

明 細 書

発明の名称：熱硬化性組成物

技術分野

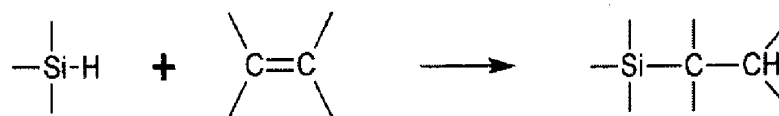
[0001] 本発明は、熱硬化性組成物に関する。

背景技術

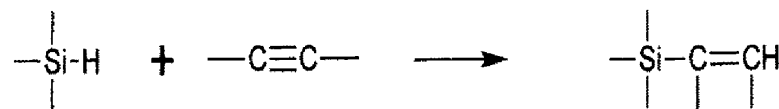
[0002] シリコンの分野における主要な硬化反応は、重付加としても知られているヒドロシリル化反応である。

ヒドロシリル化反応では、少なくとも 1 個の不飽和基を有する化合物が、ケイ素原子に結合した少なくとも 1 個の水素原子を有する化合物と反応する。この反応は、例えば、不飽和基がアルケン型の場合には下記反応式 (I) で表され、不飽和基がアルキン型の場合には下記反応式 (II) で表される。

[化1]



反応式 (I)



反応式 (II)

[0003] ヒドロシリル化反応は、通常、触媒を用いて行われる。この反応に適した触媒は、白金触媒（例えば、カールシュテット触媒）である（例えば、特許文献 1 参照）。

この触媒により、室温で約数分の迅速な反応速度でヒドロシリル化反応を行うことが可能になる。

[0004] 一般的に、熱硬化性組成物は、硬化する前に、輸送、保管及び使用するための時間を確保する必要がある。他方、白金触媒を用いたヒドロシリル化反

応は、上記のとおり、室温で約数分の迅速な反応速度で進行する。そのため、ヒドロシリル化反応を利用する熱硬化性組成物には、ヒドロシリル化反応を一時的に阻害する架橋阻害剤が配合されることが多い。

例えば、白金触媒を用いたヒドロシリル化反応を利用する熱硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に、架橋阻害剤としてアセチレン性阻害剤を配合させることが提案されている（例えば、特許文献2参照）。

アセチレン性阻害剤としては、近年、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール等のアセチレン性アルコールが使用されている（例えば、特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第3 7 7 5 4 5 2号

特許文献2：米国特許第3 4 4 5 4 2 0号

特許文献3：特表2 0 1 4 - 5 2 3 9 3 8号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明者らが、熱硬化性ポリオルガノシロキサン組成物（「熱硬化性シリコーン組成物」とも言う）に、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを架橋阻害剤として用いた場合、一例として、硬化開始温度は1 1 8℃であった（本明細書の比較例1参照）。

ヒドロシリル化反応を利用する熱硬化性シリコーン組成物は、シリコーンゴム発泡体、シリコーンゴム型（型取り用シリコーンゴム）、シリコーン系封止材、シリコーン接着剤等の各種シリコーン材料として広く利用されている。そのような中、熱硬化性シリコーン組成物の用途に応じて、求められる硬化開始温度は異なる。そして、熱硬化性シリコーン組成物の用途によっては、硬化開始温度が高い方が好ましい。そこで、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを架橋阻害剤として用いた場合よりも硬化開始温度が

高い熱硬化性シリコン組成物が望まれる。

[0007] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであって、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを架橋阻害剤として用いた場合よりも硬化開始温度が高い熱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

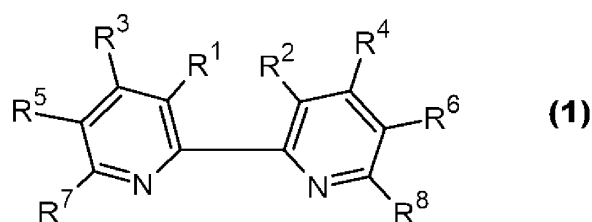
[0008] 本発明者らは、前記の課題を解決する為、鋭意検討を行った結果、前記の課題を解決出来ることを見出し、以下の要旨を有する本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は以下を包含する。

[1] ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンと、白金族金属系触媒と、架橋阻害剤とを含有し、

前記架橋阻害剤が、下記式(1)で表される化合物、及び下記式(2)で表される化合物の少なくともいずれかを含有する、熱硬化性組成物。

[化2]



(前記式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²は、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、-O-を形成する。

R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

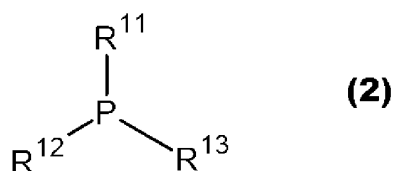
R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子を表す。

ただし、 R^5 及び R^7 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、 R^6 及び R^8 は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、 R^1 及び R^2 が一緒になって－Ｏ－を形成しない場合、前記式（１）で表される化合物は、置換基を有していてもよいアルキル基を少なくとも１つ有する。）

[化3]



（前記式（２）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

[２] 前記架橋阻害剤が、前記式（１）で表される化合物を含有する、
[１]に記載の熱硬化性組成物。

[３] 前記式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$ は、以下の（ｉ）又は（ｉｉ）を満たす、[１]又は[２]に記載の熱硬化性組成物。

（ｉ）： R^3 及び R^5 が、それぞれ独立して、アルキル基を表し、 R^4 及び R^6 が、水素原子を表す。

（ｉｉ）： R^3 及び R^5 が、水素原子を表し、 R^4 及び R^6 が、それぞれ独立して、アルキル基を表す。

[４] 前記式（１）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、１～１２である、[１]から[３]のいずれかに記載の熱硬化性組成物。

[５] 前記架橋阻害剤が、前記式（２）で表される化合物を含有する、

〔１〕に記載の熱硬化性組成物。

〔６〕 前記式（２）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す、〔１〕又は〔５〕に記載の熱硬化性組成物。

〔７〕 前記式（２）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、１～１２である、〔６〕に記載の熱硬化性組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、１，１－ジフェニル－２－プロピン－１－オールを架橋阻害剤として用いた場合よりも硬化開始温度が高い熱硬化性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] （熱硬化性組成物）

本発明の熱硬化性組成物は、ポリオルガノシロキサン（ａ１）と、ポリオルガノシロキサン（ａ２）と、白金族金属系触媒（Ａ２）と、架橋阻害剤（Ａ３）とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

[0012] ＜ポリオルガノシロキサン（ａ１）及びポリオルガノシロキサン（ａ２）＞

ポリオルガノシロキサン（ａ１）は、ケイ素原子に結合した炭素数２～４０のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンである。

ポリオルガノシロキサン（ａ２）は、 $Si-H$ 基を有するポリオルガノシロキサンである。

ここで、炭素数２～４０のアルケニル基は置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

ケイ素原子に結合した炭素数２～４０のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（ａ１）の一例は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位（Ｑ'単位）、 $R^{1'} R^{2'} R^{3'} SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位（Ｍ'単位）、 $R^{4'} R^{5'} SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位（Ｄ'単位）及び $R^{6'} Si$

$O_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T' 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、 M' 単位、 D' 単位及び T' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むポリオルガノシロキサン ($a1'$) である。

$Si-H$ 基を有するポリオルガノシロキサン ($a2$) の一例は、 SiO_2 で表されるシロキサン単位 (Q'' 単位)、 $R^{1''} R^{2''} R^{3''} SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位 (M'' 単位)、 $R^{4''} R^{5''} SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D'' 単位) 及び $R^{6''} SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位 (T'' 単位) からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の単位を含むとともに、 M'' 単位、 D'' 単位及び T'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含むポリオルガノシロキサン ($a2'$) である。

[0013] $R^{1'} \sim R^{6'}$ は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は置換されていてもよいアルケニル基を表すが、 $R^{1'} \sim R^{6'}$ の少なくとも 1 つは、置換されていてもよいアルケニル基である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0014] $R^{1''} \sim R^{6''}$ は、ケイ素原子に結合する基又は原子であり、それぞれ独立して、置換されていてもよいアルキル基又は水素原子を表すが、 $R^{1''} \sim R^{6''}$ の少なくとも 1 つは、水素原子である。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

[0015] アルキル基は、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよいが、直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が好ましく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常 1～40 であり、好ましくは 30 以下、より好ましくは 20 以下、より一層好ましくは 10 以下である。

[0016] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*

ーブチル基、s-ブチル基、ターシャリーブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1, 1-ジメチル-n-プロピル基、1, 2-ジメチル-n-プロピル基、2, 2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1, 1-ジメチル-n-ブチル基、1, 2-ジメチル-n-ブチル基、1, 3-ジメチル-n-ブチル基、2, 2-ジメチル-n-ブチル基、2, 3-ジメチル-n-ブチル基、3, 3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル基、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常1~14であり、好ましくは1~10、より好ましくは1~6である。中でもメチル基が特に好ましい。

[0017] 置換されていてもよい環状アルキル基の具体例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、1-メチル-シクロプロピル基、2-メチル-シクロプロピル基、シクロペンチル基、1-メチル-シクロブチル基、2-メチル-シクロブチル基、3-メチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロプロピル基、2, 3-ジメチル-シクロプロピル基、1-エチル-シクロプロピル基、2-エチル-シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1-メチル-シクロペンチル基、2-メチル-シクロペンチル基、3-メチル-シクロペンチル基、1-エチル-シクロブチル基、2-エチル-シクロブチル基、3-エチル-シクロブチル基、1, 2-ジメチル-シクロブチル基、1, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 2-ジメチル-シクロブチル基、2, 3-ジメチル-シクロブチル基、2, 4-ジメチル-シクロブチル基、3, 3-ジメチル-シクロブチル基、1-n-プロピル-シクロプロピル基、2-n-プロピル-シクロプロピル基、1-i-プロピル-シクロプロピル基、2-i-プロピル-シクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチル-シクロ

プロピル基、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル基、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル基、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等のシクロアルキル基、ビスクロブチル基、ビスクロペンチル基、ビスクロヘキシル基、ビスクロヘプチル基、ビスクロオクチル基、ビスクロノニル基、ビスクロデシル基等のビスクロアルキル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常3~14であり、好ましくは4~10、より好ましくは5~6である。

[0018] アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、その炭素数は、特に限定されるものではないが、通常2~40であり、好ましくは30以下、より好ましくは20以下、より一層好ましくは10以下である。

[0019] 置換されていてもよい直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常2~14であり、好ましくは2~10、より好ましくは1~6である。中でも、エテニル基、2-プロペニル基が特に好ましい。

置換されていてもよい環状アルケニル基の具体例としては、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等が挙げられるが、これらに限定されず、その炭素数は、通常4~14であり、好ましくは5~10、より好ましくは5~6である。

[0020] ポリオルガノシロキサン (a 1') は、Q' 単位、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン (a 1') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0021] Q' 単位、M' 単位、D' 単位及びT' 単位からなる群から選ばれる2種

以上の好ましい組み合わせとしては、(Q' 単位とM' 単位)、(D' 単位とM' 単位)、(T' 単位とM' 単位)、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)、が挙げられるが、これらに限定されない。

[0022] また、ポリオルガノシロキサン(a 1') に包含されるポリオルガノシロキサンが2種以上含まれる場合、(Q' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(T' 単位とM' 単位)と(D' 単位とM' 単位)との組み合わせ、(Q' 単位とT' 単位とM' 単位)と(T' 単位とM' 単位)との組み合わせが好ましいが、これらに限定されない。

[0023] ポリオルガノシロキサン(a 2') は、Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる1種又は2種以上の単位を含むとともに、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものである。ポリオルガノシロキサン(a 2') としては、このような条件を満たすポリオルガノシロキサンを2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0024] Q'' 単位、M'' 単位、D'' 単位及びT'' 単位からなる群から選ばれる2種以上の好ましい組み合わせとしては、(M'' 単位とD'' 単位)、(Q'' 単位とM'' 単位)、(Q'' 単位とT'' 単位とM'' 単位)が挙げられるが、これらに限定されない。

[0025] ポリオルガノシロキサン(a 1') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又はアルケニル基が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1'} ～ R^{6'} で表される全置換基中におけるアルケニル基の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは0.5～30.0モル%であり、残りのR^{1'} ～ R^{6'} はアルキル基とすることができる。

[0026] ポリオルガノシロキサン(a 2') は、そのケイ素原子にアルキル基及び／又は水素原子が結合したシロキサン単位で構成されるものであるが、R^{1''} ～ R^{6''} で表される全ての置換基及び置換原子中における水素原子の割合は、好ましくは0.1～50.0モル%、より好ましくは10.0～40.0モル%であり、残りのR^{1''} ～ R^{6''} はアルキル基とすることができる。

[0027] ポリオルガノシロキサン (a 1)、ポリオルガノシロキサン (a 2) 等のポリシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないが、それぞれ、通常 500～1,000,000 であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 5,000～50,000 である。

なお、本発明において、ポリオルガノシロキサンの重量平均分子量及び数平均分子量並びに分散度は、例えば、GPC 装置 (東ソー (株) 製 E c o S E C, H L C - 8 3 2 0 G P C) 及び GPC カラム (東ソー (株) T S K g e l S u p e r M u l t i p o r e H Z - N, T S K g e l S u p e r M u l t i p o r e H Z - H) を用い、カラム温度を 40℃ とし、溶離液 (溶出溶媒) としてテトラヒドロフランを用い、流量 (流速) を 0.35 mL/分とし、標準試料としてポリスチレン (昭和電工 (株) 製、S h o d e x) を用いて、測定することができる。

[0028] ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、特に限定されないが、それぞれ、通常 10～1000000 (mPa・s) であり、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、好ましくは 50～10000 (mPa・s) である。なお、ポリオルガノシロキサン (a 1) 及びポリオルガノシロキサン (a 2) の粘度は、25℃において E 型回転粘度計で測定した値である。

[0029] ポリオルガノシロキサン (a 1) とポリオルガノシロキサン (a 2) は、ヒドロシリル化反応によって、互いに反応して膜となる。従って、その硬化のメカニズムは、例えばシラノール基を介したそれとは異なり、それ故、いずれのシロキサンも、シラノール基や、アルキルオキシ基のような加水分解によってシラノール基を形成する官能基を含む必要は無い。

[0030] 熱硬化性組成物において、ポリオルガノシロキサン (a 1) に含まれるアルケニル基と、ポリオルガノシロキサン (a 2) に含まれる Si-H 結合を構成する水素原子とのモル比 (アルケニル基 : Si-H 結合を構成する水素原子) は、好ましくは 1.0 : 0.5～1.0 : 0.66 の範囲である。

[0031] <白金族金属系触媒 (A 2)>

白金族金属系触媒（A 2）は、白金系の金属触媒である。

このような白金系の金属触媒は、ポリオルガノシロキサン（a 1）のアルケニル基とポリオルガノシロキサン（a 2）のSi-H基とのヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

[0032] 白金系の金属触媒の具体例としては、白金系化合物（白金または白金を含む化合物）として公知のものを使用することができる。

その具体例としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とジオレフィンとの錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体〔白金ビス（アセトアセテート）、白金ビス（アセチルアセトネート）等〕、塩化白金酸-アルケニルシロキサン錯体（塩化白金酸-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、白金-アルケニルシロキサン錯体（白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等）、塩化白金酸とアセチレンアルコール類との錯体等が挙げられる。これらの中でも、ヒドロシリル化反応の促進効果が高いことから、白金-アルケニルシロキサン錯体が特に好ましい。

これらのヒドロシリル化反応用触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

[0033] 白金-アルケニルシロキサン錯体に用いられるアルケニルシロキサンは、特に限定されないが、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、1,3,5,7-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、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー、およびこれらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー等が挙げられる。特に、生成する白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。

[0034] 熱硬化性組成物における白金族金属系触媒（A 2）の含有量は、特に限定されないが、通常、ポリオルガノシロキサン（a 1）及びポリオルガノシロキサン（a 2）の合計質量量に対して、1. 0～50. 0 p p mの範囲である。

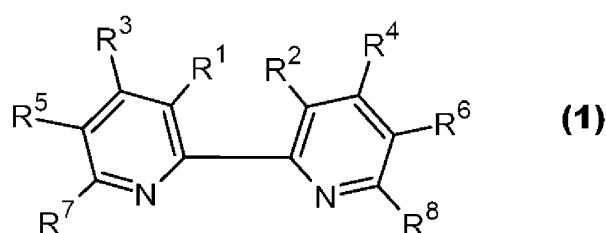
[0035] <架橋阻害剤（A 3）>

本発明の熱硬化性組成物に含有される架橋阻害剤（A 3）は、下記式（1）で表される化合物、及び下記式（2）で表される化合物の少なくともいずれかを含有する。

架橋阻害剤（A 3）が、式（1）で表される化合物、及び式（2）で表される化合物の少なくともいずれかを含有することにより、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを用いた場合よりもヒドロシリル化反応を利用する熱硬化性組成物の硬化開始温度を高くすることができる。

熱硬化性組成物に架橋阻害剤として式（1）で表される化合物及び式（2）で表される化合物の少なくともいずれかを用いると1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールを用いた場合よりも高い硬化開始温度を示すのは、式（1）で表される化合物及び式（2）で表される化合物が1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オールよりも白金族金属系触媒に対して高い配位能力を有するためであると、本発明者らは推測している。

[0036] [化4]



[0037] （式（1）中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²は、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、-O-を形成する。

R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子を表す。

ただし、R⁵及びR⁷は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、R⁶及びR⁸は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成していてもよい。

ただし、R¹及びR²が一緒になって－O－を形成しない場合、式（１）で表される化合物は、置換基を有していてもよいアルキル基を少なくとも１つ有する。）

[0038] 式（１）中のアルキル基の炭素数としては、特に限定されないが、例えば、それぞれ独立して、１～１２が挙げられる。

式（１）中のアルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。

式（１）中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、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。

式（１）中の置換基を有していてもよいアルキル基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、フェニル基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、炭素数１～６のアルコキシ基が挙げられる。アシル基としては、例えば、炭素数２～７のアシル基が挙げられる。

[0039] R¹及びR²が一緒になって形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、

ベンゼン環が挙げられる。

R^5 及び R^7 が一緒になって形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

R^6 及び R^8 が一緒になって形成する芳香族炭化水素環としては、例えば、ベンゼン環が挙げられる。

[0040] 式 (1) 中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$ は、以下の (i) 又は (i i) を満たすことが好ましい。

(i) : R^3 及び R^5 が、それぞれ独立して、アルキル基を表し、 R^4 及び R^6 が、水素原子を表す。

(i i) : R^3 及び R^5 が、水素原子を表し、 R^4 及び R^6 が、それぞれ独立して、アルキル基を表す。

[0041] 例えば、 R^2 及び R^4 は、共に水素原子であるか、又は同じ基である。

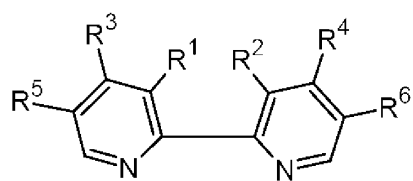
例えば、 R^5 及び R^6 は、共に水素原子であるか、又は同じ基である。

例えば、 R^5 及び R^7 が一緒になって置換基を有していてもよいアルキル基を有していてもよい芳香族炭化水素環を形成する場合、 R^6 及び R^8 は、同じ芳香族炭化水素環を形成する。

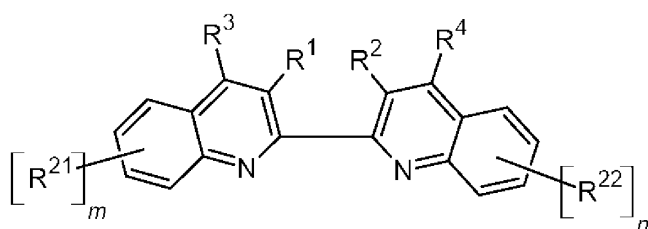
[0042] 式 (1) で表される化合物としては、例えば、下記式 (1-1) で表される化合物、下記式 (1-2) で表される化合物、下記式 (1-3) で表される化合物、下記式 (1-4) で表される化合物などが挙げられる。これらの中でも、熱硬化性組成物の硬化開始温度がより高い点から、好ましくは、下記式 (1-1) で表される化合物、及び下記式 (1-2) で表される化合物である。

[0043]

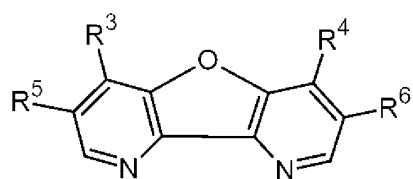
[化5]



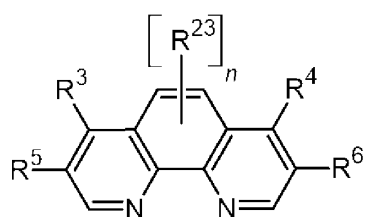
(1-1)



(1-2)



(1-3)



(1-4)

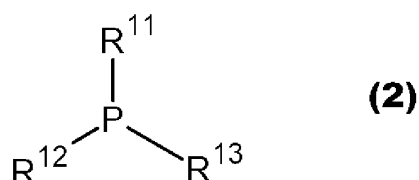
(式(1-1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。ただし、式(1-1)で表される化合物は、置換基を有していてもよいアルキル基を少なくとも1つ有する。

式(1-2)中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 m 及び n は、それぞれ独立して、0～4の整数を表す。 m が2以上の場合、複数の R^{21} は、同じであってもよいし、異なってもよい。 n が2以上の場合、複数の R^{22} は、同じであってもよいし、異なってもよい。ただし、式(1-2)で表される化合物は、置換基を有していてもよいアルキル基を少なくとも1つ有する。

式(1-3)中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

式(1-4)中、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R^{23} は、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 n は0～2の整数を表す。 n が2の場合、複数の R^{23} は、同じであってもよいし、異なってもよい。ただし、式(1-4)で表される化合物は、置換基を有していてもよいアルキル基を少なくとも1つ有する。)

[0044] [化6]



[0045] (式(2)中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。)

なお、Pはリン原子を表す。

[0046] 例えば、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。

[0047] $R^{11} \sim R^{13}$ における置換基を有していてもよいアルキル基におけるアルキル基の炭素数としては、特に限定されないが、例えば、それぞれ独立して、1～12が挙げられる。

アルキル基は、直鎖状であってもよいし、分岐状であってもよい。

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、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基等が挙げられる。

[0048] $R^{11} \sim R^{13}$ における置換基を有していてもよい炭化水素基における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、イミノ基、シアノ基、フェニル基、チオール基、スルホ基、ニトロ基、アリール基、ヘテロアリール基などが挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～6のアルコキシ基が挙げられる。アシル基としては、例えば、炭素数2～7のアシル基が挙げられる。

[0049] 例えば、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、同じ基である。

[0050] 熱硬化性組成物における式(1)で表される化合物及び式(2)で表される化合物の少なくともいずれかの含有量としては、特に限定されないが、本発明の効果を再現性よく実現する観点から、不揮発分に対して、好ましくは0.01～10質量%であり、より好ましくは0.1～0.5質量%である。

[0051] <その他の成分>

その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、溶媒、剥離剤成分などが挙げられる。

[0052] <<溶媒>>

熱硬化性組成物は、粘度の調整等を目的に、溶媒を含んでいてもよく、その具体例としては、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0053] より具体的には、溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、イソドデカン、メントン、リモネン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、MIBK（メチルイソブチルケトン）、酢酸ブチル、ジイソブチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、5-ノナノン等が挙げられるが、これらに限定されない。このような溶媒は

、１種単独で又は２種以上組み合わせて用いることができる。

[0054] 熱硬化性組成物が溶媒を含む場合、その含有量は、所望の組成物の粘度、採用する塗布方法、作製する膜の厚み等を勘案して適宜決定されるものではあるが、組成物全体に対して、１０～９０質量％程度の範囲である。

[0055] <<剥離剤成分>>

本発明の熱硬化性組成物は、剥離剤成分を含有していてもよい。

剥離剤成分を熱硬化性組成物に含有させることで、熱硬化性組成物を剥離可能な接着剤組成物として用いた場合に、得られる接着層を再現性よく好適に剥離することができるようになる。

剥離剤成分として、典型的には、非硬化性のポリオルガノシロキサンが挙げられ、その具体例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

ここで、本明細書において、非硬化性とは、ヒドロシリル化反応を起こさないことを意味する。

また、剥離剤成分としては、ポリジメチルシロキサンが挙げられる。当該ポリジメチルシロキサンは変性されていてもよい。変性されていてもよいポリジメチルシロキサンとしては、例えば、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサン、無変性のポリジメチルシロキサン、フェニル基含有ポリジメチルシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0056] 剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンの好ましい例としては、エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン、メチル基含有ポリオルガノシロキサン、フェニル基含有ポリオルガノシロキサン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0057] 剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンの重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常１００，０００～２，０００，０００であり、好ましくは２００，０００～１，２００，０００、より好ましくは３００，０００～９００，０００である。また、その分散度は、特に限定されないものの、

通常 $1.0 \sim 10.0$ であり、好適な剥離を再現性よく実現する観点等から、好ましくは $1.5 \sim 5.0$ 、より好ましくは $2.0 \sim 3.0$ である。なお、重量平均分子量及び分散度は、ポリオルガノシロキサンに関する上述の方法で測定することができる。

剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンの粘度は、特に限定されないが、通常 $1,000 \sim 2,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。なお、剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンの粘度の値は、動粘度で示され、センチストークス (cSt) $= \text{mm}^2/\text{s}$ である。粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) を密度 (g/cm^3) で割って求めることもできる。すなわち、その値は、 25°C で測定した E 型回転粘度計で測定した粘度と密度から求めることができ、動粘度 (mm^2/s) $= \text{粘度} (\text{mPa} \cdot \text{s}) / \text{密度} (\text{g}/\text{cm}^3)$ という式から算出することができる。

[0058] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{111}\text{R}^{112}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{10} 単位) を含むものが挙げられる。

[0059] R^{111} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、 R^{112} は、ケイ素原子に結合する基であり、エポキシ基又はエポキシ基を含む有機基を表し、アルキル基の具体例としては、 $\text{R}^{1'} \sim \text{R}^{6'}$ に関する上述の例示を挙げることができる。

エポキシ基を含む有機基におけるエポキシ基は、その他の環と縮合せずに、独立したエポキシ基であってもよく、 $1,2$ -エポキシシクロヘキシル基のように、その他の環と縮合環を形成しているエポキシ基であってもよい。

エポキシ基を含む有機基の具体例としては、 3 -グリシドキシプロピル、 $2-(3,4\text{-エポキシシクロヘキシル})$ エチルが挙げられるが、これらに限定されない。

エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、エポキシ基含有ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

[0060] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{10}

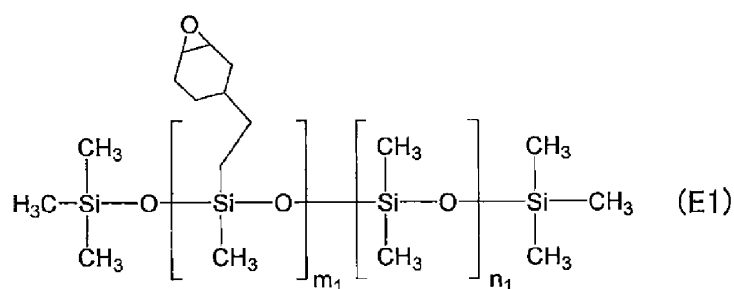
単位)を含むものであるが、D¹⁰単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン具体例としては、D¹⁰単位のみからなるポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、D¹⁰単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0061] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンは、エポキシ価が0.1～5であるエポキシ基含有ポリジメチルシロキサンが好ましい。また、その重量平均分子量は、特に限定されないものの、通常1,500～500,000であり、組成物中での析出抑制の観点から、好ましくは100,000以下である。

[0062] エポキシ基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式(E1)～(E3)で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

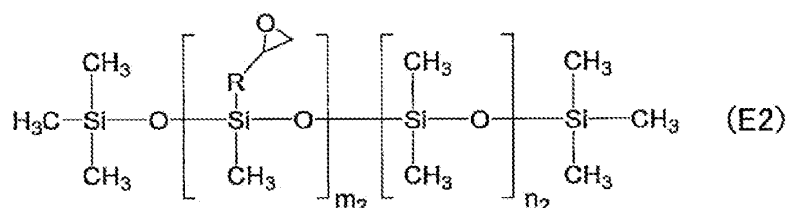
[0063] [化7]



(m_1 及び n_1 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

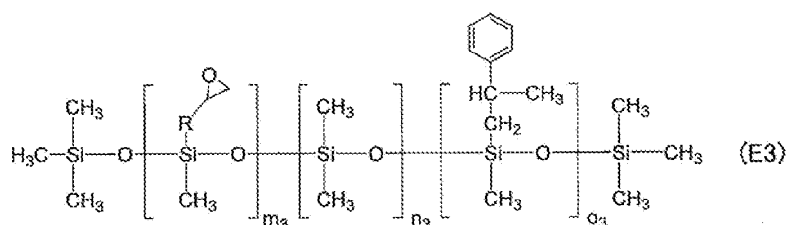
[0064]

[化8]



(m_2 及び n_2 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0065] [化9]



(m_3 、 n_3 及び o_3 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数であり、Rは、炭素数1～10のアルキレン基である。)

[0066] メチル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $\text{R}^{210}\text{R}^{220}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{200} 単位) を含むもの、好ましくは $\text{R}^{221}\text{R}^{221}\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{20} 単位) を含むものが挙げられる。

[0067] R^{210} 及び R^{220} は、ケイ素原子に結合する基であり、それぞれ独立して、アルキル基を表すが、少なくとも一方はメチル基であり、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。

R^{221} は、ケイ素原子に結合する基であり、アルキル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができる。中でも、 R^{221} としては、メチル基が好ましい。

メチル基含有ポリオルガノシロキサンの好ましい一例としては、ポリジメチルシロキサンを挙げることができるが、これに限定されない。

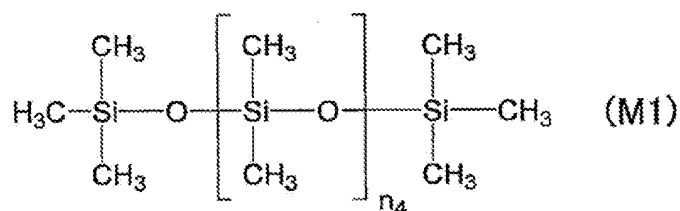
[0068] メチル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位（ D^{200} 単位又は D^{20} 単位）を含むものであるが、 D^{200} 単位及び D^{20} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0069] ある態様においては、メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{200} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{200} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0070] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{20} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{20} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0071] メチル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式（M1）で表されるものが挙げられるが、これに限定されない。

[0072] [化10]



（ n_4 は、繰り返し単位の数を示し、正の整数である。）

[0073] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $R^{31}R^{32}Si$

$O_{2/2}$ で表されるシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものが挙げられる。

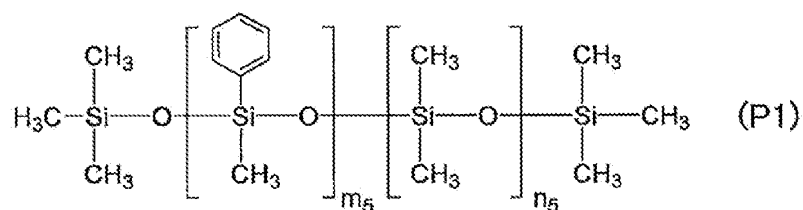
[0074] R^{31} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基又はアルキル基を表し、 R^{32} は、ケイ素原子に結合する基であり、フェニル基を表し、アルキル基の具体例としては、上述の例示を挙げることができるが、メチル基が好ましい。

[0075] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、上述のシロキサン単位 (D^{30} 単位) を含むものであるが、 D^{30} 単位以外に、Q単位、M単位及び／又はT単位を含んでもよい。

[0076] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、 D^{30} 単位のみからなるポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサン、 D^{30} 単位とQ単位とM単位とT単位とを含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0077] フェニル基含有ポリオルガノシロキサンの具体例としては、式 (P1) 又は (P2) で表されるものが挙げられるが、これらに限定されない。

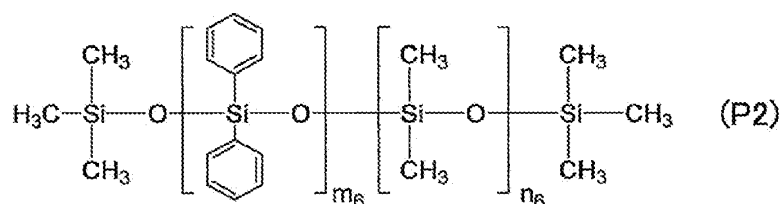
[0078] [化11]



(m_5 及び n_5 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0079]

[化12]



(m_6 及び n_6 は、各繰り返し単位の数を示し、正の整数である。)

[0080] 剥離剤成分であるポリオルガノシロキサンは、市販品であってもよい、合成したものであってもよい。

ポリオルガノシロキサンの市販品としては、例えば、ワッカーケミ社製の製品であるWACKERSILICONE FLUID AK シリーズ (AK 50、AK 350、AK 1000、AK 10000、AK 100000) やGENIOPLAST GUM、信越化学工業(株)製 ジメチルシリコンオイル (KF-96L、KF-96A、KF-96、KF-96H、KF-69、KF-965、KF-968)、環状ジメチルシリコンオイル (KF-995) ; ゲレスト社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (商品名CMS-227、ECMS-327)、信越化学工業(株)製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (KF-101、KF-1001、KF-1005、X-22-343)、ダウコーニング社製 エポキシ基含有ポリオルガノシロキサン (BY16-839) ; ゲレスト社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (PMM-1043、PMM-1025、PDM-0421、PDM-0821)、信越化学工業(株)製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (KF50-3000CS)、MOMENTIVE社製 フェニル基含有ポリオルガノシロキサン (TSF431、TSF433) 等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0081] 熱硬化性組成物における剥離剤成分の含有量としては、特に限定されない。

[0082] 熱硬化性組成物の粘度は、特に限定されないが、25℃で、通常500～

20, 000 mPa・sであり、好ましくは1, 000～5, 000 mPa・sである。熱硬化性組成物の粘度は、用いる塗布方法、所望の膜厚等の各種要素を考慮して、用いる溶媒の種類やそれらの比率、膜構成成分濃度等を変更することで調整可能である。

[0083] 異物を除去する目的で、熱硬化性組成物を製造する途中で又は全ての成分を混合した後に、用いる溶媒や溶液等をフィルター等を用いてろ過してもよい。

[0084] 本発明の熱硬化性組成物の用途としては、特に限定されず、公知の熱硬化性シリコン組成物の用途全般に用いることができ、例えば、シリコンゴム発泡体、シリコンゴム型（型取り用シリコンゴム）、シリコン系封止材、シリコン接着剤等の各種シリコン材料が挙げられる。

実施例

[0085] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、使用した装置は以下のとおりである。

[0086] [装置]

(1) 攪拌機：(株)シンキー製 自転公転ミキサー ARE-500

(2) レオメーター：アントンパール(株)製、MCR-302

[0087] [1] 熱硬化性組成物の調製

[比較例1]

自転公転ミキサー専用600 mL 攪拌容器にポリシロキサン(a1)としてビニル基含有のMQ樹脂(ワッカーケミ社製)54.4 g、溶媒としてp-メンタン(日本テルペン化学(株)製)7.3 g、第二溶媒としてプロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート(東京化成工業(株)製)3.1 g、及び架橋阻害剤として1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール(東京化成工業(株)製)0.22 gを添加し、自転公転ミキサーで5分間攪拌し、混合物(1)を得た。

得られた混合物(1)に、ポリシロキサン(a2)として粘度100 mP

a・sのSiH基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）8.3g、及びポリシロキサン（a1）として粘度200mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）24.5gを加え、自転公転ミキサーで更に5分間攪拌し、混合物（11）を得た。

スクリー管50mLに（A2）として白金触媒（ワッカーケミ（株）製）0.44gとポリシロキサン（a1）として粘度1000mPa・sのビニル基含有直鎖状ポリジメチルシロキサン（ワッカーケミ社製）3.6gを自転公転ミキサーで5分間攪拌して、混合物（111）を得た。

混合物（11）に、2.0gの混合物（111）を加え、自転公転ミキサーで更に5分間攪拌し、得られた混合物をナイロンフィルター300メッシュでろ過し、熱硬化性組成物を得た。なお、回転粘度計を用いて測定した熱硬化性組成物の粘度は、700mPa・sであった。

[0088] [実施例1]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22gを、4, 4'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22gに変更した以外は、比較例1と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0089] [実施例2]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22gを、5, 5'-ジメチル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22gに変更した以外は、比較例1と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0090] [実施例3]

比較例1において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22gを、4, 4'-ジ-tert-ブチル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22gに変更した以外は、比較例1と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0091] [実施例4]

比較例 1 において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 g を、4, 4'-ジノニル-2, 2'-ビピリジル（東京化成工業（株）製）0.22 g に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

なお、4, 4'-ジノニル-2, 2'-ビピリジルにおけるノニル基は、*n*-ノニル基である。

[0092] [実施例 5]

比較例 1 において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 g を、4, 5-ジアザフルオレン-9-オン（東京化成工業（株）製）0.22 g に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0093] [実施例 6]

比較例 1 において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 g を、トリブチルフォスフィン（東京化成工業（株）製、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{P}$ ）0.22 g に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0094] [実施例 7]

比較例 1 において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 g を、トリフェニルフォスフィン（東京化成工業（株）製）0.22 g に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0095] [実施例 8]

比較例 1 において、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール（東京化成工業（株）製）0.22 g を、トリス（4-メトキシフェニル）ホスフィン（東京化成工業（株）製）0.22 g に変更した以外は、比較例 1 と同様にして、熱硬化性組成物を得た。

[0096] [レオメーターでの硬化開始温度測定]

比較例 1、及び実施例 1～8 で得られた熱硬化性組成物を、レオメーター

にて昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて 25°C から 200°C まで昇温しながら複素粘度を測定した。測定結果から温度が 1°C 上昇する間に $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上の粘度上昇が生じた温度を硬化開始温度として定義した。測定温度は 1°C 刻みでの読み取りとした。硬化開始温度の測定結果を表 1 に示す。

[0097] [表1]

組成物	架橋阻害剤	硬化開始温度 [$^{\circ}\text{C}$]
比較例 1	1,1-ジフェニル-2-プロピン -1-オール	118
実施例 1	4,4'-ジメチル -2,2'-ビピリジル	173
実施例 2	5,5'-ジメチル -2,2'-ビピリジル	173
実施例 3	4,4'-ジ-tert-ブチル -2,2'-ビピリジル	182
実施例 4	4,4'-ジノニル -2,2'-ビピリジル	188
実施例 5	4,5-ジアザフルオレン-9-オン	135
実施例 6	トリブチルフォスフィン	168
実施例 7	トリフェニルフォスフィン	183
実施例 8	トリス(4-メトキシフェニル) ホスフィン	177

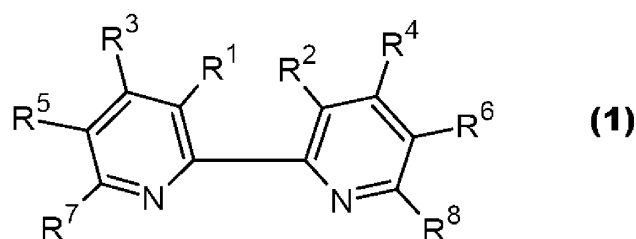
[0098] 表 1 の結果から、比較例 1 で用いた架橋阻害剤と比較して実施例 1～8 で用いた架橋阻害剤は架橋反応の阻害効果が強く、硬化開始温度が上昇する結果となった。実施例 1～8 の中でも硬化開始温度には差が生じているため、阻害剤種を適宜選択する事により組成物の硬化温度をコントロールする事が可能である。

請求の範囲

[請求項1] ケイ素原子に結合した炭素数2～40のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサンと、Si-H基を有するポリオルガノシロキサンと、白金族金属系触媒と、架橋阻害剤とを含有し、

前記架橋阻害剤が、下記式(1)で表される化合物、及び下記式(2)で表される化合物の少なくともいずれかを含有する、熱硬化性組成物。

[化1]



(前記式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表すか、又は、R¹及びR²は、一緒になって、置換基を有してもよいアルキル基を有してもよい芳香族炭化水素環を形成するか、若しくは、-O-を形成する。

R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、水素原子、又は置換基を有してもよいアルキル基を表す。

R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子を表す。

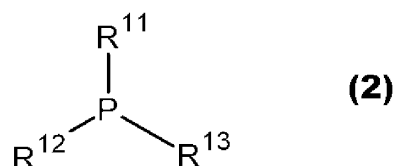
ただし、R⁵及びR⁷は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有してもよいアルキル基を有してもよい芳香族炭化水素環を形成してもよい。

ただし、R⁶及びR⁸は、上記定義に代えて、一緒になって、置換基を有してもよいアルキル基を有してもよい芳香族炭化水素

環を形成していてもよい。

ただし、 R^1 及び R^2 が一緒になって－Ｏ－を形成しない場合、前記式（１）で表される化合物は、置換基を有していてもよいアルキル基を少なくとも１つ有する。）

[化2]



（前記式（２）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。）

[請求項2] 前記架橋阻害剤が、前記式（１）で表される化合物を含有する、請求項１に記載の熱硬化性組成物。

[請求項3] 前記式（１）中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子を表し、 $R^3 \sim R^6$ は、以下の（ｉ）又は（ｉｉ）を満たす、請求項１又は２に記載の熱硬化性組成物。

（ｉ）： R^3 及び R^5 が、それぞれ独立して、アルキル基を表し、 R^4 及び R^6 が、水素原子を表す。

（ｉｉ）： R^3 及び R^5 が、水素原子を表し、 R^4 及び R^6 が、それぞれ独立して、アルキル基を表す。

[請求項4] 前記式（１）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、１～１２である、請求項１に記載の熱硬化性組成物。

[請求項5] 前記架橋阻害剤が、前記式（２）で表される化合物を含有する、請求項１に記載の熱硬化性組成物。

[請求項6] 前記式（２）中、 $R^{11} \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基を表すか、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す、請求項１又は５に記載の熱硬化性組成物。

[請求項7] 前記式（２）中のアルキル基の炭素数が、それぞれ独立して、１～１２である、請求項６に記載の熱硬化性組成物。