

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4554036号
(P4554036)

(45) 発行日 平成22年9月29日 (2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日 (2010.7.23)

(51) Int. Cl.	F I	
CO8L 83/06 (2006.01)	CO8L 83/06	
CO8J 3/20 (2006.01)	CO8J 3/20	CFHB
CO8K 9/06 (2006.01)	CO8K 9/06	
CO8K 5/5415 (2006.01)	CO8K 5/5415	

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-198796 (P2000-198796)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成12年6月30日 (2000.6.30)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-12767 (P2002-12767A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成14年1月15日 (2002.1.15)	(74) 代理人	100084308
審査請求日	平成18年6月15日 (2006.6.15)		弁理士 岩見谷 周志
		(72) 発明者	村松 宏信
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内
		(72) 発明者	木村 恒雄
			群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
			信越化学工業株式会社 シリコン電子
			材料技術研究所内
		審査官	吉備永 秀彦
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温速硬化型シリコーン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 末端が水酸基で封鎖された、25 での粘度が25 ~ 1,000,000mPa・sであるオルガノポリシロキサン 100重量部

(B) 下記一般式(1)で表される加水分解性シランおよびその部分加水分解物から選ばれる少なくとも1種の化合物 2 ~ 50重量部



(式中、Rは同一または異種であって、非置換の炭素数1 ~ 12の一価炭化水素基、3,3,3-トリフルオロプロピル基または3-クロロプロピル基であり、Xはケトオキシム基、アルコキシ基、アルケノキシ基及びアシルオキシ基より選ばれる少なくとも1種の基であり、nは0 ~ 2の整数である)

(C) 平均粒径が100 μm以下であり、本(C)成分中の水分含有量が1 ~ 10重量%である疎水処理された水分含有湿式シリカ 3 ~ 200重量部を含有してなり、

前記(C)成分が縮合硬化反応に必要な水分の主要供給源であり、

前記の(A) ~ (C)の成分が、(B)成分と(C)成分とが別々のパート(部分)に属するように2つのパートに分けられており、使用時にその2パートを混合することを特徴とする室温速硬化型シリコーン組成物。

【請求項2】

組成物の調製において、(C)成分である湿式シリカと、(A)成分であるオルガノポリシロ

キサンとを、100 未満の温度で混合したことを特徴とする請求項 1 記載の室温速硬化型シリコーン組成物。

【請求項 3】

前記(C)成分中の水分含有量が1.5~5重量%であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の室温速硬化型シリコーン組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、保存安定性に優れている上、混合するだけで迅速に硬化し、耐熱・耐湿・浸水接着性等に優れた弾性体となり、各種電気電子部品、一般の建築用目地のシーラント、自動車用オイルシール、更には追従性を必要とするコーティング剤等として好適に使用することができる室温速硬化型シリコーン組成物に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

シリコーン市場においては、近年、作業の合理化を目的として、2液、3液型で室温速硬化タイプの材料が重要度を増してきている。

【0003】

従来から用いられている室温速硬化型のシリコーン材料としては、付加反応硬化型材料、縮合速硬化型材料、アミン-ケトン脱水縮合硬化型材料などが挙げられる。しかしながら、付加反応硬化型の場合、基材表面の不純物による白金触媒の被毒に伴う硬化障害となり、幅広い材料への適用は望めない。縮合速硬化型材料においては、硬化に必要な水分をエマルジョン等の形態で配合するため、経時で硬化性が変動することや、最悪の場合分離してしまうという致命的欠陥がある。また、特開平5-279570に報告されているアミン-ケトンによるケチミン-水生成型材料においては、硬化性、保存性については概ね良好な材料が得られるものの、特にアミン化合物による刺激臭、基材への腐食性などが問題となって、作業上、或いは用途上限定されることがある。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記事情を改善するためになされたもので、シリコーン組成物本来の特性を十分発揮しつつ、硬化性・耐久性・保存性に優れた室温速硬化型シリコーン組成物を提供することを目的とする。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、オルガノポリシロキサンと加水分解性シラン、水分含有湿式シリカを配合した組成物を用いることにより、良好な速硬化性を有し、基材の材質に拠らずに完全に深部硬化、接着し、しかも保存安定性に極めて優れた組成物が得られることを見出した。そしてこの組成物は、封止性、基材への追従性、防塵性等の特性を有し、硬化後は各種電気特性、機械的特性等の一般物性にも優れた硬化物を与えることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】

従って本発明は、縮合硬化反応に必要な水分の主要供給源として湿式シリカを用いた、室温速硬化型シリコーン組成物を提供するものである。

40

【0007】

即ち、本発明におけるシリコーン組成物は、

(A)末端が水酸基で封鎖された、25 での粘度が25~1,000,000mPa・sであるオルガノポリシロキサン 100重量部

(B)下記一般式(1)で表される加水分解性シランおよびその部分加水分解物から選ばれる少なくとも1種の化合物 2~50重量部



(式中、Rは同一または異種の非置換または置換の炭素数1~12の一価炭化水素基、Xはケト

50

オキシム基、アルコキシ基、アルケノキシ基及びアシルオキシ基より選ばれる少なくとも1種の基、nは0~2の整数)

(C)平均粒径が100 μ m以下の水分含有湿式シリカ 3~200重量部

を含有してなり、前記(C)成分が縮合硬化反応に必要な水分の主要供給源であることを特徴とする室温速硬化型シリコーン組成物である。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

〔(A)成分〕

(A)成分はベースポリマーであり、ジオルガノポリシロキサンが使用される。本発明において、ベースポリマーは分子鎖両末端が水酸基で封鎖されていることが必要である。即ち、この水酸基の存在により、かかるポリマーは、(B)成分と縮合して、ゴム弾性体の硬化物を形成する。また、ベースポリマーを構成するケイ素原子には、他の有機基が結合しているが、かかる有機基としては、例えばメチル、エチル、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、トリル基などのアリール基あるいはこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子などで置換された基、例えばクロロメチル基、3、3、3-トリフロロプロピル基などを例示することが出来、好ましくはメチル基である。

10

【0009】

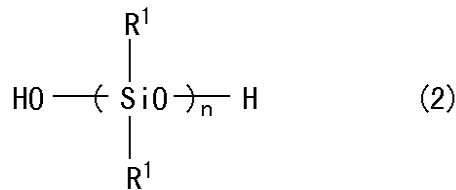
また、(A)成分のベースポリマーは、25 $^{\circ}$ Cでの粘度が25~1000000mPa \cdot sの範囲にあることが必要である。粘度がこの範囲外であるときにはあるときは、満足する特性を有するゴム硬化物を形成することが困難となったり、作業性が低下するなどの不都合を生じる。更に、このベースポリマーの重合度はこのオルガノポリシロキサンの、前述した範囲の粘度を有するものであることから、通常、10以上の整数である。

20

【0010】

この(A)成分のオルガノポリシロキサンは典型的には、一般式(2)：

【化1】



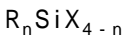
30

で表されるものである。式中、R¹は上述した有機基であり、nは25 $^{\circ}$ Cでの粘度が25~1000000mPa \cdot s、好ましくは500~100,000mPa \cdot sとなる数である。

【0011】

〔(B)成分〕

(B)成分の一般式(1)：



(式中、Xはケトオキシム基、アルコキシ基、アルケノキシ基、及びアシルオキシ基より選ばれる少なくとも1種の基であり、nは0~2の整数)

40

で示される加水分解性シラン及び/又はその部分加水分解物は本発明の組成物において架橋剤として作用するものである。加水分解基Xは(A)成分の末端水酸基と反応して架橋を進行させるとともに、後述する(C)成分中に含まれる水分と反応して加水分解、縮合して架橋を更に進行させる。

【0012】

一般式(1)で表される加水分解性シランの具体例としては、これに限定されるものではないが、例えばケトオキシム基を有する加水分解性シランとしてはジメチルジ(ブタノキシム)シラン、メチルトリ(ブタノキシム)シラン、ビニルトリ(ブタノキシム)シラン、フェニルトリ(ブタノキシム)シラン、プロピルトリ(ブタノキシム)シラン、テトラ(ブタノキ

50

シム)シラン、3,3,3-トルフロロプロピルトリ(ブタノキシム)シラン、3-クロロプロピルトリ(ブタノキシム)シラン、メチルトリ(プロパノキシム)シラン、メチルトリ(ペンタノキシム)シラン、メチルトリ(イソペンタノキシム)シラン、ビニルトリ(シクロペンタノキシム)シラン、メチルトリ(シクロヘキサノキシム)シラン等をあげることができる。アルコキシ基を有する加水分解性シランとしては、例えばジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等をあげることができる。アルケノキシ基を有する加水分解性シランとしては、例えばビニルトリプロペノキシシラン、フェニルトリプロペノキシシラン等をあげることができる。また、アシルオキシ基を有する加水分解性シランとしては、例えばメチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、テトラトリアセトキシシラン等をあげることができる。

10

【0013】

なお、この(B)成分の配合量は、(A)成分100重量部当たり、2~50重量部であり、好ましくは4~20重量部の範囲である。2重量部未満では組成物の調製が困難であり、50重量部を越えると得られる弾性体硬化物が所要の物性を示さなくなることがある。

【0014】

〔(C)成分〕

(C)成分は、平均粒径が100 μ m以下、好ましくは0.1~50 μ mの湿式シリカである。該湿式シリカは製法上、多孔質の表面を有しており、この微細な隙間に担持され残存している水分が、好ましくは1~10重量%、特に好ましくは1.5~5重量%の範囲に含まれているものを用いる。この水分が上記の(B)成分と反応して加水分解反応を引き起こし、縮合硬化が進行する。水分が少なすぎると、本発明の特徴である速硬化性を示さず、水分が多すぎると組成物の硬化が急激すぎて得られる硬化物の物性に悪影響を及ぼす懸念がある。

20

【0015】

この湿式シリカは、通常の工業用原料として入手可能なものでよい。また、表面が疎水化されていると、得られる組成物の安定性、保存性が向上し好ましい。

また、100 μ mを越える湿式シリカは、硬化物の物性を低下させるため望ましくない。なお、この(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部当り、3~200重量部であり、好ましくは5~50重量部である。3重量部を下回ると、目的とする室温での速硬化性が十分発揮されず、200重量部を上回ると(A)成分であるオルガノポリシロキサンへの配合が困難となる。湿式シリカの種類は1種類に限らず、複数のグレードを同時に用いても構わない。

30

【0016】

〔組成物の調製〕

本発明は、上記シリコン組成物の製造時に、(A)成分のオルガノポリシロキサンと(C)成分の湿式シリカを100以上にて30分以上攪拌下で混合する様な、いわゆる熱処理は行わないことが好ましい。100以上で混合、熱処理を行うと、湿式シリカ内の水分が揮発、飛散する可能性があり、目的とする速硬化性が失われる。従って本シリコン組成物の製造にあたっては、100未満、望ましくは70以下の温度で混合を行うことが好ましい。但しオルガノポリシロキサンと湿式シリカを100以上で加熱混合後、改めて水分供給用の湿式シリカを追加添加する場合は、この限りではない。

40

【0017】

この室温速硬化型シリコン組成物には、硬化触媒を使用することが好ましい。これにはジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエートなどのアルキル錫エステル化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラ*n*-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、ジプロポキシビス(アセチルアセトナ)チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステルまたはチタンキレート化合物、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛-2-エチルオクトエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸コバルト、アルコキシアルミニウム化合物等の有機金属化合物、3-

50

アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノアルキル基置換アルコキシシラン、ヘキシルアミン、リン酸ドデシルドデシルアミン等のアミン化合物及びその塩、ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、臭酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩、ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルメチルジメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン等のグアニジル基を含有するシランまたはシロキサン等が例示されるが、これらはその1種に限定されず、2種もしくはそれ以上の混合物として使用してもよい。尚、これら硬化触媒の配合量は上記シリコーン組成物100重量部に対し0から10重量部、特に0.01~5重量部が好ましい。

10

【0018】

前記硬化促進用湿式シリカの他に、組成物としての物理的強度等を上げるために、無機充填剤として、フュームドシリカ、石英粉や、炭酸亜鉛、表面処理炭酸カルシウム等の充填材を添加してもよい。尚、充填材の配合量がシリコーン組成物100重量部に対して300重量部を超えると、組成物としての粘度が高くなり流動性も極端に低下し作業性が低下するので、その配合量は300重量部以下が好ましい。

【0019】

さらに、本発明の目的を損なわない範囲に於て、アルコキシシリル基、アミノ基、エポキシ基、ヒドロシリル基、アクリル基、ヒドロキシシリル基等から選択される基を1種若しくは2種以上含有する物質或いはそれらの混合物からなる接着成分、非反応性オルガノポリシロキサン等の希釈剤、M単位とQ単位からなるシリコーンレジン等の補強材(M単位はアルキル基、アルケニル基、アリール基置換のいずれでもよい)、分子中にフロロアルキル基を有するポリオルガノシロキサン消泡剤、粘度及び硬さの調節剤、コバルトブルー等の無機顔料、アゾ、アントラセン等の有機染料などの着色剤、アルミナ、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、銀粉、金粉、マグネシウム化合物、亜鉛華、酸化セリウム、炭酸亜鉛、炭酸マンガン、ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の熱伝導性、耐熱性、及び難燃性の向上剤、更には防かび剤、抗菌剤、ガラスパルーン、艶消し剤、香料等の添加も可能である。

20

【0020】

上記組成物の配合に際しては、これら成分が十分均一になるまで混合されることが必要である。このシリコーン組成物の混合、調製にあたっては、例えばロスミキサー、プラネタリーミキサー、万能品川攪拌機などの混合装置で調製する方法が挙げられる。

30

【0021】

本発明の組成物は上記した(A)~(C)成分の所定量を乾燥雰囲気中で均一に混合することにより一液型の室温速硬化性組成物として得ることができるが、長期の保存性を確保するためには、(A)~(C)の成分を、(B)成分と(C)成分とが別々のパート(部分)に属するように2つのパートに分けておき、使用時にその2つのパートを混合することが望ましい。具体的には、成分(A)の一部と成分(B)を一のパートに入れ、成分(A)の残部と成分(C)を別のパートに入れたり、あるいは成分(A)と(C)を一のパートとし、(B)成分を別のパートとしておく。保存時に各パートごとに梱包しておいてもよい。そして使用時に2つのパートを混合するのである。

40

【0022】

本組成物の使用にあたっては、スタティック・ミキサーあるいはダイナミックミキサー等が混合機として採用される。2つのパートの混合比率は、1:100~100:1、望ましくは1:10~10:1、更に望ましくは1:1である。1:100~100:1の比率よりも混合比が大きくなったり小さくなったりすると、混合精度が落ち、また、工業的にも不利となる。本発明の性質上、混合比率を1:1に設定することは極めて容易であり、作業上も非常に有利と言える。

【0023】

50

本組成物には、コーティング材料として用いる場合の作業性を向上させる目的で、分岐状又は直鎖状のパラフィン系飽和炭化水素、キシレンやトルエンなどの芳香族炭化水素、イソプロピルアルコール、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、あるいはヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルテトラシロキサンなどから選ばれる、組成物の他の成分が可溶性な溶剤により、(A)から(C)の成分が1~99重量%、好ましくは30~80重量%となる濃度に希釈して用いてもよい。このシリコン組成物溶液を基材に適用するにあたっては、刷毛塗り、ロール塗り、ディップ・コート、ディスペンサーを用いたコーティング、スプレー・コーティング等の手法が採られる。

【0024】

〔有用性〕

本発明のシリコン組成物は、電気電子用、建材用、自動車用、工芸用、服飾産業用、医療用など、幅広い分野に使用することができる。

【0025】

【実施例】

以下、本発明の実施例を挙げ、具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0026】

[実施例1]

パート 1 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、BET比表面積200m²/gのフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、さらにメチルトリブタノキシムシラン8重量部、ジオクチルスズジオクトエート0.1重量部、アミノプロプトリメトキシシラン1.0重量部を加え、これら材料を脱泡混合した。

【0027】

パート 2 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、嵩比重60g/L、平均粒子径2.0μm、及び一次粒子径20nmで水分を約3.5重量%含む疎水化処理された湿式シリカ20重量部を攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、これら材料を脱泡混合した。

【0028】

上記パート 1、パート 2 をスタティックミキサーにて1:1に混合したところ、得られた組成物は、可使時間30分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を有していた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ:25、引っ張り強さ2.0MPa、切断時伸び250%、アルミニウムへの引っ張り剪断接着強さ1.1MPa(接着面積2.5cm²,接着厚み2mm)、銅への引っ張り剪断接着強さ1.0MPaの、良好な物性を有するゴム硬化物が得られた。なお、アルミニウム及び銅への剪断接着強さは、図1に示すように、長さ50mm、幅25mm、厚さ0.2mmのアルミニウム製または銅製の基材片1、2それぞれの一方の端部を長さ10mmにわたって厚さ2mmの組成物層3を挟んで重なるように接着、硬化させ、得られた試験片の両端4と5を矢印の方向に引っ張り試験機で引っ張って測定した。以下において、基材の種類にかかわらず剪断接着強さは同様に測定を行った。

【0029】

この組成物は、フロートガラスへのJIS-H型ブロック試験で0.5MPaの最大引っ張り応力、90%の伸び、凝集破壊率100%を示し、建築用ガラスの速硬化シーラントとして好適であった。

【0030】

上記のパート 1、パート 2 を室温にて6ヶ月保存後、スタティックミキサーにて1:1に混合したところ、得られた組成物は可使時間40分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を保っていた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観

10

20

30

40

50

良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ：23、引っ張り強さ1.8MPa、切断時伸び280%、アルミニウムへの引っ張り剪断接着強さ1.0MPaと測定され、初期物性と殆ど変わらない良好な物性を有するゴム硬化物が得られた。

【0031】

[比較例1-1]

パート 1 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、BET比表面積200m²/gのフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、さらにメチルトリブタノキシムシラン8重量部、ジオクチルスズジオクトエート0.1重量部、アミノプロルトリメトキシシラン1.0重量部を加え、これらの材料を脱泡混合した。

10

【0032】

パート 2 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、BET比表面積200m²/gのフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、これら材料を脱泡混合した。

【0033】

上記パート 1 、パート 2 をスタティックミキサーにて1:1に混合したところ、得られた組成物は表面からのみ硬化が進行した。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、深部硬化が不足しており、デュロメーター・タイプAの硬さは15にとどまり、引っ張り強さ0.7MPa、切断時伸び450%という強度が不十分なゴム物性であった。更に、アルミニウム、銅への引っ張り剪断接着強さは深部未硬化のため測定不能であった。

20

【0034】

[比較例1-2]

パート 1 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、BET比表面積200m²/gのフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、さらにメチルトリブタノキシムシラン8重量部、ジオクチルスズジオクトエート0.1重量部、アミノプロルトリメトキシシラン1.0重量部を加え、脱泡混合した。

30

【0035】

パート 2 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、BET比表面積200m²/gのフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、ジメチルシリコーン中に水分を25重量%分散させたシリコーンエマルジョン5重量部を加えて脱泡混合した。

【0036】

上記パート 1 、パート 2 をスタティックミキサーにて1:1に混合したところ、可使時間10分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を有していた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ：25、引っ張り強さ1.6MPa、切断時伸び170%、アルミニウムへの引っ張り剪断接着強さ0.9MPa(接着面積2.5cm²,接着厚み2mm)という物性を有するゴム硬化物が得られた。

40

【0037】

しかしながらこのパート 1 、パート 2 を室温にて6ヶ月保存したところ、スタティックミキサーでの混合が不可能なレベルまでパート 2 が増粘、半ゲル化してしまった。

【0038】

[比較例1-3]

パート 1 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が20,000mPa・sのジメチ

50

ルポリシロキサン50重量部、BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、さらにメチルトリブタノキシムシラン8重量部、ジオクチルスズジオクトエート0.1重量部、アミノプロルトリメトキシシラン1.0重量部、ブチルアミン3.0重量部を加え、脱泡混合した。

【0039】

パート 2 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン50重量部、BET比表面積 $200\text{m}^2/\text{g}$ のフュームドシリカ10重量部を、150にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が $20,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン50重量部で希釈し、さらにメチルエチルケトン 10
3.0重量部を加えて脱泡混合した。

【0040】

上記パート 1 ,パート 2 をスタティックミキサーにて1:1に混合したところ、可使時間15分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を有していた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ:21、引っ張り強さ1.5MPa、切断時伸び150%、アルミニウムへの引っ張り剪断接着強さ0.8MPa(接着面積 2.5cm^2 、接着厚み2mm)、銅への引っ張り撃断接着強さ0.7MPaという物性を有するゴム硬化物が得られた。

【0041】

しかしながらこのパート 1 、パート 2 は臭気が強く、作業上甚だ不快であった。 20
また、銅板に対して、紫色の変色を引き起こし、腐食性が認められた。

【0042】

[実施例2]

パート 1 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が $80,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン50重量部、表面を脂肪酸で処理した平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のコロイダル炭酸カルシウム50重量部を、攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された25 での粘度が $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン35重量部で希釈し、さらにフェニルトリブタノキシムシラン8重量部、ジオクチルスズジオクトエート0.5重量部、エチレンジアミノプロルトリメトキシシラン3.0重量部を加え、脱泡混合した。

【0043】

パート 2 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が $80,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン50重量部、表面を脂肪酸で処理した平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のコロイダル炭酸カルシウム40重量部を、攪拌下で混合した。その後、高比重 $150\text{g}/\text{L}$ 、平均粒子径 $4.0\mu\text{m}$ 、一次粒子径30nmで水分を約3.5重量%含む疎水化処理された湿式シリカ20重量部を攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された25 での粘度が $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ のジメチルポリシロキサン35重量部で希釈し、これら材料を脱泡混合した。

【0044】

上記パート 1 、パート 2 をスタティックミキサーにて1:1に混合したところ、可使時間35分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を有していた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ:15 40
、引っ張り強さ1.4MPa、切断時伸び1050%、6ナイロンへの引っ張り剪断接着強さ0.7MPa(接着面積 2.5cm^2 、接着厚み2mm)、66ナイロンへの引っ張り剪断接着強さ0.8MPaの良好な物性を有する高伸長ゴム硬化物が得られた。このパート 1 、パート 2 を室温にて6ヶ月保存後、スタティックミキサーにて1:1に混合したところ、可使時間45分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を保っていた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ:13、引っ張り強さ1.3Ma、切断時伸び980%、6ナイロンへの引っ張り剪断接着強さ0.7MPa、66ナイロンへの引っ張り剪断強さ0.7MPaの、初期物性と殆ど変わらない良好な物性を有するゴム硬化物が得られた。

【0045】

[比較例 2]

パート 1 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が80,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、表面を脂肪酸で処理した平均粒径0.05 μmのコロイダル炭酸カルシウム50重量部を、攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された25 での粘度が30mPa・sのジメチルポリシロキサン35重量部で希釈し、フェニルトリブタノキシシラン8重量部、ジオクチルスズジオクトエート0.5重量部、エチレンジアミノブトリメトキシシラン3.0重量部を加え、脱泡混合した。

【0046】

パート 2 : 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が80,000mPa・sのジメチルポリシロキサン50重量部、表面を脂肪酸で処理した平均粒径0.05 μmのコロイダル炭酸カルシウム50重量部を、攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された25 での粘度が30mPa・sのジメチルポリシロキサン35重量部で希釈し、脱泡混合した後、ジメチルシリコン中に水分を25wt%分散させたシリコンエマルジョン5重量部を加えて脱泡混合した。

【0047】

上記パート 1、パート 2 をスタティックミキサーにて1:1に混合したところ、可使時間10分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を有していた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、デュロメーター・タイプAの硬さ:14、引っ張り強さ1.5MPa、切断時伸び1100%、6ナイロンへの引っ張り剪断接着強さ0.8MPa(接着面積2.5cm²、接着厚み2mm)、66ナイロンへの引っ張り剪断接着強さ0.8MPaの良好な物性を有する高伸長ゴム硬化物が得られた。

【0048】

しかしながらこのパート 1、パート 2 を室温にて6ヶ月保存後、スタティックミキサーにて1:1に混合したところ、増粘はしていないものの表面のみから硬化が進行し、速硬化性を失っていた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、デュロメーター・タイプAの硬さ:11、引っ張り強さ0.6MPa、切断時伸び1100%の、硬化不十分なゴム硬化物しか得られなかった。6ナイロン、66ナイロンへの引っ張り剪断接着強さは深部未硬化のため測定不能であった。

【0049】

[実施例 3]

主剤パート: 分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が5,000mPa・sのジメチルポリシロキサン60重量部、嵩比重150g/L、平均粒子径4.0 μm、一次粒子径30nmで水分を約3.5%含む疎水化処理された湿式シリカ25重量部を攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された25 での粘度が30mPa・sのジメチルポリシロキサン1.5重量部で希釈し、これら材料を脱泡混合した。

【0050】

硬化剤パート: フェニルトリプロペノキシシラン6重量部、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン1.5重量部、及びトリメトキシシリルプロピルイソシアネート2.5重量部を脱泡混合した。

【0051】

上記主剤パート、硬化剤パートをダイナミックミキサーにて10:1に混合したところ、流動停止時間20分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を有していた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ:25、引っ張り強さ1.0MPa、切断時伸び150%、電子基板への接着性良好なポッティング材硬化物が得られた。この主剤パート、硬化剤パートを室温にて6ヶ月保存後、ダイナミックミキサーにて10:1に混合したところ、流動停止時間25分で表面、深部とも硬化が進行する良好な速硬化性を保っていた。この組成物を23 /3日の条件で硬化させたところ、外観良好で、デュロメーター・タイプAの硬さ:23、引っ張り強さ0.9MPa、切断時伸び160%、電子基板への接着性良好な物性を有するゴム硬化物が得られた。

【0052】

10

20

30

40

50

[比較例3]

主剤パート：分子鎖両末端が水酸基で封鎖された25 での粘度が5,000mPa・sのジメチルポリシロキサン60重量部、BET比表面積200m²/gのフュームドシリカ15重量部を、150 にて2時間攪拌下で混合した。その後、分子鎖両末端がトリメチルシリル基で封鎖された25 での粘度が30mPa・sのジメチルポリシロキサン15重量部で希釈し、これらの材料を脱泡混合した。

【0053】

硬化剤パート：フェニルトリプロペノキシシラン6重量部、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン1.5重量部、トリメトキシシリルプロピルイソシアネート2.5重量部を脱泡混合した。

10

【0054】

上記主剤パート、硬化剤パートをダイナミックミキサーにて10：1に混合したところ、表面のみから硬化が進行する硬化性しか有していなかった。この組成物を23 / 3日の条件で硬化させたところ、デュロメーター・タイプAの硬さ：20、引っ張り強さ1.3MPa、切断時伸び240%、電子基板への接着性良好なポッティング材硬化物が得られた。しかしながらこの主剤パート、硬化剤パートを室温にて6ヶ月保存したところ、主剤パートが、ダイナミックミキサーへの投入が不可能なほどに増粘、半ゲル化していた。

【0055】

【発明の効果】

本発明の室温速硬化型シリコーン組成物は、良好な速硬化性を有し、基材の材質に拠らずに完全に深部硬化し、基材に接着し、しかも保存安定性に極めて優れている。

20

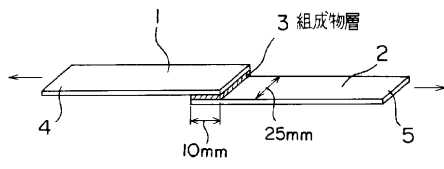
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の組成物の硬化層の剪断接着強さを測定するのに使用した試験片の斜視図である。

【符号の説明】

- 1 基材片
- 2 基材片
- 3 組成物層

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-152156(JP,A)
特開平02-292367(JP,A)
特開平10-212409(JP,A)
特開平11-246768(JP,A)
特開昭62-230852(JP,A)
特開平04-353565(JP,A)
特開平05-279570(JP,A)
特開平06-100780(JP,A)
特開平04-088059(JP,A)
特開昭51-022738(JP,A)
特開2001-139816(JP,A)
特開平11-286607(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
C08J 3/00- 7/18