

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5377846号
(P5377846)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

| | | |
|--------------|-----------|------------|
| (51) Int.Cl. | | F I |
| CO8L 83/07 | (2006.01) | CO8L 83/07 |
| CO8L 83/05 | (2006.01) | CO8L 83/05 |
| CO8K 3/00 | (2006.01) | CO8K 3/00 |

請求項の数 2 (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|--------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2007-291733 (P2007-291733) | (73) 特許権者 | 000221111 |
| (22) 出願日 | 平成19年11月9日 (2007.11.9) | | 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 |
| (65) 公開番号 | 特開2009-114403 (P2009-114403A) | | 東京都港区赤坂五丁目2番20号 |
| (43) 公開日 | 平成21年5月28日 (2009.5.28) | (74) 代理人 | 100087642 |
| 審査請求日 | 平成22年11月8日 (2010.11.8) | | 弁理士 古谷 聡 |
| | | (74) 代理人 | 100076680 |
| | | | 弁理士 溝部 孝彦 |
| | | (74) 代理人 | 100091845 |
| | | | 弁理士 持田 信二 |
| | | (74) 代理人 | 100098408 |
| | | | 弁理士 義経 和昌 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性シリコーンゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一分子中に少なくとも2個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有する、重合度が3000以上の生ゴム状のオルガノポリシロキサン：20～30質量部、

(B) 珪素原子に結合するアルケニル基が、一分子中に平均0.1個以上2個未満存在し、珪素原子に結合する残余の有機基が脂肪族不飽和結合を含まぬ置換または非置換の1価の炭化水素基であり、23における粘度が0.05～100Pa・sであるオルガノポリシロキサン：70～80質量部、

(但し、(A)、(B)成分の合計は100質量部である。)

(C) 一分子中に少なくとも2個の珪素原子と結合する水素原子を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：(A)及び(B)成分中のアルケニル基1モルに対して(C)成分中の珪素原子結合水素原子が0.1～10モルとなる量

(D) 無機充填剤：5～500質量部、

(E) 付加反応触媒：触媒量を含有してなり、室温(23)における粘度が50～800Pa・sの範囲で液状であることを特徴とする熱硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

(D) 無機充填剤が、粉碎石英、金属酸化物及びカーボンブラックより選ばれる1種又は2種以上である請求項1記載の熱硬化性シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

【 0 0 0 1 】

本発明は、無機充填剤の沈殿を抑えた、良好な安定性を示す熱硬化性シリコーンゴム組成物に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

従来、シリコーンゴムは、種々の無機充填剤を加えることにより、熱伝導性や導電性を付与させることができ、各種ロールや導電性材料として多用されている。

【 0 0 0 3 】

このような用途に用いられるシリコーンゴムにおいて、各種性能の向上を目的として、ベースポリマーであるオルガノポリシロキサンについての工夫が報告されている。

10

【 0 0 0 4 】

例えば、特許文献 1 では、特定の分散度のオルガノポリシロキサンを用いることにより、フッ素樹脂との接着性を向上させることが提案され、特許文献 2 では、重合度の異なる 2 種のオルガノポリシロキサンを用いることにより、導電性が安定し、また圧縮永久歪が小さいシリコーンゴム組成物が提案されている。

【 0 0 0 5 】

一方、この種のシリコーンゴム組成物における問題点として、経時安定性がある。即ち、各種ロールや導電性材料としてシリコーンゴム組成物を用いる場合、硬度や導電性の面から比較的少量の無機充填剤が配合されることが多いが、この無機充填剤が保存時に沈殿し、目的とする物性が得られないことがある。

20

【 0 0 0 6 】

上記特許文献 1、2 の組成物においても、この問題は解決されていない。

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 5 1 5 3 8 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 6 - 5 2 3 0 2 号公報

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、保存時の無機充填剤の沈殿が抑えられ、良好な安定性を示す熱硬化性シリコーンゴム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 】

30

【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ベースポリマーであるオルガノポリシロキサンとして、分子中に少なくとも 2 個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有するものと、一分子中に 2 個未満の珪素原子と結合するアルケニル基を含有するものとを併用することが極めて有効であることを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は、

(A) 一分子中に少なくとも 2 個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン：20 ~ 80 質量部、

(B) 珪素原子に結合するアルケニル基が、一分子中に平均 0 . 1 個以上 2 個未満存在し、珪素原子に結合する残余の有機基が脂肪族不飽和結合を含め置換または非置換の 1 価の炭化水素基であり、23 における粘度が 0 . 0 5 ~ 1 0 0 Pa · s であるオルガノポリシロキサン：20 ~ 80 質量部、

40

(但し、(A)、(B) 成分の合計は 1 0 0 質量部である。)

(C) 一分子中に少なくとも 2 個の珪素原子と結合する水素原子を含有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン：(A) 及び (B) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して (C) 成分中の珪素原子結合水素原子が 0 . 1 ~ 1 0 モルとなる量

(D) 無機充填剤：5 ~ 5 0 0 質量部、

(E) 付加反応触媒：触媒量

を含有してなり、室温で液状であることを特徴とする熱硬化性シリコーンゴム組成物であ

50

る。

【発明の効果】

【0010】

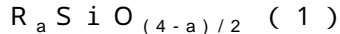
本発明の熱硬化性シリコンゴム組成物は、保存時の無機充填剤の沈殿が抑えられ、良好な安定性を示し、各種ロールや導電性材料として好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

(A)成分の一分子中に少なくとも2個の珪素原子と結合するアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、下記平均組成式(1)で示されるものを用いることができる。

【0012】



式中、Rは互いに同一又は異種の炭素数1~10、好ましくは1~8の非置換又は置換一価炭化水素基であり、aは1.5~2.8、好ましくは1.8~2.5、より好ましくは1.95~2.05の範囲の正数である。

【0013】

ここで、上記Rで示される珪素原子に結合した非置換又は置換の一価炭化水素基としては、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、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、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したものの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基、シアノエチル基等が挙げられるが、全Rの90%以上がメチル基であることが好ましい。

【0014】

また、Rのうち少なくとも2個(通常、2~50個)、好ましくは2~20個、より好ましくは2~10個がアルケニル基(炭素数2~8のものが好ましく、更に好ましくは炭素数2~6のものであり、特に好ましくはビニル基である。)であることが必要である。

【0015】

なお、このアルケニル基は、分子鎖末端の珪素原子に結合していても、分子鎖途中の珪素原子に結合していても、両者に結合していてもよい。

【0016】

本発明のオルガノポリシロキサンの構造は、基本的に主鎖部分が R_2SiO で示される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 $R_3SiO_{1/2}$ で示されるトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状構造を有することが好ましいが、部分的には分岐状の構造、環状構造などであってもよい。

【0017】

また、本発明においては、粘度調整等の目的で、(A)成分として、重合度の異なる2種以上のオルガノポリシロキサンを併用することが好ましい。

【0018】

具体的には、重合度が2000を超える生ゴム状のオルガノポリシロキサンを配合することが望ましく、より好ましくは3000以上であることが望ましい。

特に制約を受けるものではないが、(A)成分を構成するオルガノポリシロキサンの構成としては、この生ゴム状のポリシロキサンが10~40質量部(残りのポリオルガノシロキサンが40~70質量部)、好ましくは、10~30質量部(残りが50~70質量部)である。

【0019】

次に、本発明の(B)成分は、珪素原子に結合するアルケニル基が、一分子中に平均0

10

20

30

40

50

． 1 個以上 2 個未満存在し、珪素原子に結合する残余の有機基が脂肪族不飽和結合を含み置換または非置換の 1 価の炭化水素基であり、2 3 における粘度が 0 . 0 5 ~ 1 0 0 Pa · s であるオルガノポリシロキサンである。

【 0 0 2 0 】

アルケニル基は、ビニル基が好ましい。

【 0 0 2 1 】

また、アルケニル以外の残余の有機基は、脂肪族不飽和基を含み置換または非置換の 1 価の炭化水素基であり、具体的には、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、およびクロロメチル基、シアノエチル基、3 , 3 , 3 - トリフルオロプロピル基のような置換炭化水素が例示されるが、合成の容易さや取り扱い易さ等より、メチル基が好ましい。2 3 における粘度は、0 . 0 5 ~ 1 0 0 Pa · s、好ましくは、0 . 1 ~ 5 Pa · s の範囲から選ばれる。(B) のポリオルガノシロキサンのシロキサン骨格は、直鎖状でも分岐状でもよく、また両者の混合物でもよいが、合成のし易さより直鎖状であることが好ましい。珪素原子に結合するアルケニル基は、分子途中の珪素原子、末端の珪素原子のいずれに結合していてもよいが、反応速度等を考慮すると末端の珪素原子に結合していることが好ましい。このようなポリオルガノシロキサン (B) は、例えば、両末端に珪素原子に結合せるアルケニル基を有するアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンと、アルケニル基を含み直鎖状ないし分岐状のポリオルガノシロキサンを、必要があればアルケニル基を含み置換ポリオルガノシロキサンとともに前述の粘度範囲を実現する平均分子量と該アルケニル基を満足するように配合し、硫酸、塩酸、活性白土などの酸触媒、または水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムなどのアルカリ触媒の存在下に、常法によりシロキサンの切断、平衡化を行うことによって合成される。この場合、原料の一部として環状ポリシロキサン、特にアルケニル基を含み置換環状ポリシロキサンを併用してもよい。平衡化の後、常法により触媒を除去し、減圧で加熱することにより、副生した、ないし未反応の低分子ポリオルガノシロキサンを除去し、精製される。

【 0 0 2 2 】

本発明においては、構造の異なるオルガノポリシロキサンをある特定比率で配合する特徴があり、(A) 成分と (B) 成分の配合比率は、(A)、(B) 成分の合計 1 0 0 質量部中、(A) 成分が 2 0 ~ 8 0 質量部となる量である。(A) 成分が 2 0 質量部未満の場合 (即ち、(B) 成分が 8 0 質量部を超える場合) など、この比率を一脱した範囲や、一種のポリオルガノシロキサンを用いた場合は、十分な効果がみられない。

【 0 0 2 3 】

次に、(C) 成分のオルガノポリシロキサンは本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも 2 個の珪素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(C) 成分中の珪素原子結合水素原子の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端および / または分子鎖側鎖が挙げられる。(C) 成分中の有機基として具体的には、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、フェネチル基等のアラルキル基 ; クロロメチル基、3 - クロロプロピル基、3,3,3 - トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、(C) 成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、好ましくは直鎖状である。

【 0 0 2 4 】

(C) 成分の粘度は特に限定されず、好ましくは 2 3 における粘度が 0 . 0 0 5 ~ 1 0 Pa · s の範囲内であり、さらに好ましくは 0 . 0 1 ~ 1 Pa · s の範囲内である。これは、(C) 成分の 2 3 における粘度が 0 . 0 0 5 Pa · s 未満であると、得られる硬化被膜の

10

20

30

40

50

物理的性質、特に柔軟性と伸びが低下するためであり、またこれが10 Pa・sを超えると、得られる組成物の粘度が高くなり、その取扱作業性が悪化するためである。(C)成分の配合量は、(A)及び(B)成分中のアルケニル基1モルに対して(C)成分中の珪素原子結合水素原子が0.1~10モルの範囲内となる量であることが必要であり、好ましくはこれが0.5~5モルの範囲内となる量である。これは、(C)成分の配合量が、(A)及び(B)成分中のアルケニル基1モルに対して、(C)成分中の珪素原子結合水素原子が0.1モル未満であると、残存する(A)及び(B)成分中のアルケニル基が耐熱性悪化の原因となり得るためである。またこれが10モルを超えると、得られる硬化被膜の硬度が経時的に変化しやすくなり、また熱衝撃を受けた場合や高温下で該硬化被膜にクラックや膨れを生じてしまうためである。

10

【0025】

(D)成分の無機充填剤としては特に制限されるものではなく、各種無機充填剤が使用できるが、粉碎石英、酸化アルミニウム等の金属酸化物及びカーボンブラックより選ばれる1種又は2種以上であることが特に好ましい。

【0026】

(D)成分の無機充填剤の配合量は、(A)、(B)成分の合計100質量部に対して、種類に応じて、5~500質量部である。

【0027】

導電性や熱伝導性の効果発現に有効な量として、この範囲が好ましい。また、特に制約を受けるものではないが、一種でもよいし、二種以上混合して配合されてもよい。

20

【0028】

また、本発明の効果を妨げない範囲内であれば、公知技術の任意成分として、耐熱添加材等で知られる、酸化鉄(ベンガラ)等、補強性充填材として知られる煙霧質シリカ等を配合しても構わない。

【0029】

次に、(E)成分の付加反応触媒としては、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と1価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などの白金族金属触媒が挙げられる。なお、この付加反応触媒の配合量は触媒量とすることができるが、通常、金属分として(A)成分及び(B)成分の合計質量に対して0.5~1,000ppm、特に1~500ppm程度配合することが好ましい。

30

【0030】

本発明のシリコーンゴム組成物には、必要に応じて、低分子シロキサンエステル、シラノール、例えばジフェニルシランジオール等の分散剤、エチニルシクロヘキサノールなどのアセチレンアルコール、テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンなどの環状ビニルシロキサン、ベンゾトリアゾールなどのトリアゾール化合物等の反応制御剤、難燃性を付与させるハロゲン化合物などを本発明の目的を損なわない範囲で添加混合してもよい。

【0031】

本発明のシリコーンゴム組成物の室温(23)における粘度は、好ましくは30~1000 Pa・s、より好ましくは50~800 Pa・sの範囲である。30 Pa・s未満では、顕著に充填材の沈降が見られ、1000 Pa・sを超える粘度では、成形時の圧力が高くなりすぎて、やはり体積抵抗率が安定しなくなってしまう場合がある。なお、本発明において、粘度はBH型、BS型等の回転粘度計などにより測定することができる。

40

【実施例】**【0032】**

以下、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、以下の例において部はいずれも質量部を示す。

硬度の評価は、JISA硬度計を用い、JISK6249に準拠し評価した。

密度の評価は、JISK6249に準拠し評価した。

50

粘度は、B型回転粘度計による見かけ粘度として測定した。

経時後の評価は、配合した組成物に対して、保管容器の上澄みをとって同様に評価測定した。

【0033】

実施例1

両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する生ゴム状ジメチルポリシロキサン（重合度8,000、ビニル基含有量0.08mmol/g）30部、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有するモノビニル基含有ポリシロキサン（粘度約1000cP、ビニル基含有量0.05mmol/g）70部、粉碎石英（龍森工業製、クリスタライトVX-S）50部をプラネタリーミキサーに入れ、30分間10 10
間攪拌を続けた後、3本ロールに1回通した。その後、架橋剤として両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサン（重合度17、Si-H量6.0mmol/g）4部、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール0.1部、白金触媒（Pt濃度1%）0.1部を添加し、15分間攪拌を続けてシリコンゴム組成物を得た。この組成物の室温（25℃）での粘度をBH型粘度計、ローター7番を使用し、10rpmの条件で測定した。また、硬さと密度を測定した。更に、この組成物を6ヶ月室温で保存後に、粘度、硬さ、密度を測定した。結果を表1に記した。

【0034】

実施例2

両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有するジメチルポリシロキサン（粘度約1000cP、ビニル基含有量0.1mmol/g）75部、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する生ゴム状ジメチルポリシロキサン（重合度8,000、ビニル基含有量0.08mmol/g）5部、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有するモノビニル基含有ポリシロキサン（粘度約1000cP、ビニル基含有量0.05mmol/g）20部、酸化亜鉛（ハクスイテック製、酸化亜鉛2種）200部をプラネタリーミキサーに入れ、30分間攪拌を続けた後、3本ロールに1回通した。その後、架橋剤として両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサン（重合度17、Si-H量6.0mmol/g）7部、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール0.1部、白金触媒（Pt濃度1%）0.1部を添加し、15分間攪拌を続けてシリコンゴム組成物を得て、実施例1と同様に 20 30
評価した。

【0035】

実施例3

両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有する生ゴム状ジメチルポリシロキサン（重合度8,000、ビニル基含有量0.08mmol/g）20部、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され側鎖にビニル基を有するモノビニル基含有ポリシロキサン（粘度約1000cP、ビニル基含有量0.05mmol/g）80部、カーボンブラック（電気化学工業製、デンカブラック）25部をプラネタリーミキサーに入れ、30分間攪拌を続けた後、3本ロールに1回通した。その後、架橋剤として両末端及び側鎖にSi-H基を有するメチルヒドロジェンポリシロキサン（重合度17、Si-H量6.0mmol/g）5部、反応制御剤としてエチルシクロヘキサノール0.1部、白金触媒（Pt濃度1%）0.1部を添加し、15分間攪拌を続けてシリコンゴム組成物を得て、実施例1と同様に評価した。 40

【0036】

比較例1～3

表1に示すように、モノビニル基含有ポリシロキサンを配合しない以外は実施例1～3と同様の組成にて組成物を得て、実施例1と同様に評価した。

【0037】

【表 1】

| | 実施例 | | | 比較例 | | |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| (A)ビニル基含有ポリシロキサン 粘度約1000cP | 0 | 75 | | 70 | 85 | 80 |
| (A)ビニル基含有ポリシロキサン生ゴム | 30 | 5 | 20 | 30 | 5 | 20 |
| (B)モノビニル基含有ポリシロキサン 粘度約1000cP | 70 | 20 | 80 | 0 | 0 | 0 |
| (D)粉碎石英 龍森工業製クリスタイトVX-S | 50 | | | 50 | | |
| (D)カーボン 電気化学工業製 デンカブラック | | | 25 | | | 25 |
| (D)酸化亜鉛 ハスイテック製 酸化亜鉛2種 | | 200 | | | 200 | |
| (E)白金溶液 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| エチニルシクロヘキサノール | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| (C)ハイドロジェン基含有ポリシロキサン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 硬さ、JISA | 9 | 30 | 40 | 15 | 35 | 50 |
| 密度 | 1.25 | 1.9 | 1.15 | 1.25 | 1.9 | 1.15 |
| 粘度、Pas | 100 | 150 | 500 | 110 | 150 | 500 |
| 経時後、6ヶ月後 | | | | | | |
| 硬さ、JISA | 9 | 30 | 40 | 11 | 30 | 47 |
| 密度 | 1.25 | 1.89 | 1.15 | 1.17 | 1.78 | 1.11 |
| 粘度、Pas | 100 | 148 | 500 | 80 | 130 | 470 |

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 太田代 幸樹

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

審査官 岡崎 忠

(56)参考文献 特開2005-068273(JP,A)

特開2006-052362(JP,A)

特開2001-051538(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16

C08K 3/00 - 3/40