



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107109064 A

(43)申请公布日 2017.08.29

(21)申请号 201580073550.9

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22)申请日 2015.11.04

代理人 沈雪

(30)优先权数据

2015-009326 2015.01.21 JP

(51)Int.Cl.

G08L 83/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

G08K 5/5415(2006.01)

2017.07.14

G08K 5/544(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

G09D 7/12(2006.01)

PCT/JP2015/081034 2015.11.04

G09D 183/06(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

G09J 11/06(2006.01)

W02016/117206 JA 2016.07.28

G09J 183/06(2006.01)

(71)申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 打它晃 坂本隆文 广神宗直

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

室温固化性有机聚硅氧烷组合物

分,并相对于(A)成分100质量份为0.001~10质量份。

(57)摘要

提供一种通过使其固化能够获得对通用的树脂(丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂)以及金属(铝、铜、不锈钢)显示良好的粘着性和浸水粘着性的硅酮橡胶固化物的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其特征在于,包含,(A)二有机聚硅氧烷,其在分子链两末端具有已与硅原子键合的羟基和/或水解性基团、且在25℃时的粘度为20~1000000mPa·s,该(A)成分为100质量份,(B)水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,其在一个分子中具有3个以上的已与硅原子键合的水解性基团,该(B)成分为除(A)成分以外的成分,并相对于(A)成分100质量份为0.1~40质量份,以及(C)水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,其在一个分子中具有水解性基团和2个氮原子,且其中1个氮原子通过碳原子数为5个以上的二价烃基已与硅原子键合,该(C)成分为除(A)成分和(B)成分以外的成

1. 一种室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其包含:

(A) 二有机聚硅氧烷,100质量份,

所述二有机聚硅氧烷在分子链两末端具有已与硅原子键合的羟基和/或水解性基团、且在25℃时的粘度为20~1000000mPa·s-

(B) 除(A)成分以外的水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,相对于(A)成分100质量份,(B)成分的量0.1~40质量份,

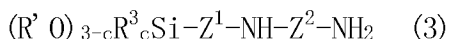
该水解性硅烷化合物在一个分子中具有3个以上已与硅原子键合的水解性基团;以及

(C) 除(A)成分和(B)成分以外的水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,相对于(A)成分100质量份,(C)成分的量0.001~10质量份,

该水解性硅烷化合物在一个分子中具有水解性基团和2个氮原子,且其中1个氮原子通过碳原子数为5个以上的二价烃基已与硅原子键合。

2. 如权利要求1所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,

(C) 成分为以下述通式(3)表示的硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,



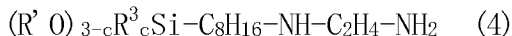
在通式(3)中,c为0~2的整数,R¹O为水解性基团,R³为取代或无取代的一价烃基,Z¹为碳原子数为5个以上的无取代或取代的二价烃基,Z²为无取代或取代的二价烃基。

3. 如权利要求2所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,

在(C)成分的通式(3)中,Z¹为以C_dH_{2d}表示的二价烃基,其中,d表示为5~13的整数。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,

(C) 成分为以下述通式(4)表示的硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,



在通式(4)中,c为0~2的整数,R¹O为水解性基团,R³为取代或无取代的一价烃基。

5. 一种汽车用部件或汽车用油封,其含有如权利要求1~4中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

6. 一种电气用部件或电子用部件,其含有如权利要求1~4中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

7. 一种建筑用构造物或土木工程用构造物,其含有如权利要求1~4中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

8. 一种粘合剂、密封材料、灌封剂或涂布剂,其含有如权利要求1~4中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物。

室温固化性有机聚硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及室温固化性有机聚硅氧烷组合物、特别是涉及通过进行固化形成粘着性优异的硅酮橡胶的室温固化性有机聚硅氧烷组合物以及使用该组合物的固化物的各种物品。

背景技术

[0002] 在室温条件下进行固化从而形成硅酮橡胶(高弹性状弹性体)的有机聚硅氧烷组合物,从以往已为人知且被广泛地使用在产业界。在室温条件下进行固化这些有机聚硅氧烷组合物的结构中,其通过硅氢化反应进行固化的结构、通过紫外线进行固化的结构、通过与硅原子进行键合的水解基和羟基的缩合反应进行固化的结构等已为人知。其中,通过缩合反应进行固化的有机聚硅氧烷组合物,由于能够在室温条件下容易进行固化、从而赋予橡胶状弹性体(硅酮橡胶),且发生硅氢化反应等,因此,具有不容易发生由杂质所引发的固化阻碍的优点。因此,在室温条件下通过缩合反应进行固化的有机聚硅氧烷组合物,被广泛地使用在车载衬垫、密封材料、建筑用密封介质以及电气/电子部件等的领域。

[0003] 上述的有机聚硅氧烷组合物在被使用在这些用途上时,作为一个重要的要素所列举的是,已固化的硅酮橡胶和基材的粘着性,及其浸水粘着性。硅酮橡胶由于其耐候性和对化学的稳定性高,因此,被用于各种屋外的用途上。但是,由于硅酮橡胶对各种基材缺乏粘着性,为了提高室温固化型硅酮橡胶的粘着性,其添加具有氨基、环氧基、甲基丙烯基、巯基等的硅烷化合物的方法被广泛地使用着。

[0004] 以往,作为含有氨基的烷氧基硅烷化合物, γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二乙氧基硅烷、N- β -氨乙基- γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-苄基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、N-苄基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷、 β -氨乙基氨甲基苯乙基三甲氧基硅烷、N-[m-氨甲基苯甲基- γ -氨丙基三甲氧基硅烷等已为人知(专利文献1)。

[0005] 作为含有环氧基的烷氧基硅烷化合物,2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油醚基三乙氧基硅烷等已为人知(专利文献2)。

[0006] 作为含有甲基丙烯基的烷氧基硅烷化合物,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氨丙基甲基二甲氧基硅烷等已为人知(专利文献3)。

[0007] 作为含有巯基的烷氧基硅烷化合物,3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基甲基二甲氧基硅烷等已为人知(专利文献4)。这样,虽然多数的烷氧基硅烷化合物已被作为粘着助剂使用着,但人们对其与基材的粘着性及其浸水粘着性的改善要求在日益增加。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

- [0010] 专利文献1:日本特开2008-163143号公报
[0011] 专利文献2:日本特开2004-307723号公报
[0012] 专利文献3:日本特开2006-156964号公报
[0013] 专利文献4:日本特开平9-12861号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 因此,本发明其目的在于,提供一种室温固化性有机聚硅氧烷组合物。该室温固化性有机聚硅氧烷组合物,不仅在未固化的状态下其操作性良好,而且为对进行固化的通用的树脂(丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈(丁二烯-苯乙烯)(ABS)树脂)和金属(铝、铜以及不锈钢)赋予良好的粘着性和浸水粘着性的硅酮固化物。

[0016] 解决问题的技术方案

[0017] 本发明人们为了达到上述目的而反复进行深入研究,结果发现:只要通过将在分子中具有2个氮原子的特定的水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物配合在特定的有机聚硅氧烷组合物中,就能够得到对通用的树脂(丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈(丁二烯-苯乙烯)(ABS)树脂)和金属(铝、铜以及不锈钢)赋予粘着性和浸水粘着性的硅酮橡胶固化物的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,从而能够解决上述以往的问题,完成了本发明。

[0018] 即,本发明为提供下述室温固化性有机聚硅氧烷组合物以及已使用该组合物的固化物(硅酮橡胶)的各种物品等的发明。

[0019] <1>一种室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其包含,

[0020] (A) 二有机聚硅氧烷,其在分子链两末端具有已与硅原子键合的羟基和/或水解性基团、且在25℃时的粘度为20~1000000mPa·s,该(A)成分为100质量份,

[0021] (B) 水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,其在一个分子中具有3个以上的已与硅原子键合的水解性基团,该(B)成分为除(A)成分以外的成分,并相对于(A)成分100质量份为0.1~40质量份,以及

[0022] (C) 水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,其在一个分子中具有水解性基团和2个氮原子,且其中1个氮原子通过碳原子数为5个以上的二价烃基已与硅原子键合,该(C)成分为除(A)成分和(B)成分以外的成分,并相对于(A)成分100质量份为0.001~10质量份。

[0023] <2>如<1>所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,(C)成分为以下述通式(3)表示的硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,在通式(3)中,c为0~2的整数,R⁰为水解性基团,R³为取代或无取代的一价烃基,Z¹为碳原子数为5个以上的无取代或取代的二价烃基,Z²为无取代或取代的二价烃基。

[0024] $(R^0)_3-R^c-Si-Z^1-NH-Z^2-NH_2$ (3)

[0025] <3>如<2>所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,在(C)成分的通式(3)中,Z¹为以C_dH_{2d}表示的二价烃基,其中,d表示为5~13的整数。

[0026] <4>如<1>~<3>中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,

[0027] (C) 成分为以下述通式 (4) 表示的硅烷化合物和/或其部分水解缩合物, 在通式 (4) 中, c 为 0~2 的整数, R^0 为水解性基团, R^3 为取代或无取代的一价烃基。

[0028] $(R^0 O)_{3-c} R^3_c Si - C_8H_{16} - NH - C_2H_4 - NH_2$ (4)

[0029] <5>一种汽车用部件或汽车用油封, 其含有<1>~<4>中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

[0030] <6>一种电气用部件或电子用部件, 其含有如<1>~<4>中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

[0031] <7>一种建筑用构造物或土木工程用构造物, 其含有如<1>~<4>中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物。

[0032] <8>一种的粘合剂、密封材料、灌封剂或涂布剂, 其含有如<1>~<4>中任一项所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物为, 对通用的树脂 (丙烯 (AC) 树脂、聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 树脂、聚碳酸酯 (PC) 树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS) 树脂) 和金属 (铝、铜以及不锈钢) 赋予良好的粘着性和浸水粘着性的硅酮橡胶固化物 (高弹性有机聚硅氧烷固化物)。

具体实施方式

[0035] 以下, 对本发明进行详细地说明。在并无特别地说明的情况下, 所谓的“室温”或“常温”通常是指温度 $23^{\circ}C \pm 10^{\circ}C$ 、湿度 $50\%RH \pm 10\%RH$, 特别情况下是指温度 $23^{\circ}C \pm 5^{\circ}C$ 、湿度 $50\%RH \pm 5\%RH$ 的状态。

[0036] [(A) 成分]

[0037] (A) 成分为在分子链两末端具有已与硅原子键合的羟基 (即, 硅烷醇基) 和/或水解性基团的二有机聚硅氧烷, 且为发明的有机聚硅氧烷组合物的主要成分 (基体聚合物)。该二有机聚硅氧烷的分子结构并无特别地限制, 只要是直链状、支链状以及具有支链结构的直链状的即可。其优选为主链基本上由二有机聚硅氧烷单元重复组成, 分子链两末端用已与硅原子键合的羟基 (硅烷醇基) 和/或水解性甲硅烷基 (例如, 二有机羟甲硅烷基和/或含有 1~3 个水解性基团的三有机甲硅烷基 (二有机烷氧基甲硅烷基、有机二烷氧基甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基等)) 已封端的直链状的二有机聚硅氧烷。该直链状二有机聚硅氧烷也可以具有少量的支链结构。另外, 该二有机聚硅氧烷也可以为在分子链中 (特别是分子链两末端的硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基和构成主链的二有机聚硅氧烷单元的重复结构的连结部等) 具有硅亚烷基结构 ($-SiR^1Si-$) 等的二有机聚硅氧烷。在所述通式中的 R 为碳原子数 1~20、优选为碳原子数 2~6 的二价烃基 (例如, 直链状或支链状的亚烷基)。另外, 也可以用卤原子或氰基去取代部分或全部的与硅原子键合的氢原子。

[0038] 该 (A) 成分的二有机聚硅氧烷以在 $25^{\circ}C$ 时的粘度为 $20 \sim 1000000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 优选粘度为 $100 \sim 300000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 更优选为 $1000 \sim 200000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 特别优选为 $10000 \sim 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 为宜。二有机聚硅氧烷的粘度如果低于上述下限值 ($20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), 则需要大量的以下所述的 (B) 成分, 在经济上不利。另外, 二有机聚硅氧烷的粘度如果高于上述上限值 ($1000000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), 则操作性不佳, 因此不被优选。

[0039] 需要说明的是,该粘度为通过旋转粘度计(例如,BL型、BH型、BS型、锥板型、流变仪等)等所测定的数值。

[0040] 作为(A)成分的二有机聚硅氧烷所具有水解性基团,其优选为烷氧基或烷氧基取代烷氧基。存在于二有机聚硅氧烷的各末端的羟基(硅烷醇基)和水解性基团的数并无特别地限制。其优选为在末端具有羟基(硅烷醇基)的情况下,可以在分子链的两末端各自具有一个与硅原子键合的羟基(即,羟甲硅烷基或硅烷醇基)。另外,作为水解基,其在末端具有烷氧基或烷氧基取代烷氧基的情况下,也可以在分子链的两末端各自具有二或三个与硅原子键合的烷氧基(即,烷氧基甲硅烷基)或与硅原子键合的烷氧基取代烷氧基(即,烷氧基烷氧基甲硅烷基)(即,作为二烷氧基有机甲硅烷基或双(烷氧基烷氧基)有机甲硅烷基、三烷氧基甲硅烷基或三(烷氧基烷氧基)甲硅烷基存在)。

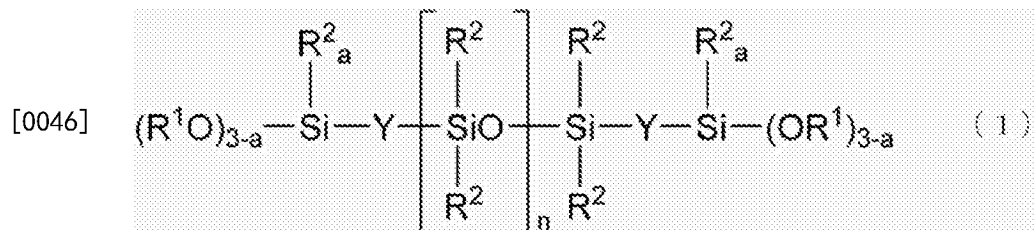
[0041] 作为烷氧基,其优选为碳原子数1~10,特别优选碳原子数为1~4的烷氧基,其可列举,例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、己氧基、辛氧基等。

[0042] 作为烷氧基取代烷氧基,优选全部碳原子数为2~10,特别优选为全部碳原子数为3或4的烷氧基取代烷氧基,其可列举,例如,甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基等。

[0043] 特别优选为在二有机聚硅氧烷的两末端具有羟基(硅烷醇基)和甲氧基或乙氧基。

[0044] 作为除羟基和水解性基团以外的与硅原子键合的有机基团,可列举取代或无取代的碳原子数为1~18,优选为碳原子数1~10的一价烃基。作为该一价烃基,可列举为,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基等的烷基;环戊基、环己基等的环烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基等的烯基;苯基、甲苯基、萘基等的芳基;苄基、苯乙基、苯丙基等的芳烷基;通过用F、Cl、Br等的卤原子或氰基去取代与这些基的碳原子键合的氢原子的一部分或所有的氢原子而得到的基团,例如,三氟丙基、氯丙基等的卤化一价烃基; β -氰乙基、 γ -氰丙基等的氰烷基。其中优选为甲基。

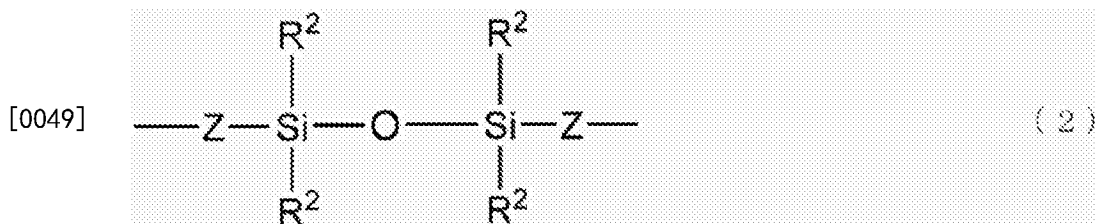
[0045] 作为上述(A)二有机聚硅氧烷,其特别优选为以下述通式(1)表示的化合物。



[0047] 在上述通式(1)中, R^1 相互独立地为选自氢原子;甲基、乙基、丙基、丁基以及辛基等的碳原子数为1~10的烷基;甲氧甲烷基、甲氧乙烷基以及乙氧甲烷基等的碳原子数为2~10的烷氧烷氧基中的基团。其优选为氢原子、甲基或乙基。 R^2 为相互独立地取代或无取代的碳原子数为1~18、优选为碳原子数1~10的一价烃基。作为该一价烃基,可列举除上述羟基和水解性基团以外的有机基团,其中,优选为甲基。 a 为0、1或2。特别是在 R^1 为烷基或烷氧烷氧基的情况下, a 为0或1。在 R^1 为氢原子的情况下, a 也可以为2。 n (或聚合度)是使二有机聚硅氧烷在25℃时的粘度为20~1000000mPa·s,优选粘度为100~300000mPa·s,更优选为1000~200000mPa·s,特别优选为10000~100000mPa·s的数。它们的粘度通常相当于 n 的值(或聚合度)约为10~3000,优选约为40~2000,更优选约为150~1500,进一步优选为

大约200~1000左右。需要说明的是,聚合度(或分子量),可以通过凝胶渗透色谱法将甲苯等作为洗脱液且作为聚苯乙烯进行换算的质量平均聚合度(或质量平均分子量)等而求得。

[0048] 在上述通式(1)中,Y相互独立地为氧原子;碳原子数为1~20、优选碳原子数为1~6的无取代或取代的二价烃基,或以下述通式(2)表示的基团。



[0050] 在上述通式(2)中, R^2 与上述通式(1)相同。Z为碳原子数1~20、优选为碳原子数1~6的无取代或取代的二价烃基。上述二价烃基(Y或Z)既可为直链状也可具有支链结构(例如,甲基亚乙基),特别优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基)、亚丁基(四亚甲基)、亚己基(己亚甲基)等的直链亚烃基。其中,尤其优选亚乙基。

[0051] 特别优选Y为氧原子。

[0052] 上述(A)成分的二有机聚硅氧烷,可用以往公知的方法进行制造。该二有机聚硅氧烷可以单独使用一种,也可以组合二种以上进行使用。特别优选为在100质量份的(A)成分中含有10~100质量份的量、更优选为在100质量份的(A)成分中含有50~100质量份的量的,在分子链两末端具有羟甲硅烷基的二有机聚硅氧烷(即,在上述通式(1)中,两末端的 R^1 为氢原子的二有机聚硅氧烷)。

[0053] 在本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物中,优选为含有99~20质量%的(A)成分,特别优选为含有95~50质量%的(A)成分。

[0054] [(B)成分]

[0055] (B)成分为在一个分子中具有3个以上的已与硅原子键合的水解性基团的水解性有机聚硅氧烷化合物和/或其部分水解缩合物(即,具有3个以上残存水解性基团的硅氧烷低聚物等的硅氧烷化合物)。(B)成分为,在一个分子中存在的3个以上的水解性基团与上述(A)成分中的末端硅烷醇基和/或水解性甲硅烷基进行水解/缩合反应,作为形成交联结构的交联剂(固化剂)而发挥着作用。但是,在本发明中,该(B)成分为与上述的(A)成分和将要在后面叙述的(C)成分为不同的化合物。特别是,(B)成分为在1分子中实质上不具有由2个官能性的二有机聚硅氧烷单元组成的重复结构的这一点上,为与(A)成分具有差别化。另外,(B)成分在1分子通过碳原子数为5个以上的二价烃基与硅原子键合的氮原子的这一点上,与在后面将要叙述的(C)成分具有明确的差别化。

[0056] 作为具有(B)成分的水解性有机硅烷化合物或有机聚硅氧烷(部分水解聚合物等)的水解性基团,可列举全部碳原子数为1~10的烷氧基、烷氧基取代烷氧基、酰氧基、链烯氧基、酮肟基、氨氧基以及酰胺基。可列举为,例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基等的烷氧基;甲氧乙氧基、乙氧乙氧基、甲氧丙氧基等的烷氧基取代烷氧基;乙酰氧基、辛酰基氧基等的酰氧基;乙烯氧基、异丙烯氧基、1-乙基-2-甲基乙烯氧基等的链烯氧基;二甲基酮肟基、甲基乙基酮肟基、甲基异丁基酮肟基等的酮肟基;二甲基氨氧基、二乙基氨氧基等的氨氧基;N-甲基乙酰氨基、N-乙基乙酰氨基等的酰胺基。

[0057] 作为除上述水解性基团以外的与硅原子键合的有机基团,可列举取代或无取代的

碳原子数为1~18,优选为碳原子数1~10的一价烃基。其可列举为,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十八烷基等的烷基;环戊基、环己基等的环烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基等的烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基以及萘基等的芳基;苄基、苯乙基、苯丙基等的芳烷基;通过用F、Cl、Br等的卤原子或氰基去取代与这些基的碳原子键合的氢原子的一部分或所有的氢原子而得到的基团,例如,3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等的卤化烷基等。其中,作为取代或无取代的一价烃基,优选为甲基、乙基、丙基、乙烯基以及苯基。

[0058] 作为(B)成分的硅烷化合物,可列举甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等的烷氧基硅烷;甲基三(二甲基酮肟)硅烷、甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷、乙基三(甲基乙基酮肟)硅烷、甲基三(甲基异丁基酮肟)硅烷、乙烯基三(甲基乙基酮肟)硅烷等的酮肟硅烷;甲基三(甲氧基甲氧基)硅烷、乙基三(甲氧基甲氧基)硅烷、乙烯基三(甲氧基甲氧基)硅烷、苯基三(甲氧基甲氧基)硅烷、甲基三(乙氧基甲氧基)硅烷、乙基三(乙氧基甲氧基)硅烷、乙烯基三(乙氧基甲氧基)硅烷、苯基三(乙氧基甲氧基)硅烷、四(甲氧基甲氧基)硅烷、四(乙氧基甲氧基)硅烷等的烷氧基取代烷氧基硅烷;甲基三(N,N-二乙基氨氧基)硅烷等的氨氧基硅烷;甲基三(N-甲基乙酰胺)硅烷、甲基三(N-丁基乙酰胺)硅烷、甲基三(N-环己基乙酰胺)硅烷等的酰胺硅烷;甲基三异丙烯氧基硅烷、乙烯基三异丙烯氧基硅烷、苯基三异丙烯氧基硅烷等的链烯氧基硅烷;甲基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷等的乙酰氧基硅烷。

[0059] 作为(B)成分的硅氧烷化合物,可列举上述硅烷化合物的部分水解缩合物。该硅氧烷的质量平均分子量(或质量平均聚合度)并无特别地限制,其优选为上述硅烷化合物为2个~100个、优选为2个~20个已聚合的低聚物。该硅氧烷也可为具有多数的聚合度的低聚物的混合物。

[0060] (B)成分可以单独使用一种,也可以组合使用二种以上。另外,在不阻碍本发明的效果的范围内,也可以并用在一个分子中具有2个水解性基团的硅烷化合物和/或硅氧烷。

[0061] 相对于(A)成分的100质量份,(B)成分的量0.1~40质量份,优选为1~20质量份。(B)成分的量如果低于所述下限值(0.1质量份),则有可能导致固化性和保存性的降低。另外,(B)成分的量如果高于所述上限值(40质量份),则不仅在价格上不利而且有可能导致固化物的伸长降低和耐久性的恶化。特别是在(A)成分含有于末端具有羟基的二有机聚硅氧烷的情况下,其优选为(B)成分中的水解性基团的个数超过(A)成分中的羟基的个数的量。

[0062] [(C)成分]

[0063] (C)成分为除(A)成分和(B)成分以外的,在1分子中具有水解性基团和2个氮原子、且其中1个氮原子通过碳原子数为5个以上的二价烃基与硅原子键合的水解性硅烷化合物和/或其部分水解缩合物(硅氧烷低聚物等的硅氧烷化合物)。

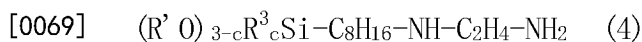
[0064] 需要说明的是,在(C)成分中存在的2个氮原子,通常存在于已与硅原子键合的同一的一价有机基团(取代一价烃基)中间或末端。其中,靠近硅原子一侧的氮原子通过碳原子数为5个以上的二价烃基与硅原子键合。

[0065] 在发现本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物(硅酮橡胶)对各种基

材(特别是粘着性的基材)具有优异的(初期)粘着性和浸水粘着性上,(C)成分为重要的构成要素。本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,由于进行固化,对通用的树脂(丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂)和金属(铝、铜以及不锈钢)具有良好的粘着性并且具有良好的浸水粘着性,从而(C)成分被推测为具有重大的贡献。其理由在于,推测在1分子中的2个氮原子内的1个氮原子,通过碳原子数为5个以上的二价烃基与硅原子键合,在分子中的氮原子和水解性甲硅烷基中的硅原子之间形成长链烷基间隔,从而上述通用树脂和金属形成强力键合。因此,(C)成分作为粘着改良剂(粘着促进剂),其为本发明的重要的构成要素。

[0066] 上述(C)成分优选为,存在于1分子中的2个氮原子,通过无取代或取代的二价烃基(例如,直链状或支链状的亚烃基等)使其彼此连结在氮原子之间。

[0067] 进一步,上述(C)成分为以下述通式(3)表示的水解性硅烷化合物,尤其是以下述通式(4)表示的水解性硅烷化合物更为优选。



[0070] 在上述通式(3)和通式(4)中, $R^1 O$ 为水解性基团,且全部碳原子数为1~10,优选为1~6,更优选为1~4。可列举为烷氧基、烷氧基取代烷氧基、酰氧基、链烯氧基、酮肟基、氨基以及酰胺基。可列举为,例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等的烷氧基;甲氧乙氧基、乙氧乙氧基、甲氧丙氧基等的烷氧基取代烷氧基;乙酰氧基、辛酰基氧基等的酰氧基;乙烯氧基、酰氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基、1-乙基-2-甲基乙烯氧基等的链烯氧基;二甲基酮肟基、甲基乙基酮肟基、甲基异丁基酮肟基等的酮肟基;其中,优选为烷氧基、酮肟基,更优选为烷氧基,特别优选为甲氧基或乙氧基。

[0071] 在上述通式(3)和通式(4)中,作为 R^3 可列举取代或无取代的碳原子数为1~18,优选为碳原子数1~10,更优选为碳原子数1~6的一价烃基。其可列举为,例如,甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十八烷基等的烷基;环戊基、环己基等的环烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基等的烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基以及萘基等的芳基;苄基、苄乙基、苄丙基等的芳烷基;通过用F、Cl、Br等的卤原子或氰基去取代与这些基的碳原子键合的氢原子的一部分或所有的氢原子而得到的基团,例如,3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等的卤化烷基等。其中,作为取代或无取代的一价烃基,优选为甲基、乙基、丙基、乙烯基以及苯基。需要说明的是,c为0~2的整数,其中优选为0或1。

[0072] 在上述通式(3)中, Z^1 为碳原子数5个以上、特别是碳原子数5~13的无取代或取代的二价烃基。上述二价烃基可以为直链状也可以为具有支链结构,但优选为亚烃基和以 C_dH_{2d} (d表示为5~13的整数)表示的基团,特别优选为戊烯基(戊甲撑基)、己烯基(己甲撑基)、庚烯基(庚甲撑基)、辛烯基(辛甲撑基)、壬烯基(壬甲撑基)、癸烯基(癸甲撑基)、十一烯基(十一甲撑基)、十二烯基(十二甲撑基)、十三烯基(十三甲撑基)等的直链亚烃基。其中,优选为辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一烯基。

[0073] 在上述通式(3)中, Z^2 为碳原子数1~20,优选为1~6,更优选为碳原子数2~4的无取代或取代的二价烃基。上述二价烃基可以为直链状也可以为具有支链结构,但优选为亚烃基,特别优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基(三甲撑基)、亚丁基(四甲撑基)、亚己基(己甲撑基)。其中,优选为亚乙基、亚丙基(三甲撑基)、亚丁基(四甲撑基)。

[0074] 相对于(A)成分的100质量份,(C)成分的量0.001~10质量份,优选为0.01~7质量份,更优选为0.05~5质量份,最优选为0.2~2质量份。(C)成分的量如果低于所述下限值(0.001质量份),则得不到所希望的粘着性。另外,(C)成分的量如果高于所述上限值(10质量份),则不仅在价格上不利而且有可能导致固化物的伸长降低和耐水性降低以及耐久性恶化。

[0075] 作为(C)成分的硅烷化合物和作为以上述通式(3)表示的水解性硅烷化合物,可列举为,例如,

[0076] N-2-(氨乙基)-5-氨基戊基三甲氧基硅烷、

[0077] N-2-(氨乙基)-6-氨基己基三甲氧基硅烷、

[0078] N-2-(氨乙基)-7-氨基庚基三甲氧基硅烷、

[0079] N-2-(氨乙基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷、

[0080] N-2-(氨乙基)-9-氨基壬基三甲氧基硅烷、

[0081] N-2-(氨乙基)-10-氨基癸基三甲氧基硅烷、

[0082] N-2-(氨乙基)-11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷、

[0083] N-2-(氨乙基)-12-氨基十二烷基三甲氧基硅烷、

[0084] N-2-(氨乙基)-13-氨基十三烷基三甲氧基硅烷、

[0085] N-2-(氨丙基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷、

[0086] N-2-(氨丁基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷、以及,

[0087] 全部用乙氧基取代在这些各例示的硅烷化合物中的甲氧基者等。

[0088] [(D)成分]

[0089] 进一步,作为(D)成分,其优选为根据需要在本发明的组合物中进添加固化催化剂。作为该固化催化剂,优选为缩合催化剂,例如,作为室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化促进剂,可列举以往以来所使用的缩合催化剂,可列举为,例如,二丁基甲氧基锡、二丁基双乙酸基锡、二丁基双辛酸基锡、二丁基二月桂酸锡、二辛基二月桂酸锡、二辛基双辛酸基锡、二甲基二甲氧基锡、以及二甲基双乙酸锡等的有机锡化合物;四丙基钛酸酯、四丁基钛酸酯、四-2-乙基己基钛酸酯、二甲氧基钛二乙酰丙酮化物等的有机钛化合物;己氨、3-氨丙基三甲氧基硅烷、四甲基胍基丙基三甲氧基硅烷等的氮化合物和它们的盐等。且可以单独地使用它们中的一种或组合使用它们中的2种以上。

[0090] 在配合(D)成分的情况下,相对于(A)成分100质量份,(D)成分的配合量为0.001~20质量份,优选为0.005~5质量份,更优选为0.01~2质量份。(D)成分的配合量若低于上述下限值时则有可能得不到催化剂的效果。另一方面,(D)成分的配合量若高于上述上限值时则不仅在价格上不利,还有可能导致组合物的耐久性的恶化或粘着性的恶化。

[0091] [其它的成分]

[0092] 另外,在不妨碍本发明的效果的范围内,也可以作为任意成分进一步含有除上述(A)成分~(D)成分以外通常所知的树脂组合物(特别是硅酮橡胶组合物)用的添加剂。作为该添加剂,可列举干式法二氧化硅(气相二氧化硅或烟雾硅胶)、湿法二氧化硅(沉降二氧化硅)、溶凝胶二氧化硅、胶体二氧化硅、熔融石英(球状石英)、结晶性石英(石英细粉)等的二氧化硅类填充剂;胶体碳酸钙、重质(或粉碎法)碳酸钙、石英细粉、硅藻土粉、氢氧化铝粉、氧化铝微粒、氧化镁粉、氧化锌粉以及用硅烷类、硅氮烷类、低聚合度聚硅氧烷类等对上述

添加剂进行过表面处理细粉状的无机质填充剂;颜料、染料、荧光增白剂等的着色剂;抗菌剂、防霉剂以及增塑剂等。

[0093] 通过固化本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物所得到的硅酮橡胶固化物,其对通用的树脂(丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂)和金属(铝、铜以及不锈钢)具有优异的粘着性和浸水粘着性。因此,本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物作为粘合剂、密封材料、灌封剂或涂布剂等为有用。将本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物作为粘合剂、密封材料、灌封剂或涂布剂的使用方法,可依照以往公知的方法进行。作为被使用对象的物品,可列举,例如,汽车用部件、汽车用油封、电气/电子部件、电线/电缆、建筑用构造物、土木工程用构造物等。

[0094] 实施例

[0095] 以下,示出实施例和比较例,并对本发明加以具体地说明,但本发明并不限于下述实施例。另外,在下述实施例中的“份”全部表示“质量份”的含义。另外,粘度为在25℃下通过已依照JIS Z 8803所规定的方法的旋转粘度计所测定的测定值。

[0096] (A) 成分

[0097] (A-1) 在分子链两末端分别各具有1个已与硅原子键合的羟基(即,硅烷醇基)的、分子链两末端用羟二甲基硅氧烷基封端的聚二甲基硅氧烷(日本信越化学工业株式会社制造、粘度50000mPa·s)

[0098] (B) 成分

[0099] (B-1) 甲基三甲氧基硅烷

[0100] (B-2) 甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷

[0101] (B-3) 乙烯基三异丙基氧基硅烷

[0102] (C) 成分

[0103] (C-1) N-2-(氨乙基)-5-氨基戊基三甲氧基硅烷

[0104] (C-2) N-2-(氨乙基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷(日本信越化学工业株式会社制造)

[0105] (C-3) N-2-(氨乙基)-11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷

[0106] (C-4) N-2-(氨乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷(日本信越化学工业株式会社制造)

[0107] (C-5) 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(日本信越化学工业株式会社制造)

[0108] (C-1) 通过乙二胺和5-溴戊基三甲氧基硅烷的脱卤化氢反应而合成;(C-3) 通过乙二胺和11-溴十一烷基三甲氧基硅烷的脱卤化氢反应而合成。需要说明的是,其反应可通过公知的反应条件而进行,具体说来,可以通过加热搅拌得到反应物。

[0109] (D) 成分

[0110] (D-1) 二月桂酸二辛基锡

[0111] [其它的成分]

[0112] (E-1) 气相二氧化硅(商品名称:MU-215、二甲基二氯硅烷表面疏水化处理品、BET比表面积120m²/g、水分含量0.5质量%、日本信越化学工业株式会社制造)

[0113] [实施例1]

[0114] 将在分子链两末端分别各具有1个已与硅原子键合的羟基(即,硅烷醇基)的、分子

链两末端用羟二甲基硅氧烷基封端的100份聚二甲基硅氧烷(A-1)和10份气相二氧化硅(E)混合至均匀,且依次添加5份(B-1)、1份(C-1)以及0.1份(D-1),并混合至均匀,从而制备出室温固化性有机聚硅氧烷组合物。需要说明的是,该混合为使用万能混合机而进行。

[0115] [实施例2~12]

[0116] 依据与表1所示的组成,以与实施例1同样的方式制备出室温固化性有机聚硅氧烷组合物。

[0117] [比较例1~9]

[0118] 依据与表2所示的组成,以与实施例1同样的方式制备出室温固化性有机聚硅氧烷组合物。

[0119] [粘着性试验]

[0120] 对在上述所得到的各组合物通过在下述所示的方法进行了粘着性的评价。

[0121] 以厚度2mm左右的方式将上述各组合物涂布在被粘物上,且在室温下静置了7天。然后,实施了用手揭拉的简易粘着性试验。

[0122] 另外,对在室温下静置了7天后、且在40℃的水中已浸泡7天的试样实施了同样的简易粘着性试验。

[0123] 将揭拉后的破坏状态为凝集破坏的状态评价为良好(○),将为粘合破坏(在粘合面的界面剥离)的状态评价为不良(×)。

[0124] 作为被粘物使用丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂、铝(Al)、铜(Cu)以及不锈钢(SUS),进行了评价。

[0125] 在表1、2示出其结果。需要说明的是,由于(B-2)固化剂对铜具有腐蚀性,因此,未进行(B-2)固化剂对铜的粘着性试验。

[0126] 表1

[0127]

		实施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	A-1 聚二甲氧基硅烷	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
E	E-1 气相二氧化硅	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
B	B-1 甲基三甲氧基硅烷	5	5	5	0.5	5							
	B-2 甲基三(甲基乙基酮氧)硅烷						5	5	5	20			
	B-3 乙烯基三异丙氧基硅烷										5	5	5
C	C-1 N-2-(氨基乙基)-5-氨基戊基三甲氧基硅烷	1			1	0.1	1			10	1		
	C-2 N-2-(氨基乙基)-8-氨基辛基三甲氧基硅烷		1					1				1	
	C-3 N-2-(氨基乙基)-11-氨基十一烷基三甲氧基硅烷			1					1				1
D	D-1 二辛基二月桂酸基锡	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
粘着性评价结果 (在室温下静置7天后)	AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PBT	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PC	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ABS	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	AI	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘着性评价结果 (在40°C水中浸泡7天后)	SUS	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	AC	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PBT	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PC	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	ABS	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	AI	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Cu	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
SUS	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[0128] 表2

[0129]

		比较例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
A	A-1 聚二甲氧基硅烷	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
E	E-1 气相二氧化硅	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
B	B-1 甲基三甲氧基硅烷	5	5	5	0.5		5	5	5	5	
	B-2 甲基三(甲基乙基酮肟)硅烷										
	B-3 乙烯基三异丙氧基硅烷										
C	C-4 N-2-(氨乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷	1		0.1	1	1		10	1		
	C-5 3-氨基丙基三乙氧基硅烷		1				1			1	
D	D-1 二辛基二月桂酸基锡	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
粘着性评价结果 (在室温下静置7天后)		○	×	○	○	×	×	○	×	×	
		×	×	×	×	×	×	○	×	×	
		×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
		×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	×	○	○	○	○	○	×	×
		○	○	×	○	○	○	○	○	×	×
粘着性评价结果 (在40°C水中浸泡7天后)		×	×	×	×	×	×	×	×	×	
		×	×	×	×	×	×	×	×	×	
		×	×	×	×	×	×	×	×	○	○
		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		○	○	×	○	×	×	×	○	○	○
		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
		○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0130] 如表1中所示那样,作为粘着改良剂的是,称为(C-1)、(C-2)以及(C-3)的、在1分子中具有2个氮原子且其中的1个氮原子为通过碳原子数为5个以上的二价烃基与硅原子键合的化合物。在已配合为本发明的(C)成分的水解性硅烷化合物的情况下,固化这些组合物所得到的硅酮橡胶固化物,在室温下静置了7天后、以及在40°C的水中浸泡7天后的任意一种条件下,对进行本次试验的所有被粘物都显示出了优异的粘着性[实施例1~12]。

[0131] 另一方面,如表2中所示那样,在以已配合称为(C-4)和(C-5)的、即使在1分子中具有2个氮原子的通过碳原子数为3个的二价烃基与硅原子键合的硅烷化合物、或在1分子中仅具有1个氮原子的硅烷化合物这样的以往的粘着改良剂去取代本发明的(C)成分的情况下,显示出其对各种被粘物的粘着性劣,且浸水试验后对多数的被粘物导致剥离的后果[比

较例1~9]。

[0132] 如上所述可知,本发明的组合物为赋予对通用的树脂(丙烯(AC)树脂、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)树脂)以及金属(铝、铜以及不锈钢))赋予优异的粘着性和浸水粘着性的硅酮固化物的室温固化性有机聚硅氧烷组合物。

[0133] 工业实用性

[0134] 如果依据本发明,可提供粘着性和浸水粘着性优异的室温固化性有机聚硅氧烷组合物。因此,本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物作为粘合剂、密封材料、灌封剂或涂布剂等为有用。特别适宜作为用于汽车用部件或汽车用油封、电气用部件或电子用部件、电线/电缆、建筑用构造物或土木工程用构造物的粘着剂使用。