(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113811578 B
(45)授权公告日 2023.08.11

(21)申请号 202080034301.X
(22)申请日 2020.04.24
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113811578 A
(43)申请公布日 2021.12.17
(30)优先权数据
2019-088868 2019.05.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.11.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/017666 2020.04.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/226076 JA 2020.11.12
(73)专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 藤原晃嗣 坂本隆文
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 杜丽利
(51)Int.Cl.
C08L 83/06(2006.01)
C08K 5/5415(2006.01)
C08K 5/544(2006.01)
C08L 83/14(2006.01)
C09D 183/06(2006.01)
C09D 183/14(2006.01)
C09J 183/06(2006.01)
C09J 183/14(2006.01)
C09K 3/10(2006.01)
(56)对比文件
CN 103717646 A,2014.04.09
CN 107033835 A,2017.08.11
CN 107523257 A,2017.12.29
审查员 张子平
权利要求书2页 说明书14页

(54)发明名称

室温固化性有机聚硅氧烷组合物、硅橡胶和物品

(57)摘要

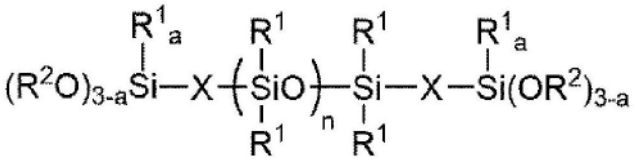
以在分子链末端具有水解性甲硅烷基的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物)、并用可脱去乳酸酯的乳酸酯硅烷作为交联剂、并且配混了规定的固化促进剂等的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物的安全性、低气味性、粘接性、固化性优异，同时能够形成显示良好的耐湿性的固化物(硅橡胶)。

CN 113811578 B

1.室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其含有:

(A)由下述通式(1)表示的有机聚硅氧烷:100质量份,

[化1]

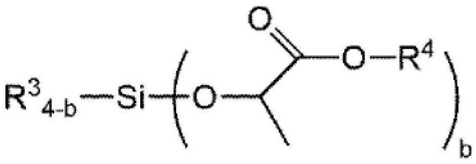


(1)

式中,R^1独立地为碳数1～10的未取代或卤素取代的一价烃基,n为10以上的整数,X为碳数1～4的亚烷基,R^2独立地为碳数1～6的未取代或取代一价烃基,a对于每个键合的硅原子,独立地为0或1,

(B)由下述通式(2)表示的水解性(有机)硅烷化合物和/或其部分水解缩合物:0.1～30质量份,

[化2]



(2)

式中,R^3、R^4各自独立地为碳数1～10的未取代或卤素取代的一价烃基,b为3或4,

(C)含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物:0.1～10质量份,

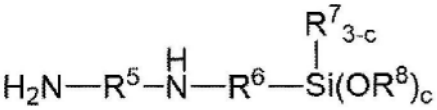
(D)无机填料:1～800质量份,和

(E)固化催化剂:0.001～15质量份。

2.根据权利要求1所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(C)成分为γ-氨基丙基三烷氧基硅烷或N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三烷氧基硅烷。

3.根据权利要求1所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其中,(C)成分选自由下述通式(3)、(4)和(5)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物,

[化3]



(3)

$Y=N\text{-}Z\text{-}SiR_3$　　(4)

$Y\text{-}NH\text{-}Z\text{-}SiR_3$(5)

式中,R^5为包含亚烷基和芳环的碳数7～10的二价烃基,不过,伯胺和仲胺中的至少一者与R^5中的芳环不直接键合;R^6为碳数1～10的二价烃基,R^7为碳数1～10的未取代一价烃基,R^8独立地为碳数1～10的未取代或取代一价烃基;c各自为2或3,Y为在其结构中含有2个以上氮原子的碳数1～15的一价或二价烃基,Z为可包含杂原子的碳数1～10的未取代或取代的二价烃基;R为选自碳数1～6的水解性基团和碳数1～6的一价烃基中的1种或2种以上的一价的基团,与硅原子键合的3个R中,至少2个为水解性基团。

4.根据权利要求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,(E)成分为有机锡化合物或有机钛化合物。

5.硅橡胶,其包括根据权利要求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.用根据权利要求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涂布、密封、固定或粘接的物品。

室温固化性有机聚硅氧烷组合物、硅橡胶和物品

技术领域

[0001] 本发明涉及通过以在分子链两末端具有水解性甲硅烷基的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物)、并用可脱去乳酸酯的乳酸酯硅烷作为交联剂从而形成安全性、低气味性、粘接性、固化性、耐湿性等优异的固化物的室温固化性有机聚硅氧烷组合物、由该组合物的固化物构成的硅橡胶以及用该组合物的固化物涂布、密封、固定或粘接的物品等。

背景技术

[0002] 利用大气中的湿气在室温(25±10℃)下通过缩合反应固化(交联)的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物由于其处理容易,而且耐候性、电特性优异,因此在建材用的密封材料、电气电子领域中的粘接剂等各种领域中使用。这些RTV硅橡胶组合物多以在分子链末端用硅烷醇基(与硅原子键合的羟基)、水解性甲硅烷基封端的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物)而设计。

[0003] 作为室温固化性(RTV)硅橡胶组合物的固化类型,一般地,根据交联剂与基础聚合物的缩合反应的结果,即向体系外释放的脱去化合物的种类,已知脱醇型、脱肟型、脱醋酸型、脱丙酮型等,在各种用途中使用。例如,脱醇型的RTV硅橡胶组合物在电气电子用的部件固定粘接剂、涂布剂、汽车用粘接剂等中广泛地使用。脱肟型、脱醋酸型的RTV硅橡胶组合物由于固化反应比较快,因此主要在建材用密封材料中的使用实例多,由于固化时副产的气体有毒或者具有刺激气味,因此具有安全上的问题。另外,脱肟型、脱醋酸型的RTV硅橡胶组合物由于也担心对于被粘附体的腐蚀性,因此在使用时必须注意。

[0004] 除了上述记载的脱醇型、脱肟型、脱醋酸型、脱丙酮型等RTV硅橡胶组合物以外,近年来开始受到关注的是固化时产生乳酸酯的脱乳酸酯型的固化类型。以乳酸酯、特别是乳酸乙酯为例,在天然中包含于葡萄酒·水果类,作为食品用的香料非常有用。另外,作为成为食品添加物、香水的原料、也没有确认致癌性、诱变性、对人体、环境友好的化合物已知。

[0005] 作为现有的技术,公开了采用缩合反应的脱乳酸酯型的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物(日本专利第5399392号公报:专利文献1)。在该专利中示出:包含分子链两末端为硅烷醇基的聚二甲基硅氧烷和乳酸乙酯硅烷的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物与现有的脱肟型的RTV硅橡胶组合物等相比,在人体健康方面、环境方面有优势。另外,记载了与现有的固化类型相比,气味弱,不会令人不愉快,作业性也良好。另外,在该专利中,作为在密封剂中的应用而被设计成为固化时间长的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物。如果固化时间长,则难以适应密封剂以外的用途,被认为尚有改进的余地。另外,没有任何与粘接性、作业性、在电气电子用途中所必需的耐湿性的记载。

[0006] 另外,在日本特表2018-515634号公报(专利文献2)中公开了以具有羟基的聚有机硅氧烷、具有乳酸酯的硅烷化合物、氨基硅烷、锡化合物作为必要成分的组合物。在该专利中,关于以特定的量比使用氨基硅烷和锡化合物的固化物,特别是关于贮存稳定性优异的组合物,进行了记载。但是,没有与粘接性、作为橡胶的耐久性有关的记载,不清楚是否能够在广泛的用途中展开。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本专利第5399392号公报

[0010] 专利文献2:日本特表2018-515634号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 因此,本发明的目的在于,通过以在分子链末端具有水解性甲硅烷基的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物),并用可脱去乳酸酯的乳酸酯硅烷作为交联剂,从而提供在脱乳酸酯型的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物中安全性、低气味性、粘接性、固化性优异、同时能够给予显示良好的耐湿性的固化物(硅橡胶)的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物和由该组合物的固化物构成的硅橡胶以及用该组合物的固化物涂布、密封、固定或粘接的物品等。

[0013] 用于解决课题的手段

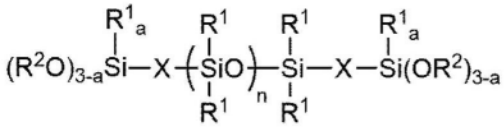
[0014] 本发明人为了实现上述目的,进行了深入研究,结果发现:通过以在分子链末端具有水解性甲硅烷基的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物),并用可脱去乳酸酯的乳酸酯硅烷作为交联剂,并且构成配混了规定的固化促进剂等的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物,从而能够实现上述目的,完成了本发明。

[0015] 即,本发明提供下述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物和由该组合物的固化物构成的硅橡胶以及用该组合物的固化物涂布、密封、固定或粘接的物品。

[0016] [1]室温固化性有机聚硅氧烷组合物,其含有:

[0017] (A)由下述通式(1)

[0018] [化1]

[0019] 

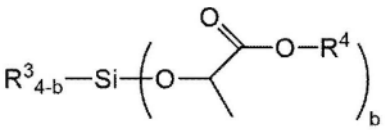
(1)

[0020] (式中,R^1独立地为碳数1～10的未取代或卤素取代的一价烃基,n为10以上的整数,X为氧原子或碳数1～4的亚烷基,R^2独立地为碳数1～6的未取代或取代一价烃基,a对于每个键合的硅原子,独立地为0或1。)

[0021] 表示的有机聚硅氧烷:100质量份,

[0022] (B)由下述通式(2)

[0023] [化2]

[0024] 

(2)

[0025] (式中,R^3、R^4各自独立地为碳数1～10的未取代或卤素取代的一价烃基,b为3或4。)

[0026] 表示的水解性(有机)硅烷化合物和/或其部分水解缩合物:0.1～30质量份,

[0027] (C)含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物:0.1～10质量份,

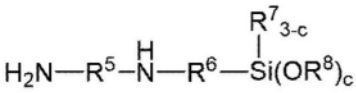
[0028] (D)无机填料:1～800质量份,和

[0029] (E)固化催化剂:0.001～15质量份。

[0030] [2][1]所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物，其中，(C)成分为γ-氨基丙基三烷氧基硅烷或N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三烷氧基硅烷。

[0031] [3][1]所述的室温固化性有机聚硅氧烷组合物，其中，(C)成分选自由下述通式(3)、(4)和(5)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物。

[0032] [化3]

[0033] 

(3)

[0034] $Y{=}N\text{-}Z\text{-}SiR_3$ (4)

[0035] $Y\text{-}NH\text{-}Z\text{-}SiR_3$ (5)

[0036] (式中，R^5为包含亚烷基和芳环的碳数7～10的二价烃基，不过，伯胺和仲胺中的至少一者与R^5中的芳环不直接键合。R^6为碳数1～10的二价烃基，R^7为碳数1～10的未取代一价烃基，R^8独立地为碳数1～10的未取代或取代一价烃基。c各自为2或3。Y为在其结构中含有2个以上氮原子的碳数1～15的一价或二价烃基，Z为可包含杂原子的碳数1～10的未取代或取代的二价烃基。R为选自碳数1～6的水解性基团和碳数1～6的一价烃基中的1种或2种以上的一价的基团，与硅原子键合的3个R中，至少2个为水解性基团。)

[0037] [4][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，(E)成分为有机锡化合物或有机钛化合物。

[0038] [5]硅橡胶，其包括[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。

[0039] [6]用[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涂布、密封、固定或粘接的物品。

[0040] 发明的效果

[0041] 本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物通过以在分子链末端具有水解性甲硅烷基的有机聚硅氧烷作为主剂(基础聚合物)，并用可脱去乳酸酯的乳酸酯硅烷作为交联剂，并且配混了规定的固化促进剂等，从而在脱乳酸酯型的室温固化性(RTV)硅橡胶组合物中安全性、低气味性、粘接性、固化性优异，同时能够形成显示良好的耐湿性的固化物(硅橡胶)。

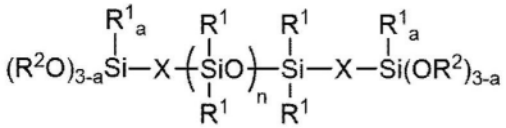
具体实施方式

[0042] 以下对本发明详细地说明。

[0043] [(A)成分]

[0044] 本发明的有机聚硅氧烷组合物的(A)成分在本发明的组合物中作为主剂(基础聚合物)发挥作用，为在分子链两末端分别用具有2个或3个与硅原子键合的有机氧基的水解性甲硅烷基封端的直链状的有机聚硅氧烷，由下述通式(1)表示。

[0045] [化4]

[0046] 

(1)

[0047] (式中，R^1独立地为碳数1～10的未取代或卤素取代的一价烃基，n为10以上的整

数，X为氧原子或碳数1～4的亚烷基，R^2独立地为碳数1～6的未取代或取代一价烃基，a对于每个键合的硅原子，独立地为0或1。)

[0048] 上述式(1)中，R^1为碳数1～10、优选碳数1～6的未取代或卤素取代的一价烃基，例如为甲基、乙基、丙基等烷基；环己基等环状烷基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯基、甲苯基等芳基；和这些基团的氢原子部分地用卤素原子取代而成的基团，例如3,3,3-三氟丙基等。这些中，特别优选甲基。另外，多个R^1可为相同的基团，也可为不同的基团。

[0049] 上述式(1)中的n为10以上的整数，通常为10～2000的整数，优选为20～1500的整数，更优选为30～1000的整数，进一步优选为50～800的整数。另外，特别希望该n的值为(A)成分的二有机聚硅氧烷的25℃下的粘度成为25～500000mPa·s的范围、优选500～100000mPa·s的范围的整数。

[0050] 再有，本发明中，构成(A)成分的二有机聚硅氧烷的主链的由($(R^1)_2SiO_{2/2}$)表示的2官能性的二有机硅氧烷单元的重复数即n(或聚合度)通常能够以甲苯等作为洗脱溶剂、作为凝胶渗透色谱(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度(或数均分子量)等求出。另外，粘度通常在25℃下能够采用旋转粘度计(例如BL型、BH型、BS型、锥板型、流变仪等)测定。

[0051] 上述式(1)中，X为氧原子或碳数1～4的亚烷基，作为碳数1～4的亚烷基，例如可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等直链亚烷基、以及它们的异构体，例如异亚丙基、异亚丁基等。作为X，特别优选亚乙基。

[0052] 在亚乙基的情况下，由于通过在金属催化剂存在下对于α，ω-二乙烯基末端聚有机硅氧烷使对应的氢硅烷进行加成反应而容易地生成，因此非常具有通用性。

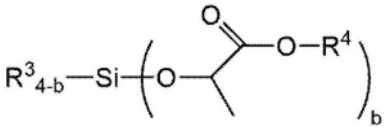
[0053] 另外，上述式(1)中，R^2独立地为碳数1～6的未取代或取代一价烃基，例如可列举出甲基、乙基、丙基等烷基；甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基取代烷基；环己基等环状烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基等烯基、苯基等，特别优选甲基。

[0054] a对于每个键合的硅原子，独立地为0或1。

[0055] [(B)成分]

[0056] 本发明的有机聚硅氧烷组合物的(B)成分为由下述通式(2)表示的水解性(有机)硅烷化合物(乳酸酯硅烷化合物)和/或其部分水解缩合物，作为通过与上述的(A)成分的二有机聚硅氧烷(基础聚合物)的末端各自分别存在2个或3个的水解性甲硅烷基(硅原子键合的有机氧基)进行缩合反应从而释放乳酸酯并进行交联(固化)的交联剂(固化剂)发挥作用。

[0057] [化5]

[0058] 

(2)

[0059] (式中，R^3、R^4各自独立地为碳数1～10的未取代或卤素取代的一价烃基，b为3或4。)

[0060] 上述式(2)中，R^3、R^4为碳数1～10、优选碳数1～6的未取代或卤素取代的一价烃基，例如为甲基、乙基、丙基等烷基；环己基等环状烷基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯基、甲苯基等芳基；以及将这些基团的氢原子部分地用卤素原子取代的基团，例如3,3,3-三氟丙基等。这些中，优选甲基、乙基、乙烯基。R^3、R^4可相同也可不同。

[0061] b为3或4。

[0062] 另外，式(2)的甲基键合的次甲基碳可成为不对称中心，(R)体、(S)体、外消旋体均可。

[0063] 作为(B)成分的具体例，可列举出甲基三乳酸乙酯硅烷、乙烯基三乳酸乙酯硅烷、乙基三乳酸乙酯硅烷、正丙基三乳酸乙酯硅烷、正丁基三乳酸乙酯硅烷、甲基三乳酸甲酯硅烷、乙烯基三乳酸甲酯硅烷、乙基三乳酸甲酯硅烷、正丙基三乳酸甲酯硅烷、正丁基三乳酸甲酯硅烷、甲基三(乳酸正丙酯)硅烷、乙烯基三(乳酸正丙酯)硅烷、乙基三(乳酸正丙酯)硅烷、正丙基三(乳酸正丙酯)硅烷、正丁基三(乳酸正丙酯)硅烷等化合物、以及这些硅烷的部分水解缩合物。

[0064] 再有，在本发明中所谓“部分水解缩合物”，意指使(B)成分等水解性硅烷化合物部分地水解、缩合而生成的、在分子中具有2个以上、优选3个以上残存水解性甲硅烷基的有机硅氧烷低聚物。

[0065] 这些中，优选甲基三乳酸乙酯硅烷、乙烯基三乳酸乙酯硅烷、甲基三乳酸甲酯硅烷、乙烯基三乳酸甲酯硅烷，特别优选甲基三乳酸乙酯硅烷、乙烯基三乳酸乙酯硅烷。

[0066] (B)成分可单独使用1种，也可将2种以上并用。

[0067] 就(B)成分的配混量而言，相对于(A)成分100质量份，在0.1～30质量份、优选0.5～20质量份、特别优选1～15质量份的范围内使用。如果不到0.1质量份，难以得到具有目标的橡胶弹性的硅橡胶固化物。另外，如果超过30质量份，具有得到的固化物的机械特性容易降低、固化速度也变得迟缓、价格上不利等缺点。

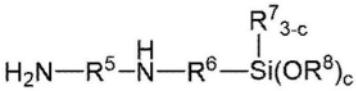
[0068] [(C)成分]

[0069] (C)成分的含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物作为促进上述的(A)成分与(B)成分的缩合反应的固化促进剂发挥作用，进而作为提高固化物(硅橡胶)的对于各种基材的粘接性的粘接性提高剂(粘接助剂)发挥作用。

[0070] 作为该(C)成分的含有氨基的水解性有机硅烷化合物(含有氨基官能性基团的碳官能硅烷或氨基官能性硅烷偶联剂)，优选使用公知的化合物，具体地，可例示N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三乙氧基硅烷等N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三烷氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷等γ-氨基丙基三烷氧基硅烷等含有末端氨基官能性基团取代烷基的烷氧基硅烷。这些中，特别优选γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷。

[0071] 另外，也能够优选使用由下述通式(3)、(4)和(5)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物(含有氨基官能性基团的碳官能硅烷或氨基官能性硅烷偶联剂)。

[0072] [化6]

[0073] 

$$H_2N—R^5—\overset{H}{N}—R^6—Si(OR^8)_c^{R^7_{3-c}} \qquad (3)$$

[0074] $Y=N\text{-}Z\text{-}SiR_3$ (4)

[0075] $Y\text{-}NH\text{-}Z\text{-}SiR_3$ (5)

[0076] (式中，R^5为包含亚烷基和芳环的碳数7～10的二价烃基，不过，伯胺和仲胺中的至少一者与R^5中的芳环不直接键合。R^6为碳数1～10的二价烃基，R^7为碳数1～10的未取代一价烃基，R^8独立地为碳数1～10的未取代或取代一价烃基。c各自为2或3。Y为在其结构中含有2

个以上氮原子的碳数1～15的一价或二价烃基，Z为可包含杂原子的碳数1～10的未取代或取代的二价烃基。R为选自碳数1～6的水解性基团和碳数1～6的一价烃基中的1种或2种以上的一价的基团，与硅原子键合的3个R中，至少2个为水解性基团。)

[0077] 首先，在由通式(3)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物中，该含有氨基的水解性有机硅烷化合物具有如下结构：在伯胺与仲胺之间包含芳环，进而至少一者不与芳环直接键合，详细记载于日本特开平5-105689号公报中。

[0078] 这种情况下，在通式(3)中，R^5为包含亚烷基和芳环的碳数7～10的二价烃基，优选亚苯基(-C_6H_4-)与亚甲基、亚乙基、三亚甲基等碳数1～4的亚烷基键合的基团，例如可列举出由下述式表示的基团。

[0079] -CH_2-C_6H_4-

[0080] -CH_2-C_6H_4-CH_2-

[0081] -CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-

[0082] -CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-CH_2-

[0083] -CH_2-CH_2-C_6H_4-

[0084] -CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-

[0085] -CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-

[0086] -CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_4-

[0087] -CH_2-CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-

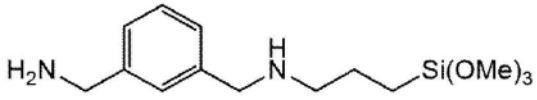
[0088] 这些中，特别优选为-CH_2-C_6H_4-CH_2-。

[0089] R^6为碳数1～10、优选碳数1～6的二价烃基，例如可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、2-甲基亚丙基等亚烷基、亚苯基等亚芳基、这些亚烷基与亚芳基键合的基团等，优选为碳数1～4的亚烷基。

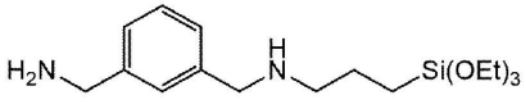
[0090] 另外，R^7为碳数1～10、优选碳数1～6的未取代一价烃基，R^8独立地为碳数1～10、优选碳数1～6的未取代或取代一价烃基，其中，作为R^7、R^8的未取代一价烃基，例如可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、己基、2-乙基己基、辛基等烷基；环己基等环状烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基等烯基；苯基、甲苯基等芳基等。另外，作为R^8的取代一价烃基，例如可列举出甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基取代烷基等。作为R^7，优选甲基、乙烯基、苯基，更优选为甲基，作为R^8，优选碳数1～4的烷基，更优选为甲基、乙基。

[0091] 作为由通式(3)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物的具体例，能够列举出由下述式表示的化合物等。应予说明，Me、Et分别表示甲基、乙基。

[0092] [化7]



[0093]

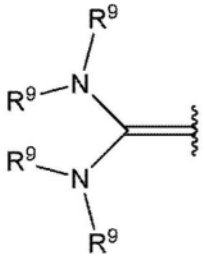


[0094] 其次，由通式(4)和(5)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物和/或其部分水解缩合物在1分子中包含3个以上、优选3～6个、更优选3～5个氮原子，具有显现封端催化剂

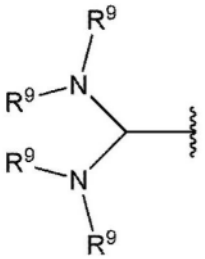
功能的一价或二价的碱性部位(Y)。

[0095] 在这种情况下,在通式(4)或(5)中,可显现封端催化剂功能的、一价或二价的碱性部位Y是在其结构中包含2个以上、优选2～5个、更优选2～4个氮原子的碳数1～15、优选碳数1～10的一价或二价烃基,在碱性部位Y中,作为二价的基团,例如可列举出由下述式(6)表示的未取代或N-取代的胍基等显示强碱性的基团等,作为一价的基团,例如可列举出由下述式(7)表示的未取代或N-取代的胍基等显示强碱性的基团等。应予说明,在下述式中,波浪线部为与氮原子的键合部位。

[0096] [化8]

[0097]  (6)

[0098] [化9]

[0099]  (7)

[0100] 其中,式(6)、(7)中的R^9各自独立地表示氢原子或碳数1～10的直链状、分支状或环状的烷基、烯基、芳基,例如可列举出甲基、乙基、丙基等烷基;环己基等环状烷基;乙烯基、烯丙基等烯基;苯基、甲苯基等芳基等。这些中,优选甲基、乙基、苯基,特别优选甲基。另外,R^9可相同也可不同。

[0101] 上述式(4)或(5)中,Z为可包含氧原子、氮原子等杂原子的、碳数1～10、特别是碳数3～6的、直链状、分支状或环状的亚烷基、亚烯基、亚芳基等或将它们组合的基团等未取代或取代的二价烃基,例如可列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基、四亚甲基、六亚甲基、八亚甲基、十亚甲基、2-甲基亚丙基等亚烷基;亚苯基等亚芳基、这些亚烷基与亚芳基键合的基团、酮、酯、酰胺等介于其间的上述亚烷基等,优选为亚甲基、亚乙基、亚丙基、使酰胺键介于其间的亚丙基等,特别优选为亚丙基。

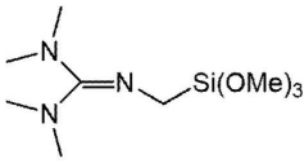
[0102] 另外,在上述式(4)或(5)中,R为选自甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基等烷氧基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基等烷氧基取代烷基、乙烯氧基、烯丙氧基、丙烯氧基、异丙烯氧基等烯氧基、二甲基酮肟基、二乙基酮肟基、甲基乙基酮肟基等酮肟基、乙酰氧基等酰氧基等碳数1～6、优选碳数1～4的水解性基团(即,与硅原子键合可形成Si-O-C键的基团)、或者、甲基、乙基等烷基、乙烯基等烯基、苯基等芳基等碳数1～6、优选碳数1～4的一价烃基中的1种或2种以上的一价的基团,在与硅原子键合的3个R中,至少2个、优选3个R为水解性基团。

[0103] 另外,作为水解性甲硅烷基(-SiR_3),例如可列举出三甲氧基甲硅烷基、甲基二甲

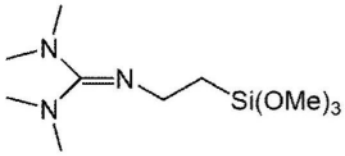
氧基甲硅烷基、乙烯基二甲氧基甲硅烷基、苯基二甲氧基甲硅烷基、三乙氧基甲硅烷基等烷氧基甲硅烷基；三异丙烯氧基甲硅烷基、甲基二异丙烯氧基甲硅烷基、乙基二异丙烯氧基甲硅烷基、乙烯基二异丙烯氧基甲硅烷基、苯基二异丙烯氧基甲硅烷基等异丙烯氧基甲硅烷基；三(二甲基酮肟基)甲硅烷基、三(二乙基酮肟基)甲硅烷基、三(乙基甲基酮肟基)甲硅烷基等酮肟基甲硅烷基等。

[0104] 作为由通式(4)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物的具体例，能够列举出由下述通式(8)～(13)表示的实例等，作为由通式(5)表示的含有氨基的水解性有机硅烷化合物的具体例，能够列举出由下述通式(14)～(16)表示的实例等。应予说明，Me、Et、Ph分别表示甲基、乙基、苯基。

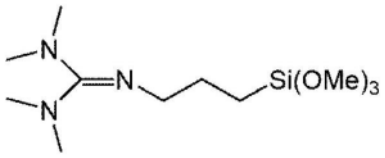
[0105] [化10]

[0106]  (8)

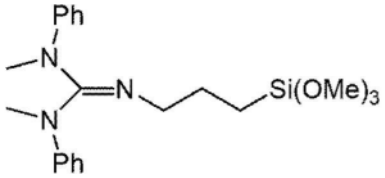
[0107] [化11]

[0108]  (9)

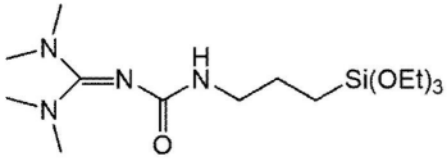
[0109] [化12]

[0110]  (10)

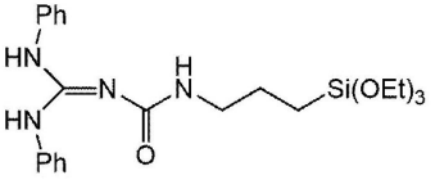
[0111] [化13]

[0112]  (11)

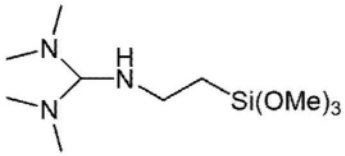
[0113] [化14]

[0114]  (12)

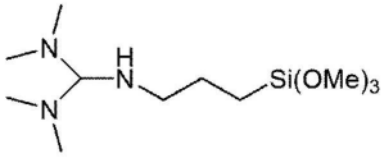
[0115] [化15]

[0116]  (13)

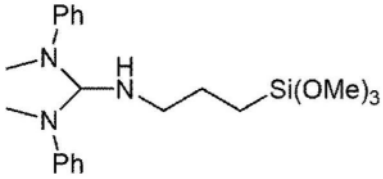
[0117] [化16]

[0118]  (14)

[0119] [化17]

[0120]  (15)

[0121] [化18]

[0122]  (16)

[0123] 这些中,优选由式(8)、式(9)或式(10)表示的含有N-甲基取代胍基的三甲氧基硅烷,特别优选由式(10)表示的、N,N,N',N'-四甲基-N"-[3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基]胍。

[0124] 就(C)成分的配混量而言,相对于(A)成分100质量份,为0.1～10质量份,优选为0.1～5质量份,更优选为0.1～3质量份。如果(C)成分的配混量不到0.1质量份,粘接性降低,特别是使用了上述式(4)或(5)的化合物的情况下固化性没有充分地得到促进,如果超过10质量份,则在价格上变得不利,组合物的保存稳定性降低。

[0125] [(D)成分]

[0126] (D)成分的无机填料是以组合物的强度、触变性等的提高为目的而添加的成分,具体地,可列举出粉碎二氧化硅、熔融二氧化硅、球状二氧化硅、烟雾质二氧化硅(气相法二氧化硅或干法二氧化硅)、湿法二氧化硅(沉淀二氧化硅、溶胶凝胶二氧化硅)、结晶性二氧化硅(微粉末石英)、硅藻土等补强性或非补强性的二氧化硅系填料、氢氧化铝、氧化铝、勃姆石、氢氧化镁、氧化镁、氢氧化钙、碳酸钙、碳酸锌、碱式碳酸锌、氧化锌、氧化钛、炭黑、玻璃珠、玻璃中空微球、Silas中空微球等,可单独地使用,另外,也可将2种以上组合。这些无机填料可没有进行表面处理,也可用公知的处理剂进行了表面处理。作为公知的处理剂,例如优选日本专利第3543663号公报记载的含有水解性基团的甲基聚硅氧烷,但并不限定于此。

[0127] 就(D)成分的配混量而言,相对于(A)成分100质量份,为1～800质量份,优选为1～600质量份,特别优选为1～500质量份。如果不到1质量份,变得缺乏机械特性。如果超过800质量份,难以得到具有橡胶弹性的室温固化性有机聚硅氧烷组合物。

[0128] [(E)成分]

[0129] 就(E)成分的固化催化剂而言,可例示锡、钛、锆、铁、锑、铋、锰等金属的有机羧酸盐、醇盐;有机钛酸酯、有机钛螯合化合物等,更具体地,可例示二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、马来酸二丁基锡、二新癸酸二甲基锡、二甲氧基二丁基锡、二新癸酸二辛基锡、辛酸锡等锡化合物;钛酸四丁酯、二异丙氧基双(乙酰丙酮)钛、二异丙氧基双(乙酰乙酸乙酯)钛等钛化合物、二丁胺、月桂胺、四甲基胍、四甲基胍基丙基三甲氧基硅烷等胺化合物及其盐等。从本发明组合物的快速固化性、深部固化性等固化特性优异出发,优选添加有机锡化合物或有机钛化合物,其中,优选为二烷氧基二烷基锡、二烷基锡二

羧酸盐。

[0130] (E)成分可单独使用1种，也可作为2种以上的混合物使用。

[0131] 就(E)成分的添加量而言，相对于(A)成分100质量份，为0.001～15质量份，优选为0.001～10质量份，特别优选为0.01～5质量份。如果不到0.001质量份，得不到充分的交联性。如果超过15质量份，具有有时价格上变得不利、固化速度降低等缺点。

[0132] [其他成分]

[0133] 另外，除了上述成分以外，可在不损害本发明的目的的范围添加公知的添加剂作为室温固化性有机聚硅氧烷组合物的添加剂。例如可列举出作为触变性提高剂的聚醚、作为增塑剂的非反应性二甲基硅油(例如分子链两末端三甲基甲硅烷基封端的直链状二甲基聚硅氧烷等所谓的无官能性二甲基硅油)、异链烷烃、作为交联密度提高剂的由三甲基甲硅烷氧基单元和SiO_2单元组成的三维网状聚硅氧烷树脂等。

[0134] 进而，根据需要，也可添加颜料、染料、荧光增白剂等着色剂、防霉剂、抗菌剂、作为析出油的非反应性苯基硅油、氟硅油、与有机硅不相容的有机液体等表面改性剂、甲苯、二甲苯、溶剂挥发油、环己烷、甲基环己烷、低沸点异链烷烃等溶剂等。

[0135] 本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物能够通过将上述的(A)～(E)成分、进而根据需要使用的上述其他成分的规定量在干燥气氛中均匀地混合而得到。

[0136] 另外，得到的室温固化性有机聚硅氧烷组合物通过在室温(25±10℃)下放置而固化，其成形方法、固化条件等能够采用与组合物的种类相符的公知的方法、条件。

[0137] 本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的安全性、低气味性、粘接性、固化性优异，同时形成显示良好的耐湿性的固化物(硅橡胶)，因此可用作涂布剂、密封剂、固定或粘接剂等。

[0138] 其中，作为用本发明的室温固化性有机聚硅氧烷组合物的固化物涂布、密封、固定或粘接的物品(或基材)，并无特别限定，能够适合用于对于电气电子用的基板(例如电路基板等)的涂布、或者电子部件的固定、密封(封装)等用途。

[0139] 实施例

[0140] 以下示出具体说明本发明的实施例和比较例，本发明并不受下述的实施例限制。应予说明，粘度采用旋转粘度计测定，聚合度表示以甲苯作为洗脱溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)分析中的聚苯乙烯换算的数均聚合度。

[0141] [实施例1]

[0142] 将上述式(1)中X为亚乙基(-CH_2CH_2-)、R^1、R^2为甲基、a为0、n为约750的、分子链两末端用三甲氧基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为30000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟，制备基础混合物，其次，在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸乙酯硅烷1.6质量份和N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷0.3质量份在常压下均匀地混合搅拌15分钟，其次，加入二新癸酸二辛基锡0.2质量份，在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟，得到了组合物1。

[0143] [实施例2]

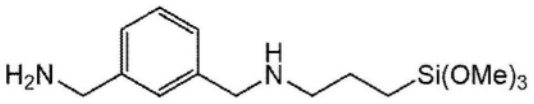
[0144] 将上述式(1)中X为亚乙基(-CH_2CH_2-)、R^1、R^2为甲基、a为0、n为约750的、分子链两

末端用三甲氧基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为30000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟，制备基础混合物，其次，在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸乙酯硅烷1.6质量份和γ-氨基丙基三乙氧基硅烷0.4质量份在常压下均匀地混合搅拌15分钟，其次，加入二新癸酸二辛基锡0.2质量份，在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟，得到了组合物2。

[0145] [实施例3]

[0146] 将上述式(1)中X为亚乙基(-CH_2CH_2-)、R^1、R^2为甲基、a为0、n为约750的、分子链两末端用三甲氧基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为30000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟，制备基础混合物，其次，在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸乙酯硅烷1.6质量份和由下述式(17)表示的含有氨基的三甲氧基硅烷化合物0.4质量份在常压下均匀地混合搅拌15分钟，其次，加入二新癸酸二辛基锡0.2质量份，在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟，得到了组合物3。

[0147] [化19]

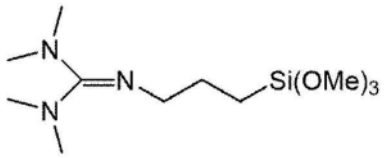
[0148] 

(17)

[0149] [实施例4]

[0150] 将上述式(1)中X为亚乙基(-CH_2CH_2-)、R^1、R^2为甲基、a为0、n为约750的、分子链两末端用三甲氧基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为30000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟，制备基础混合物，其次，在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸乙酯硅烷1.6质量份和由下述式(18)表示的含有氨基的三甲氧基硅烷化合物0.4质量份在常压下均匀地混合搅拌15分钟，其次，加入二新癸酸二辛基锡0.2质量份，在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟，得到了组合物4。

[0151] [化20]

[0152] 

(18)

[0153] [实施例5]

[0154] 将上述式(1)中X为亚乙基(-CH_2CH_2-)、R^1、R^2为甲基、a为0、n为约750的、分子链两末端用三甲氧基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为30000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟，制备基础混合物，其次，在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸

乙酯硅烷1.6质量份和N-β-(氨基乙基)γ-氨基丙基三甲氧基硅烷0.4质量份在常压下均匀地混合搅拌15分钟,其次,加入二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)3质量份,在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟,得到了组合物5。

[0155] [比较例1]

[0156] 在实施例1中,代替上述式(1)中X为亚乙基(-CH_2CH_2-)、R^1、R^2为甲基、a为0、n为约750的、分子链两末端用三甲氧基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为30000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份而使用了分子链两末端用硅烷醇基(与硅原子键合的羟基)封端、25℃下的粘度为20000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份以外,通过同样地配混实施例1中记载的相同的成分,从而得到了组合物6。

[0157] [比较例2]

[0158] 将作为基础聚合物的、分子链两末端用硅烷醇基封端、25℃下的粘度为20000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟,制备基础混合物,其次,在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸乙酯硅烷1.6质量份和由上述式(17)表示的含有氨基的三甲氧基硅烷化合物0.8质量份在减压下均匀地混合搅拌30分钟,其次,加入二新癸酸二辛基锡0.2质量份,在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟,得到了组合物7。

[0159] [比较例3]

[0160] 将作为基础聚合物的、分子链两末端用硅烷醇基封端、25℃下的粘度为20000mPa·s的二甲基聚硅氧烷80质量份、分子链两末端用三甲基甲硅烷基封端、25℃下的粘度为300mPa·s的直链状二甲基聚硅氧烷20质量份、和BET比表面积130m^2/g的气相法二氧化硅10质量份均匀地混合搅拌20分钟,制备基础混合物,其次,在该基础混合物中将甲基三乳酸乙酯硅烷5质量份、乙烯基三乳酸乙酯硅烷1.6质量份和由上述式(17)表示的含有氨基的三甲氧基硅烷化合物0.8质量份在减压下均匀地混合搅拌30分钟,其次,加入二异丙氧基钛双(乙酰乙酸乙酯)3质量份,在减压条件下均匀地混合搅拌15分钟,得到了组合物8。

[0161] 使用制备的组合物1～8,评价了以下的特性。

[0162] ·消粘时间

[0163] 按照JIS K 6249测定。

[0164] ·固化性

[0165] 将制备的组合物1～8在23℃/50%RH环境下放置7天使其固化,以使厚度成为3mm,按照JIS K 6249测定了硬度(Durometer A)。

[0166] ·固化速度

[0167] 将制备的组合物1～8放入**φ10mm**、高13mm的玻璃皿中,在23℃/50%RH环境下放置1天。1天后,将从表面在深部方向上固化的橡胶挖出后,测定了固化的厚度(mm)。

[0168] ·粘接性

[0169] 将被粘附体[金属(铝)、树脂(PA66、环氧)、玻璃]用乙醇清洗后,将制备的组合物1～8涂布为珠状。在23℃/50%RH环境下放置7天,简单地进行试验以确认是否与各被粘附体粘接。具体地,作为试验方法,在被粘附体与使组合物1～8固化而得到的厚3mm的固化物(硅橡胶)的界面用切刀形成缺口,将各个固化物(硅橡胶)相对于被粘附体在水平方向上拉伸,

确认是否粘接。

[0170] 根据下述标准评价了上述试验中的与被粘附体的粘接的状态。

[0171] ○:对于被粘附体,良好地粘接(在珠的总长发生内聚破坏)

[0172] △:对于被粘附体,确认一部分剥离(珠总长的1/2以上发生界面剥离)

[0173] ×:对于被粘附体,完全没有粘接(在珠的总长发生界面剥离)

[0174] •贮存稳定性

[0175] 将制备的组合物1～8放入聚乙烯制的可密闭的容器中,在70℃的烘箱中放置了7天。然后,按照上述的固化性的测定方法,使组合物固化,测定了硬度。

[0176] •耐湿性

[0177] 将制备的组合物1～8在23℃/50％RH环境下放置7天,以使厚度成为3mm,制作固化样品。将得到的固化样品在85℃/85％RH的恒温恒湿槽中放入一定时间(250小时、500小时、750小时、1000小时),测定各自的硬度,确认了变化。

[0178] •闪点

[0179] 对于制备的组合物1～8的闪点,采用STANHOPE SETA公司制SETA密闭式闪点试验器,按照JIS K 2265-2中规定的方法测定。

[0180] 将得到的结果示于下述表1中。

[0181] [表1]

[0182]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
评价项目		组合物1	组合物2	组合物3	组合物4	组合物5	组合物6	组合物7	组合物8
消粘时间 (min)		10	8	9	9	90	5	3	>90
固化性	硬度	19	20	22	22	12	20	21	未固化
固化速度	厚度(mm)	3.5	3.4	3.7	3.5	2.1	3.0	3.2	无法测定
接着性	铝	○	○	○	○	○	○	○	×
	PA 66	○	○	○	○	○	×	○	×
	环氧树脂	○	○	○	○	○	○	○	×
	玻璃	○	○	○	○	○	△	○	×
贮存稳定性; 硬度		19	20	21	20	11	18	18	无法测定
耐湿性	250 小时	15	16	19	17	10	6	5	无法测定
	500 小时	19	19	18	18	9	10	11	无法测定
	750 小时	20	22	22	20	10	13	13	无法测定
	1,000 小时	22	23	23	22	13	13	14	无法测定
闪点 (℃)		92	92	94	93	90	94	92	90

[0183] 在作为本发明的实施例的组合物1～4中,固化性、固化速度、粘接性良好。耐湿性虽然在250小时确认了略微的降低,但在经过1000小时后也显示与初期值大体上相同程度的值,能够确认耐湿性良好。另外,在贮存稳定性评价中,成为与初期同等的硬度,被认为能够维持长期稳定的物性。

[0184] 另外，在作为本发明的比较例的组合物6和7中，虽然固化性、固化速度、粘接性良好，但在耐湿性评价中，仅用250小时，硬度成为了初期值的一半以下。另外，在组合物8中，即使在23℃/50％RH环境下放置7天，也仍没有固化，不能进行物性评价。

[0185] 另一方面，在作为本发明的实施例的组合物5中，与作为本发明的比较例的组合物8相比，确认即使在固化催化剂中使用有机钛化合物也固化，与组合物1～4的结果同样地，确认了显现良好的耐湿性。

[0186] 上述本发明的组合物在固化进行时产生乳酸乙酯，因此对人体、环境的安全性非常高，另外，所有的组合物的闪点都为90℃以上，因此被认为危险性也低。

[0187] 另外，乳酸酯自身也天然地存在，是也在食品、香水中添加的化合物，因此与脱醇型的醇(甲醇、乙醇)、脱肟型的肟、脱醋酸型的醋酸相比，低气味也可作为优点之一列举。