

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5106914号
(P5106914)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012. 12. 26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 83/06 (2006.01)	CO8L 83/06	
CO8K 5/5419 (2006.01)	CO8K 5/5419	
CO8K 5/544 (2006.01)	CO8K 5/544	
CO8K 9/04 (2006.01)	CO8K 9/04	
CO9K 3/10 (2006.01)	CO9K 3/10	G
請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-119237 (P2007-119237)
 (22) 出願日 平成19年4月27日 (2007. 4. 27)
 (65) 公開番号 特開2008-274105 (P2008-274105A)
 (43) 公開日 平成20年11月13日 (2008. 11. 13)
 審査請求日 平成22年3月31日 (2010. 3. 31)

前置審査

(73) 特許権者 000221111
 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社
 東京都港区赤坂五丁目2番20号
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聡
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100098408
 弁理士 義経 和昌
 (72) 発明者 中島 茂樹
 東京都港区赤坂五丁目2番20号 モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社内

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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 分子鎖末端がシラノール基で封鎖され、25 における粘度が500~100,000cStであるポリオルガノシロキサン100重量部、

(B) 下記一般式で示される長鎖アルキル基含有シラン化合物0.1~20重量部、



(式中、R¹は炭素数8~20のアルキル基を表し、R²は一価炭化水素を表し、R³はアルキル基を表す。aは0または1の整数である。)

(C) アミノアルキルアルコキシシランとエポキシアルキルアルコキシシランの反応混合物0.1~20重量部、

(D) 硬化触媒0.001~10重量部、および

(E) BET比表面積が14.0~20.0m²/gで平均粒度が0.05~0.20μmの、表面がロジン酸処理された膠質炭酸カルシウム50~200重量部を含む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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の長鎖アルキル基含有シラン化合物を配合することによって、硬化性に優れる上、高強度、高モジュラスで、更に耐湿性および耐温水性に優れた接着性のゴムとなる脱アルコール型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物である。本発明の室温硬化

性オルガノポリシロキサン組成物は、特に複層ガラスシール用途に好適に用いられる。

【背景技術】

【0002】

従来、分子鎖末端に水酸基を有するオルガノポリシロキサン、アミノアルキルアルコキシシランとエポキシアルキルアルコキシシランの反応物もしくは混合物および硬化触媒から成り、硬化途上で接触している各種基材に対して接着性を有するオルガノポリシロキサン組成物は知られている（特許文献1）。しかしながら、この組成物を硬化させてなるシリコーンゴムは、耐水接着性、特に、フロートガラス類に対して温水浸漬等の苛酷な環境下では、その接着力が低下するという欠点があった。

【0003】

また、耐水接着性を改善するために、ジシラアルカン化合物を配合することが提案されているが（特許文献2、3）、その効果は十分とは言えなかった。

【特許文献1】特公昭63-23226号公報

【特許文献2】特開昭64-60656号公報

【特許文献3】特開2003-221506号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記従来技術の欠点を改善し、硬化性に優れる上、高強度、高モジュラスで、更に耐湿性および耐温水性に優れた接着性のゴムとなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、かかる目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の長鎖アルキル基含有シラン化合物を配合することによって、上記優れた特性を有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

即ち本発明は、

(A) 分子鎖末端がシラノール基で封鎖され、25 における粘度が500~100,000cStであるポリオルガノシロキサン100重量部、

(B) 下記一般式で示される長鎖アルキル基含有シラン化合物0.1~20重量部、



（式中、 R^1 は炭素数5~20のアルキル基を表し、 R^2 は一価炭化水素を表し、 R^3 はアルキル基を表す。aは0または1の整数である。）

(C) アミノアルキルアルコキシシランとエポキシアルキルアルコキシシランの反応混合物0.1~20重量部、および

(D) 硬化触媒0.001~10重量部

から成る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。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明組成物の(A)成分であるポリオルガノシロキサンは、その両末端がシラノール基で封鎖された鎖状の重合体である。また、(A)成分には、分岐状の重合体が含有されていてもよい。

【0008】

(A)成分の構造単位であるジオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合する有機基は同一もしくは異なってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、 α -フェニルエチル基、 β -フェニルプロピル基等のアラルキル基；および3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基等の1価の置換炭化水素基等を挙げることができる。これらの中でも、合成の容易さからメチ

10

20

30

40

50

ル基、ビニル基またはフェニル基が好ましく、さらには、ケイ素原子に結合する有機基がメチル基である場合が、他の有機基の場合と比較して、原料中間体の合成が容易であり、得られる重合体の重合度の高さに比べて粘度が最も低く、また、硬化物であるゴム状弾性体の物性のバランスに好影響を与えるため最も好ましい。このため、実質的に全てがメチル基であることが最も好ましいが、硬化物に耐熱性が要求される場合は、ケイ素原子に結合する有機基のうち、一部がフェニル基であることが好ましい。このようにメチル基以外の有機基を含有する場合においても、上述した理由から重合体中の全有機基数の85%以上がメチル基であることが好ましい。

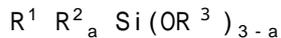
【0009】

また、このようなポリオルガノシロキサンは、その25における粘度が500~100,000cSt、好ましくは500~50,000cStである。粘度が500cSt未満では硬化物に優れた機械的性質を付与することが困難であり、また100,000cStを越えると粘度が高くなり過ぎて実用上作業性に劣るものとなるからである。

【0010】

(B) 成分は、下記一般式で示される長鎖アルキル基含有シラン化合物である。

【0011】



(式中、 R^1 は炭素数5~20のアルキル基を表し、 R^2 は一価炭化水素を表し、 R^3 はアルキル基を表す。 a は0または1の整数である。)

R^1 は炭素数5~20のアルキル基を表し、本発明の効果を発現する上で、アルキル基の炭素数が5以上であることが必要であり、好ましくは炭素数6~18のアルキル基である。

【0012】

R^2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、フェニル基、ビニル基等の一価炭化水素基を挙げることができる。

【0013】

R^3 としては、 OR^3 の加水分解性から一般にメチル基およびエチル基、プロピル基等のアルキル基を挙げることができる。 a は0または1の整数であり、好ましくは0である。

【0014】

(B) 成分の具体例としては、オクチルトリエトキシシラン、オクチルメチルジエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルメチルジメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、ドデシルメチルジエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルメチルジメトキシシラン、ヘキサデシルトリエトキシシラン、ヘキサデシルメチルジエトキシシラン、ヘキサデシルトリメトキシシラン、ヘキサデシルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。これらは単独でもよく、また2種以上を混合して使用しても良い。

【0015】

(B) 成分の配合量は、(A)成分100重量部に対し0.1~20重量部である。0.1重量部未満であると架橋反応が十分に行われず、20重量部を超えると架橋反応で消費されない過剰の架橋成分がゴム状弾性体の性質に悪影響を及ぼす。

【0016】

(C) 成分であるアミノアルキルアルコキシシランとエポキシアルキルアルコキシシランの反応混合物は、本発明組成物の架橋剤として作用し、また硬化途上で接触している各種基材に対する接着性を付与する働きをし、(B)成分と併用することにより本発明組成物の硬化物に温水浸漬などの苛酷な条件下での接着耐久性を付与する。このような(C)成分を構成するアミノアルキルアルコキシシランとしては、アミノメチルトリエトキシシラン、
 - アミノプロピルトリエトキシシラン、
 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 N-(-アミノエチル)アミノメチルトリブトキシシラン、
 N-(-アミノエチル)
 - -アミノプロピルトリメトキシシラン、
 N-(-アミノエチル) - -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、
 - アニリノプロピルトリエトキシシランが例示される。また、エポキシアルキルオルガノアルコキシシランとしては、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、
 - (3, 4

10

20

30

40

50

- エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン, - (3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランが例示される。これらアミノアルキルアルコキシシランとエポキシアルキルアルコキシシランとをモル比で(1:1.5)~(1:5)好ましくは(1:2)~(1:4)の範囲で混合し、室温保管または加温することにより容易に反応混合物が得られる。(C)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して0.1~20重量部であり、好ましくは0.5~10重量部である。これは(C)成分が少なすぎると十分なゴム強度や接着性が得られず、多すぎると硬化速度が遅くなったり、硬化後のゴムが固くなりすぎたりするためである。

【0017】

(D)成分の硬化触媒は本発明組成物の硬化を促進する触媒の働きをし、錫, チタン, ジルコニウム, 鉄, アンチモン, ビスマスまたはマンガンの有機カルボン酸塩, 有機チタン酸エステル, 有機チタンキレート化合物などが挙げられる。使用される触媒の具体例としては、ジブチル錫ジラウレート, ジブチル錫ジオクトエート, ジオクチル錫ジラウレート, ジブチル錫マレートエステル, スタナスオクトエートなどの錫化合物; テトラブチルチタネート, ジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタン, ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセト)などのチタン化合物が挙げられる。(D)成分の添加量は、(A)成分100重量部に対して0.001~10重量部の範囲であり、好ましくは0.01~5重量部である。これは(D)成分が少なすぎると硬化速度が遅すぎて実用に適さず、多すぎると硬化速度が速すぎ作業時間が取れないからである。

【0018】

本発明では、硬化物に優れた機械的性質を付与するため、(E)成分として、BET比表面積が14.0~20.0m²/g、平均粒度が0.05~0.20μmで粒子表面がロジン酸で処理された膠質炭酸カルシウムを配合するのが好ましい。平均粒度が0.05μm未満では粘度が高くなりすぎて実用上作業性に劣り、0.20μmを越えると硬化物に優れた機械的性質を付与することができない。BET比表面積についても14.0m²/g未満では硬化物に優れた機械的性質を付与することができず、20.0m²/gを越えると粘度が高くなり過ぎて実用上作業性に劣る。更に炭酸カルシウムとしては膠質系であり、表面がロジン酸で処理されたものが最も高モジュラスのゴム硬化物を与え、耐温湿及び耐温水性が保持される。

【0019】

このような炭酸カルシウムとしてはホモカルD、ホモカルDM、白艶華TDD、白艶華IGV(以上白石工業(株)製、商品名)が挙げられる。

【0020】

(E)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して10~200重量部であり、好ましくは50~150重量部である。10重量部未満では硬化物に優れた機械的性質を付与することができず、200重量部を越えると粘度が高くなり過ぎて実用上作業性に劣る。

【0021】

本発明組成物はその硬化性や硬化後のゴム強度を調節するために、さらに(B)成分及び(C)成分とは異なるアルコキシシランを架橋剤として添加することができる。このようなアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン, テトラエトキシシラン, メチルセロソルブオールソシリケート, n-プロピルオールソシリケートなどの4官能アルコキシシラン類; メチルトリメトキシシラン, メチルトリエトキシシラン, エチルトリメトキシシラン, ビニルトリメトキシシラン, フェニルトリメトキシシラン, メチルトリメトキシエトキシシランなどの3官能アルコキシシラン類およびこれらの部分加水分解物などが挙げられる。

【0022】

さらに、本発明組成物は必要に応じて有機溶剤、末端トリメチルシロキシ化されたジオルガノポリシロキサン、難燃剤、可塑剤、チクソ性付与剤、着色剤、通常の接着促進剤、防カビ剤などを添加することは、本発明の目的を損わない限り差し支えない。

【実施例】

【0023】

10

20

30

40

50

以下、実施例および比較例を挙げ、本発明を更に詳述する。なお、実施例および比較例中「部」は全て重量部を表す。

【0024】

実施例 1

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖された粘度5,000cStのポリジメチルシロキサン100部に、BET比表面積16.0m²/g、平均粒度0.10μmのロジン酸で表面処理された膠質炭酸カルシウム「白艶華TDD」（白石工業（株）製、商品名）100部を均一になるまで混合した（以下得られた混合物をベースという）。一方、表1に示す各成分を混合し、脱泡処理してキャタリスト組成物を得た。次いで、ベースとキャタリスト組成物を100：5（重量比）の割合で混合、脱法して本発明の組成物を得た。

10

【0025】

この組成物の4時間、8時間、24時間経過後の硬さを調べた。また、下記方法により接着耐久性を評価した。

<室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の接着耐久性の評価方法>

JIS K 5758 建築用シーリング材に規定する方法に準じて接着耐久性試験体を作成した。即ち、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を2枚のフロートガラス板（JIS R 3202に規定されたフロート板ガラス）の間に充填して、接着耐久性試験体（通称、H形試験体）を作成した。この接着耐久性試験体を温度23℃、湿度50%の条件下で7日間放置して組成物を硬化させた。得られた接着耐久性試験体について引張接着強さを測定し、合わせてシリコンゴムの破断状態を観察した。また、この接着耐久性試験体を80℃の温水中に14日間浸漬した後、取り出し、引張接着強さを測定し、合わせてシリコンゴムの破断状態を観察した。これらの測定結果、観察結果はつぎのように表した。

20

M50：50%引張応力、

Tmax：最大引張応力

Emax：最大荷重時の伸び

CF：凝集破壊（シリコンゴム層で破壊した）

TCF：薄層破壊（ガラス板との界面でシリコンゴムの薄層を残して破壊した）

AF：接着破壊（ガラス板とシリコンゴムの界面で剥離した）

【0026】

実施例2～3、比較例1～5

配合する各成分の種類及び量を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして組成物を得て評価した。結果を表1に示す。

【0027】

30

【表 1】

キャリストの組成	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
N-フピロルシリケート	40	40	30	40	20	45	40	40
γ-アミノピロリトキシラン						55	20	
[3-(2-アミノエチル)アミノ]ピロリトキシラン								20
[3-(2-アミノエチル)アミノ]ピロリトキシラン+γ-グリジドキシピロリトキシラン	40	40	30	40				
オクテリトキシラン	20		40					
ヘキサメチルトリトキシラン		20						
γ-グリジドキシピロリトキシラン					40		20	20
1,3,5-トリス[3-(ジメチルシリル)ピロリトキシラン]					40		20	20
ジメチルシリラウレート	1	1	1	1	1	1	1	1
Total	101	101	101	81	101	101	101	101
4時間後硬さ	10	9	8	4	未硬化	28	12	15
8時間後硬さ	28	25	21	20	未硬化	36	26	30
24時間後硬さ	43	41	39	35	20	42	40	41
H形物性：初期								
M50 MPa	1.22	1.12	0.86	0.87	1.00	0.60	0.72	0.70
Tmax MPa	1.22	1.23	0.9	0.9	1.20	1.03	1.07	1.03
Emax %	50	60	55	50	60	100	90	100
破断状態	CF							
H形物性：80°C浸水×14日								
M50 MPa	0.61	0.58	0.50	0.45	0.60	0.07	0.18	0.10
Tmax MPa	0.78	0.75	0.60	0.48	1.1	0.12	0.54	0.30
Emax %	70	80	100	55	110	120	260	150
破断状態	CF	CF	CF	TCF	CF	AF	CF	AF

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 3/10

Q

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平05 - 194857 (JP, A)
特開平11 - 302544 (JP, A)
特開平05 - 230376 (JP, A)
特開平01 - 306470 (JP, A)
特開平11 - 228700 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 83/00 - 83/16
C 0 8 K 5/00 - 5/59
9/00 - 9/12
C 0 9 K 3/00 - 3/32