

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-126576

(P2007-126576A)

(43) 公開日 平成19年5月24日(2007.5.24)

| | | | |
|-----------------------------|--|------------|-------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | テーマコード (参考) |
| CO8L 83/05 (2006.01) | | CO8L 83/05 | 4J002 |
| CO8K 3/10 (2006.01) | | CO8K 3/10 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 17 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2005-321036 (P2005-321036) | (71) 出願人 | 000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| (22) 出願日 | 平成17年11月4日(2005.11.4) | (74) 代理人 | 100084308 弁理士 岩見谷 周志 |
| | | (72) 発明者 | 田中 実行 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 | 佐藤 一安 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 |
| | | Fターム(参考) | 4J002 CP031 CP042 CP043 DA116 DD076 DE186 FD146 GQ00 |

(54) 【発明の名称】 シリコンゲル組成物

(57) 【要約】

【課題】低弾性率かつ低応力であり、粘着性に優れた硬化物を与えるシリコンゲル組成物を提供する。

【解決手段】(A) 一分子中に珪素原子結合アルケニル基を1個以上有するオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B-1) 一分子中に分子鎖非末端SiH基を2個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン 該アルケニル基1個当り該SiH基の個数が0.1~1.5個となる量、

(B-2) 一分子中にSiH基を3個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン 該アルケニル基1個当り該SiH基の個数が0.001~0.2個となる量、

(B-3) 一分子中に分子鎖末端SiH基を2個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン 該アルケニル基1個当り該SiH基の個数が1.0個以下となる量、及び

(C) 白金系触媒 有効量

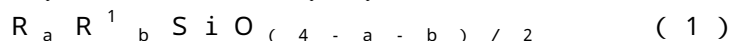
を含有してなり、該SiH基の総数は該アルケニル基1個当り0.5~2.0個であるシリコンゲル組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記平均組成式 (1) :



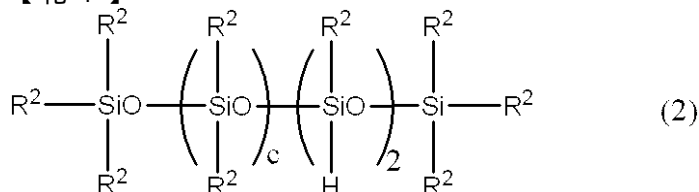
(式中、R は独立にアルケニル基であり、R¹ は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の 1 価炭化水素基であり、a は 0.0001 ~ 0.2 の正数であり、b は 1.7 ~ 2.2 の正数であり、但し a + b は 1.9 ~ 2.4 の正数である)

で表される、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも 1 個有するオルガノポリシロキサン： 100質量部、

(B-1) 下記一般式 (2) :

10

【化 1】

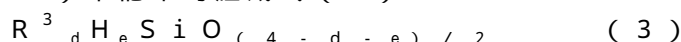


(式中、R² は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の 1 価炭化水素基であり、c は 1 ~ 1000 の正数であり、ただし、(R²)₂ SiO₂ / 2 単位と (R²) (H) SiO₂ / 2 単位との配列はランダムである。)

20

で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン： 前記 (A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基 1 個あたり本 (B-1) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が 0.1 ~ 1.5 個となる量、

(B-2) 下記平均組成式 (3) :



(式中、R³ は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の 1 価炭化水素基であり、d は 0.7 ~ 2.2 の正数であり、e は 0.001 ~ 1.0 の正数であり、但し d + e は 0.8 ~ 2.7 の正数である)

で表され、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも 3 個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン： 前記 (A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基 1 個あたり本 (B-2) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が 0.001 ~ 0.2 個となる量、および

30

(C) 白金系触媒： 有効量

を含有してなり、(B-1) 成分および (B-2) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数の合計は (A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基 1 個に対し 0.5 ~ 2.0 個であるシリコーンゲル組成物。

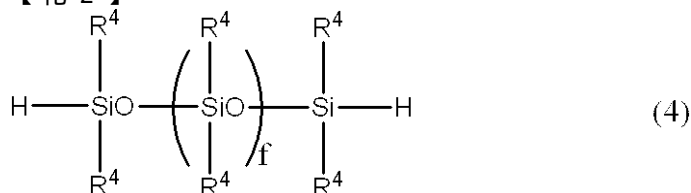
【請求項 2】

更に

(B-3) 下記一般式 (4) :

40

【化 2】



(式中、R⁴ は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の 1 価炭化水素基であり、f は 1 ~ 1000 の正数である。)

で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン： 前記 (A) 成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基 1 個あたり本 (B-3) 成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個

50

数が1.0個以下となる量

を含有し、(B-1)～(B-3)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数の合計は(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対し0.5～2.0個である請求項1に係るシリコーンゲル組成物。

【請求項3】

その硬化物のJIS K2220で規定される針入度が20～200である請求項1または2に係るシリコーンゲル組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一項に係るシリコーンゲル組成物を硬化させることにより得られ、JIS K2220で規定される針入度が20～200である硬化物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化して優れた粘着性を有する硬化物を与えるシリコーンゲル組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーンゲル組成物は、ケイ素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基)を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合したビニル基等のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよび白金系触媒を含有し、前記ケイ素原子に結合した水素原子のアルケニル基への付加反応により硬化物を得る付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物である。このシリコーンゲル組成物を加熱することにより硬化させて得られたシリコーンゲル硬化物は、耐熱性、耐候性、耐油性、耐寒性、電気絶縁性等に優れ、低弾性率かつ低応力であることにより、車載電子部品、民生用電子部品等の電子部品の保護に用いられている。シリコーンゲル硬化物の特徴である低弾性率かつ低応力であることは他のエラストマー製品には見られないが、これは、組成物に含有されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンの量を少なくしたり、反応性のない無官能オルガノポリシロキサンオイルを配合したりすることにより、シリコーンゲル硬化物の架橋密度を低下させることによって実現している。そのため、電子部品間に充填して硬化させた際に、電子部品基材との界面における粘着性が低下し、振動試験等の耐久試験においてシリコーンゲル硬化物が基材との界面から剥離する現象が近年みられている。

20

30

【0003】

この基材に対する粘着性を向上させる手段としては、シリコーンゲル組成物中に基材との接着性を発現する成分を添加する方法や基材表面に接着性を発現する成分を塗布する方法などが考えられる。しかし、前者の方法では、シリコーンゲル組成物の耐熱耐久性が低下することが知られており、後者では使用時の作業性が低下してしまうため、これらの方法では根本的な解決とはならない。また、組成物に末端反応性の架橋剤を多く含有させることにより、該組成物の硬化物の粘着性が向上することが知られているが、該組成物を比較的低温で硬化させた場合には、硬化物表面において薄膜状に硬化不良が生じやすいことが知られている。

40

【0004】

そこで、粘着性に優れた硬化物を与え、比較的低温での薄膜硬化性に優れたシリコーンゲル組成物の開発が望まれていた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、低弾性率かつ低応力であり、粘着性に優れたシリコーンゲル硬化物を与えるシリコーンゲル組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

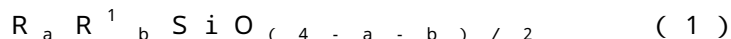
【0006】

50

本発明者らは、鋭意検討を行った結果、以下のシリコーンゲル組成物が、上記課題を解決することを見いだした。

そこで、本発明は、

(A) 下記平均組成式(1)：



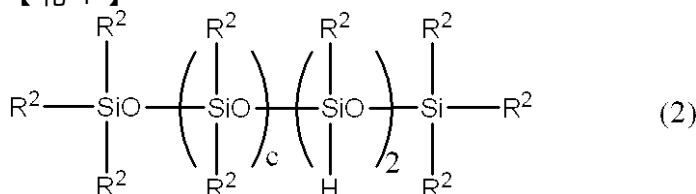
(式中、Rは独立にアルケニル基であり、R¹は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基であり、aは0.0001~0.2の正数であり、bは1.7~2.2の正数であり、但しa+bは1.9~2.4の正数である)

で表される、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも1個有するオルガノポリシロキサン： 100質量部、

(B-1) 下記一般式(2)：

【0007】

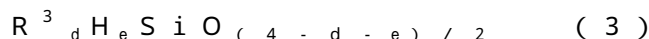
【化1】



(式中、R²は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基であり、cは1~1000の正数であり、ただし、(R²)₂SiO₂/2単位と(R²)(H)SiO₂/2単位との配列はランダムである。)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン： 前記(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個あたり本(B-1)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.1~1.5個となる量、

(B-2) 下記平均組成式(3)：



(式中、R³は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基であり、dは0.7~2.2の正数であり、eは0.001~1.0の正数であり、但しd+eは0.8~2.7の正数である)

で表され、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン： 前記(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個あたり本(B-2)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.001~0.2個となる量、および

(C) 白金系触媒： 有効量

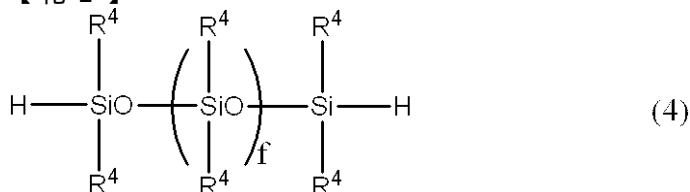
を含有してなり、(B-1)成分および(B-2)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数の合計は(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対し0.5~2.0個であるシリコーンゲル組成物を提供する。

また、本発明は、更に、

(B-3) 下記一般式(4)：

【0008】

【化2】



(式中、R⁴は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基であり、fは1~1000の正数である。)

で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン：前記(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個あたり本(B-3)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数が1.0個以下となる量

を含有し、(B-1)~(B-3)成分中のケイ素原子に結合した水素原子の個数の合計は(A)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基1個に対し0.5~2.0個である前記シリコーンゲル組成物を提供する。

更に、本発明は、その硬化物のJIS K2220で規定される針入度が20~200である前記シリコーンゲル組成物を提供する。

加えて、本発明は、前記シリコーンゲル組成物を硬化させることにより得られ、JIS K2220で規定される針入度が20~200である硬化物を提供する。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明のシリコーンゲル組成物は、硬化後に、シリコーンゲルの特徴(低弾性率かつ低応力)を保ちつつ、強い粘着性を発現するシリコーンゲル硬化物を与えるものである。また、該シリコーンゲル組成物は比較的低温での薄膜硬化性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明において、シリコーンゲル硬化物とは、オルガノポリシロキサンを主成分とする架橋密度の低い硬化物であって、JIS K2220(1/4コーン)による針入度が20~200のものを意味する。これは、JIS K6301によるゴム硬度測定では測定値(ゴム硬度値)が0となり、有効なゴム硬度値を示さない程低硬度(即ち、軟らか)であるものに相当するものであり、この点において、いわゆるシリコーンゴム硬化物(ゴム状弾性体)とは別異のものである。

20

【0011】

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における値である。

【0012】

〔(A)オルガノポリシロキサン〕

(A)成分は、シリコーンゲル組成物のベースポリマーである。該(A)成分は、上記平均組成式(1)で表される、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基(本明細書中において「ケイ素原子結合アルケニル基」という)を少なくとも1個有するオルガノポリシロキサンである。

30

【0013】

上記式(1)中、Rは独立に、通常炭素原子数2~6、好ましくは2~4、より好ましくは2~3のアルケニル基である。その具体例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等が挙げられ、好ましくはビニル基である。R¹は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常1~10、好ましくは1~6である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基等のアラキル基；これらの炭化水素基の水素原子の一部または全部を、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも合成が容易であることから、メチル基、フェニル基または3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

40

【0014】

また、aは0.0001~0.2の正数であることが必要であり、好ましくは0.0005~0.1の正数である。bは1.7~2.2の正数であることが必要であり、好ましくは1.9~2.02の正数である。但し、a+bは1.9~2.4の正数であることが必要であり、好ましくは1.95~2.05の正数である。

50

【0015】

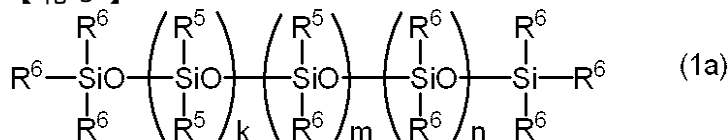
本成分は、一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を少なくとも1個有することが必要であり、好ましくは2~50個、より好ましくは2~20個、更に好ましくは2~10個有する。このケイ素原子結合アルケニル基の条件を満たすように前記aおよびbの値を選択すればよい。

【0016】

本成分のオルガノポリシロキサンの分子構造は特に限定されず、直鎖状であっても、例えば、 $\text{RSiO}_{3/2}$ 単位、 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 単位、 SiO_2 単位等を含む分岐状であってもよいが、下記一般式(1a)：

【0017】

【化3】



10

(式中、 R^5 は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基であり、 R^6 は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基またはアルケニル基であり、但し、少なくとも1個の R^6 はアルケニル基であり、分子鎖両末端の R^6 のいずれかがアルケニル基である場合には、 k は40~1,200の整数であり、 m は0~50の整数であり、 n は0~50の整数であり、分子鎖両末端の R^6 のいずれもがアルケニル基でない場合には、 k は40~1,200の整数であり、 m は1~50の整数であり、 n は0~50の整数であり、但し $m+n$ は1以上である)

20

で表されるオルガノポリシロキサン、即ち主鎖が基本的にジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状のジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0018】

上記式(1a)中、 R^5 で表される脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基は、通常炭素原子数1~10、好ましくは1~6のものである。その具体例としては、 R^1 で例示したものが挙げられる。中でも合成が容易であることから、メチル基、フェニル基または3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

30

【0019】

また、 R^6 で表されるアルケニル基以外の脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の1価炭化水素基は、通常炭素原子数1~10、好ましくは1~6のものである。その具体例としては、 R^1 で例示したものが挙げられる。中でも合成が容易であることから、メチル基、フェニル基または3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。 R^6 で表されるアルケニル基は、通常炭素原子数2~6、好ましくは2~4、より好ましくは2~3のものである。その具体例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基等が挙げられ、好ましくはビニル基である。

【0020】

上記式(1a)中、分子鎖両末端の R^6 のいずれかがアルケニル基である場合には、 k は100~1,000の整数であり、 m は0~40の整数であり、 n は0であることが好ましく、分子鎖両末端の R^6 のいずれもアルケニル基でない場合には、 k は100~1,000の整数であり、 m は2~40の整数であり、 n は0であることが好ましい。

40

【0021】

上記式(1a)で表されるオルガノポリシロキサンとしては、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、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体

50

、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルトリフルオロプロピルポリシロキサン、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ビニルメチルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ビニルメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、末端トリメチルシロキシ基・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、末端トリメチルシロキシ基・ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、末端トリメチルシロキシ基・ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、末端トリメチルシロキシ基・ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、末端トリメチルシロキシ基・ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルトリフルオロプロピルポリシロキサン、末端トリメチルシロキシ基・ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、末端トリメチルシロキシ基・ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖メチルトリフルオロプロピルポリシロキサン、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端メチルジビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリビニルシロキシ基封鎖メチルトリフルオロプロピルポリシロキサン、両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体等が挙げられる。

10

20

30

【0022】

本成分のオルガノポリシロキサンの粘度は、特に限定されないが、組成物の取扱作業性、流動性、および得られる硬化物の強度が良好となる点から、50~100,000mPa・sであることが好ましく、100~10,000mPa・sであることがより好ましい。

【0023】

〔(B-1)オルガノハイドロジェンポリシロキサン〕

(B-1)成分は、上記(A)成分と反応し、鎖長延長剤として作用するものである。該(B-1)成分は、ケイ素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基(ヒドロシル基))を意味し、本明細書中において「ケイ素原子結合水素原子」という)を、該ケイ素原子結合水素原子が分子鎖非末端(即ち、分子鎖途中)に位置する二官能性シロキサン単位中のケイ素原子上に結合した形態で、一分子中に2個有し、分子鎖末端のケイ素原子に結合した水素原子を有さない、オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。なお、一般式(2)において、主鎖中における $(R^2)_2SiO_2/2$ 単位と $(R^2)(H)SiO_2/2$ 単位との配列はランダムである。

40

【0024】

上記式(2)中、 R^2 は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の一価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常1~10、好ましくは1~6である。その具体例

50

ンシロキサン共重合体、両末端ジメチルフェニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルフェニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・フェニルメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジフェニルメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン・フェニルヒドロジェンシロキサン共重合体等であって、分子鎖非末端（分子鎖途中）のケイ素原子にのみ結合した水素原子を1分子中に2個有するものが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0027】

(B-1)成分の添加量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対して、(B-1)成分中のケイ素原子結合水素原子の個数が0.1~1.5個、好ましくは、0.2~1.2個、より好ましくは0.2~0.9個となる量である。該個数が0.1個より少ないと、得られる組成物が硬化した後に発現する粘着性が低下しやすい。また、該個数が1.5個より多い場合は、得られる組成物の硬化性が低下しやすい。

【0028】

〔(B-2)オルガノヒドロジェンポリシロキサン〕

(B-2)成分は、上記(A)成分と反応し、架橋剤として作用するものである。該(B-2)成分は、一分子中に、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個、特に、分子鎖非末端のケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも3個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。このオルガノヒドロジェンポリシロキサンが一分子中に有するケイ素原子結合水素原子は、好ましくは3~500個、より好ましくは5~100個、特に好ましくは10~80個である。

【0029】

上記式(3)中、 R^3 は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の一価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常1~10、好ましくは1~6である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの炭化水素基の水素原子の一部または全部を、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換した基、例えば、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも、好ましくはアルキル基、アリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル基であり、より好

ましくはメチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基である。

【0030】

dは、通常、0.7~2.2の正数であり、好ましくは1.0~2.1の正数である。eは、通常、0.001~1.0の正数であり、好ましくは0.001~0.5の正数、より好ましくは0.005~0.1の正数である。これに加えて、d+eは、通常、0.8~2.7の正数であり、好ましくは1.0~2.5の正数であり、特に好ましくは1.5~2.2の正数である。

【0031】

(B-2)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状等のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖状または環状である。(B-2)成分が直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンである場合には、その分子鎖両末端は、トリメチルシロキシ基やフェニルジメチルシロキシ基等のケイ素原子結合水素原子を有さないトリオルガノシロキシ基で封鎖されていても、ジメチルヒドロジェンシロキシ基等のケイ素原子結合水素原子を有するジオルガノヒドロジェンシロキシ基で封鎖されていてもよいが、好ましくは、ケイ素原子結合水素原子を有さないトリオルガノシロキシ基で封鎖されている。

10

【0032】

(B-2)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、例えば、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)フェニルシラン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、メチルヒドロジェンシクロポリシロキサン、メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位とからなる共重合体や、これらの各例示化合物においてメチル基の一部をエチル基、プロピル基等の他のアルキル基やフェニル基等のアリール基で置換したものなどのうち、ケイ素原子に結合した水素原子、特に、分子鎖非末端(分子鎖途中)のケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に3個以上含有するものなどが挙げられる。

20

30

【0033】

(B-2)成分の添加量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対して、(B-2)成分中のケイ素原子結合水素原子の個数が0.001~0.2個、好ましくは0.005~0.2個、より好ましくは0.01~0.15個となる量である。該個数が0.001個より少ないと、得られる組成物から硬化物を得にくくなる。また、該個数が0.2個より多い場合は、得られる組成物の硬化物は粘着性が低下しやすい。

40

【0034】

〔(B-3)オルガノヒドロジェンポリシロキサン〕

(B-3)成分は、上記(A)成分と反応し、架橋剤及び/又は鎖長延長剤として作用するものである。該(B-3)成分は、一分子中に分子鎖末端のケイ素原子に結合した水素原子を2個有し、分子鎖非末端(即ち、分子鎖途中)のケイ素原子に結合した水素原子を有さない、オルガノヒドロジェンポリシロキサンである。

50

【0035】

上記式(4)中、 R^4 は独立に脂肪族不飽和結合を含まない非置換または置換の一価炭化水素基であり、その炭素原子数は、通常1~10、好ましくは1~6である。その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；これらの炭化水素基の水素原子の一部または全部を、塩素、臭素、フッ素等のハロゲン原子で置換した基、例えば、3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。中でも、好ましくはアルキル基、アリール基、3,3,3-トリフルオロプロピル基であり、より好ましくはメチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基である。

10

【0036】

(B-3)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサン分子中のケイ素原子の数(即ち、重合度)は、好ましくは10~1,000個であるが、組成物の取扱作業性および得られる硬化物の特性(低弾性率、低応力)が良好となる点から、より好ましくは10~500個、更により好ましくは20~100個である。

【0037】

(B-3)成分としては、例えば、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端メチルフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端メチルフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、両末端メチルフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端メチルフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、両末端ジフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、両末端ジフェニルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体等であって、分子鎖末端のケイ素原子にのみ結合した水素原子を1分子中に2個有するものが挙げられる。

20

30

【0038】

(B-3)成分は任意成分であるが、本発明組成物に添加する場合、その添加量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対して、(B-3)成分中のケイ素原子結合水素原子の個数が1.0個以下(0~1.0個)、好ましくは0.2~0.9個、より好ましくは0.5~0.8となる量である。該個数が1.0個より多い場合、得られる組成物は室温での表面薄膜硬化性が低下しやすい。

【0039】

さらに、(B-1)成分および(B-2)成分中の、または(B-3)成分を本発明組成物に添加する場合は(B-1)~(B-3)成分中のケイ素原子結合水素原子の個数の合計は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個に対し、0.5~2.0個であり、好ましくは0.7~1.5個、より好ましくは0.8~1.3個である。該合計が0.5より小さい場合、得られる組成物の硬化物は、粘潤な生ゴム状になりやすく、ゲル状硬化物にはなりにくい。該合計が2.0を超える場合、得られる組成物の硬化物は硬くなりやすく、粘着性を発現しにくい。

40

【0040】

〔(C)白金系触媒〕

(C)成分は、前記(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基と前記(B-1)~(B-3)成分中のケイ素原子結合水素原子との付加反応を促進させるための触媒として使用され

50

るものである。該(C)成分は白金系触媒(白金または白金系化合物)であり、公知のものを使用することができる。その具体例としては、白金ブラック、塩化白金酸、塩化白金酸等のアルコール変性物；塩化白金酸とオレフィン、アルデヒド、ビニルシロキサンまたはアセチレンアルコール類等との錯体等が例示される。

【0041】

本成分の配合量は有効量でよく、所望の硬化速度により適宜増減することができるが、通常、(A)成分および(B-1)~(B-3)成分の合計量に対して、白金原子の質量で、通常0.1~1,000ppm、好ましくは1~300ppmの範囲である。この配合量が多すぎると得られる硬化物の耐熱性が低下する場合がある。

【0042】

〔その他の任意成分〕

本発明の組成物には、上記(A)成分、(B-1)~(B-3)成分および(C)成分以外にも、本発明の目的を損なわない範囲で任意成分を配合することができる。この任意成分としては、例えば、反応抑制剤、無機質充填剤、ケイ素原子結合水素原子およびケイ素原子結合アルケニル基の一方または両方を含有しないオルガノポリシロキサン、耐熱性付与剤、難燃性付与剤、チクソ性付与剤、顔料、染料等が挙げられる。

【0043】

反応抑制剤は、上記組成物の反応を抑制するための成分であって、具体的には、例えば、アセチレン系、アミン系、カルボン酸エステル系、亜リン酸エステル系等の反応抑制剤が挙げられる。

【0044】

無機質充填剤としては、例えば、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、沈降性シリカ、中空フィラー、シルセスキオキサン、ヒュームド二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、層状マイカ、カーボンブラック、ケイ藻土、ガラス繊維等の無機質充填剤；これらの充填剤をオルガノアルコキシシラン化合物、オルガノクロロシラン化合物、オルガノシラザン化合物、低分子量シロキサン化合物等の有機ケイ素化合物で表面疎水処理した充填剤等が挙げられる。また、シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー等を配合してもよい。

【0045】

〔組成物の硬化〕

本発明の組成物は、上記(A)成分、(B-1)~(B-3)成分および(C)成分、ならびに必要に応じ上記任意成分を常法に準じて混合することにより調製することができる。その際に、混合される成分を必要に応じて2パートまたはそれ以上のパートに分割して混合してもよく、例えば、(A)成分の一部および(C)成分からなるパートと、(A)成分の残部および(B-1)~(B-3)成分からなるパートとに分割して混合することも可能である。

その後、本発明の組成物を常温もしくは用途に応じた温度条件下で硬化させることによりシリコーンゲル硬化物が得られる。

【0046】

〔シリコーンゲル硬化物の針入度〕

本発明の組成物から得られる硬化物は、JIS K2220で規定される1/4コーンによる針入度が20~200の範囲を満たすことが必要であり、好ましくは30~120、より好ましくは40~80の範囲を満たすものである。この針入度が20より小さい場合には、低弾性率、低応力といったシリコーンゲル硬化物の特徴を発揮することが困難であり、200を超える場合には、シリコーンゲル硬化物としての形態を保持し難く、流動してしまう。

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、下記の実施例は本発明を何ら制限するものではない。なお、実施例中、「部」は「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表

10

20

30

40

50

し、「Vi」は「ビニル基」を表す。

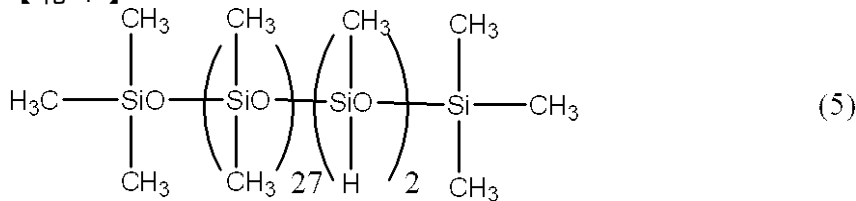
【0048】

[実施例1]

(A) 粘度が1,000mPa・sの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100部、(B-1) 下記式(5)：

【0049】

【化4】



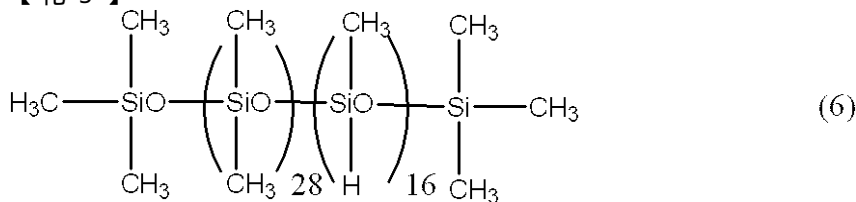
10

(式中、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ 単位との配列はランダムである。)

で表される粘度が30mPa・sの両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体3.5部、(B-2) 下記式(6)：

【0050】

【化5】



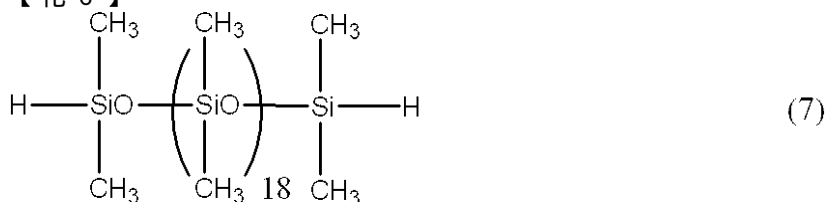
20

(式中、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}_{2/2}$ 単位との配列はランダムである。)

で表される粘度が100mPa・sの両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体0.05部、(B-3) 下記式(7)：

【0051】

【化6】



30

で表される粘度が18mPa・sの両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン6.5部、(C) 白金原子として1%含有する塩化白金酸ビニルシロキサン錯体のジメチルポリシロキサン溶液0.05部、およびメチルビニルシクロテトラシロキサン0.01部を均一に混合して組成物を得た。得られた組成物において、(A) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基1個あたりのケイ素原子結合水素原子の個数(以下、H/Viという)は(B-1)、(B-2)、(B-3)成分についてそれぞれ0.26、0.02、0.74であった。その後、該組成物を23で24時間硬化させて、針入度70の硬化物を得た。なお、針入度は、JIS K2220で規定される1/4コーンによる針入度である(以下、同じ)。

40

【0052】

[実施例2]

(A) 粘度が5,000mPa・sの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20部および粘度が600mPa・sの両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポ

50

リシロキサン 80 部、(B-1)式(5)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 5.5 部、(B-2)式(6)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 0.05 部、(B-3)式(7)で表される両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 4.8 部、(C)白金原子として 1% 含有する塩化白金酸ビニルシロキサン錯体のジメチルポリシロキサン溶液 0.05 部、ならびにメチルビニルシクロテトラシロキサン 0.01 部を均一に混合して組成物を得た。得られた組成物において、H/Vi は (B-1)、(B-2)、(B-3) 成分についてそれぞれ 0.37、0.02、0.52 であった。その後、該組成物を 60 で 60 分間加熱することにより硬化させて、針入度 70 の硬化物を得た。

10

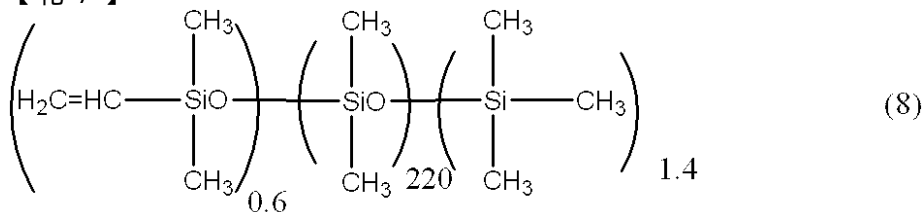
【0053】

[実施例 3]

(A) 粘度が 1,000 mPa・s の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 60 部および下記式(8)：

【0054】

【化 7】



20

で表される粘度が 800 mPa・s のジメチルポリシロキサン 40 部、(B-1)式(5)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 4 部、(B-2)式(6)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 0.2 部、(B-3)式(7)で表される両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン 2.8 部、(C)白金原子として 1% 含有する塩化白金酸ビニルシロキサン錯体のジメチルポリシロキサン溶液 0.05 部、ならびにメチルビニルシクロテトラシロキサン 0.01 部を均一に混合して組成物を得た。得られた組成物において、H/Vi は (B-1)、(B-2)、(B-3) 成分についてそれぞれ 0.41、0.11、0.44 であった。その後、該組成物を 23 で 24 時間硬化させて、針入度 65 の硬化物を得た。

30

【0055】

[実施例 4]

(A) 粘度が 5000 mPa・s の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 35 部および式(8)で表されるジメチルポリシロキサン 65 部、(B-1)式(5)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 5.6 部、(B-2)式(6)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 0.17 部、(C)白金原子として 1% 含有する塩化白金酸ビニルシロキサン錯体のジメチルポリシロキサン溶液 0.05 部、ならびにメチルビニルシクロテトラシロキサン 0.01 部を均一に混合して組成物を得た。(B-3)成分は用いなかった。得られた組成物において、H/Vi は (B-1)、(B-2)、(B-3) 成分についてそれぞれ 1.05、0.18、0 であった。その後、該組成物を 23 で 24 時間硬化させて、針入度 73 の硬化物を得た。

40

【0056】

[比較例 1]

実施例 1 において、(B-1)式(5)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体は使用せず、(B-2)式(6)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロ

50

ジェンシロキサン共重合体の量を0.5部に変更し、(B-3)式(7)で表される両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの量を3.5部に変更した以外は実施例1と同様にして、組成物および針入度65の硬化物を得た。得られた組成物において、H/Viは(B-1)、(B-2)、(B-3)成分についてそれぞれ0、0.21、0.41であった。

【0057】

[比較例2]

実施例1において、(B-1)式(5)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体と(B-3)式(7)で表される両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンは使用せず、(B-2)式(6)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体の量を0.9部に変更した以外は実施例1と同様にして、組成物および針入度55の硬化物を得た。得られた組成物において、H/Viは(B-1)、(B-2)、(B-3)成分についてそれぞれ0、0.38、0であった。

10

【0058】

[比較例3]

実施例3において、(B-1)式(5)で表される両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体は使用せず、(B-3)式(7)で表される両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンの量を7.1部に変更した以外は実施例3と同様にして、組成物および針入度65の硬化物を得た。得られた組成物において、H/Viは(B-1)、(B-2)、(B-3)成分についてそれぞれ0、0.11、1.12であった。

20

【0059】

[粘着性試験]

図1に示すように、アルミニウム製の基材片1および2((株)エンジニアリングテストサービス社製のA1テストピース、長さ50mm×幅25mm×厚さ1mm)おのこの一方の端部を、実施例1~4および比較例1~3のおのこの得られた組成物からなる組成物層を間に挟んで、長さ10mmにわたって重ね、前述の硬化条件で該組成物層を硬化させて、厚さ1.0mmのゲル層3を有する試験体を作成した。島津製作所製オートグラフAG-ISを用いてこの試験体の両端4と5を矢印の方向に切断速度50mm/minで引っ張ることにより、切断粘着力を測定した。結果を表1に示す。

30

【0060】

上記測定後に上記ゲル層と上記基材片との界面の状態を目視にて観察することにより破壊モードを確認した。ゲル層が凝集破壊している場合、表1では「ゲル破壊」と表示した。ゲル層が基材片の表面から剥離している場合、表1では「界面剥離」と表示した。

【0061】

[表面硬化性試験]

実施例1~4および比較例1~3のおのこの得られた硬化物の表面を指触した時の糸引きの有無を観察した。結果を表1に示す。糸引きが観察されなかった場合、表面硬化性が良好であると評価し、糸引きが観察された場合、表面硬化性が不良であると評価した。

40

【0062】

【表 1】

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 |
|------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| (B-1) 由来 H/Vi | 0.26 | 0.37 | 0.41 | 1.05 | — | — | — |
| (B-2) 由来 H/Vi | 0.02 | 0.02 | 0.11 | 0.18 | 0.21 | 0.38 | 0.11 |
| (B-3) 由来 H/Vi | 0.74 | 0.52 | 0.44 | — | 0.41 | — | 1.12 |
| 全H/Vi | 1.02 | 0.91 | 0.86 | 1.23 | 0.62 | 0.38 | 1.23 |
| 針入度 | 70 | 70 | 65 | 73 | 65 | 55 | 65 |
| 剪断粘着力 (kPa) | 55 | 75 | 43 | 35 | 12 | 7 | 23 |
| 破壊モード | ゲル 破壊 | ゲル 破壊 | ゲル 破壊 | ゲル 破壊 | 界面 剥離 | 界面 剥離 | ゲル 破壊 |
| 糸引き | なし | なし | なし | なし | あり | なし | あり |

10

20

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明の組成物を硬化させることにより得られるシリコーンゲル硬化物は、シリコーンゲルの特徴である低弾性率かつ低応力を有しつつ、基材への密着性が向上しているため、ICやハイブリッドIC等の電子部品の保護用途で長期耐久性の向上が期待される。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図1】本発明の組成物の硬化物の剪断粘着力を測定するのに使用した試験体の斜視図である。 30

【符号の説明】

【0065】

- 1 基材片
- 2 基材片
- 3 ゲル層
- 4, 5 試験体の両端

【 図 1 】

