

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-500393

(P2017-500393A)

(43) 公表日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.

C08L 83/06 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C08K 5/5415 (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

F 1

C08L 83/06
C08L 83/04
C08K 5/5415
C08K 5/5425
C08K 5/544

テーマコード(参考)

4 J 002

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-535251 (P2016-535251)
(86) (22) 出願日 平成26年12月25日 (2014.12.25)
(85) 翻訳文提出日 平成28年5月31日 (2016.5.31)
(86) 國際出願番号 PCT/JP2014/006474
(87) 國際公開番号 WO2015/098119
(87) 國際公開日 平成27年7月2日 (2015.7.2)
(31) 優先権主張番号 特願2013-272670 (P2013-272670)
(32) 優先日 平成25年12月27日 (2013.12.27)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000110077
東レ・ダウコーニング株式会社
東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(72) 発明者 小玉 春美
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング株式会社内
(72) 発明者 大西 正之
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
コーニング株式会社内
F ターム(参考) 4J002 CP03Y CP05W CP05X DE138 DJ018
DL008 EX017 EX036 EX067 EX077
FA048 FD018 GH00 GP00 GQ00

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】室温硬化性シリコーンゴム組成物およびその用途

(57) 【要約】

【課題】 空気中の水分と接触することにより室温で硬化し、硬化途上で接觸している基材に対して良好な接着性を示し、且つオイルブリードの発生を抑制できるシリコーンゴム硬化物を形成する室温硬化性シリコーンゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (A) (A1) 分子鎖中のケイ素原子に特定のアルコキシシリル含有基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンおよび(A2)分子鎖中のケイ素原子に特定のアルコキシシリル含有基を一分子中に1個有するオルガノポリシロキサンの混合物、(B)分子鎖中のケイ素原子に水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサン、(C)アルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物、並びに(D)縮合反応用触媒を含有する室温硬化性シリコーンゴム組成物により、上記課題を解決する。

【選択図】 なし

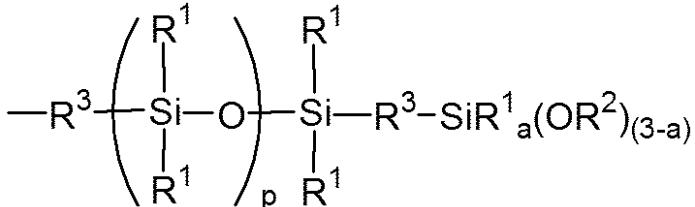
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 以下の(A1)および(A2)成分を含む混合物、

(A1) 分子鎖中のケイ素原子に、一般式：

【化1】



10

(式中、R¹は同じかまたは異なる脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、R²はアルキル基であり、R³は同じかまたは異なるアルキレン基であり、aは0～2の整数であり、pは1～50の整数である。)

で表されるアルコキシシリル含有基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン

(A2) 前記アルコキシシリル含有基を一分子中に1個有するオルガノポリシロキサン

(B) 分子鎖中のケイ素原子に水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサン

(C) 一般式：

20



(式中、R⁴は一価炭化水素基であり、R⁵はアルキル基であり、bは0～2である。)

で表されるアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物、および

(D) 縮合反応用触媒

を含有する室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

(A) 成分における(A1)成分と(A2)成分との質量比が、1：10～10：1である、請求項1に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 3】

(A) 成分全体の25における粘度が、100～1,000,000 mPa·sの範囲内である請求項1または2に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

30

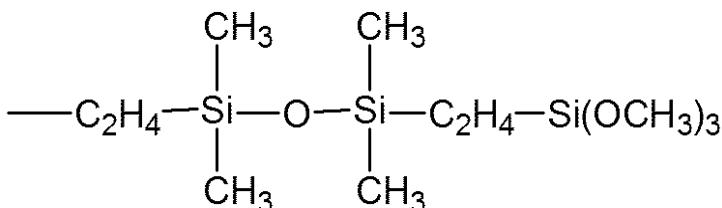
【請求項 4】

(A1) 成分が、分子鎖両末端のケイ素原子にアルコキシシリル含有基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンであり、(A2)成分が、分子鎖片末端のケイ素原子にアルコキシシリル含有基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンである、請求項1～3のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 5】

(A) 成分中のアルコキシシリル含有基が、式：

【化2】



40

で表される基である、請求項1～4のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 6】

(B) 成分の25における粘度が、10～1,000,000 mPa·sの範囲内である、請求項1～5のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

50

【請求項 7】

(C) 成分が、メチルトリメトキシシランである、請求項1～6のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 8】

(A) 成分100質量部に対して、(B) 成分を1～100質量部含有し、(C) 成分を0.5～30質量部含有し、(D) 成分を0.1～10質量部含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 9】

(E) 接着促進剤をさらに含有する、請求項1～8のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

10

【請求項 10】

(E) 成分が、エポキシ基含有アルコキシシラン、アクリル基含有アルコキシシラン、アミノ基含有アルコキシシラン、およびエポキシ基含有アルコキシシランとアミノ基含有アルコキシシランとの反応混合物からなる群より選択される少なくとも一種の接着促進剤である、請求項9に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 11】

(F) 補強性充填剤をさらに含有する、請求項1～10のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

20

【請求項 12】

(F) 成分が、ヒュームドシリカ微粉末、沈降性シリカ微粉末、焼成シリカ微粉末、およびヒュームド酸化チタン微粉末からなる群より選択される少なくとも一種の補強性充填剤である、請求項11に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 13】

請求項1～12のいずれか一項に記載の室温硬化性シリコーンゴム組成物を硬化させてなる、シリコーンゴム硬化物。

【請求項 14】

請求項13に記載のシリコーンゴム硬化物を備える、電子機器。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

30

本発明は、空気中の水分と接触することにより室温で硬化する室温硬化性シリコーンゴム組成物、その室温硬化性シリコーンゴム組成物を硬化して得られるシリコーンゴム硬化物、およびそのシリコーンゴム硬化物を備える電子機器に関する。本出願は2013年12月27日付け出願の日本国特許出願2013-272670号の優先権を主張しており、ここに折り込まれるものである。

【背景技術】**【0002】**

一分子中に少なくとも2個のアルコキシシリル含有基を有するオルガノポリシロキサン、アルコキシシラン、および有機チタン化合物からなる室温硬化性シリコーンゴム組成物は、空気中の水分と接触することにより室温で硬化する（特許文献1～4参照）。このような室温硬化性シリコーンゴム組成物は、電気回路または電極に接触した状態で硬化させて、該電気回路または電極における封止剤、接着剤、および防湿コート剤等の用途に用いられる。

40

【0003】

しかしながら、特許文献1～4に記載された室温硬化性シリコーンゴム組成物は、基材に対する接着性が不十分であるという問題があった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2006-22277号公報

50

【特許文献 2】特開 2006 - 22278 号公報
 【特許文献 3】特開 2007 - 231172 号公報
 【特許文献 4】特開 2012 - 219113 号公報
 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、空気中の水分と接触することにより室温で硬化して、硬化途上で接觸している基材に対して良好な接着性を示すとともに、オイルブリードの発生を抑制できる室温硬化性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決すべく、本発明者らが鋭意検討した結果、(A) (A1) 分子鎖中のケイ素原子に特定のアルコキシシリル含有基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンおよび(A2) 分子鎖中のケイ素原子に特定のアルコキシシリル含有基を一分子中に1個有するオルガノポリシロキサンの混合物、(B) 分子鎖中のケイ素原子に水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサン、(C) アルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物、並びに(D) 縮合反応用触媒を含有する室温硬化性シリコーンゴム組成物により、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

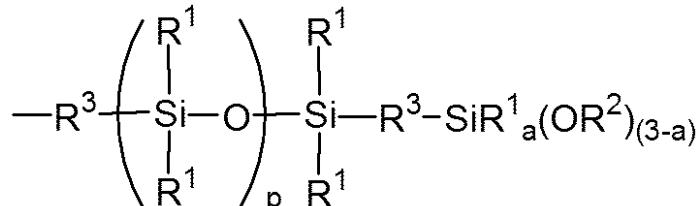
【0007】

具体的には、本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物は、

(A) 以下の(A1)および(A2)成分を含む混合物、

(A1) 分子鎖中のケイ素原子に、一般式：

【化1】



(式中、R¹は同じかまたは異なる脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、R²はアルキル基であり、R³は同じかまたは異なるアルキレン基であり、aは0～2の整数であり、pは1～50の整数である。)

で表されるアルコキシシリル含有基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン

(A2) 前記アルコキシシリル含有基を一分子中に1個有するオルガノポリシロキサン

(B) 分子鎖中のケイ素原子に水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサン

(C) 一般式：



(式中、R⁴は一価炭化水素基であり、R⁵はアルキル基であり、bは0～2である。)

で表されるアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物、および

(D) 縮合反応用触媒

を含有してなる。

【0008】

より好適には、(A)成分における(A1)成分と(A2)成分との質量比は、1：9～9：1である。

【0009】

より好適には、(A)成分全体の25における粘度は、100～1,000,000 mPa·sの範囲内である。

【0010】

10

20

30

40

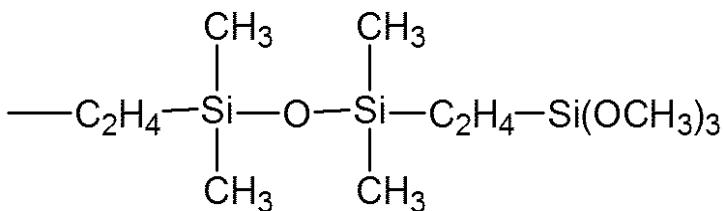
50

(A1) 成分は、分子鎖両末端のケイ素原子にアルコキシシリル含有基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンであり、(A2) 成分が、分子鎖片末端のケイ素原子にアルコキシシリル含有基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0011】

(A) 成分中のアルコキシシリル含有基は、式：

【化2】



10

で表される基であることが好ましい。

【0012】

好適には、(B) 成分の25において粘度は、10~1,000,000 mPa·s の範囲内である。

【0013】

好適には、(C) 成分はメチルトリメトキシランである。

【0014】

本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物において、(A) 成分100質量部に対して、(B) 成分を1~100質量部含有し、(C) 成分を0.5~30質量部含有し、(D) 成分を0.1~10質量部含有することが好ましい。

20

【0015】

本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物は、(E) 接着促進剤をさらに含有することが好ましい。

【0016】

好適には、(E) 成分は、エポキシ基含有アルコキシラン、アクリル基含有アルコキシラン、アミノ基含有アルコキシラン、およびエポキシ基含有アルコキシランとアミノ基含有アルコキシランとの反応混合物からなる群より選択される。

30

【0017】

本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物は、(F) 補強性充填剤をさらに含有することが好ましい。

【0018】

好適には、(F) 成分は、ヒュームドシリカ微粉末、沈降性シリカ微粉末、焼成シリカ微粉末、およびヒュームド酸化チタン微粉末からなる群より選択される。

【0019】

本発明はさらに、前記した本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物を硬化させてなるシリコーンゴム硬化物にも関する。

【0020】

本発明はさらに、前記したシリコーンゴム硬化物を備える電子機器にも関する。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明に係る室温硬化性シリコーンゴム組成物は、空気中の水分と接触することにより室温で硬化して、硬化途上で接触している基材に対して良好な接着性を示すとともに、オイルブリード(オイル成分の滲み出し)の発生を抑制できるシリコーンゴム硬化物を形成することができる。

【0022】

さらに、本発明に係るシリコーンゴム硬化物は、基材に対して良好な接着性を示すとともに、オイルブリードの発生を抑制できる。また、本発明に係る電子機器は、上述したシリコーンゴム硬化物が基材に対して良好な接着性を示し、且つ、オイルブリードの発生が

50

抑制されることにより良好な信頼性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0023】

[室温硬化性シリコーンゴム組成物]

本発明に係る室温硬化性シリコーンゴム組成物は、上述した(A)～(D)成分を含有してなる。こうした室温硬化性シリコーンゴム組成物は、空気中の水分と接触することにより室温で硬化して、硬化途上で接触している基材に対して良好な接着性を示すとともに、オイルブリードの発生が抑制されたオリコーンゴム硬化物を形成することができる。以下、各成分について詳細に説明する。なお、本明細書において、粘度は25において、JIS K 7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定した測定値である。

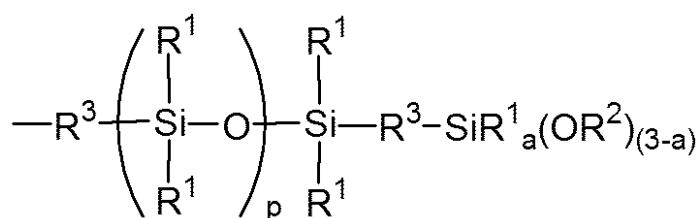
10

【0024】

(A)成分は、本組成物の主剤であり、(A1)分子鎖中のケイ素原子に、下記式で表されるアルコキシシリル含有基を一分子中に少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンと、(A2)分子鎖中のケイ素原子に、下記式で表されるアルコキシシリル含有基を一分子中に1個有するオルガノポリシロキサンとの混合物である。

【0025】

【化3】



20

【0026】

式中、R¹は同じかまたは異なる脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、およびオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、およびナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、およびフェニルプロピル基等のアラルキル基；並びに、3-クロロプロピル基、および3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基であり、より好ましくは、メチル基またはフェニル基である。また、式中、R²はアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、またはオクタデシル基が挙げられ、好ましくは、メチル基またはエチル基である。また、式中、R³は同じかまたは異なるアルキレン基であり、例えば、メチルメチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基またはオクチレン基が挙げられ、好ましくは、メチルメチレン基、エチレン基、メチルエチレン基またはプロピレン基である。また、式中、aは0～2の整数であり、好ましくは、0または1である。また、式中、pは1～50の整数であり、好ましくは、1～20の整数であり、より好ましくは、1～10の整数であり、特に好ましくは、1～5の整数である。

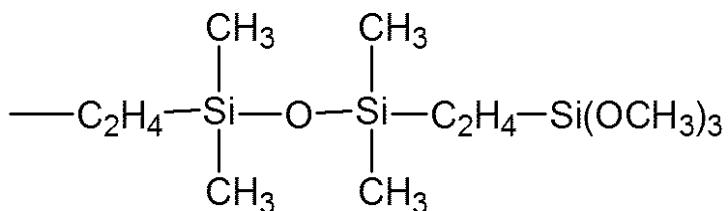
30

【0027】

このようなアルコキシシリル含有基としては、例えば、式：

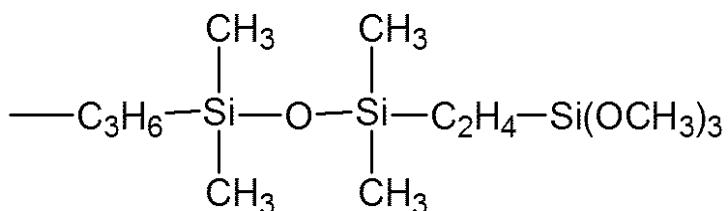
40

【化4】



で表される基、式：

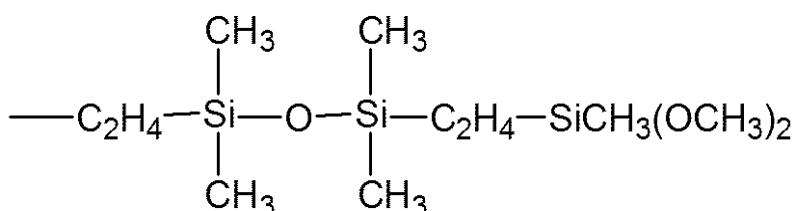
【化5】



10

で表される基、式：

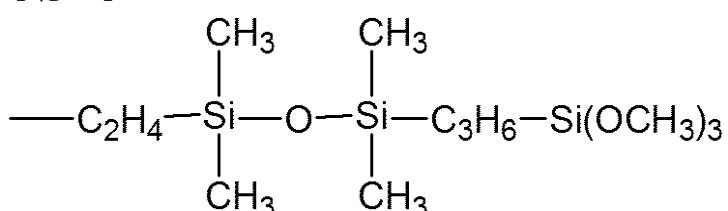
【化6】



20

で表される基、式：

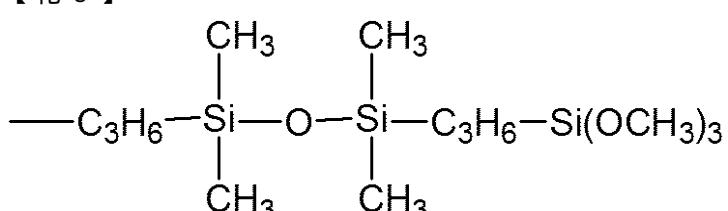
【化7】



30

で表される基、式：

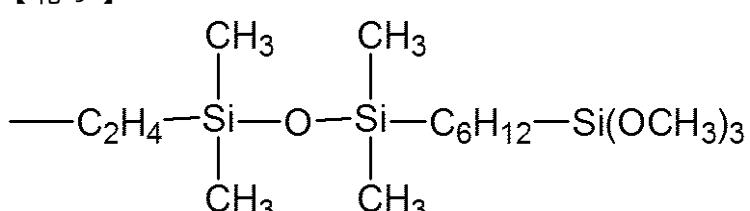
【化8】



40

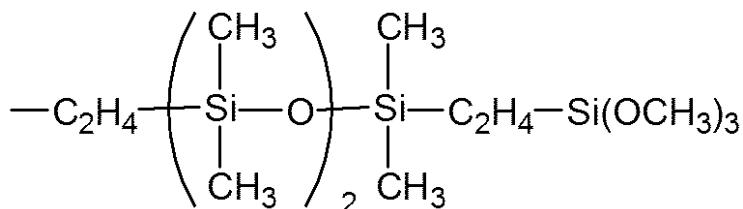
で表される基、式：

【化9】



で表される基、式：

【化10】



で表される基が挙げられる。

【0028】

(A1) 成分および(A2)成分の分子鎖中のケイ素原子に結合する上記アルコキシリル含有基以外の基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、およびオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、およびヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、およびナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、およびフェニルプロピル基等のアラルキル基；並びに、3-クロロプロピル基、および3,3,3-トリクロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、またはアリール基であり、より好ましくは、メチル基、ビニル基、またはフェニル基である。

【0029】

(A1)成分および(A2)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、および環状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、または分岐鎖状である。上記アルコキシリル含有基は、分子鎖末端のケイ素原子に結合していてもよく、また、分子鎖途中のケイ素原子に結合してもよい。(A1)成分としては、分子構造が直鎖状であり、分子鎖の両末端のケイ素原子に上記アルコキシリル含有基を有するオルガノポリシロキサンが好ましい。また、(A2)成分としては、分子構造が直鎖状であり、分子鎖の片末端のケイ素原子に上記アルコキシリル含有基を有するオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0030】

(A)成分全体の25における粘度は限定されないが、好ましくは、100~1,000,000 mPa·sの範囲内であり、より好ましくは、100~100,000 mPa·sの範囲内である。(A)成分の粘度が上記範囲の下限以上であると、得られるシリコーンゴム硬化物の機械的強度が向上し、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が向上する。

【0031】

(A)成分中、(A1)成分と(A2)成分の質量比は、好ましくは1:10~10:1であり、より好ましくは1:9~9:1であり、さらに好ましくは1:7~7:1であり、特に好ましくは1:5~5:1である。(A1)成分と(A2)成分の質量比をこの範囲内にすることにより、本組成物から得られるシリコーンゴム硬化物を適度な柔らかさにすことができ、その結果、このシリコーンゴム硬化物の接着性を向上させ、且つビオイルブリードの発生を抑制することができる。

【0032】

(A1)成分または(A2)成分を調製する方法としては、例えば、特開昭62-207383号公報や特開昭62-212488号公報に記載の方法が挙げられる。

【0033】

(B)成分は、本組成物から得られるシリコーンゴム硬化物を適度な柔らかさにするとともに接着性を向上させるための成分であり、分子鎖中のケイ素原子に水酸基およびアルコキシ基を有さないオルガノポリシロキサンである。(B)成分中のケイ素原子に結合する水酸基およびアルコキシ基以外の基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基

10

20

30

40

50

、およびオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、およびヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、およびナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、およびフェニルプロピル基等のアラルキル基；並びに、3-クロロプロピル基、および3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、またはアリール基であり、より好ましくは、メチル基、ビニル基、またはフェニル基である。こうした(B)成分としては、例えば、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンおよび両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等を挙げることができる。(B)成分の分子構造は限定されず、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、および環状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、または分岐鎖状である。(B)成分の25における粘度は限定されないが、好ましくは、10~1,000,000 mPa·sの範囲内であり、より好ましくは、50~100,000 mPa·sの範囲内である。(B)成分の粘度が上記範囲の下限以上であると、得られるシリコーンゴム硬化物から(B)成分のブリードアウトを抑制でき、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が向上する。

10

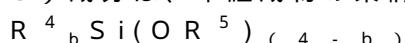
【0034】

(B)成分の含有量は、限定されないが、例えば、(A)成分100質量部に対して1~100質量部の範囲内であり、好ましくは、1~80質量部の範囲内であり、より好ましくは、1~70質量部の範囲内であり、特に好ましくは、1~60質量部の範囲内である。(B)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の接着性が良好となり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られるシリコーンゴム硬化物から(B)成分のブリードアウトを抑制できる。特に、有機樹脂に対する接着性が良好であることから、(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、15~60質量部の範囲内であることが好ましい。

20

【0035】

(C)成分は、本組成物の架橋剤として作用する成分であり、一般式：



(式中、R⁴は一価炭化水素基であり、R⁵はアルキル基であり、bは0~2である。)で表されるアルコキシシランまたはその部分加水分解縮合物である。

30

【0036】

式中、R⁴は同じかまたは異なる一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、およびオクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、およびヘプテニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、およびナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、およびフェニルプロピル基等のハロゲン化アルキル基が挙げられ、好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、またはアリール基であり、より好ましくは、メチル基である。また、式中、R⁵は同じかまたは異なるアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、およびヘキシル基が挙げられ、好ましくは、メチル基である。

40

【0037】

(C)成分としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、およびジフェニルジメトキシシラン等の2官能性アルコキシシラン；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、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、およびフェニルトリメトキシシラン等の3官能性アルコキシシラン；テトラメトキシシラン、およびテトラエトキシシラン等の4官能性アルコキシシラン；並びにこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。(C)成分はこれ

50

らのアルコキシランまたはその部分加水分解縮合物を単独で用いてもよく、また2種以上混合して用いてもよい。

【0038】

(C)成分の含有量は、限定されないが、例えば、(A)成分100質量部に対して0.5~30質量部の範囲内であり、好ましくは、0.5~20質量部の範囲内であり、より好ましくは、0.5~15質量部の範囲内であり、特に好ましくは、0.5~10質量部の範囲内である。(C)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化性が十分であり、また、湿気遮断下、得られる組成物のシェルフライフが向上し、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物が空気中の水分により速やかに硬化する。

10

【0039】

(D)成分は、本組成物の架橋を促進する縮合反応用触媒である。このような(D)成分としては、例えば、ジメチル錫ジネオデカノエートおよびスタナスオクトエート等の錫化合物；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(*t*-ブトキシ)チタン、ジ(イソプロポキシ)ビス(エチルアセトアセテート)チタン、ジ(イソプロポキシ)ビス(メチルアセトアセテート)チタン、およびジ(イソプロポキシ)ビス(アセチルアセトネット)チタン等のチタン化合物が挙げられる。

【0040】

(D)成分の含有量は、限定されないが、例えば、(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部の範囲内であり、好ましくは、0.1~6質量部の範囲内である。(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物が空気中の水分により速やかに硬化し、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物のシェルフライフが向上する。

20

【0041】

本発明に係る室温硬化性シリコーンゴム組成物は、上記(A)~(D)成分以外にも、他の成分を含有してもよく、例えば、以下の(E)および(F)成分をさらに含有してもよい。

【0042】

(E)成分は、接着促進剤であり、本組成物の硬化途上で接触している有機樹脂に対する接着性を向上させるための成分である。(E)成分の接着促進剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(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、および4-オキシラニルブチルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシラン；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、および3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアクリル基含有アルコキシラン；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、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、およびN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有アルコキシラン；並びにカルバシラトラン等の上記エポキシ基含有アルコキシランと上記アミノ基含有アルコキシランとの反応混合物が挙げられ、特に、上記エポキシ基含有アルコキシランと上記アミノ基含有アルコキシランとの反応混合物が好ましい。このようなエポキシ基含有アルコキシランとアミノ基含有アルコキシランとの反応混合物を調製する方法としては、例えば、特公昭55-41702号公報や特公平7-113083号公報に記載の方法が挙げられる。

30

【0043】

(E)成分の含有量は、本組成物が硬化途上で接触する有機樹脂に十分な接着性を付与できる量であれば限定されないが、好ましくは、(A)成分100質量部に対して0.01~10質量部の範囲内であり、好ましくは、0.01~5質量部の範囲内である。(E)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、有機樹脂に対する接着性が十分であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物が空気中の水分と接触することによ

40

50

り速やかに硬化する。

【0044】

(F) 成分は、補強性充填剤であり、本組成物を硬化して得られるシリコーンゴム硬化物に機械的強度を付与し、基材からの剥離性を向上させるための成分である。(F) 成分としては、例えば、ヒュームドシリカ微粉末、沈降性シリカ微粉末、溶融シリカ微粉末、焼成シリカ微粉末、ヒュームド二酸化チタン微粉末、ガラス纖維、およびこれらの表面をオルガノシラン類、シラザン類、またはシロキサンオリゴマー等で表面処理して疎水化した微粉末が挙げられる。(F) 成分の微粉末の粒子径は、特に限定されないが、例えばレーザー回折散乱式粒度分布測定によるメジアン径で $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり得る。 10

【0045】

(F) 成分の含有量は、限定されないが、(A) 成分 100 質量部に対して 0.1 ~ 50 質量部の範囲内であることが好ましい。

【0046】

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、例えば、石英微粉末、炭酸カルシウム微粉末、珪藻土微粉末、水酸化アルミニウム微粉末、アルミナ微粉末、水酸化マグネシウム微粉末、マグネシア微粉末、酸化亜鉛微粉末、炭酸亜鉛微粉末、およびこれらの表面をオルガノシラン類、シラザン類、またはシロキサンオリゴマー等で表面処理して疎水化した非補強性充填剤；その他、有機溶剤、防カビ剤、難燃剤、耐熱剤、可塑剤、チクソ性付与剤、硬化促進剤、電極・配線等の腐食防止剤・マイグレーション防止剤および／またはカーボンブラック等の顔料を含有してもよい。 20

【0047】

本組成物は、(A) 成分 ~ (D) 成分、さらに必要に応じて、(E) および(F) 成分、並びにその他任意の成分を湿気遮断下で均一に混合することにより製造することができる。シリコーン組成物の各成分の混合方法は、従来公知の方法でよく特に限定されないが、通常、単純な攪拌により均一な混合物となる。また、任意成分として無機質充填剤等の固体成分を含む場合は、混合装置を用いた混合がより好ましい。こうした混合装置としては特に限定がなく、一軸または二軸の連続混合機、二本ロール、ロスマキサー、ホバートミキサー、デンタルミキサー、プラネタリミキサー、ニーダーミキサー、ヘンシェルミキサー等が例示される。このようにして調製された本組成物は、湿気遮断下、密閉容器中に封入することにより長期間貯蔵することができる。 30

【0048】

[シリコーンゴム硬化物]

本発明に係るシリコーンゴム硬化物は、上述した室温硬化性シリコーンゴム組成物を硬化したものである。こうした室温硬化性シリコーンゴム組成物の硬化する方法は、特に限定されないが、通常空気中の水分と接触することにより速やかに硬化することができ、シリコーンゴム硬化物を形成する。こうしたシリコーンゴム硬化物は、硬化途上で接觸している基材に対して良好な接着性を示すとともに、オイルブリードの発生が抑制されたものになる。

【0049】

シリコーンゴム硬化物は、種々の基材に対して良好な接着性を示すことができる。こうした基材としては、例えば、ガラス、陶磁器、モルタル、コンクリート、木、プラスチック、および金属等の各種基材が挙げられ、このうち、プラスチック製基材としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、およびケイ素樹脂等の熱硬化性樹脂、並びにポリカーボネット樹脂、ポリエステル樹脂、ABS樹脂、ナイロン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、アクリルニトリル樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、ポリフェニレン樹脂、およびポリエチレンテレフタレート樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、金属製基材としては、例えば、銅、ステンレススチール、鉄、トタン、ブリキ、黄銅、亜鉛、およびニッケル等の金属が挙げられる。 40

【0050】

【電子機器】

本発明に係る電子機器は、上述したシリコーンゴム硬化物を備える電子機器である。電子機器としては、特に限定されないが、例えば、ガラス、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、またはセラミック等の基材上に、銀、銅、アルミニウム、または金等の金属電極；ITO(Indium Tin Oxide)等の金属酸化膜電極が形成された電気回路または電極を含む電子機器が例示される。こうした電極としては、例えば、液晶ディスプレイ(LCD)、フラットパネルディスプレイ(FPD)、およびフラットパネル表示装置の電極等が挙げられる。本組成物は、こうした電極のコーティングとして用いることができる。本発明に係る電子機器は、シリコーンゴム硬化物が基材に対して高い接着性を示すので部品固定に有用であり、且つ、オイルブリードの発生を抑制できることにより、良好な信頼性を有する。

10

【実施例】

【0051】

本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度は、25において、JIS K7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定した測定値である。また、室温硬化性シリコーンゴム組成物を硬化して得られたシリコーンゴム硬化物の基材に対する接着性およびオイルブリードの発生の有無を次のとおりに評価した。

20

【0052】

<シリコーンゴム硬化物の基材に対する接着性の評価方法>

各種基材に室温硬化性シリコーンゴム組成物からなる接着層を厚さが1mmとなるように形成し、これを25、50%RHで7日間静置して前記組成物を硬化させて試験片を作製した。この試験片を短冊状に切断し(長さ4.0cm×幅1.0cm×厚さ0.5mm)、180度方向に50mm/分のスピードで剥離試験を行った。接着破断面の状態を目視で観察し、シリコーンゴム硬化物が凝集破壊した割合を凝集破壊(CF)率として求めた。CF率が高いほど、基材に対してシリコーンゴム硬化物が良好な接着性を有することを意味する。基材としては、ガラス(GL)およびナイロン66樹脂(NY66)製の基材を用いた。

【0053】

<シリコーンゴム硬化物のオイルブリードの有無の評価>

30

すりガラス板上に室温硬化性シリコーンゴム組成物を0.2g滴下し、25、50%RHで7日間静置し、この室温硬化性シリコーンゴム組成物が硬化した後にブリードした(滲み出した)オイル成分の有無を目視で確認した。

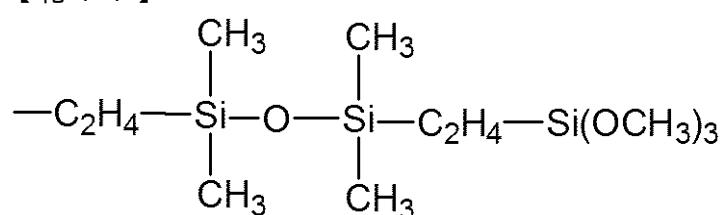
【0054】

実施例および比較例の室温硬化性シリコーンゴム組成物を調製するため、次のとおりの原料を用いた。

(A1) 成分：粘度が500mPa·sであり、分子鎖両末端のケイ素原子に、式：

【化11】

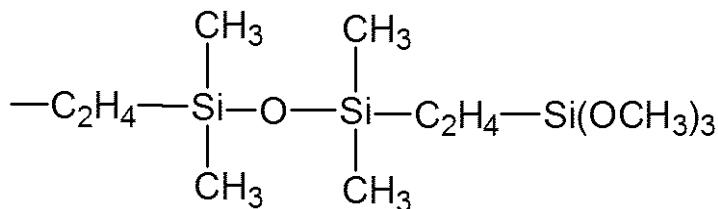
40



で表されるトリメトキシシリルエチル含有基を有する直鎖状ジメチルポリシロキサン

(A2) 成分：粘度が500mPa·sであり、分子鎖片末端のケイ素原子に、式：

【化12】



で表されるトリメトキシシリルエチル含有基を有する直鎖状ジメチルポリシロキサン
(B-1)成分：粘度が400mPa·sである、分子鎖両末端のケイ素原子にジメチルビニルシロキシ基を有する直鎖状ジメチルポリシロキサン

10

(B-2)成分：粘度が500mPa·sである、分子鎖両末端のケイ素原子にトリメチルシリキシ基を有する直鎖状ジメチルポリシロキサン

(C)成分：メチルトリメトキシシラン

(D)成分：チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)

(E)成分：カルバシラトラン(エポキシシランとアミノシランの反応混合物)

(F)成分：BET法による比表面積が130m²/gであり、表面がヘキサメチルジシリザンで処理されたヒュームドシリカ微粉末

なお、上記(A1)成分および(A2)成分は、特開昭62-207383号公報に記載の方法に準じて調製した。

20

【0055】

[実施例1～8および比較例1～4]

湿気遮断下、上記(A1)成分、(A2)成分、(B-1)成分、(B-2)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分、および(F)成分を表1に示す配合量で均一に混合して室温硬化性シリコーンゴム組成物を調製した。この室温硬化性シリコーンゴム組成物を硬化して得られたシリコーンゴム硬化物の接着性およびオイルブリードの発生の有無を評価し、その結果を表1に示した。

【0056】

【表1】

		実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
(A1)成分		36.0	49.0	64.0	81.0	36.0	49.0	64.0	81.0	100	91.0	83.0	71.0
(A2)成分		48.0	42.0	32.0	18.0	48.0	42.0	32.0	18.0	-	-	-	-
(B-1)成分		16.0	9.0	4.0	1.0	16.0	9.0	4.0	1.0	-	-	-	-
(B-2)成分		-	-	-	-	-	-	-	-	9.0	17.0	29.0	
(C)成分		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(D)成分		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(E)成分		-	-	-	-	0.30	0.30	0.30	0.30	-	-	-	-
(F)成分		-	-	-	-	5.0	5.0	5.0	5.0	-	-	-	-
接着性 (各種基 材に対する 凝集破 壊(CF)率 (%))	GL	100	100	100	100	100	100	100	100	0	100	100	100
	NY 66	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0	0
オイルブリー ドの発生の有 無		無し	有り	有り									

30

40

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の室温硬化性シリコーンゴム組成物は、空気中の水分と接触することにより室温

50

で硬化し、硬化途上で接触している基材に対して良好な接着性を示し、且つ、オイルブリードの発生が抑制できるシリコーンゴム硬化物を形成することから、電気・電子部品の固定に有利であり、高い信頼性をもたらす封止剤、接着剤、防湿コート剤として好適である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2014/006474		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. See extra sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08L83/14, C08K3/00, C08K5/5419, C08L83/04, C08L83/06, C09J183/14, C09K3/10				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2015 Registered utility model specifications of Japan 1996-2015 Published registered utility model applications of Japan 1994-2015				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	JP 2000-169713 A (Dow Corning Corporation) 2000.06.20, claim 1, paragraphs 【0001】 , 【0029】 , 【 0033 】 , example 3 & EP 1008613 A2 & KR 10-2000-0047929 A	1-14		
Y	JP 2-133490 A (Dow Corning Corporation) 1990.05.22, claim 1, page 2, left-hand column, lines 5-9, example 2 & US 4898910 A & EP 368455 A1 & DE 68912276 T & DE 68912276 D & DE 68912276 C & CA 1330679 A & KR 10-0135283 B	1-14		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed				
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family				
Date of the actual completion of the international search 26.03.2015	Date of mailing of the international search report 07.04.2015			
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigasaki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Eiko Handa <table border="1" style="float: right;"> <tr> <td>4 J</td> <td>5 2 8 2</td> </tr> </table> Telephone No. +81-3-3581-1101 Ext. 3457		4 J	5 2 8 2
4 J	5 2 8 2			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2014/006474
--

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-219113 A (Dow Corning Toray Co.,Ltd.) 2012.11.12, claims 1,5-7,paragraph 【0044】 & US 2014/0066570 A1 & WO 2012/137854 A1 & EP 2694591 A1 & TW 201245335 A & CN 103459509 A & KR 10-2014-0031229 A	1-14
A	JP 2006-348119 A (Dow Corning Toray Co.,Ltd.) 2006.12.28, Full Text & US 2009/0105441 A1 & US 7781560 B2 & WO 2006/135036 A1 & EP 1891160 A1 & DE 602006003433 D & KR 10-2008-0021668 A & CN 101198655 A & AT 412706 T & KR 10-1244204 B	1-14
A	JP 2013-221135 A (ADEKA Corporation) 2013.10.28, Full Text (No Family)	1-14
A	JP 2003-049072 A (Dow Corning Toray Silicone Co.,Ltd.) 2003.02.21, Full Text & US 2004/0176528 A1 & WO 2002/096993 A1 & EP 1392773 A1 & DE 60221384 D & DE 60221384 T & CN 1513033 A & AT 368079 T & ES 2290299 T & KR 10-0863450 B1	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/006474

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/14(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/5419(2006.01)i,
C08L83/04(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C09J183/14(2006.01)i,
C09K3/10(2006.01)i

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 K 3/00 (2006.01) C 0 8 K 3/00

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,R0,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US