして、シリカフィラーの表面に存在していたシラノール基のヒドロキシル基が、トリメチルシリル基を含有する官能基で置換される。

【0090】

トリメチルシリル基含有シランカップリング剤で表面処理されるシリカフィラーとしては、乾式シリカ、湿式シリカが挙げられ、中でも、シリコーンゴムの押出成型性の観点から乾式シリカが好ましく、特にヒュームドシリカが好ましい。

【0091】

トリメチルシリル基含有シランカップリング剤としては、トリメチルシリル基を含有すると共に、加水分解条件においてヒドロキシル基を生成し、シリカフィラー表面に存在するシラノール基のヒドロキシル基と脱水縮合反応が可能な加水分解基を有するものであれば、特に限定されない。具体例としては、シラザン、クロロシラン、及びアルコキシシランが挙げられる。

【0092】

シラザンとしては、トリメチルシリル基のケイ素原子が窒素原子に結合した構造を有していれば特に限定されず、例えば、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

【0093】

クロロシランとしては、トリメチルシリル基のケイ素原子が塩素原子に結合した構造を有していれば特に限定されず、例えば、トリメチルクロロシラン等が挙げられる。

【0094】

アルコキシシランとしては、トリメチルシリル基のケイ素原子がアルコキシ基に結合した構造を有していれば特に限定されず、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等が挙げられる。

【0095】

中でも、ヘキサジメチルジシラザン、トリメチルククロシラン、トリメチルメトキシシラン及びトリメチルエトキシシランから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0096】

トリメチルシリル基含有シランカップリング剤による、シリカフィラーの表面処理の度合いは、用いるシランカップリング剤の種類やシリカフィラーの表面積等によって好適な範囲が異なるため、特に限定されないが、表面処理後のトリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)が、0.1~7.0重量%の炭素、特に、1.0~4.0重量%の炭素、中でも1.5~3.0重量%の炭素を含有するように行われることが好ましい。トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)の炭素含有量は、シリカフィラーの表面に化学結合したシランカップリング剤に由来する有機基の炭素量に由来し、シランカップリング剤によるシリカフィラーの表面処理度合いの日安となる。トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)が、上記範囲のような炭素含有量を有することによって、シリコーンゴムの引裂き強度及び引張り強度、特に引裂き強度を、大幅に向上させることが可能となる。

10

【0097】

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)の炭素含有量は、以下のようにして算出することができる。

すなわち、微量炭素分析装置を用いて、1000~1200の酸素雰囲気下、トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)を熱分解し、生成するCO₂量を測定することで算出することができる。

20

【0098】

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)は、シリカフィラーの表面に存在するシラノール基のヒドロキシル基の全てが、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤に由来するトリメチルシリル基含有官能基で置換されることが好ましい。

【0099】

トリメチルシリル基含有シランカップリング剤による、シリカフィラーの表面処理方法は、特に限定されず、例えば、特表2007-526373に記載の方法を採用することができる。

具体的には、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤による表面処理を施していないシリカフィラー(未処理シリカフィラー)に、まず水を吹き付け、続いて、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤を吹き付け、次いで、熱処理する方法が挙げられる。ここで、水は、塩酸等の酸により酸性化(例えば、pH1~7)したものをを用いてもよい。シランカップリング剤は、必要に応じて、適切な溶媒に溶解して吹き付けてもよい。水やシランカップリング剤の吹き付けは、例えば、一流体ノズル、二流体ノズル、超音波ノズル等を用いて行うことができる。吹き付けは、混合手段を有する容器内で、シリカフィラーの攪拌処理を行いながら実施することが好ましい。水やシランカップリング剤の吹き付けの後、必要に応じて、シリカフィラーと水及び/又はシランカップリング剤との混合を行ってもよい。熱処理の温度及び時間は適宜設定できるが、例えば、20~400で0.1~6時間加熱することができる。熱処理は、窒素ガス雰囲気等の不活性雰囲気下で行うこともできる。

30

或いは、未処理シリカフィラーを、シランカップリング剤の蒸気に晒し、次いで、加熱(例えば50~800)する方法が挙げられる。熱処理は、不活性雰囲気下で行うこともできる。

40

【0100】

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)は、比表面積が、30m²/g以上、特に100m²/g以上であることが好ましく、500m²/g以下、特に300m²/g以下であることが好ましい。上記比表面積は、特に、30~500m²/gの範囲内であることが好ましい。

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー(C)の比表面積は、常法、例えば、BE

50

T比表面積法等によって測定することができる。

【0101】

また、トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C）は、平均一次粒子径が、100nm以下、特に20nm以下であることが好ましい。

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C）の平均一次粒子径は、常法によって測定することができる。

【0102】

トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C）は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、異なるトリメチルシリル基含有シランカップリング剤を用いて表面処理したシリカフィラー（C）を組み合わせてもよい。

10

【0103】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は上記（A）～（C）成分以外の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、下記白金又は白金化合物（E）が挙げられる。

（E）白金又は白金化合物

白金又は白金化合物（E）は、加硫の触媒として作用する成分であり、その添加量は触媒量である。具体的な成分としては、公知のものを使用することができる。例えば、白金黒、白金をシリカやカーボンブラック等に担持させたもの、塩化白金酸又は塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンの錯塩、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩等が挙げられる。触媒成分である白金又は白金化合物（E）は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0104】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、上記（A）～（C）、（E）成分の他、シリコーンゴム系硬化性組成物に配合される公知の成分を含有していてもよい。例えば、珪藻土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化セリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ガラスウール、マイカ等が挙げられる。その他、分散剤、顔料、染料、帯電防止剤、酸化防止剤、難燃剤、熱伝導性向上剤等を適宜配合することができる。

【0105】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物において、各成分の含有割合は特に限定されないが、通常、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）100重量部に対し、直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン（B）を0.1～5重量部、及び、トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C）を20～150重量部の割合で含有することが好ましい。特に、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）100重量部に対し、直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン（B）を0.1～2.0重量部、及び、トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C）を50～100重量部の割合で含有することが好ましい。

30

【0106】

白金又は白金化合物（E）の含有量は、触媒量であり、適宜設定することができるが、具体的には、（A）～（C）の合計量100重量部に対して0.05～5重量部、特に0.1～1重量部の範囲が好ましい。

40

【0107】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、上記成分を、任意の混練装置により、均一に混合することによって得られる。混練装置としては、例えば、ニーダー、2本ロール、パンバリーミキサー（連続ニーダー）、加圧ニーダー等が挙げられる。

触媒である白金又は白金化合物（E）は、ハンドリング性の観点から、予め、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）に分散させることが好ましい。

【0108】

以上のようにして得られた本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物は、例えば、140～180 で5～15分間加熱（1次硬化）した後、200 で4時間ポストバーク（2

50

次硬化)することによってシリコーンゴムを得ることができる。

【0109】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることによって、引裂き強度や引張り強度、特に引裂き強度に優れたシリコーンゴムを得ることができる。

【0110】

また、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることによって、JIS K 6251(2004)によるダンベル状3号形試験片の切断時伸び(ひずみ)が、1000%以上のシリコーンゴムを得ることができる。すなわち、本発明によれば、シリカフィラーを高充填しても高い伸びを維持したな特性を有するシリコーンゴムを得ることができる。

10

また、JIS K 6252(2001)によるクレセント形試験片の切断に至るまでの伸び(ストローク)が、100mm以上のシリコーンゴムを得ることができる。すなわち、本発明によれば、シリカフィラーを高充填しても高い伸びを維持したな特性を有するシリコーンゴムを得ることができる。

【0111】

ここで、上記引張り強さ及び切断時伸びは、試験片の厚みを1mmとする以外は、JIS K 6251(2004)に準拠して、本発明のシリコーン系硬化性組成物を硬化して作製した試験片を用いて測定することができる。

また、上記引裂き強さ及びストロークは、試験片の厚みを1mmとする以外は、JIS K 6252(2001)に準拠して、本発明のシリコーン系硬化性組成物を硬化して作製した試験片を用いて測定することができる。

20

上記のような引張り強さ及び引裂き強さを有するシリコーンゴムを用いることで、上記機械的強度に優れた成形体を得ることができる。そして、このような成形体を用いることによって、耐キック性及び耐傷付き性に優れたシリコーンゴム製医療用チューブ(例えばカテーテル)を得ることができる。

【0112】

また本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物の別の態様として、ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー(D)をさらに含有することが好ましい。

【0113】

シリコーンゴムの機械的強度の向上を目的として、シリコーン系硬化性組成物にシリカフィラーを添加させることはしばしばなされているが、今回、本発明者の鋭意検討の結果、少なくともビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)を原料とする特定のマトリックスを含むシリコーンゴムにおいて、特定のシリカカップリング剤で表面処理したシリカフィラーを2種組み合わせることで、引張り強度、引裂き強度及び硬度のバランスを向上できることが見出された。

30

すなわち、本発明者は、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)と、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理が予め施されたシリカフィラー(C)[以下、単に、シリカフィラー(C)ということがある]及びビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理が予め施されたシリカフィラー(D)[以下、単に、シリカフィラー(D)ということがある]とを組み合わせることによって、シリコーンゴムの機械的強度の向上、特に引張り強度、引裂き強度及び硬度のバランスの向上が達成されることを見出した。

40

【0114】

上記のように、本態様において、シリコーンゴムの引張り強度、引裂き強度及び硬度のバランスが向上可能な理由は、以下のように推測される。

【0115】

すなわち、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)及び直鎖状オルガノハイ

50

ドロジェンポリシロキサン（B）を含むシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させて得られるシリコーンゴムにおいて、シリカフィラーは、充填量の増加に伴い、その補強効果が増し、シリコーンゴムを高弾性率を示す固い材料にすることができるというメリットがある一方、高充填していくことで、シリコーンゴムの破断伸びが低下していき、引裂き強度が低下していくというデメリットを有している。

【0116】

本態様においては、シリカフィラーとして、シリカフィラーに予めトリメチルシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理を施したもの（C）と、シリカフィラーに予めビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤により表面処理を施したもの（D）とを、併用することによって、上記のようなシリカフィラーのデメリットを払拭し、シリコーンゴムの特性向上に成功した。

10

【0117】

まず、シリカフィラー（C）は、予め、トリメチルシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理が施されているため、高い疎水性を有する。その結果、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）及び直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン（B）を含むシリコーンゴム系硬化性組成物において、シリカフィラー（C）の凝集力が低下（シラノール基による水素結合による凝集が少なくなる）し、その結果、該組成物中のシリカフィラー（C）の分散性が向上すると推測される。さらに、シリカフィラー（C）の疎水性が高くなる結果、上記シリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させて得られるシリコーンゴムのマトリックス変形の際、マトリックス内でのシリカフィラー（C）の滑り性が向上すると推測される。そして、上記シリカフィラー（C）の分散性の向上及び滑り性の向上によって、シリカフィラー（C）によるシリコーンゴムの機械的強度（例えば、引張り強度や引裂き強度など）の補強効果、特に引裂き強度が増大したと推測される。

20

また、機械的強度のうち、特に引裂き強度が向上した理由は、次のように考えられる。すなわち、シリカフィラー（C）の分散性の向上により、シリカフィラー（C）とゴムマトリックスとの界面が増大し、シリカフィラーから作用を受けるゴム分子鎖が増大する。これにより、シリカフィラーによる補強効果が増し、機械強度が向上する。このシリカフィラーの作用を受けるゴム分子鎖は、シリカフィラーとの相互作用により分子運動性が低下し、分子運動性の高い部分に比べて、固い構造となる。シリコーンゴムの引裂き挙動において、初期のクラックが生長・伝播する際に、固い構造に引裂き応力が加わると、抗力として作用し、結果的に引裂き強度が増大する。

30

【0118】

次に、シリカフィラー（D）は、予め、ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤による表面処理が施されているため、その表面にビニル基が導入されている。シリカフィラーの表面に導入されたビニル基は、加硫時の架橋点となる。つまり、本態様のシリコーンゴム系硬化性樹脂を硬化して得られるシリコーンゴム中には、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）及び直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン（B）を含むマトリックスとシリカフィラー（D）との間に共有結合が形成される。このように、シリコーンゴム中に、ゴムマトリックス-シリカフィラーネットワークが形成されることにより、上記シリカフィラー（C）により得られる高い引裂き強度を保持したまま、硬度を向上できると推測される。

40

【0119】

以上のように、本態様のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることで得られるシリコーンゴムは、優れた引裂き強度及び硬度を呈する。従って、本態様のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いることによって、耐キック性、耐傷付き性及び挿入性に優れたシリコーンゴム製カテーテルを得ることができる。

【0120】

（D）ビニル基含有オルガノシリル基を有するシランカップリング剤によって表面処理されたシリカフィラー

シリカフィラー（D）は、予め、シリカフィラーを、ビニル基含有オルガノシリル基を

50

有するシランカップリング剤（以下、ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤ということがある）で表面処理したものである。

【0121】

ここで、シリカフィラーをビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤で表面処理するとは、シリカフィラー表面に存在する、ケイ素原子に結合したヒドロキシル基（シラノール基 Si-OH ）を、ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤由来のビニル基含有オルガノシリル基を含有する官能基に、置換する処理、或いは、シリカフィラー表面に、ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤由来のビニル基含有オルガノシリル基を、付加する処理を意味する。

【0122】

ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤は、ビニル基含有オルガノシリル基を含有する官能基と加水分解基とを有しており、加水分解条件において、加水分解基が加水分解してヒドロキシル基が生成する。

【0123】

ここで、ビニル基含有オルガノシリル基とは、少なくとも1つのビニル基がケイ素原子に直接結合した構造（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}$ ）を有する基、又は、少なくとも1つのビニル基が連結基Wを介してケイ素原子に結合した構造（ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{W} - \text{Si}$ ）を有する基を意味する。ここで、連結基としては、アルキル基、エーテル基、エステル基等が挙げられる。

また、ビニル基含有オルガノシリル基を含有する官能基とは、ビニル基含有オルガノシリル基そのもの、又は、ビニル基含有オルガノシリル基をその一部として含む基を意味する。

本態様においてビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤は、典型的には、ビニル基含有オルガノシリル基のケイ素原子に、少なくとも1つの加水分解基が結合した構造を有しており、加水分解条件において、該加水分解基が加水分解し、ビニル基含有オルガノシリル基のケイ素原子に少なくとも1つのヒドロキシル基が結合したシラノールが生成する。

ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤の加水分解基の加水分解によって生成したヒドロキシル基（典型的にはシラノール）は、シリカフィラーの表面に存在する上記ヒドロキシル基と脱水縮合反応し、シランカップリング剤のビニル基含有オルガノシリル基を含有する官能基と、シリカフィラーのケイ素原子とが、酸素（O）を介して共有結合される。典型的には、シランカップリング剤のビニル基含有オルガノシリル基のケイ素原子と、シリカフィラーのケイ素原子とが、酸素（O）を介して共有結合される。

以上のようにして、シリカフィラーの表面に存在していたシラノール基のヒドロキシル基が、ビニル基含有オルガノシリル基を含有する官能基で置換される。

【0124】

ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤で表面処理されるシリカフィラーとしては、乾式シリカ、湿式シリカが挙げられ、中でも、シリコンゴムの押出成型性の観点から乾式シリカが好ましく、特にヒュームドシリカが好ましい。

【0125】

ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤としては、ビニル基含有オルガノシリル基を含有すると共に、加水分解条件においてヒドロキシル基を生成し、シリカフィラー表面に存在するシラノール基のヒドロキシル基と脱水縮合反応が可能な加水分解基を有するものであれば、特に限定されない。具体例としては、シラザン、クロロシラン、及びアルコキシシランが挙げられる。

【0126】

シラザンとしては、ビニル基含有オルガノシリル基のケイ素原子が少なくとも1つの窒素原子に結合した構造を有していれば特に限定されず、例えば、ジビニルテトラメチルジシラザン等が挙げられる。

【0127】

10

20

30

40

50

クロロシランとしては、ビニル基含有オルガノシリル基のケイ素原子が少なくとも1つの塩素原子に結合した構造を有していれば特に限定されず、例えば、ビニルトリクロロシラン等が挙げられる。

【0128】

アルコキシシランとしては、ビニル基含有オルガノシリル基のケイ素原子が少なくとも1つのアルコキシ基に結合した構造を有していれば特に限定されず、例えば、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメ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、ビニルメチルジメトキシシラン、等が挙げられる。

10

【0129】

シリカフィラー(D)は、シリカフィラーの表面に存在するシラノール基のヒドロキシル基の全てが、ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤に由来するビニル基含有オルガノシリル基含有官能基で置換されることが好ましい。

【0130】

ビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤による、シリカフィラーの表面処理方法は、特に限定されず、一般的な方法を採用して行うことができる。具体的には、例えば、次のような方法が挙げられる。すなわち、シリカフィラーをミキサーに投入して、混合しながら最初に水、次いでメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤を投入し、30で15分間混合し、その後、オープンにて、100で1時間ほど乾燥し、冷却する方法が挙げられる。

20

【0131】

シリカフィラー(D)は、比表面積が、 $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。上記比表面積は、特に、 $30\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲内であることが好ましい。

シリカフィラー(D)の比表面積は、常法、例えば、BET比表面積法等によって測定することができる。

【0132】

また、シリカフィラー(D)は、平均一次粒子径が、 100 nm 以下、特に 20 nm 以下であることが好ましい。

30

シリカフィラー(D)の平均一次粒子径は、常法によって測定することができる。

【0133】

シリカフィラー(D)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、異なるビニル基含有オルガノシリル基含有シランカップリング剤を用いて表面処理したシリカフィラー(D)を組み合わせてもよい。

【0134】

本態様のシリコーンゴム系硬化性組成物において、各成分の含有割合は特に限定されないが、通常、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)100重量部に対し、直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)を0.1~5重量部、シリカフィラー(C)を20~150重量部、及び、シリカフィラー(D)を0.5~100重量部の割合で含有することが好ましい。特に、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A)100重量部に対し、直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B)を0.1~2.0重量部、シリカフィラー(C)を40~100重量部及び、シリカフィラー(D)を0.5~50重量部の割合で含有することが好ましい。

40

【0135】

本態様のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることによって、JIS K 6253(2006)のタイプAデュロメータ硬さが55以上である、シリコーンゴムを得ることが可能である。

上記タイプAデュロメータ硬さは、55以上であることが好ましく、特に58以上であることが好ましい。

50

上記のような硬度を有するシリコーンゴムを用いることで、機械的強度に優れた成形体を得ることができる。そして、このような成形体を用いることによって、挿入性等の機械的強度に優れたシリコーンゴム製医療用チューブ（例えばカテーテル）を得ることができる。

【0136】

また、本態様のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させることによって、JIS K 6251 (2004) によるダンベル状3号形試験片の切断時伸び（ひずみ）、あるいは、JIS K 6252 (2001) によるクレセント形試験片の切断に至るまでの伸び（ストローク）が大きいシリコーンゴムを得ることができる。

【0137】

ここで、上記引裂き強さ及びストロークは、試験片の厚みを1mmとする以外は、JIS K 6252 (2001) に準拠して、本発明のシリコーン系硬化性組成物を硬化して作製した試験片を用いて測定することができる。

また、上記タイプAデュロメータ硬さは、JIS K 6253 (2006) に準拠して、本態様のシリコーン系硬化性組成物を硬化して作製した試験片を用いて測定することができる。

また、上記引張り強さ及び切断時伸びは、試験片の厚みを1mmとする以外は、JIS K 6251 (2004) に準拠して、本態様のシリコーン系硬化性組成物を硬化して作製した試験片を用いて測定することができる。

【実施例】

【0138】

以下、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物の一形態を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0139】

試験例1～5及び比較例1～4において使用した原材料は以下の通りである。

(A1)：第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン、ビニル基含有量0.13モル%、以下の合成スキームにより合成。

(A2)：第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン、ビニル基含有量0.92モル%：以下の合成スキームにより合成。

(B)：直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、モメンティブ製「TC25D」

(C1)：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルRX200」、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径12nm、炭素含有量2.5重量%

(C2)：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルRX300」、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径7nm、炭素含有量3.5重量%

(c1)：表面処理なしシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジル200」、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径12nm

(c2)：ジメチルジクロロシランで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルR972」、比表面積 $130\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径16nm

(c3)：ジメチルジクロロシランで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルR974」、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径12nm

(E)白金：モメンティブ製「TC-25A」

【0140】

[第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)の合成]

下記式(3)に従って、第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)を合成した。

具体的には、Arガス置換した、冷却管及び攪拌翼を有する300mLセパラブルフラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン 74.7g (252mmol)、2,4

10

20

30

40

50

、6、8-テトラメチル2、4、6、8-テトラビニルシクロテトラシロキサン 0.086 g (0.25 mmol) 及びカリウムシリコネート 0.1 g を入れ、昇温し、120 で30分間攪拌した。粘度の上昇が確認できた。

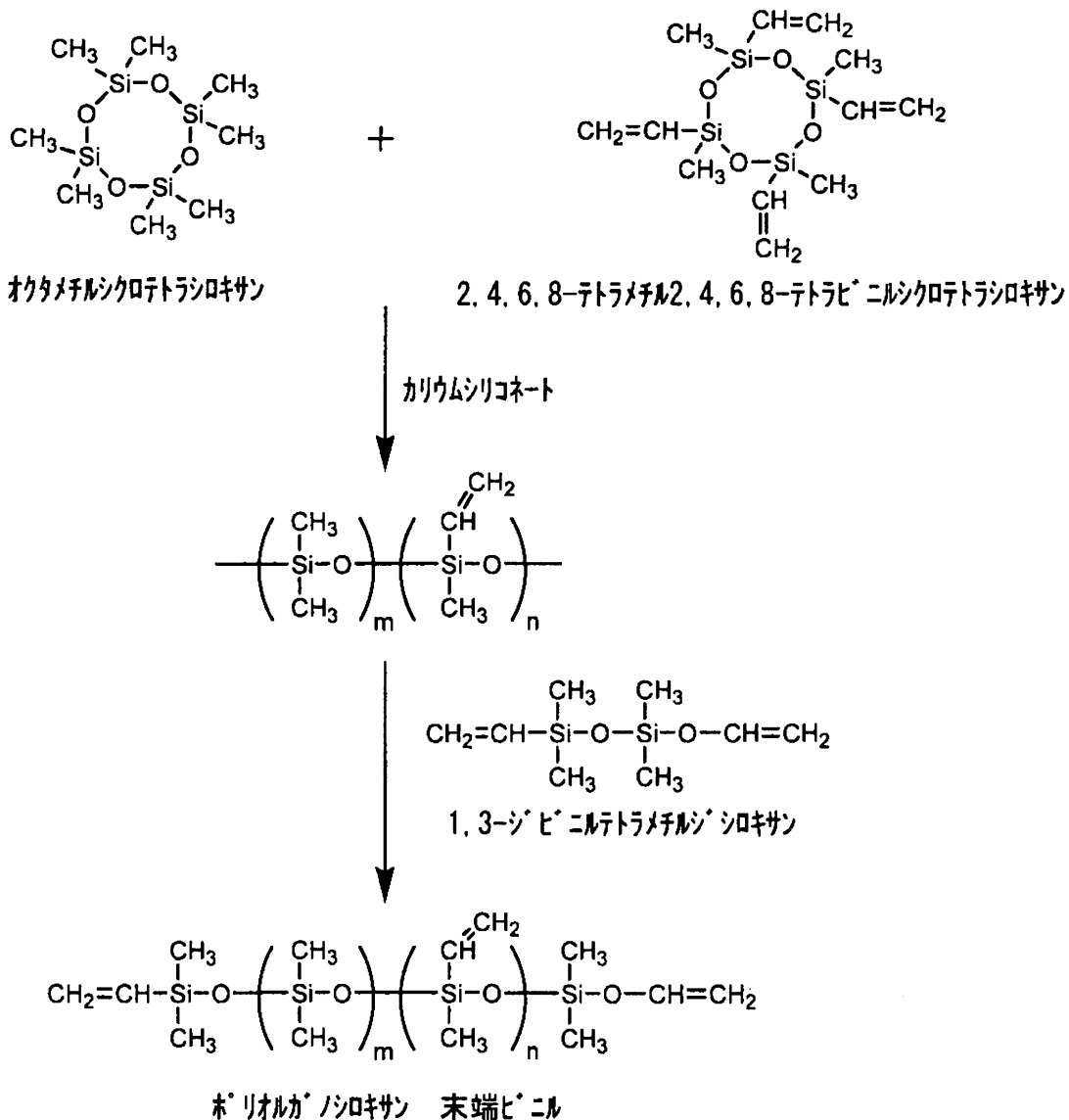
その後、155 まで昇温し、3時間攪拌を続けた。3時間後、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン 0.1 g (0.6 mmol) を添加し、さらに、155 で4時間攪拌した。

4時間後、トルエン250 mLで希釈した後、水で3回洗浄した。洗浄後の有機層をメタノール1.5 Lで数回洗浄することで、再沈精製し、オリゴマーとポリマーを分離した。得られたポリマーを60 で一晩減圧乾燥し、第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサンを得た ($M_n = 277, 734$ 、 $M_w = 573, 906$ 、IV値 (dl/g) = 0.89)。

【0141】

【化8】

式(3)



【0142】

[第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)の合成]

上記(A1)の合成において、2,4,6,8-テトラメチル2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサンを、0.86 g (2.5 mmol) 用いたこと以外は、同様にして、第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)を合成した。

【0143】

10

20

30

40

50

〔試験例 1〕

(シリコーンゴム系硬化性組成物の調製)

(A1) 第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン100重量部に、(C1) シリカフィラー50重量部を添加し、混練してマスターバッチを調製した。

続いて、(E)白金0.5重量部を混合し均一になるまで混練した後、(B)直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン2.0重量部を加えて混練し、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

表1に各原材料の重量比を示す。

【0144】

(シリコーンゴム系硬化性組成物の評価)

<引裂き強度及び引裂きストローク>

得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を、170、10MPaで10分間プレスし、1mmのシート状に成形すると共に、1次硬化した。

続いて、200で4時間加熱し、2次硬化した。

得られたシート状シリコーンゴムを用いて、JIS K6252(2001)に準拠してクレセント形試験片を作製し、JIS K6252(2001)によるクレセント形試験片の引裂き強さ及び試験片が切断に至るまでの伸び(ストローク)を測定した。ただし、試験片の厚みは、1mmとした。結果を表1に示す。

【0145】

<引張り強度及び引張り伸び率>

得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を、170、10MPaで10分間プレスし、1mmのシート状に成形すると共に、1次硬化した。

続いて、200で4時間加熱し、2次硬化した。

得られたシート状シリコーンゴムを用いて、JIS K6251(2004)に準拠して、ダンベル状3号形試験片を作製し、JIS K6251(2004)によるダンベル状3号形試験片の引張り強さ及び切断時伸び(ひずみ)を測定した。ただし、試験片の厚みは、1mmとした。結果を表1に示す。

【0146】

10

20

【表 1】

表 1

		試 験 例					比 較 例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
(A1)		100.0	100.0	80.0	100.0	80.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A2)		-	-	20.0	-	20.0	-	-	-	-
(B)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(C1)	200m ² /g(*1) 12nm(*2)	50	70	70	-	-	-	-	-	-
(C2)	300m ² /g(*1) 7nm(*2)	-	-	-	70	70	-	-	-	-
(c1)	200m ² /g(*1) 12nm(*2)	-	-	-	-	-	33	-	-	-
(c2)	130m ² /g(*1) 16nm(*2)	-	-	-	-	-	-	50	-	-
(c3)	200m ² /g(*1) 12nm(*2)	-	-	-	-	-	-	-	50	70
(E)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
JIS K6252	引裂き強度 (N/mm)	28.3	36.3	40.3	48.0	50.2	13.7	10.9	21.3	12.4
	ストローク (mm)	180.1	142.4	182.8	194.6	225.8	15.0	23.3	43.5	6.4
JIS K6251	引張り強度 (MPa)	9.2	8.2	7.6	10.2	8.6	5.1	9.2	10.3	8.4
	切断時伸び (%)	1662.4	1255.1	1375.6	1460.3	1389.5	572.8	827.3	993.3	474.9

(*1) : シリカフィラーの比表面積

(*2) : シリカフィラーの一次平均粒径

【 0 1 4 7 】

[試験例 2]

(C1) シリカフィラーの配合量を 70 重量部としたこと以外は、試験例 1 と同様にして、シリコンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 1 4 8 】

[試験例 3]

(シリコンゴム系硬化性組成物の調製)

(A1) 第 1 のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン 80 重量部と (A2) 第 2 のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン 20 重量部を予め混合し、そこに (C1) シリカフィラー 70 重量部を添加し、混練してマスターバッチを調製した。

続いて、(E) 白金 0.5 重量部を混合し均一になるまで混練した後、(B) 直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン 2.0 重量部を加えて混練し、シリコンゴム系硬

10

20

30

40

50

化性組成物を調製した。

(シリコーンゴム系硬化性組成物の評価)

試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0149】

[試験例 4]

(C1) シリカフィラーの代わりに、(C2) シリカフィラーを用いたこと以外は、試験例 2 と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0150】

[試験例 5]

(C1) シリカフィラーの代わりに、(C2) シリカフィラーを用いたこと以外は、試験例 3 と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0151】

[比較例 1]

(C1) シリカフィラー 50 重量部の代わりに、(c1) シリカフィラー 33 重量部を用いたこと以外は、試験例 1 と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0152】

[比較例 2]

(C1) シリカフィラーの代わりに、(c2) シリカフィラーを用いたこと以外は、試験例 1 と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0153】

[比較例 3]

(C1) シリカフィラーの代わりに、(c3) シリカフィラーを用いたこと以外は、試験例 1 と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0154】

[比較例 4]

(C1) シリカフィラー 50 重量部の代わりに、(c3) シリカフィラー 70 重量部を用いたこと以外は、試験例 1 と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、試験例 1 同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 1 に示す。

【0155】

[結果]

表 1 に示すように、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤で処理されたシリカフィラー (C1) 又は (C2) を用いた 試験例 1 ~ 5 のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させたシリコーンゴムは、引裂き強度が 28 N/mm 以上、引張り強度が 7.5 MPa 以上であり、引裂き強度及び引張り強度に優れていた。特に、試験例 1 ~ 5 のシリコーンゴムの引裂き強度は、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤で処理されていないシリカフィラー (c1) ~ (c3) を用いた 比較例 1 ~ 4 のシリコーンゴムと比較して、大幅に向上した。また、ストローク及び切断時伸びについても、試験例 1 ~ 5 のシリコーンゴムは、比較例 1 ~ 4 のシリコーンゴムと比較して、著しい向上がみられ、シリカを

10

20

30

40

50

高充填しても高い伸びを示すことがわかった。

【0156】

次に、試験例 1 ~ 5 を対比すると、試験例 1 と 試験例 2 の対比から、シリカフィラー（C1）（トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C））の含有量が多くなると、引裂き強度が向上することがわかる。これに対して、比較例 3 と 比較例 4 を対比すると、シリカフィラー（c3）の含有量が多くなると、引裂き強度が大幅に低下した。これは、シリカフィラー（c3）が、ジメチルジクロロシランで処理されているため、トリメチルシリル基含有シランカップリング剤で処理したシリカフィラー（C）に比べて凝集力が強く、高充填することで、シリコンゴムの伸びが大幅に低下し、それに伴い、破断点に到達しやすくなり、引裂き強度が低下したと考えられる。これに対して、試験例のシリカフィラー（C1）は、トリメチル基を含むシランカップリング剤で処理されているため、シリカフィラーの凝集が抑制されており、その結果、シリコンゴムの分子鎖が滑りやすく、シリカフィラーを高充填しても、シリコンゴムの伸びの低下度合いが小さく、シリカフィラーによる補強効果の増大が効果的に得られたと考えられる。

10

また、試験例 2 と 試験例 4 の対比、及び、試験例 3 と 試験例 5 の対比から、シリカフィラー（C1）又は（C2）（トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C））の比表面積が大きくなると、引裂き強度だけでなく、ストローク、引張り強度及び切断時伸びも向上した。これは、シリカフィラーの比表面積が大きくなることで、シリカフィラーとゴムマトリクスとの界面が増加し、その結果、シリカフィラーによる補強効果が増大したためであると考えられる。同様に、試験例 2 と 試験例 4 の対比、及び、試験例 3 と 試験例 5 の対比から、シリカフィラー（C1）又は（C2）（トリメチルシリル基表面処理シリカフィラー（C））の平均一次粒径が小さくなると、引裂き強度だけでなく、ストローク、引張り強度及び切断時伸びも向上した。

20

さらに、試験例 2 と 試験例 3 の対比、及び、試験例 4 と 試験例 5 の対比から、ビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A）として、第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A1）及び第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A2）を用いることによって、第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン（A1）のみを用いる場合と比較して、引裂き強度、ストローク、及び切断時伸びが向上することがわかる。

【0157】

また、以下の実施例 6 ~ 8、試験例 6、7、及び比較例 7、8において使用した原材料は以下の通りである。

30

（A1）：第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン、ビニル基含有量0.13モル%、以下の合成スキームにより合成。

（A2）：第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン、ビニル基含有量0.92モル%：以下の合成スキームにより合成。

（B）：直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、モメンティブ製「TC25D」

（C1）：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルRX200」、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径12nm、炭素含有量2.5重量%

40

（C2）：ヘキサメチルジシラザンで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルRX300」、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径7nm、炭素含有量3.5重量%

（D1）：メタクリロキシプロピルトリエトキシシランで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルR711」、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径12nm

（D2）：メタクリロキシプロピルトリエトキシシランで表面処理したシリカフィラー、比表面積 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径7nm

（E）白金：モメンティブ製「TC-25A」

50

(f) : ジメチルジクロロシランで表面処理したシリカフィラー、日本アエロジル製「アエロジルR974」、比表面積 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 、一次平均粒径 12 nm

【0158】

[第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)の合成]

下記式(3)に従って、第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A1)を合成した。

具体的には、Arガス置換した、冷却管及び攪拌翼を有する 300 mL セパラブルフラスコに、オクタメチルシクロテトラシロキサン 74.7 g (252 mmol)、2,4,6,8-テトラメチル2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン 0.086 g (0.25 mmol)及びカリウムシリコネート 0.1 g を入れ、昇温し、 120 で 30 分間攪拌した。粘度の上昇が確認できた。

10

その後、 155 まで昇温し、 3 時間攪拌を続けた。 3 時間後、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン 0.1 g (0.6 mmol)を添加し、さらに、 155 で 4 時間攪拌した。

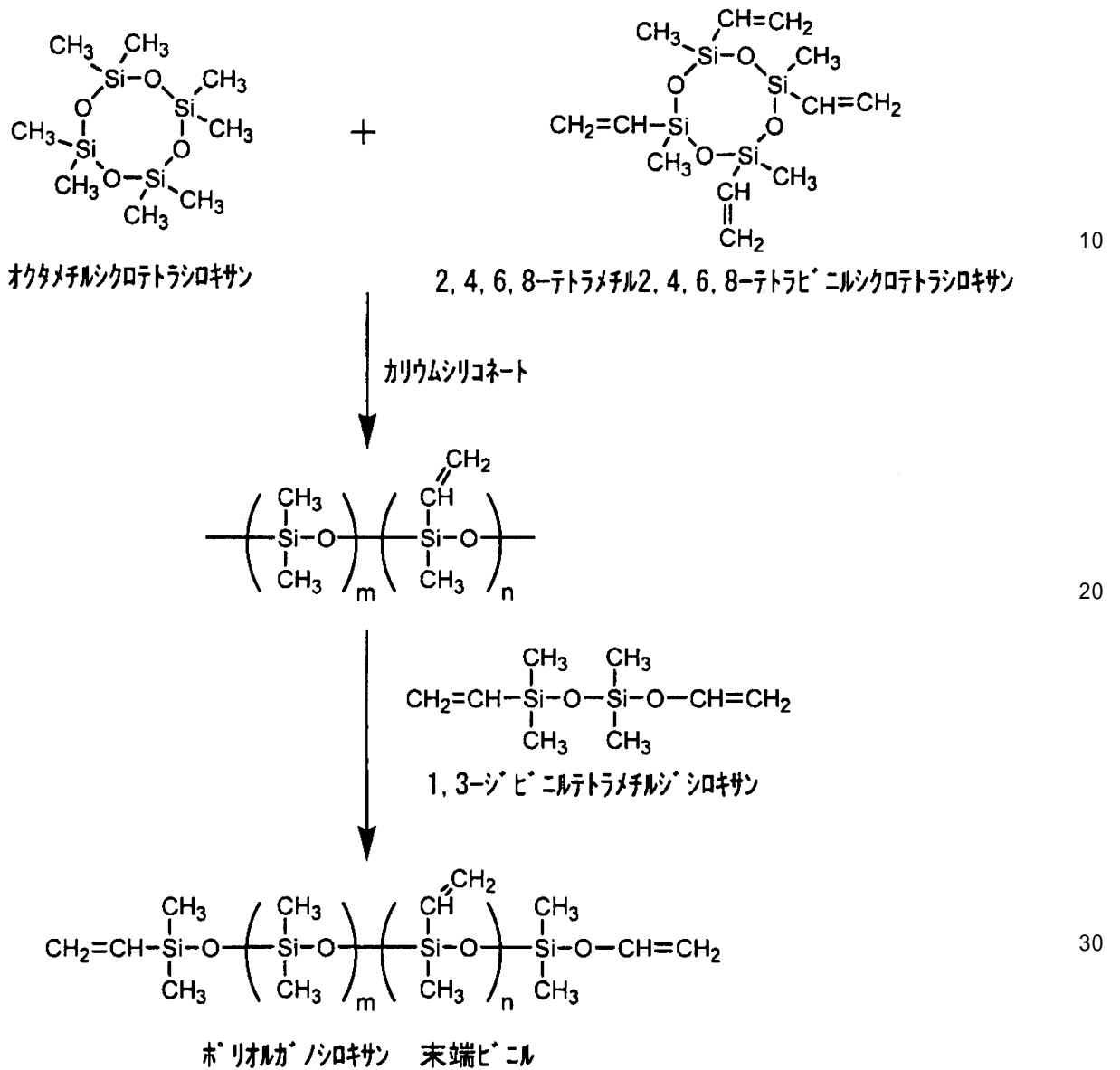
4 時間後、トルエン 250 mL で希釈した後、水で 3 回洗浄した。洗浄後の有機層をメタノール 1.5 L で数回洗浄することで、再沈精製し、オリゴマーとポリマーを分離した。得られたポリマーを 60 で一晩減圧乾燥し、第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサンを得た($M_n = 277, 734$ 、 $M_w = 573, 906$ 、 IV 値(dl/g) $= 0.89$)。

【0159】

20

【化9】

式(3)



【0160】

[第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)の合成]

上記(A1)の合成において、2,4,6,8-テトラメチル2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサンを、0.86g(2.5mmol)用いたこと以外は、同様にして、第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン(A2)を合成した。

【0161】

[実施例6]

(シリコンゴム系硬化性組成物の調製)

(A1)第1のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン80重量部と(A2)第2のビニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン20重量部を予め混合し、そこに、(C1)シリカフィラー64.3重量部及び(D1)シリカフィラー5.4重量部を添加し、混練してマスターバッチを調製した。

得られたマスターバッチに、(E)白金0.5重量部を混合し均一になるまで混練した後、(B)直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン2.0重量部を加えて混練し、シリコンゴム系硬化性組成物を調製した。

表2に各原材料の重量比を示す。

10

20

30

40

50

【0162】

(シリコンゴム系硬化性組成物の評価)

<引裂き強度及び引裂きストローク>

得られたシリコンゴム系硬化性組成物を、170、10MPaで10分間プレスし、1mmのシート状に成形すると共に、1次硬化した。

続いて、200で4時間加熱し、2次硬化した。

得られたシート状シリコンゴムを用いて、JIS K6252(2001)に準拠してクレセント形試験片を作製し、JIS K6252(2001)によるクレセント形試験片の引裂き強さ及び試験片が切断に至るまでの伸び(ストローク)を測定した。ただし、試験片の厚みは、1mmとした。結果を表2に示す。

10

【0163】

<引張り強度及び引張り伸び率>

得られたシリコンゴム系硬化性組成物を、170、10MPaで10分間プレスし、1mmのシート状に成形すると共に、1次硬化した。

続いて、200で4時間加熱し、2次硬化した。

得られたシート状シリコンゴムを用いて、JIS K6251(2004)に準拠して、ダンベル状3号形試験片を作製し、JIS K6251(2004)によるダンベル状3号形試験片の引張り強さ及び切断時伸び(ひずみ)を測定した。ただし、試験片の厚みは、1mmとした。結果を表2に示す。

<硬度>

20

得られたシリコンゴム系硬化性組成物を、170、10MPaで10分間プレスし、シート状に成形し、1次硬化した。

続いて、200で4時間加熱し、2次硬化した。

得られたシート状シリコンゴムを用いて、JIS K6253(2006)に準拠して、タイプAデュロメータ硬さを測定した。

【0164】

【表 2】

表 2

	実施例			試験例		比較例	
	6	7	8	6	7	7	8
(A1)	80.0	100.0	100.0	80.0	100.0	100	100
(A2)	20.0	-	-	20.0	-	-	-
(B)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(C1) 200m ² /g (*1) 12nm (*2)	64.3	-	-	70	-	-	-
(C2) 300m ² /g (*1) 7nm (*2)	-	66	60	-	70	-	-
(D1) 200m ² /g (*1) 12nm (*2)	5.4	-	-	-	-	70	-
(D2) 300m ² /g (*1) 7nm (*2)	-	4.2	9.0	-	-	-	-
(f) 200m ² /g (*1) 12nm (*2)	-	-	-	-	-	-	70
(E)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
JIS 引裂き強度(N/mm)	38.3	42.8	42.2	40.3	41.5	11.3	12.4
K6252 ストローク(mm)	170.0	156.2	249.4	182.8	207.6	6.6	6.4
JIS 引張り強度(MPa)	7.2	7.1	6.8	7.6	6.9	2.2	8.4
K6251 切断時伸び(%)	1299.9	926.9	1043.6	1375.6	1008.2	131.2	474.9
JIS タイプAデュロメータ硬さ K6253 (shoreA)	58.7	61.8	63.0	49.3	54.0	74.7	80.2

(*1) : シリカフィラーの比表面積

(*2) : シリカフィラーの一次平均粒径

【 0 1 6 5 】

[実施例 7]

(A 1) 第 1 のピニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン 1 0 0 重量部に、(C 2) シリカフィラー 6 6 重量部及び(D 2) シリカフィラー 4 . 2 重量部添加し、混練してマスターバッチを調製した。

続いて、(E) 白金 0 . 5 重量部を混合し均一になるまで混練した後、(B) 直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン 2 . 0 重量部を加えて混練し、シリコンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例 6 同様、得られたシリコンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 6 】

[実施例 8]

(C 1) シリカフィラーの配合量を 6 0 重量部、(D 2) シリカフィラーの配合量を 9 重量部としたこと以外は、実施例 7 と同様にして、シリコンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例 6 同様、得られたシリコンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表 2 に示す。

【 0 1 6 7 】

[試験例 6]

(C 1) シリカフィラー 6 4 . 3 重量部と(D 1) シリカフィラー 5 . 4 重量部との代

10

20

30

40

50

わりに、(C1)シリカフィラー70重量部を配合したこと以外は、実施例6と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例6同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表2に示す。

【0168】

[試験例7]

(C2)シリカフィラー66重量部と(D2)シリカフィラー4.2重量部との代わりに、(C2)シリカフィラー70重量部を配合したこと以外は、実施例7と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例6同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表2に示す。

【0169】

[比較例7]

(C2)シリカフィラーの代わりに、(D1)シリカフィラーを用いたこと以外は、試験例7と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例6同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表2に示す。

【0170】

[比較例8]

(C2)シリカフィラーの代わりに、(f)シリカフィラーを用いたこと以外は、試験例7と同様にして、シリコーンゴム系硬化性組成物を調製した。

また、実施例6同様、得られたシリコーンゴム系硬化性組成物を用いて作製した試験片について評価を行った。結果を表2に示す。

【0171】

[結果]

表2に示すように、シリカフィラー(C1)又は(C2)とシリカフィラー(D1)又は(D2)とを併用した実施例6~8のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させたシリコーンゴムは、シリカフィラー(C1)又は(C2)のみ、或いは、シリカフィラー(D1)のみ、或いは、シリカフィラー(f)を用いた試験例6, 7, 比較例7, 8のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化させたシリコーンゴムと比較して、引裂き強度、引張り強度及び硬度のバランスに優れていることがわかる。

具体的には、実施例6と試験例6との対比、並びに、実施例7及び実施例8と試験例7との対比から、実施例6~8のシリコーンゴムは、シリカフィラー(C1)又は(C2)のみを用いた試験例6, 7のシリコーンゴムと比較して、硬度が向上したことがわかる。

また、実施例7及び実施例8と比較例7との対比から、実施例7及び8のシリコーンゴムは、シリカフィラー(D1)のみを用いた比較例7のシリコーンゴムと比較して、引裂き強度及び引張り強度、さらには、ストロークや切断時伸びが大幅に向上した。

また、実施例7及び実施例8と比較例8との対比から、実施例7及び8のシリコーンゴムは、シリカフィラー(f)のみを用い、シリカフィラー(C)及び(D)のいずれも含まない比較例8のシリコーンゴムと比較して、引裂き強度、ストロークや切断時伸びが大幅に向上した。

【産業上の利用可能性】

【0172】

本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を硬化して得られるシリコーンゴムは、引張り強度及び引裂き強度等の機械的強度、特に引裂き強度に優れるものである。従って、本発明のシリコーンゴム系硬化性組成物を用いてなる成形体及び該成形体で構成される医療用チューブは機械的強度が高い。すなわち、本発明によれば、耐傷付き性及び耐キック性、特に耐傷付き性に優れたシリコーンゴム製医療用カテーテルを提供することが可能である。以上のことから、本発明は産業上極めて有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2006-233215(JP,A)
特開2010-013495(JP,A)
特開2006-001954(JP,A)
特表2001-500306(JP,A)
特開平08-323857(JP,A)
特開平08-269339(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16
A61L 29/00
C08K 9/00 - 9/12