

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-182942

(P2004-182942A)

(43) 公開日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/06	CO8L 83/06	4H017
CO8K 5/541	CO8K 5/54	4J002
// CO9J 183/02	CO9J 183/02	4J040
CO9J 183/04	CO9J 183/04	
CO9J 183/10	CO9J 183/10	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-354604 (P2002-354604)	(71) 出願人	000221111 ジーイー東芝シリコン株式会社 東京都港区六本木6丁目2番31号
(22) 出願日	平成14年12月6日 (2002.12.6)	(74) 代理人	100063897 弁理士 古谷 馨
		(74) 代理人	100076680 弁理士 溝部 孝彦
		(74) 代理人	100087642 弁理士 古谷 聡
		(74) 代理人	100091845 弁理士 持田 信二
		(74) 代理人	100098408 弁理士 義経 和昌

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

## (57) 【要約】

【課題】 硬化前は作業性に優れ、硬化後は低モジュラスであり、高伸長性を有するシリコンエラストマーとなり得る室温硬化性オルガノシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (a) 分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (b) 分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の末端がトリアルキルシロキシ基で封鎖されたジオルガノポリシロキサン、(B) 加水分解性基を含有する環状オルガノポリシロキサン、(C) 硬化触媒からなるオルガノポリシロキサン組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) (a) 23 における粘度が 20 ~ 1,000,000 cP であり、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (b) 23 における粘度が 20 ~ 1,000,000 cP であり、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の末端がトリアルキルシロキシ基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンからなるジオルガノポリシロキサン 100 重量部に対し、

(B) 加水分解性基を含有する環状オルガノポリシロキサンおよび/またはその部分加水分解物 0.05 ~ 30 重量部、

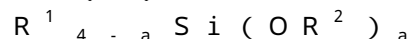
(C) 硬化触媒 0.01 ~ 20 重量部

10

を配合したことを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

## 【請求項 2】

更に (D) 成分として、一般式：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  はたがいに同一でも異なってもよい置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基、 $a$  は平均 2 を越え 4 以下の数である。) で示されるオルガノシランまたはその部分加水分解物を、(A) 成分 100 重量部に対し 0.1 ~ 20 重量部を配合してなる請求項 1 記載の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物。

## 【請求項 3】

更に (E) 成分として、グリシドキシ基を有するオルガノシランよりなる接着向上剤を、

20

(A) 成分 100 重量部に対し 0.05 ~ 25 重量部を配合してなる請求項 1 又は 2 記載の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物。

## 【請求項 4】

(B) 成分が、加水分解性基の数が 1 つの珪素に 2 個以下である環状オルガノポリシロキサンおよび/またはその部分加水分解物である請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項記載の室温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】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、室温で硬化してシリコンエラストマーとなる組成物に関し、詳しくは、硬化後の物性が低モジュラス、高伸張性かつ耐久性に優れた室温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。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

室温で硬化してシリコンエラストマーとなる組成物は従来から知られており、産業界で広く使用されてきた。室温で硬化する機構には、ヒドロシリル化反応によって硬化する機構、紫外線によって硬化する機構、水酸基と珪素原子結合加水分解性基との縮合反応によって硬化する機構等が知られている。中でも縮合反応により硬化するオルガノポリシロキサン組成物は室温で硬化し、接着発現が可能で、ヒドロシリル化反応などに見られる不純物による硬化阻害を起しにくい利点を有する。また、主剤と硬化剤を混合するだけで短時間にて硬化が可能な 2 液型組成物は、長時間安定に貯蔵でき、大気中に放置しておくことにより硬化できるなどの特徴があり、接着剤、コーティング剤、シーリング剤などに広く使用されてきている。しかし、手作業による混合、注入、仕上げなどの硬化前の作業性を維持せねばならないという制約のために、機械的特性が制限されるという問題があった。とりわけ、作業性を容易にするために主成分であるジオルガノポリシロキサンの分子量をある程度以下に抑える必要があり、このために硬化後のエラストマーの硬度、モジュラスなどの特性として示される硬さをある程度以下にすることは困難であった。

40

## 【0003】

この問題の根本的な解決方法は、アミノキシ型といわれる N, N - ジアルキルアミノキシ基を有するシロキサンを架橋剤に用いたものに見られるが、多官能性の架橋剤と 2 官能性

50

鎖延長剤を併用して、硬化反応中にジオルガノポリシロキサンの鎖を延ばし（鎖伸長）ながら架橋を行なうことにより硬化後の架橋密度を低下させるものである。より具体的には、1分子中にN,N-ジアルキルアミノキシ基を2個有するシロキサンと1分子中にN,N-ジアルキルアミノキシ基を3個有するシロキサンを併用する方法である。また、アミノキシ型と同様に、1分子中にN-アルキルアセトアミド基を2個有するシランと1分子中にN-アルキルアセトアミド基を3個有するシランを併用するアミド型なる方法が提案されている。しかしながら、N,N-ジアルキルアミノキシ基を有するシロキサンを用いる方法では硬化反応中にN,N-ジアルキルヒドロキシアミンが副生する。このヒドロキシルアミンの不快な臭いが作業上問題とされ、さらにヒドロキシルアミンは強い塩基性を有するため雰囲気温度が少しでも高くなるとジオルガノポリシロキサンを切断する。このため、硬化が阻害され、所望の硬化物が得られないという問題点がある。さらに、N,N-ジアルキルアミノキシ基を有するシロキサンはその製造上、高価であり経済的にも不利であるなどの問題がある。また、N-アルキルアセトアミド基を有するシランを利用する方法でも硬化時にN-アルキルアセトアミドの不快臭、N-アルキルアセトアミド基のアルコールなどの活性水素を有する化合物との共存によるアルコキシ基などへの置換反応により硬化阻害を引き起こすという問題点があった。さらに、N-アルキルアセトアミド基を有するシランもまた高価で経済的にも不利である。

10

#### 【0004】

これらに見るような特殊で高価な官能基を使用せず、しかも副反応を起こさず、従来から広く使用されてきた官能基を用いて鎖延長と架橋を行なうという提案がなされた（特許文献1）。これは、鎖延長剤として $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{MeSi}(\text{OMe})_2$ などを使用するものであるが、この鎖延長剤を経済的に製造することは著しく困難であり、また他の架橋剤とのバランスを安定的にとることも困難である。さらに、鎖延長剤として $[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ などを使用する方法が提案されている（特許文献2）。しかし、この鎖延長剤を実際に使用してみたところ、劣化試験後のモジュラス上昇が大きいなどの問題を有している。また、 $\text{Ph}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ を使用する方法が提案されている（特許文献3）。しかし、N,N-ジアルキルアミノキシ基を使用するほどの初期物性が得られていない。また、片末端が水酸基であり、もう一方の末端にトリアルキルシロキシ基を有するジオルガノポリシロキサンとオルガノシロキサンレジンとオルガノシランを主成分とする組成物にオレイン酸などの高級脂肪酸を配合した組成物が、硬化後、低モジュラスであり高伸度のシリコーンエラストマーとなり、JIS A 5758（1992年版）に規定する建築用シーリング材耐久性試験（以下、JIS A 5758 耐久性試験とする）10030あるいは9030に合格する組成物の提案がなされた（特許文献4）。しかし、この組成物は基材に対する接着性が不十分であることが判明した。そこで、さらに改良がなされ、高級脂肪酸の代わりにカルボキシル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサンを配合することにより改善がなされてきたが、シリコーンレジンの取り扱いにくさ、および片末端水酸基のオルガノポリシロキサンを配合することによる劣化試験後の物性および接着性の維持にはまだ課題が残されており、いまだ十分な接着性を示すには及ばない。

20

30

#### 【0005】

このような組成物は、ウェザーシール用途の建築用シリコーンシーリング材の耐久性能はJIS A 5758 耐久性試験9030に合格することが望ましい。現在上市されている建築用シーリング材で、この試験に合格するものは、先に記述したN,N-ジアルキルアミノキシ基を有するシランを使用するシーリング材とN-アルキルアセトアミド基を有するシランを使用するシーリング材のみである。

40

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特開昭63-83167号公報

##### 【特許文献2】

特開平6-9875号公報

50

## 【特許文献3】

米国特許第4687829号明細書

## 【特許文献4】

特開平9-151326号公報

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を解決し、硬化前は作業性に優れ、硬化後、低モジュラス、高伸張性を有し、かつ接着性を含め、JIS A 5758 耐久性試験9030 に合格する耐久性に優れた室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供することにある。

10

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題点を解消するため鋭意検討した結果、特定のジオルガノポリシロキサンと加水分解性基を含有する環状オルガノポリシロキサンおよび/またはその部分加水分解物を配合した組成物が、硬化前の作業性に優れ、硬化後は望ましい硬さであり、低モジュラス、高伸張性のシリコーンエラストマーとなり得る室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物であることを見出し本発明に至った。

## 【0009】

即ち本発明は、

(A) (a) 23 における粘度が20~1,000,000 cPであり、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンと (b) 23 における粘度が20~1,000,000 cPであり、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の末端がトリアルキルシロキシ基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンからなるジオルガノポリシロキサン 100重量部に対し、

20

(B) 加水分解性基を含有する環状オルガノポリシロキサンおよび/またはその部分加水分解物 0.05~30重量部、

(C) 硬化触媒 0.01~20重量部

を配合したことを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物である。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明に使用される(A)(a)成分のジオルガノポリシロキサンは、本発明の組成物の主剤となるものである。かかるジオルガノポリシロキサンを構成する(a)成分のジオルガノポリシロキサンは、分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンである。このジオルガノポリシロキサンの粘度は23 における粘度が20~1,000,000 cPの範囲であり、1,000~100,000 cPの範囲にあることが好ましい。

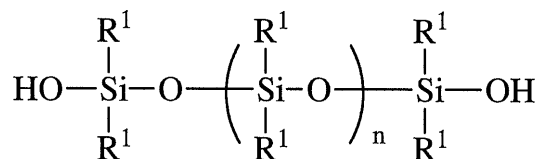
30

## 【0011】

代表的には、下記の一般式：

## 【0012】

## 【化1】



40

## 【0013】

(式中、R<sup>1</sup> はたがいに同一でも異なってもよい置換または非置換の炭素数1~20の1価炭化水素基、nは23 における粘度を20~10,000,000 cPにする数である。)で示される、実質的には直鎖状のオルガノポリシロキサンであり、このようなジオ

50

ルガノポリシロキサンとしては、両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端水酸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、両末端水酸基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端水酸基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサンが例示され、耐寒性、耐熱性、耐候性等の必要に応じて使用される。これらの中で、硬化前の組成物の粘性、作業性およびその入手のし易さ、経済性の観点から両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサンが好ましい。

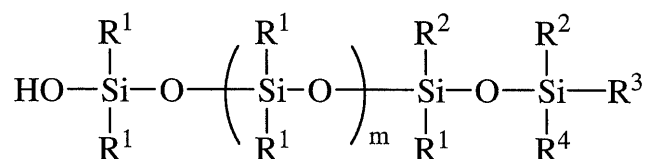
【0014】

また、(b)成分のジオルガノポリシロキサンは、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリアルキルシロキシ基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンであり、本発明の硬化物の重要な特徴である低モジュラスを実現させるのに必須の成分の一つである。このジオルガノポリシロキサンの粘度は23における粘度が20~1,000,000cPの範囲であり、500~100,000cPの範囲にあることが好ましい。(b)成分は、代表的には、下記の一般式：

10

【0015】

【化2】



20

【0016】

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>はたがいにより同一でも異なってもよい置換または非置換の炭素数1~20の1価炭化水素基、mは23における粘度を20~1,000,000cPにする数である。)で示される。このようなジオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖片末端がシラノール基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、分子鎖片末端がシラノール基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖片末端がシラノール基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端シラノール基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサンが例示される。

30

【0017】

(a)成分と(b)成分の比率は、所望の特性により任意で構わないが、JIS耐久性試験を鑑みた場合、(b)成分の比率が小さすぎると繰返し試験により硬化して得られるゴムに亀裂が生じやすくなり、大きすぎると加熱時の圧縮および冷却時の引張応力がかけられている際に接着界面にて剥離を生じやすくなり、ゴムの復元率が悪くなるためゴムに繰返し試験等により応力が掛かる際に亀裂を生じやすくなる。よって、(a)成分と(b)成分の好ましい比率の範囲(重量比)は、10:0.5~1:2の範囲で、より好ましくは10:1~2:3の範囲である。

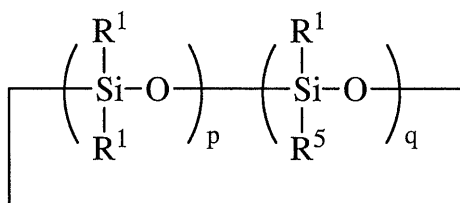
40

【0018】

本発明に使用される(B)成分は、本発明の根幹を為す成分の一つであり、(A)成分の架橋剤として作用する。(B)成分は、代表的には、下記の一般式：

【0019】

【化3】

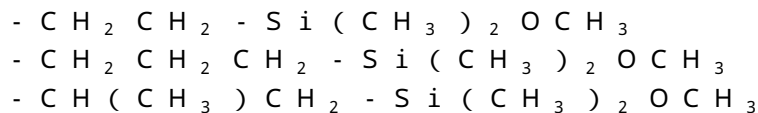
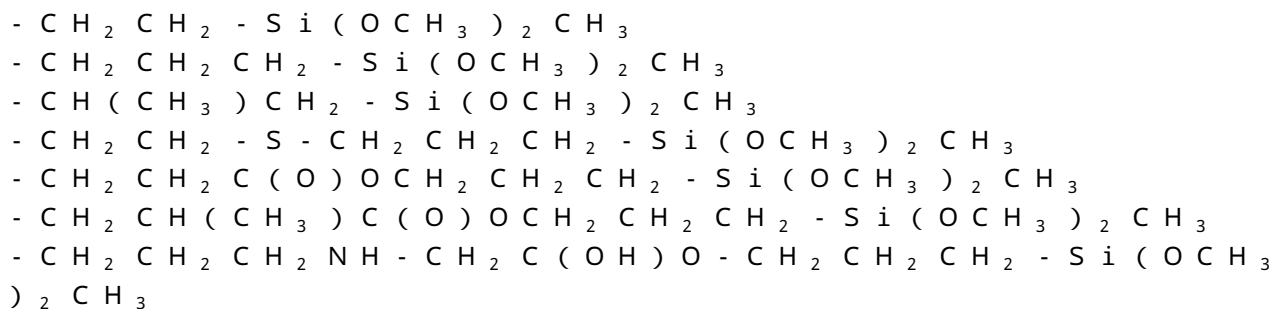
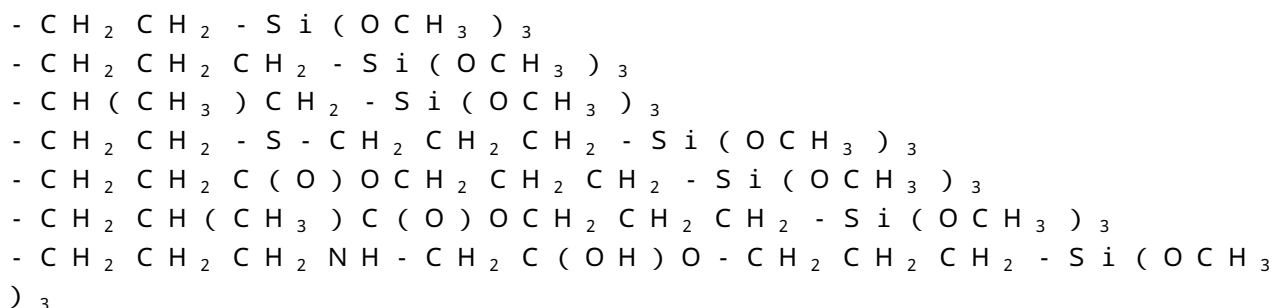


## 【0020】

(式中、 $\text{R}^1$  はたがいにも同一でも異なってもよい置換または非置換の炭素数 1 ~ 20 の 1 価炭化水素基で、(A) 成分で例示されたものと同様のものを挙げるができる。 $\text{R}^5$  は  $-\text{ZSiR}^3_3 - \text{s} X_s$  を表し、Z は酸素および/または 2 価の炭化水素基を表し、 $\text{R}^3$  はたがいにも同一でも異なってもよい置換または非置換の 1 価の炭化水素基を表し、X は加水分解性基を表し、s は 0 以上の整数で、q は 0 より大きい数、 $p + q \leq 3$  で表される数である。) で示される。また、 $p + q$  の数は任意であるが、化合物の合成のし易さおよび経済性から 20 以下が好ましく、環状であるものを効率よく得るためには 10 未満がさらに好ましい。実質的には 4 から 6 の数が用いられる。

## 【0021】

X は末端基  $\text{R}^2$  に少なくとも 1 個存在するケイ素官能基、すなわち加水分解性基であるアルコキシ基、ケトキシマト基およびアシロキシ基である。このような X としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシのようなアルコキシ基； 2 - メトキシエチキシ、2 - エトキシエトキシのような置換アルコキシ基；イソプロペノキシ基のようなエノキシ基、メチルエチルケトキシマト基のようなケトキシマト基、アセトキシのようなアシロキシ基などの加水分解性基が例示され、互いにも同一でも異なってもよい。合成の容易さ、混合等の作業上の容易さ、硬化前の組成物の物性、保存中の安定性、硬化性、経済性および広範囲の用途に用いられることから、アルコキシ基が好ましい。合成が容易で、X の反応性が優れていることから、メチル基またはビニル基が好ましい。また、Z は、互いにも同一でも異なってもよく、酸素原子；ならびにメチレン、エチレン、トリメチレンのようなアルキレン基；フェニレン基等の 2 価の炭化水素基および 2 価の炭化水素基の間に窒素原子、硫黄原子もしくは酸素原子等を介する置換基が例示され、合成の容易なことから、エチレン基、プロピレン基が好ましく、および以下に示すような基が好ましい。



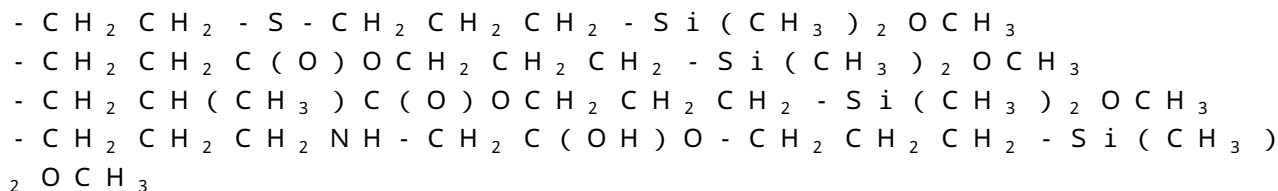
10

20

30

40

50



このような化合物は、珪素原子に直接水素原子が結合した環状ポリオルガノシロキサンに不飽和基含有化合物を白金等の貴金属触媒を用いて、付加反応することにより合成される。あるいは、不飽和基を含有する環状ポリオルガノシロキサンに、白金等の触媒を用い、ケイ素原子に直接水素原子が結合した化合物を付加反応するか、ラジカル発生剤や、光を照射させることにより、メルカプト基を付加させることにより合成される。

10

## 【0022】

中でも、低モジュラスを容易に有するためには珪素原子1つに2個以下の加水分解性基が存在することが好ましい。また、1分子中に平均2個以上の加水分解性基を有することが好ましく、硬化性が良いことよりR<sup>3</sup>は炭素数が少ないものが良く、メチル基、エチル基がより好ましい。さらに、架橋剤として併用が可能な(D)成分で詳細に説明するオルガノシランまたはその部分加水分解物の加水分解性基のR<sup>2</sup>で表される炭化水素基の炭素数より小さいほうがより効果的である。また、浸水試験における耐久性に優れる点および初期の硬化性が良好なことより、一般式中のR<sup>1</sup>が、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基等の不飽和基を有するものがさらに好ましい。

## 【0023】

環状ポリシロキサンを形成するケイ素原子に直接加水分解性基が結合した場合、硬化性および得られるゴムの機械的強度が低下するため好ましくない。また、環状体をシロキサン以外のもの、例えば炭素や窒素等で形成した場合、その化合物の組成物中での相溶性および原子間(結合間)距離等の影響による分子内でのフレキシビリティの観点から十分な伸張性が得られない場合があるため好ましくない。

20

## 【0024】

(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部あたり0.05~30重量部、好ましくは、0.1~20重量部である。0.05重量部未満では、硬化後の高伸張性が十分に得られず、逆に30重量部を越える場合には、その配合量に見合う効果がなく、無意味であるばかりか、高伸張性に関して逆効果であり、かつ最大破壊強度等のような硬化物のゴム強度の低下を引き起こすばかりでなく、経済的にも不利益である。

30

## 【0025】

本発明に使用される(C)成分は、(A)成分と(B)成分との間の縮合反応を促進し硬化を促進させるための硬化触媒であり、(A)成分と(B)成分間の縮合反応を促進するための従来公知の触媒を本発明の目的を損なわない限りすべて使用することができる。かかる(C)成分としては、鉄オクトエート、マンガンオクトエート、亜鉛オクトエート、スズナフテート、スズカプリレート、スズオレートのようなカルボン酸金属塩；ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオレート、ジフェニルスズジアセテート、酸化ジブチルスズ、ジブチルスズジメトキサイド、ジブチルビス(トリエトキシシロキシ)スズ、ジオクチルスズジラウレートのような有機スズ化合物；テトラエトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン、1,3-プロポキシチタンビス(エチルアセチルアセテート)のようなアルコキシチタン類；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシがアルミニウムエチルアセトアセテート、トリエトキシアルミニウムなどの有機アルミニウム；ジルコニウムオクトエート、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム、トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネート、トリブトキシジルコニウムステアレートなどの有機ジルコニウム化合物；テトラメチルグアニジンなどのアミン系触媒が例示されるが、これらに限定されるものではない。その中でも、微量の存在で大きな触媒能を持つことにより、有機錫化合物およびアルコキシチタン類が好ましく、2成分系の混

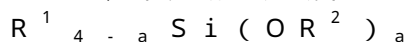
40

50

合において、負荷のかかりにくく、混合しやすい点で有機錫化合物がより好ましい。(C)成分は1種類で使用されることが一般的であるが、2種類以上を配合することもできる。かかる(C)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して0.01~20重量部であることが必要である。0.01重量部未満であると硬化を促進するに不十分であり、また20重量部を越えると耐水性や耐熱性を損なうという弊害が多く出る。

【0026】

さらに、本発明の組成物には、(D)成分として、下記の一般式：



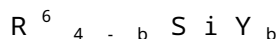
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ はたがいに同一でも異なってもよい置換または非置換の炭素数1~20の1価炭化水素基、 $a$ は平均2を越え4以下の数である。)で示されるオルガノシラン、またはその部分加水分解物を加えることが出来る。本(D)成分は、(B)成分と併用することにより、硬化物の機械的強度および組成物の硬化性を制御するために配合される。(D)成分の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリ(エトキシメトキシ)シランなどが例示される。(D)成分としてこれらの化合物を1種類選択することが一般的であるが、必要に応じて2種類以上を配合することもできる。また、これらの化合物の部分加水分解物を使用することもできる。かかる(D)成分の添加量は、必要とされる硬化後物性を考慮した(A)成分のシラノール量、(A)~(C)成分以外に添加される原料やそれらに含まれる水などの不純物を考慮して決定されるが、(A)成分100重量部に対して、0.01~20重量部が必要である。20重量部を越えると完全に硬化しないなどの弊害を生じる。

10

20

【0027】

本発明の組成物に自己接着性を付与するため、または接着性を向上させるために、(E)成分として、グリシドキシ基を有するオルガノシラン(シランカップリング剤)を接着向上剤として配合せしめることが好ましい。(E)成分としては、下記の一般式：



(式中、 $R^6$ はたがいに同一でも異なってもよい置換または非置換の1価の炭化水素基を表し； $Y$ は加水分解性基を表し； $b$ は平均2を越え、4以下の数である。)で示されるものが挙げられる。 $R^6$ としては、(A)成分のケイ素原子に直接結合した有機基 $R^1$ と同様な基を例示することができ、入手のしやすさと、優れた架橋反応速度が得られることから、メチル基またはビニル基が好ましい。また、加水分解反応性基 $Y$ としては、(B)成分の末端基に存在する $X$ として挙げられたものと同様のものが例示される。このような $R^6$ としては、置換もしくは非置換のアミノ基、グリシドキシ基、イソシアナト基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基またはハロゲン原子で置換されたアルキル基やフェニル基が例示され、このような置換アルキル基としては、置換メチル、3-置換プロピル、4-置換ブチルが例示されるが、合成が容易なことから、3-置換プロピル基が好ましい。

30

【0028】

このような $R^4$ を有する化合物としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、3-アミノプロピルトリアセトアミドシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N,N-ジメチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランのような置換または非置換のアミノ基含有シラン；3-グリシドキシトリメトキシシラン、3-グリシドキシメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランのようなグリシドキシ基含有シラン；3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシランのようなイソシアナト基含有シラン；3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシ

40

50



プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランのような(メタ)アクリロキシ基含有シラン; 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランのようなメルカプト基含有シラン; および3-クロロプロピルトリメトキシシランのようなハロゲン原子含有シランが例示される。このような置換炭化水素基含有シランや前記のビニル基含有シランは、炭素官能性シランであって、これらを配合することにより、組成物が硬化する際の各種基材への接着性を向上させることができる。これらのうち、組成物の硬化性および接着性を向上させる効果や、その発現性の速いことから、置換または非置換のアミノアルキル基含有シランを用いることが一般的に好まれる。しかし、耐候性等の評価に供される温水浸漬等の耐水試験において、その接着性およびゴム物性の低下が著しいため、JIS A 5758 耐久性試験 9030 に合格するためには、3-グリシドキシトリメトキシシラン、3-グリシドキシメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシランのようなグリシドキシ基含有シランを用いることが好ましい。

10

**【0029】**

このような炭素官能性シランの配合量は、前記の架橋剤のうち、(A)成分100重量部に対して0.05~25重量部が好ましく、0.1~10重量部がさらに好ましい。0.05重量部未満では接着性の向上効果が少なく、またその発現性が遅い。また、25重量部を越えて配合すると、前記のような問題点のほか、保存安定性と作業性が悪くなり、また黄変現象を生じる。

**【0030】**

本発明の組成物は上記のような(A)成分~(C)成分および(D)~(E)を配合するものからなるものであるが、これらの成分に加えて、シラノール基を有さないジオルガノポリシロキサン、煙霧質シリカ、沈殿シリカ、石英微粉末、カーボンブラック、炭酸カルシウムなどの無機充填剤やそれらを疎水化处理したもの、チクソトロピー性付与剤、粘度調整剤、流動性調整剤、顔料、耐熱剤、難燃剤、有機溶媒、防かび剤、抗菌剤、紫外線吸収剤、耐熱向上剤、難燃化剤など、各種の添加剤を加えることは本発明の目的を損なわない限り差し支えない。この種の室温硬化性ポリオルガノシロキサン組成物に通常用いられている充填材として、無機質充填剤に煙霧質シリカ、焼成シリカ、沈殿シリカ、煙霧質酸化チタン、およびこれらの表面をオルガノクロロシラン類、ポリオルガノシロキサン類、ヘキサメチルジシラザンなどで疎水化したもの、ならびにけいそう土、粉碎シリカ、アル

ミノケイ酸、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、有機酸表面処理炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、珪酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄のような非補強性充填剤が例示される。上記の充填剤の種類は、硬化により得られるゴム状弾性体に必要な物性に応じて選択される。例えば、透明性が要求される場合には、煙霧質シリカを用いることが好ましく、建築用シーリング材として、特に低モジュラスを有することが要求される場合には、これらのうち非補強性充填剤を用いることが好ましく、本発明において、とりわけ炭酸カルシウム、有機酸表面処理炭酸カルシウム、パラフィン等のような有機物表面処理炭酸カルシウム、ポリアクリル酸のような有機樹脂表面処理炭酸カルシウム、スルホン酸系表面処理炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、タルクが好ましい。得られる組成物の耐久性を含めた接着性、混合等の作業性に優れる点、および経済的な観点から、有機酸表面処理炭酸カルシウム等に代表される炭酸カルシウムがより好ましい。上記の充填剤の量が少なすぎると、機械的特性の向上の効果がほとんど現れず、逆に多すぎる場合には、モジュラスが大きくなり、破断時の伸びが小さくなる。従って、これらの充填剤の添加量は、(A)100重量部に対して10~200重量部の範囲が好ましく、30~100重量部がより好ましい。

20

30

40

**【0031】**

本発明の室温硬化性シリコーンエラストマー組成物は上記(A)成分~(E)成分を均一に混合することにより容易に製造できる。ここで、(A)成分~(E)成分の混合順序は、(A)成分、(B)成分、(C)成分、(E)成分、(D)成分の順序で添加するか、もしくは(B)成分~(E)成分を予め混合しておき、この混合物を(A)成分に添加す

50

るのが望ましい。所望する特性、とりわけ硬化後の物性の中でもゴムの柔軟さが得るためには、上記の手順で混合することが好ましい。特にこの点を除けば、混合順序に特に制限を有するものではない。

**【0032】**

以上のように、本発明の組成物は、空気中の湿気等により容易に室温で硬化し、特に硬度やモジュラスなどをコントロールすることが容易であり、低硬度、高伸長性のシリコーンエラストマーとなり得る。また、JIS A 5758 耐久性試験 9030 に合格し、しかもヒドロシリル化反応により硬化する硬化機構のもののような硬化阻害などを起こしにくく、硬化途上で接触している基材に接着性を示すことが容易にできる。それゆえ、接着剤、コーティング材、とりわけ建築用シーリング材等に有用である。

10

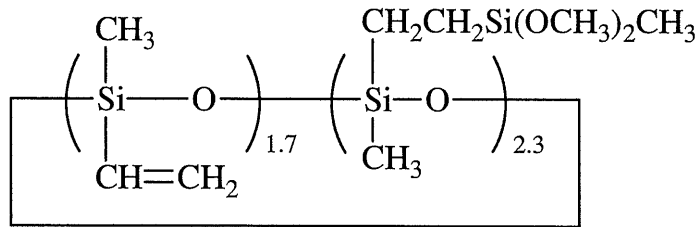
**【0033】****【実施例】**

以下において実施例をあげ、本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中、部とあるのはいずれも重量部を表し、粘度などの物性値はすべて 23℃、相対湿度 50% での値を示す。また、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の物理特性は JIS A 5758 建築用シーラントに規定する測定方法に従って測定した。プライマーとしてはシラン系プライマー [GE 東芝シリコーン株式会社製、トスプライム ニュー F] を使用した。被着体としては、JIS H 4000 (A5052P) に規定されている硫酸アルマイト封孔処理アルミテストパネル (株式会社エンジニアリングテストピースサービス製) を使用した。また (B) 成分の加水分解性基を含有する環状オルガノポリシロキサンとして以下のオルガノポリシロキサンを使用した。

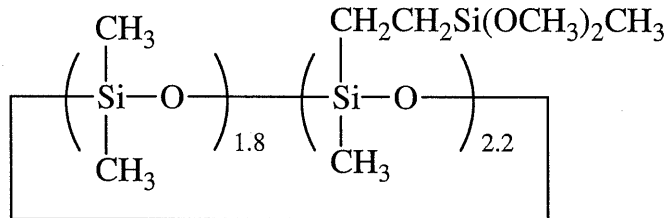
20

**【0034】****【化 4】**

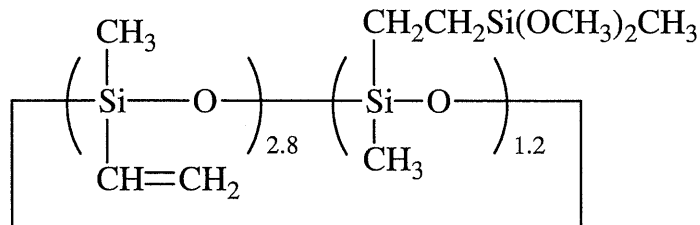
## オルガノポリシロキサンA



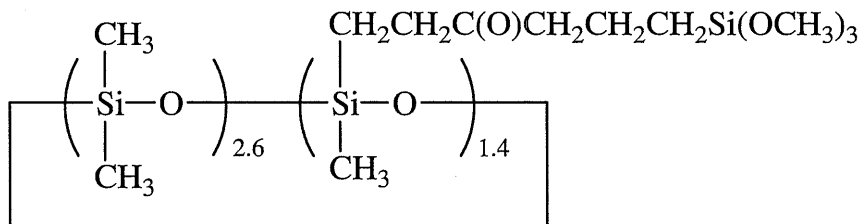
## オルガノポリシロキサンB



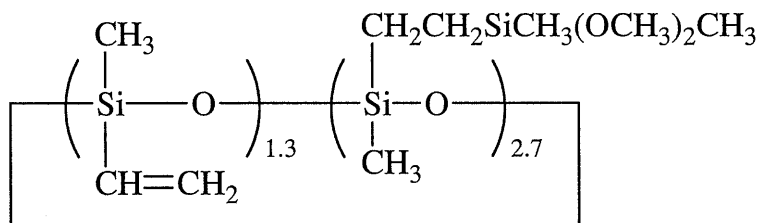
## オルガノポリシロキサンC



## オルガノポリシロキサンD



## オルガノポリシロキサンE



## 【0035】

## 実施例1

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（23 における粘度18, 000 cP）70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（23 における粘度1, 800 cP）30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末〔神島化学工業株式会社製、商品名

10

20

30

40

50

PLS505]80部を均一に混合した後、オルガノポリシロキサンA4.5部、ノルマルプロピルオルソシリケート0.8部、ジブチル錫オキサイド(ジオクチルフタレート50%溶液)0.03部を加え、均一に混合して組成物1を調製した。得られた組成物1からJIS A 5758に規定するH型試験体を作成し、50%モジュラス、伸び、最大引張応力を測定し、JIS A 5758耐久性試験9030を実施した。また、50にて7日間浸水した後、50%モジュラス、伸び、最大引張応力を測定した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

#### 実施例2

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度18,000cP)70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度1,800cP)30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末[神島化学工業株式会社製,商品名PLS505]80部を均一に混合した後、オルガノポリシロキサンB4.5部、ノルマルプロピルオルソシリケート0.8部、ジブチル錫オキサイド(ジオクチルフタレート50%溶液)0.03部を加えて均一に混合し、組成物2を調製した。得られた組成物2について、実施例1と同様操作にてその物性値を評価した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

#### 比較例1、2

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度18,000cP)70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度1,800cP)30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末[神島化学工業株式会社製,商品名PLS505]80部を均一に混合した後、ノルマルプロピルオルソシリケート2.5部、ジブチル錫オキサイド(ジオクチルフタレート50%溶液)0.03部加えて均一に混合し、比較組成物1を調製した。また、比較例1と同様操作にて、ノルマルプロピルオルソシリケート2.5部に変えて、メチルビニルジメトキシシラン1.03部、ノルマルプロピルオルソシリケート0.8部加えて均一に混合し、比較組成物2を調製した。得られた比較組成物1、2について、実施例1と同様操作にてその物性値を評価した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

#### 実施例3

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度80,000cP)70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度1,800cP)30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末[神島化学工業株式会社製,商品名PLS505]80部を均一に混合した後、オルガノポリシロキサンC9.5部、ノルマルプロピルオルソシリケート0.8部、ジブチル錫オキサイド(ジオクチルフタレート50%溶液)0.04部を加えて均一に混合し、組成物3を調製した。得られた組成物3について、実施例1と同様操作にてその物性値を評価した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

#### 実施例4

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度80,000cP)70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン(23における粘度10,000cP)30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末[神島化学工業株式会社製,商品名PLS505]80部を均一に混合した後、オルガノポリシロキサンD5.6部、ノルマルプロピルオルソシリケート0.8部、ジブチル錫オキサイド(ジオクチルフタレート50%溶液)0.07部を加えて均一に混合し、組成物4を調製した。得られた組成物4について、実施例1と同様操作にてその物性値を評価した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

#### 実施例5

10

20

30

40

50

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（23における粘度18,000cP）70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（23における粘度1,800cP）30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末〔神島化学工業株式会社製、商品名PLS515〕80部を均一に混合した後、オルガノポリシロキサンE4.8部、ジブチル錫オキサイド（ジオクチルフタレート50%溶液）0.05部を加えて均一に混合し、組成物5を調製した。得られた組成物5について、実施例1と同様操作にてその物性値を評価した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

#### 実施例6

分子鎖両末端が水酸基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（23における粘度18,000cP）70部と、分子鎖片末端が水酸基で封鎖され、もう一方の片末端がトリメチルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン（23における粘度1,800cP）30部の混合物、脂肪酸処理炭酸カルシウム微粉末〔神島化学工業株式会社製、商品名PLS515〕80部を均一に混合した後、オルガノポリシロキサンA2.2部、ノルマルプロピルオルソシリケート0.3部ジブチルビス（トリエトキシシロキシ）錫0.05部を加えて均一に混合し、組成物6を調製した。得られた組成物6について、実施例1と同様操作にてその物性値を評価した。これらの測定結果は表1に示すとおりであった。

10

【0036】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
初期								
50%モジュラス $\text{kgf/cm}^2$	1.24	1.21	1.91	1.19	1.13	1.74	1.45	1.78
最大引張応力 $\text{kgf/cm}^2$	10.5	9.8	5.1	4.3	8.3	9.7	10.3	13.6
伸び %	860	840	200	350	820	670	900	780
凝集破壊率 %	100	100	100	78.0	100	100	100	100
JIS耐久試験:9030	合格	合格	不合格	不合格	合格	合格	合格	合格
50°C、7日間、浸水後								
50%モジュラス $\text{kgf/cm}^2$	1.17	1.08	1.47	0.67	1.1	1.58	1.32	1.72
最大引張応力 $\text{kgf/cm}^2$	9.8	7.9	2.84	1.9	7.5	8.8	8.9	12.4
伸び %	890	880	230	470	790	720	960	800
凝集破壊率 %	100	100	100	0.0	100	100	100	100

10

20

30

40

## 【0037】

## 【発明の効果】

本発明の室温硬化型シリコーンエラストマー組成物は、(A)成分～(C)成分からなり、特に、(A)成分の特殊なジオルガノポリシロキサンと(B)成分の加水分解性基を有するオルガノポリシロキサンを含有しているので、硬化前は作業性に優れ、硬化後は低モジュラスであり、高伸長度の耐久性に優れたシリコーンエラストマーになり得るという特徴を有する。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 K 3/10	C 0 9 K 3/10	G
(C 0 8 L 83/06	C 0 8 L 83/06	
C 0 8 L 83:04 )	C 0 8 L 83:04	

(72)発明者 小野 和久

東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー東芝シリコン株式会社内

(72)発明者 渡辺 政浩

東京都港区六本木6丁目2番31号 ジーイー東芝シリコン株式会社内

Fターム(参考) 4H017 AA03 AA25 AB15 AC01 AC05 AC17 AC19 AE03  
4J002 CP05X CP06W CP06X EC077 EG047 ER027 EX036 EX038 EX059 EX076  
EX086 EZ017 EZ037 EZ047 FD157 FD209 GH00 GJ00 GJ01 GJ02  
4J040 EK022 EK032 EK061 EK062 EK112 GA05 GA31 HD35 JB04 KA14  
LA01 LA06