

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5475296号
(P5475296)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
CO9D 183/05	(2006.01)	CO9D 183/05
CO9D 183/07	(2006.01)	CO9D 183/07

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-22015 (P2009-22015)	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成21年2月2日(2009.2.2)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開2010-174235 (P2010-174235A)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(43) 公開日	平成22年8月12日(2010.8.12)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成23年12月22日(2011.12.22)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高透明のシリコーン硬化物を与える硬化性シリコーン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (A-1) 一分子中にアルケニル基を平均で少なくとも2個有し、25における粘度が1,000 mPa・s以上20,000 mPa・s以下であるジアルキルポリシロキサン (A) 成分の50質量%以上70質量%以下; (A-2) SiO_{4/2}単位、R¹₂R²SiO_{1/2}単位およびR¹₃SiO_{1/2}単位(式中、R¹は炭素原子数1~10のアルキル基であり、R²はアルケニル基である) からなり、アルケニル基を2.5~5.0質量%含有し、SiO_{4/2}単位1モルに対するR¹₂R²SiO_{1/2}単位およびR¹₃SiO_{1/2}単位のモル数の合計の比が0.7~1.1の範囲であるレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (A) 成分の30質量%以上50質量%以下; からなるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) (B-1) ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%有する、SiO_{4/2}単位およびHR³₂SiO_{1/2}単位(式中、R³は炭素原子数1~10のアルキル基である。) からなるオルガノポリシロキサン (B) 成分の50~100質量%; (B-2) ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%有し、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基が、炭素原子数1~10のアルキル基である直鎖状オルガノポリシロキサン (B) 成分の0~50質量%; からなるオルガノポリシロキサン{本成分中のケイ素原子結合水素原子が、(A)成分のアルケニル基の合計1モルに対して、0.8~2モルとなる量}、および

(C) 触媒量のヒドロシリル化反応用触媒

からなり、J I S K 6 2 5 3に規定されたタイプAデュロメータを用いて測定された硬さが80～95の範囲であり、J I S K 6 2 5 1に規定された伸びが30%以上であり、J I S K 7 1 0 5に準じて測定された光路長6mm、25での平行光透過率が90%以上であり、200での平行光透過率が25での平行光透過率の99%以上の値であることを特徴とする耐屈曲性を有する高透明のシリコーン硬化物を与える硬化性シリコーン組成物。

【請求項2】

(A)(A-1)一分子中にアルケニル基を平均で少なくとも2個有し、25における粘度が1,000mPa・s以上20,000mPa・s以下であるジアルキルポリシロキサン(A)成分の50質量%以上70質量%以下；(A-2)SiO_{4/2}単位、R¹₂R²SiO_{1/2}単位およびR¹₃SiO_{1/2}単位(式中、R¹は炭素原子数1～10のアルキル基であり、R²はアルケニル基である)からなり、アルケニル基を2.5～5.0質量%含有し、SiO_{4/2}単位1モルに対するR¹₂R²SiO_{1/2}単位およびR¹₃SiO_{1/2}単位のモル数の合計の比が0.7～1.1の範囲であるレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサン(A)成分の30質量%以上50質量%以下；からなるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン100質量部、

(B)(B-1)ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%有する、SiO_{4/2}単位およびHR³₂SiO_{1/2}単位(式中、R³は炭素原子数1～10のアルキル基である。)からなるオルガノポリシロキサン(B)成分の50～100質量%；(B-2)ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%有し、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基が、炭素原子数1～10のアルキル基である直鎖状オルガノポリシロキサン(B)成分の0～50質量%；からなるオルガノポリシロキサン{本成分中のケイ素原子結合水素原子が、(A)成分のアルケニル基の合計1モルに対して、0.8～2モルとなる量}、および

(C)触媒量のヒドロシリル化反应用触媒

からなる硬化性シリコーン組成物を加熱硬化してなり、J I S K 6 2 5 3に規定されたタイプAデュロメータを用いて測定された硬さが80～95の範囲であり、J I S K 6 2 5 1に規定された伸びが30%以上であり、J I S K 7 1 0 5に準じて測定された光路長6mm、25での平行光透過率が90%以上であり、200での平行光透過率が25での平行光透過率の99%以上の値であることを特徴とする耐屈曲性を有する高透明のシリコーン硬化物。

【請求項3】

請求項1に記載の硬化性シリコーン組成物を加熱硬化してなるシリコーン硬化物層と基材とが一体化していることを特徴とするシリコーン硬化物複合体。

【請求項4】

請求項1に記載の硬化性シリコーン組成物を、基材に塗布し、次いで加熱硬化して得られるシリコーン硬化物複合体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面粘着性が低く、可撓性を有する高透明のシリコーン硬化物を与える硬化性シリコーン組成物に関し、詳しくは、レジン状オルガノポリシロキサンを含有し、可撓性を有する高透明のシリコーン硬化物を与え、その透明性が温度によって変化しない硬化性シリコーン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

レジン状オルガノポリシロキサンを含有し、高透明のシリコーン硬化物を与える硬化性シリコーン組成物は知られており、例えば、特開2005-042099号公報には、一分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有するオルガノポリシロキサン；SiO₂単位(以下Q単位)、ビニル基を2～3個有するR₃SiO_{0.5}単位(以下M単位)およびビニル

10

20

30

40

50

基を0～1個有する $R_3SiO_{0.5}$ 単位からなるレジン構造のオルガノポリシロキサン（但し、上記式において、ビニル基以外のRはメチル基等の脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基）；一分子中に2個以上のケイ素原子に結合する水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン；および、白金族金属系触媒を含有してなるシリコーンゴム組成物が記載されている。

【0003】

特開2006-335857号公報には、ケイ素原子に結合したアルケニル基を含有し、23における粘度が $10 \sim 10,000 \text{ mm}^2 / \text{s}$ である直鎖状ポリオルガノシロキサン；Q単位、ビニル基を1個有するM単位、および脂肪族不飽和結合を含まないM単位からなる分岐状ポリオルガノシロキサン；Q単位、ケイ素原子結合水素原子を1個有するM単位、およびケイ素原子結合水素原子を含まないM単位からなるポリアルキルハイドロジェンシロキサン；および、白金族金属化合物を含む透明な硬化物を与えるポリオルガノシロキサン組成物が記載されている。

10

【0004】

特開2007-131694号公報には、一分子中にアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサン；Q単位、ビニル基を1個有するM単位、および脂肪族不飽和結合を含まないM単位からなり、質量平均分子量が異なる少なくとも2種のレジン状オルガノポリシロキサン；一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン；および、ヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物が記載されている。

20

【0005】

特開2006-328102号公報には、一分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有し、粘度が25で $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上であるオルガノポリシロキサン；一分子中に3個以上の $H(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン；および、白金族金属系触媒を必須成分として含有し、硬化物が無色透明となることを特徴とするレンズ成形用シリコーン樹脂組成物が記載されている。

【0006】

しかし、このような組成物を硬化させてなるシリコーン硬化物は、可撓性に劣り、金型成形時や、部品組立ての工程で破損しやすいという不具合があり、折り曲げて使用したりする屈曲性を要する用途にも使用できなかった。また、このような組成物を硬化させてなるシリコーン硬化物は、温度により透明性が変化するものがあり、広い温度範囲で使用される場合に、光学特性の変化による不具合が生じる問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-042099号公報

【特許文献2】特開2006-335857号公報

【特許文献3】特開2007-131694号公報

【特許文献4】特開2006-328102号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、表面粘着性の無い、可撓性を有する高透明のシリコーン硬化物を形成し、その透明性が温度によって変化しない硬化性シリコーン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、(A)(A-1)一分子中にアルケニル基を平均で少なくとも2個有し、25における粘度が $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $20,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下であるジアルキルポリシロキサン (A)成分の50質量%以上70質量%

50

以下；(A-2) $\text{SiO}_{4/2}$ 単位、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 単位（式中、 R^1 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 R^2 はアルケニル基である）からなり、アルケニル基を 2.5 ~ 5.0 質量% 含有し、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位 1 モルに対する $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ 単位の本数合計の比が 0.7 ~ 1.1 の範囲であるレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサン (A) 成分の 30 質量% 以上 50 質量% 以下；からなるアルケニル基含有オルガノポリシロキサン 100 質量部、

(B) ケイ素原子結合水素原子を少なくとも 0.9 質量% 有し、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基が、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基であるオルガノポリシロキサン { 本成分中のケイ素原子結合水素原子が、(A) 成分のアルケニル基の合計 1 モルに対して、0.8 ~ 2 モルとなる量 }、および

(C) 触媒量のヒドロシリル化反应用触媒

からなり、JIS K6253 に規定されたタイプ A デュロメータを用いて測定された硬さが 80 ~ 95 の範囲であり、JIS K6251 に規定された伸びが 30 % 以上であり、JIS K7105 に準じて測定された光路長 6 mm、25 での平行光透過率が 90 % 以上であり、200 での平行光透過率が 25 での平行光透過率の 99 % 以上の値であることを特徴とする耐屈曲性を有する高透明のシリコン硬化物を与えることを特徴とする。

【0010】

上記 (B) 成分としては、(B) 成分が、(B-1) ケイ素原子結合水素原子を少なくとも 0.9 質量% 有する、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位および $\text{HR}^3\text{SiO}_{1/2}$ 単位（式中、 R^3 は炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である。）からなるオルガノポリシロキサン (B) 成分の 50 ~ 100 質量%；(B-2) ケイ素原子結合水素原子を少なくとも 0.9 質量% 有し、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基が、炭素原子数 1 ~ 10 のアルキル基である直鎖状オルガノポリシロキサン (B) 成分の 0 ~ 50 質量%；からなるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0011】

本発明のシリコン硬化物は、上記硬化性シリコン組成物を加熱硬化してなり、JIS K6253 に規定されたタイプ A デュロメータを用いて測定された硬さが 80 以上 95 以下の範囲であり、JIS K6251 に規定された伸びが 50 % 以上であり、JIS K7105 に準じて測定された光路長 6 mm、25 での平行光透過率が 90 % 以上であり、200 での平行光透過率が 25 での平行光透過率の 99 % 以上の値であることを特徴とし、耐屈曲性と高透明性を有することを特徴とする。

【0012】

本発明のシリコン硬化物複合体は、上記硬化性シリコン組成物を硬化してなるシリコン硬化物層と基材とが一体化していることを特徴とする。また、上記のシリコン硬化物複合体は、基材に、上記硬化性シリコン組成物を塗布し、次いで加熱硬化して得ることができる。

【発明の効果】

【0013】

本発明の硬化性シリコン組成物は、特定のアルケニル基含有ジアルキルポリシロキサンと特定のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンを含んでなるので、表面粘着性の無い、可撓性を有する高透明のシリコン硬化物を与え、硬化物の透明性が温度によって変化しないという特徴がある。本組成物を硬化してなるシリコン硬化物は、可撓性を有するので、金型成形時や、部品組立ての工程で破損しにくく、成形性や取扱い作業性に優れるという特徴があり、また、折り曲げて使用するなど屈曲性を要する用途にも使用できる。また、本組成物は、フェニル基などのケイ素原子結合アリール基を含有しないので、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物は、高温高湿度条件化に放置したり、紫外線を照射したりしても透明性が低下しないという特徴がある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

10

20

30

40

50

(A)成分のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンは本組成物の主成分であり、(A-1)一分子中にアルケニル基を平均で少なくとも2個有し、25における粘度が1,000 mPa・s以上20,000 mPa・s以下であるジアルキルポリシロキサン(A)成分の50質量%以上70質量%以下;および(A-2)SiO_{4/2}単位、R¹₂R²SiO_{1/2}単位およびR¹₃SiO_{1/2}単位(式中、R¹は炭素原子数1~10のアルキル基であり、R²はアルケニル基である)からなり、アルケニル基を2.5~5.0質量%含有し、SiO_{4/2}単位1モルに対するR¹₂R²SiO_{1/2}単位およびR¹₃SiO_{1/2}単位のモル数の合計の比が0.7~1.1の範囲であるアルケニル基含有レジン状オルガノポリシロキサン(A)成分の30質量%以上50質量%以下;からなる。

【0015】

10

(A-1)成分は、一分子中に平均で少なくとも2個のアルケニル基を有する。(A-1)成分の分子構造は実質的に直鎖状であるが、分子鎖の一部が多少分岐していてもよい。(A-1)成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、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が例示され、好ましくは、ビニル基である。このアルケニル基の結合位置は限定されず、例えば、分子鎖の末端および/または側鎖が挙げられるが、分子鎖の末端であることが好ましい。また、(A-1)成分中のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数1~10のアルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

【0016】

また、(A-1)成分の25における粘度は、1,000 mPa・s以上20,000 mPa・s以下の範囲内であり、1,500 mPa・s以上15,000 mPa・s以下の範囲内であることが好ましく、2,000 mPa・s以上10,000 mPa・s以下の範囲内であることがより好ましい。(A-1)成分が2種類以上のアルケニル基含有ジアルキルポリシロキサンの混合物である場合は、その混合物の25における粘度が1,000 mPa・s以上15,000 mPa・s以下の範囲内であることが好ましく、2,000 mPa・s以上10,000 mPa・s以下の範囲内であることがより好ましい。(A-1)成分は、25における粘度が上記の範囲内であれば、少量のアルケニル基含有ジアルキルポリシロキサン生ゴムと25において液状のアルケニル基含有ジアルキルポリシロキサンからなる混合物であってもよい。これは、(A-1)成分の25における粘度が上記下限未満であると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の可撓性が十分でなくなる傾向があるからであり、一方、(A-1)成分の25における粘度が上記上限を超えると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の高温での透明性が低下したりする傾向があるからである。

20

30

【0017】

このような(A-1)成分のジオルガノポリシロキサンとしては、例えば、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共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

40

【0018】

本組成物において、(A-1)成分の含有量は、(A)成分の50質量%以上70質量%以下となる量であり、好ましくは、(A)成分の50質量%以上65質量%以下となる量である。これは、(A-1)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の可撓性が低下する傾向があるからであり、一方、(A-1)成分の含有量が上記範囲の上限を超えると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の硬さが低下し、表面粘着性が生じる傾向があるからである。

【0019】

(A-2)成分のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物に十分な硬さと可撓性を付与するための成分であり、SiO₄

50

$_{1/2}$ 単位、 $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 単位および $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位からなる。式中、 R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数1～10のアルキル基であり、式中、 R^2 は、ビニル基、アリル基、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等のアルケニル基であり、好ましくは、ビニル基である。

【0020】

(A-2)成分のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンは、2.5～5.0質量%のアルケニル基を含有し、3.0～4.5質量%のアルケニル基を含有することが好ましい。これは、(A-2)成分のアルケニル基含有量が上記下限未満であると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の硬さが低下し、表面粘着性が生じる傾向があるからであり、一方、(A-2)成分のアルケニル基含有量が上記上限を超えると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の可撓性が低下したり、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の高温での透明性が低下したりする傾向があるからである。(A-2)成分は2種類以上のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンの混合物であってもよいが、混合物としてアルケニル基を2.5～5.0質量%含有する必要がある。

10

【0021】

(A-2)成分の $SiO_{4/2}$ 単位1モルに対する $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 単位および $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル数の合計の比は、0.7～1.1の範囲であり、0.75～1.05の範囲であることが特に好ましい。これは、(A-2)成分の $SiO_{4/2}$ 単位1モルに対する $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 単位および $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル数の合計の比が上記下限未満であると、本組成物の粘度が高くなりすぎて取扱い作業性が低下したり、(A-2)成分の分子量が大きくなるために、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の透明性が低下したりする傾向があるからであり、一方、(A-2)成分の $SiO_{4/2}$ 単位1モルに対する $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 単位および $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル数の合計の比が上記上限を超えると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の可撓性が十分でなくなる傾向があるからである。(A-2)成分は2種類以上のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンの混合物であってもよいが、 $SiO_{4/2}$ 単位1モルに対する $R^1_2R^2SiO_{1/2}$ 単位および $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位のモル数の合計の比が0.75～1.05の範囲内のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンからなる混合物であることが好ましい。

20

【0022】

(A-2)成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は、3,000～7,000の範囲内であることが好ましく、4,000～6,000の範囲内であることがより好ましい。(A-2)成分は2種類以上のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンの混合物であってもよいが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量が3,000～7,000の範囲内のレジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサンからなる混合物であることが好ましい。

30

【0023】

本組成物において、(A-2)成分の含有量は、(A)成分の30質量%以上50質量%以下となる量であり、好ましくは、(A)成分の35質量%以上50質量%以下となる量である。これは、(A-2)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の硬さが低下する傾向があるからであり、一方、(A-1)成分の含有量が上記範囲の上限を超えると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の可撓性が低下したり、本組成物の粘度が過度に上昇して取扱い作業性が低下したり、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の高温での透明性が低下したりする傾向があるからである。

40

【0024】

(B)成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の架橋剤であり、ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%含有する。これは、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の含有量が上記範囲未満であると、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の硬さが

50

低下し、表面粘着性が生じたり、高温での透明性が低下したりする傾向があるからである。

【0025】

(B)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、分岐鎖状、環状、樹枝状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、樹枝状である。(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は限定されず、例えば、分子鎖の末端および/または側鎖が挙げられる。また、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基は、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基であり、好ましくは、メチル基である。(A)成分との相溶性がよく、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の透明性も良好となるからである。(B)成分の粘度は限定されないが、25における粘度が $1 \sim 10,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $1 \sim 1,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ の範囲内であることが好ましい。

10

【0026】

特に好ましい(B)成分としては、(B-1)ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%含有する、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位および $\text{HR}^3_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位(式中、 R^3 は、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数1~10のアルキル基であり、メチル基であることが好ましい。)からなるオルガノポリシロキサン(B)成分の50~100質量%;(B-2)ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%含有し、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基が、炭素原子数1~10のアルキル基である直鎖状オルガノポリシロキサン(B)成分の0~50質量%;からなるオルガノポリシロキサンが例示される。

20

【0027】

(B-1)成分は、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位および $\text{HR}^3_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位の外に、 $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位を含んでもよい。(B-1)成分の $\text{SiO}_{4/2}$ 単位1モルに対する、 $\text{HR}^3_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位の合計のモル数の比は、1.5~2.5の範囲であることが好ましく、1.8~2.2の範囲であることがより好ましい。好ましい(B-1)成分として具体的には、 $(\text{SiO}_{4/2})_4(\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2})_8$ で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。

【0028】

(B-2)成分の直鎖状オルガノポリシロキサンは、ケイ素原子結合水素原子を少なくとも0.9質量%含有し、ケイ素原子結合水素原子以外のケイ素原子に結合する基は、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素原子数1~10のアルキル基であり、メチル基であることが好ましい。(B-2)成分の分子構造は実質的に直鎖状であるが、分子鎖の一部が多少分岐していてもよい。好ましい(B-2)成分として、具体的には、分子鎖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、分子鎖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、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・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

30

40

【0029】

本組成物において、(B)成分の含有量は、(A)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.8~2モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.9~1.5モルの範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、本組成物を硬化して得られるシリコン硬化物の可撓性や透明性が低下したりする可能性があるからである。

【0030】

(C)成分のヒドロシル化反応用触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、特に、白金系触媒である

50

ことが好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体等の白金系化合物が例示される。

【0031】

本組成物において、(C)成分の含有量は触媒量であり、具体的には、本組成物に対して、この触媒中の金属原子が質量単位で0.01~1,000ppmの範囲内となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物の硬化が十分に進行しなくなるおそれがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても硬化が著しく促進されるものではなく、むしろシリコン硬化物に着色等の問題を生じるおそれがあるからである。

10

【0032】

本組成物には、その他任意の成分として、例えば、本組成物の硬化速度を調節するために、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；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-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。上記組成物において、この反応抑制剤の含有量は限定されず、成形方法や硬化条件によって適宜選択可能であるが、一般的に、本組成物に対して質量単位で10~5,000ppm

20

【0033】

本組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、接着性付与剤、難燃剤、無機質充填剤などを配合してもよい。しかし、一般的に、本組成物を硬化してなるシリコン硬化物の透明性の点から、接着性付与剤、難燃剤、無機質充填剤を配合しないことが好ましい。

【0034】

本組成物を硬化してなるシリコン硬化物が、電気・電子用途に使用される場合は、本組成物中に含まれる分子量650以下の低分子量オルガノポリシロキサンの含有量が350ppm以下であることが好ましい。

30

【0035】

本組成物の25における粘度は特に限定されないが、成形性や注入、脱泡の容易さなどの取扱い作業性の点から1~100Pa・sであることが好ましく、2~50Pa・sであることが特に好ましい。

【0036】

本組成物は、100~250で加熱することで、硬化してシリコン硬化物を形成する。本発明のシリコン硬化物は、JIS K6253に規定されたタイプAデュロメータを用いて測定された硬さが80以上95以下の範囲であり、80を超え90以下の範囲であることが好ましく、85以上90以下の範囲であることがより好ましい。これは、本シリコン硬化物の硬さが上記範囲下限未満であると、強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲上限を超えると、本シリコン硬化物の可撓性が十分でなくなる傾向があるからである。

40

【0037】

また、本シリコン硬化物は、十分な可撓性を有するために、JIS K6251に規定された伸びが30%以上であることが必要である。上記範囲未満であると、シリコン硬化物の可撓性が十分でなくなるからである。ここでいう可撓性とは、1mm厚さのシリコン硬化物を180度折り曲げて亀裂や破壊が起こらない、耐屈曲性を有することをいう。

【0038】

また、本シリコン硬化物は、6mm厚さのシリコン硬化物(光路長6mm)のJ I

50

S K 7105 に準じて測定された平行光透過率が 25 での 90% 以上であり、200 での平行光透過率が 25 での平行光透過率の 99% 以上の値である必要がある。これは、本シリコン硬化物の 200 での平行光透過率が 25 での平行光透過率 99% 未満であると、光学部品用途に用いる際に不具合を生じる場合があるからである。

【0039】

また、本シリコン硬化物は、各種基材と一体化した複合体であってもよい。基材としては、各種金属、熱可塑性プラスチック、熱硬化性プラスチック、シリコンゴムなどのゴム、ナイロンやポリエステル製の基布、電子部品、発光素子が例示される。このようなシリコン硬化物複合体は、基材に本組成物を塗布するなどし、次いで加熱硬化することで得ることができる。

10

【実施例】

【0040】

本発明の硬化性シリコン組成物を実施例・比較例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は 25 における値であり、部とは質量部である。

【0041】

以下の例で、(A) ~ (C) 成分および硬化遅延剤として使用した材料の内容と略号は次のとおりである。なお、Vi はビニル基を、Me はメチル基を表す。

A - 1 成分

a-1: 粘度 500 mPa · s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン。ビニル基含有量 0.45 質量%。

20

a-2: 粘度 2,000 mPa · s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン。ビニル基含有量 0.23 質量%。

a-3: 粘度 10,000 mPa · s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン。ビニル基含有量 0.14 質量%。

a-4: 粘度 40,000 mPa · s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン。ビニル基含有量 0.10 質量%。

【0042】

A - 2 成分

a-5: 平均単位式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.06}(Me_3SiO_{1/2})_{0.38}(SiO_{4/2})_{0.56}$ で表され、質量平均分子量およそ 4,600 のオルガノポリシロキサン。ビニル基含有量 1.6 質量%。SiO_{4/2} 単位 1 モルに対する R¹₂R²SiO_{1/2} 単位および R¹₃SiO_{1/2} 単位のモル数の合計の比が 0.79。

30

a-6: 平均単位式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.11}(Me_3SiO_{1/2})_{0.33}(SiO_{4/2})_{0.56}$ で表され、質量平均分子量およそ 4,600 のオルガノポリシロキサン。ビニル基含有量 4.2 質量%。SiO_{4/2} 単位 1 モルに対する R¹₂R²SiO_{1/2} 単位および R¹₃SiO_{1/2} 単位のモル数の合計の比が 0.79。

a-7: 平均単位式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.06}(Me_3SiO_{1/2})_{0.44}(SiO_{4/2})_{0.50}$ で表され、質量平均分子量およそ 4,000 のオルガノポリシロキサン。ビニル基含有量 5.5 質量%。SiO_{4/2} 単位 1 モルに対する R¹₂R²SiO_{1/2} 単位および R¹₃SiO_{1/2} 単位のモル数の合計の比が 1.00。

40

a-8: 平均単位式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.09}(Me_3SiO_{1/2})_{0.41}(SiO_{4/2})_{0.50}$ で表され、質量平均分子量およそ 4,600 のオルガノポリシロキサン。ビニル基含有量 3.4 質量%。SiO_{4/2} 単位 1 モルに対する R¹₂R²SiO_{1/2} 単位および R¹₃SiO_{1/2} 単位のモル数の合計の比が 1.00。

a-9: 平均単位式 $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.14}(Me_3SiO_{1/2})_{0.48}(SiO_{4/2})_{0.39}$ で表され、質量平均分子量およそ 2,500 のオルガノポリシロキサン。ビニル基含有量 5.0 質量%。SiO_{4/2} 単位 1 モルに対する R¹₂R²SiO_{1/2} 単位および R¹₃SiO_{1/2} 単位のモル数の合計の比が 1.59。

【0043】

B 成分

50

b-1: 平均単位式 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_8(\text{SiO}_{4/2})_4$ で表され、動粘度 $18 \text{ mm}^2/\text{s}$ のオルガノポリシロキサン。ケイ素原子結合水素原子含有量約 0.97 質量%

b-2: 動粘度 $21 \text{ mm}^2/\text{s}$ の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルヒドロジェンシロキサン。ケイ素原子結合水素原子含有量約 1.57 質量%

b-3: 動粘度 $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ の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・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体。ケイ素原子結合水素原子含有量約 0.75 質量%

C 成分

白金系触媒: 白金の $1, 3$ -ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の $1, 3$ -ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液。白金金属含有量約 4000 ppm 。

硬化遅延剤

$3, 5$ -ジメチル- 1 -オクチン- 3 -オール

【0044】

[実施例 1~4、比較例 1~6]

表 1、2 に示す材料を表 1、2 に示した量比で均一に混合して硬化性シリコーン組成物を調製した。得られた組成物を、 150 で 5 分間加熱して厚さ 1 mm の硬化シートを作製し、引張強さ、伸びを測定し、可撓性確認試験を行った。また、上記組成物を 150

での平行光透過率を測定し、 200 における平行光透過率残率を求めた。それらの結果を表 1~3 に示した。なお、表 1、2 中の SiH/Vi は、(A-1) 成分および (A-2) 成分中のビニル基 1 モルに対する (B) 成分中のケイ素原子結合水素原子のモル数の比を示す。

【0045】

[試験、測定、評価方法]

シリコーン硬化物の物性(硬さ、引張強さ、伸び、光透過性)の試験、測定、評価方法、および可撓性確認試験方法は下記の通りである

(1) 硬さ

硬化性シリコーン組成物を 150 で 10 分間加熱することにより硬化させ、厚さ 6 mm のシリコーン硬化物を作製した。このシリコーン硬化物の硬さを JIS K 6253 に規定のタイプ A デュロメータにより測定した。

(2) 引張強さ、伸び

硬化性シリコーン組成物を 150 で 5 分間加熱することにより硬化させ、厚さ 1 mm のシリコーン硬化物を作製した。このシリコーン硬化物の引張り強さと伸びを JIS K 6251 に規定の方法により測定した。

(3) 可撓性確認試験

硬化性シリコーン組成物を 150 で 5 分間加熱して厚さ 1 mm の硬化シートを作製した。得られた硬化シートからダンベル状 4 号形を打ち抜き、ダンベルの中央部を 180 折り曲げ、その部分に直径 4 cm 高さ約 4 cm 重さ 500 g の錘を 2 秒間乗せた後、錘を除去し、ダンベル中央部の白化、亀裂、割れの有無を目視で確認して、耐屈曲性を評価した。白化、亀裂、割れの無いものを合格、白化、亀裂、割れの認められたものを不合格として評価した。

(4) 光透過性

硬化性シリコーン組成物を 150 で 10 分間加熱して厚さ 6 mm の硬化シートを作製した。得られた硬化シートの 25 および 200 における光路長 6 mm の平行光透過率を、 JIS K 7105 に準じて日本電色工業株式会社製 $\text{Water Analyzer-200N}$ を用いて測定した。リファレンスとして空気を用いた。なお、 200 における平行光透過率は、事前にサンプルホルダーに固定した硬化シートを 200 のオープン中で 10 分間加熱し、硬化シートをオープンから取り出した後、 20 秒以内に測定した値である。上記のようにして測定した 200 での平行光透過率の 25 での平行光透過率に対する割合を平行光透過率残率として % で求め、表 1、2 に示した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(A-1) (部)				
a-1				
a-2	55			57
a-3		60	60	
a-4				
(A-2) (部)				
a-5				
a-6		40	40	
a-7				
a-8	45			43
a-9				
(B) (部)				
b-1	11.9	10.1		9.8
b-2			7.1	
b-3				
(C) (部)	0.08	0.08	0.08	0.08
硬化遅延剤 (部)	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH/Vi	1.9	1.5	1.7	1.7
硬さ	87	88	82	83
Tb (MPa)	9.7	10.4	8.6	10.8
Eb (%)	50	45	30	45
平行光透過率(%)	93	93	92	93
平行光透過率残率(%)	100	100	100	100
可撓性確認試験	合格	合格	合格	合格

10

20

30

【 0 0 4 7 】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A-1) (部)	a-1 a-2 a-3 a-4	55	54	60	60	57
(A-2) (部)	a-5 a-6 a-7 a-8 a-9	45	45	34	40	43
(B) (部)	b-1 b-2 b-3	4.9	11.2	12.1	11.4	10.4
(C) (部)		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
硬化遅延剤 (部)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH/Vi		1.6	1.5	1.5	1.3	1.4
硬さ		67	85	87	92	85
Tb (MPa)		12.4	7.4	6.4	7.5	4.6
Eb (%)		95	40	25	22	15
平行光透過率 (%)		93	87	93	91	93
平行光透過率残率 (%)		100	90	100	95	100
可撓性確認試験		合格	合格	不合格	不合格	不合格

【産業上の利用可能性】

【0048】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、表面粘着性の無い、可撓性を有する高透明のシリコーン硬化物を形成することから、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザー等の光を透過する光学用部材として有用である。特に、本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化してなるシリコーン硬化物は、温度によって透明性が変化しないので、高エネルギー、高出力の光関連装置用の光学用部材として好適に使用できる。また、本発明の硬化性シリコーン組成物を、シリコーンゴム、ナイロンやポリエステル製基布などの各種基材表面に塗布し、次いで加熱硬化して基材と一体化することで、表面粘着性の無い、可撓性を有する高透明のシリコーン硬化物層を基材表面に形成することができるので、コーティング材や表層材としても有用である。

本発明のシリコーン硬化物は、表面粘着性が無く、可撓性を有し、高透明であるので、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザー等の光を透過する光学用部材として有用である。また、本発明のシリコーン硬化物は、折り曲げて使用するなど屈曲性を要する光学用部材としても有用であり、成形性や取扱い作業性にも優れることから、薄膜形状、極細形状の光学用部材や微小サイズの光学用部材としても有用であり、高エネルギー、高出力の光関連装置用の光学用部材としても有用である。また、本発明のシリコーン硬化物を各種基材と一体化した複合体とした場合、表面粘着性の無い、可撓性を有する高透明のシリコーン硬化物層を有する部材とすることができ、シリコーン硬化物層に、衝撃、応力緩和の働きも期待できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 長谷川 知一郎
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 吉武 誠
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 秋友 裕司
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内

審査官 米村 耕一

- (56)参考文献 特開平07-053872(JP,A)
特開2010-018662(JP,A)
特開2005-042099(JP,A)
国際公開第2008/047892(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14
C09D 183/05
C09D 183/07