(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3786718号
(P3786718)
(45)発行日　平成18年6月14日(2006.6.14)　(24)登録日　平成18年3月31日(2006.3.31)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 83/04	(2006.01)	C08L	83/04
C08K 3/08	(2006.01)	C08K	3/08
C08K 9/04	(2006.01)	C08K	9/04

請求項の数 1　(全 12 頁)

(21)出願番号	特願平4-318036
(22)出願日	平成4年11月27日(1992.11.27)
(65)公開番号	特開平5-230373
(43)公開日	平成5年9月7日(1993.9.7)
審査請求日	平成11年1月5日(1999.1.5)
審判番号	不服2001-16985(P2001-16985/J1)
審判請求日	平成13年9月25日(2001.9.25)
(31)優先権主張番号	800298
(32)優先日	平成3年11月29日(1991.11.29)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド（番地なし）
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(72)発明者　リチャード　リロイ　コール
アメリカ合衆国，ミシガン，ベイ　シティ，ハーバー　コーブ　１１０８
(72)発明者　ジーン　エレン　フィオーリ
アメリカ合衆国，ミシガン，ミッドランド，ヌアミ　ドライブ　５３０６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性材料を生ずる硬化性オルガノシロキサン組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
硬化した形態で導電性を示す硬化性オルガノシロキサン組成物であって、
(a) 硬化剤との反応により硬化材料に変わりうるオルガノポリシロキサン、
(b) 前記オルガノポリシロキサンを前記硬化材料に変えるに充分な量の硬化剤、及び
(c) 前記硬化材料に導電性を与えるに充分な所定量の微細に分割された銀粒子、
を均質に混合して得られるものを含むものであり、前記銀粒子の表面に少なくとも１種のエステル化脂肪酸の皮膜が存在する組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は硬化性オルガノシロキサン組成物に関する。より詳しくは、本発明は、組成物から調製される硬化材料に導電性を与える微細に分割された銀粒子を含む硬化性オルガノシロキサン組成物に関する。この銀粒子は、公知の処理剤で被覆された銀粒子を使用して達せられる値に較べて、これら粒子を含む硬化材料の導電性を増加させるだけでなく、１００℃を越える温度への長期の曝露の間この材料が導電性を保持する能力をも改善する特異な皮膜を有する。
【０００２】
【従来の技術】
ポリマー組成物にカーボンブラック又は銀のような微細に分割された導電性材料を加える

ことにより、種々の有機ポリマーや有機ケイ素ポリマーに導電性を与えることは公知である。微細に分割された粒子を形成するために銀を加工すること、及び得られた粒子をポリマー組成物に高濃度で配合することを促進するためにステアリン酸のような有機脂肪酸で銀を処理することも公知である。

【０００３】

微細に分割された固体銀粒子は、球状粉末又はフレーク状の形で入手できる。一般にフレークの相互接触面積は、粉末のそれより大きいので、いくつかの用途においてはフレークが好ましい。

【０００４】

商業的に入手しうる形態の銀フレークは、一般に、加工助剤としての脂肪酸の皮膜を持つ。もし、フレークを組成物中に含有させるときに皮膜が除かれなければ、銀フレーク上に存在する皮膜は、最終組成物の導電性を減少させるだろう。脂肪酸は極性であり、硬化性オルガノシロキサン組成物は、一般には無極性なので、脂肪酸皮膜は、組成物の調製の間、粒子上に残る傾向があり、硬化材料の導電性に悪影響を及ぼす。脂肪酸の存在は、オルガノシロキサン組成物の硬化に障害を妨げる場合もある。

【０００５】

皮膜のない球状銀粒子は商業的に入手できるが、硬化したサンプルを約１５０℃で少なくとも２日熱エージングした後の体積抵抗率が１ミリオーム／cmであるのに必要な濃度で、オルガノシロキサン組成物中に、これらを分散するのは難しい。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の１つの目的は、意図する最終用途、例えば、被覆材料又は接着剤として、もはや適当でない程度までに、組成物の粘度を高めることなく、組成物に配合しうる微細に分割された銀粒子の濃度を高めることにより、硬化性オルガノシロキサン組成物から調製されるエラストマー、ゲル及び樹脂の導電性を増加させることである。

【０００７】

本発明の第２の目的は、硬化して、高温、典型的には１５０℃以上の温度に長期間暴露した後、当初の導電性を保持する導電性ゲル、エラストマー又は樹脂を生ずる銀充填硬化性オルガノシロキサン組成物を提供することである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、オルガノシロキサン組成物中の導電性充填材として用いる微細に分割された銀粒子を、これを組成物の硬化性成形品中に含有せしめる前に、脂肪酸のエステルで処理することにより達せられる。驚くべきことに、これらエステルは、組成物の硬化及び／又は硬化材料の導電性に、従来技術の遊離脂肪酸が及ぼすような悪影響を与えない。

【０００９】

好ましい組成物は、白金で触媒されるヒドロシリル化反応により硬化する。

【００１０】

本発明は、硬化した形態で導電性を示す改善された硬化性オルガノシロキサン組成物であって、(a) 硬化剤との反応により硬化材料に変わりうるオルガノポリシロキサン、(b) 前記オルガノポリシロキサンを前記硬化材料に変えるに充分な量の硬化剤、及び(c) 前記硬化材料に導電性を与えるに充分な所定量の微細に分割された銀粒子、を均質に混合して得られるものを含むものを提供する。

【００１１】

本発明の硬化性組成物を特徴づける改善は、微細に分割された銀粒子の表面に、エステル化脂肪酸の皮膜が存在することである。この皮膜は、典型的には、銀粒子を硬化性オルガノシロキサン組成物中に配合する前に施される。

【００１２】

本発明に従う微細に分割された銀粒子に適用できるエステル化脂肪酸は、典型的には、炭素原子数１０～２０又はそれ以上の飽和又はエチレン性不飽和のカルボン酸及び炭素原子

数１～約１０で少なくとも１つの水酸基を含むアルコールから誘導されるものである。適当なカルボン酸としては、デカン酸、ドデカン酸、デセン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、リノール酸及びオレイン酸があるが、これらに限られない。このエステルのアルコール部分は、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソ－プロピルアルコール、又はブチルアルコール、ヘキシルアルコール、シクロヘキシルアルコール、オクチルアルコールもしくはデシルアルコールのいずれかの異性体から誘導されたものであることができる。メチルエステルが特に好ましい。

【００１３】

本発明の組成物を用いて得られる硬化オルガノシロキサン材料としては、ゲル、エラストマー及び樹脂を含むが、これらに限られない。これらの材料において、最高の導電性を達するためには、硬化性組成物中の銀粒子の濃度は、この組成物を調製し望みの方法で加工しうる最高値であるべきである。

【００１４】

本発明の硬化性組成物は、典型的には、約８０wt%までの銀又は銀被覆粒子を含む。約８０wt%を越えると、組成物を凝集性皮膜として適用したり、従来の方法及び装置を用いて二次加工することができない程に、その粘度が増加する。銀被覆粒子又は７０wt%未満の固体銀粒子を含む硬化性組成物から調製される皮膜又は他の硬化品の導電性は、多数の用途において充分に高くないかも知れない。

【００１５】

銀被覆粒子は、導電性又は非導電性基体上に銀の表面層を含む。適当な基体としては、銅、アルミニウム等の金属及びガラスや有機ポリマー等の非金属材料を含むが、これらに限られない。

【００１６】

最大の導電性を得るためには、銀粒子の直径は、好ましくは０．５～１００μｍ の範囲である。

【００１７】

粒状の固体銀は、典型的には硝酸銀のような銀化合物の化学的又は電気化学的還元によって得られる。

【００１８】

微細に分割された固体銀粒子が導電性充填材として用いられるときは、この粒子は本質的に、回転楕円体又は長い形をしている。好ましい態様においては、粉末の粒子は、ボールミル又は同様な装置で加工してフレークにしたものである。

【００１９】

低水準の体積抵抗率（導電性を表わす一手段）をうるためには、銀粒子の体積抵抗率は、好ましくは、０．２ミリオーム－cmより小さくあるべきである。体積抵抗率（R_v）は、典型的にはオーム－cmで表わされ、式$R_v = R〔(wt)／L〕$を用いて計算される。ただし、ここにＲは、オーム計又は同等な抵抗測定手段を用いて、オームで測ったサンプルの電気抵抗であり、ｗ及びｔはサンプルのcm単位の巾と厚さであり、Ｌは抵抗測定装置の導電体間のcmで測った距離である。

【００２０】

本発明の組成物の著しい特徴は、銀粒子の表面上にエステル化脂肪酸の皮膜が存在することである。この皮膜は、遊離脂肪酸又は他の材料の従来の皮膜を銀製品に適用するのに用いたのと同じ方法を用いて適用しうる。粒子がボールミル操作で形成されたフレークの形態をしているときは、エステル化脂肪酸の皮膜は、ボールミル操作の間に適用しうる。

【００２１】

典型的な硬化性オルガノシロキサン組成物における主たる有機ケイ素成分は、硬化性オルガノポリシロキサンであり、以後「成分Ａ」と言う。重合度いかんによって、成分Ａの粘度は、流し込み可能な液体から、重力の影響下では流れない硬いゲル、ガム又は樹脂にわたりうる。選定されるオルガノポリシロキサンの種類は、硬化材料に望まれる物性に加えて、望みの加工及び硬化条件に依存する。

【００２２】
成分Ａにおいて存在する反復単位は、$RSiO_{3/2}$、R_2SiO及び$R_3SiO_{1/2}$の１つ以上（ここに、Ｒは未置換又は置換１価炭化水素基を表わす。）でありうる。この成分は、約５０モル％までの$SiO_{4/2}$単位をも含みうる。
【００２３】
硬化した材料が、ゲル又はエラストマーであるときは、成分Ａは、典型的にはケイ素原子１個あたり、平均１．８～２．２個の炭化水素基を含む。この用途には、ジオルガノポリシロキサンが好ましい。
【００２４】
最終硬化製品により高い程度の架橋が望まれるならば、成分Ａのケイ素原子上の炭化水素基の平均数は、１に近づく。
【００２５】
上記の反復単位の式においてＲで示された、成分Ａのケイ素原子に結合した有機基は、典型的には、１価の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基である。この炭化水素基は１～１０個以上の炭素原子を含む。これらの炭化水素基は、アルキル、例えばメチル及びエチル、アルケニル、例えばビニル、アリル及び５－ヘキセニル、シクロアルキル、例えばシクロヘキシル、アリール、例えばフェニル、アルカリール、例えばトリル、並びにアラルキル、例えばベンジルでありうる。ハロゲン化炭化水素基の例としては、クロロメチル及び３，３，３－トリフルオロプロピルがあるが、これらに限られない。
【００２６】
好ましくは、成分Ａ中に存在する有機基の少なくとも５０％はメチルであり、残りは、もし存在すれば、フェニル、３，３，３－トリフルオロプロピル及びアルケニルである。
【００２７】
種々の反応性基を含む硬化性オルガノシロキサン組成物が、当技術分野で公知である。成分Ａ上に存在する反応性基の種類は、組成物を硬化するのに用いられる反応によって決定される。組成物が、放射線及び他の遊離基発生剤の非存在下で開始される化学反応により硬化するときは、反応性基は、典型的には、水酸基、アルコキシ基又はアルケニル基であり、典型的には、成分Ａの各分子の末端ケイ素原子上に位置している。
【００２８】
組成物が雰囲気中の湿分の存在下で硬化可能であれば、成分Ａは、典型的には、ケイ素に結合した水酸基、シラノール基とも呼ばれるもの、を含むジオルガノポリシロキサンである。
【００２９】
成分Ｂは遊離基源、又は、本発明の組成物の硬化の間に成分Ａ上に存在する基と反応するケイ素に結合した基を少なくとも２つ含む有機ケイ素化合物である。成分Ｂ上の反応基の種類は、組成物を硬化させるときの条件によって決定される。
【００３０】
湿分硬化性組成物においては、成分Ｂ上に存在する基は、典型的には、アルコキシ、アセトキシ、アミノキシ、アミド又はケトキシモである。これらの基は、大気中の湿分の存在下に加水分解してシラノール基を生ずる。カルボン酸の金属塩又はオルガノチタネートのような硬化触媒も、これらの組成物中に存在してよい。
【００３１】
他の種類の硬化性オルガノシロキサン組成物は、成分Ａ上のシラノール基と、成分Ｂ中に存在するケイ素に結合した水素原子とにより硬化材料を形成する反応を用いる。この反応は、カルボン酸の金属塩により触媒されうる。
【００３２】
遊離基機構による組成物の硬化は、適当な光化学分解により活性化される遊離基源例えばアゾ化合物への紫外線照射作用により、又は有機過酸化物を含む組成物を、この有機過酸化物の分解温度より高い温度に加熱することにより、達成できる。銀が有機過酸化物による硬化を妨げるか又は失活させることがわかったので、有機過酸化物は、本発明の組成物

にとって適当な硬化剤でないかも知れない。

【００３３】

本発明のオルガノシロキサン組成物の好ましい種類は、白金により触媒されるヒドロシリル化反応により硬化する。これらの組成物は、典型的には、最小限、１分子あたり少なくとも２つのアルケニル基、例えばビニルを含むオルガノポリシロキサン（成分Ａ）、成分Ｂとしての１分子あたり平均してケイ素に結合した水素原子を少なくとも２つ含むオルガノ水素ポリシロキサン、及びヒドロシリル化触媒又は硬化触媒としての白金金属又は白金化合物を含む。

【００３４】

架橋生成物を形成することが望まれるならば、オルガノポリシロキサン１分子あたりのエチレン性不飽和炭化水素基及びオルガノ水素ポリシロキサン１分子あたりのケイ素に結合した水素原子の平均数の合計は４より大きくあるべきである。

【００３５】

白金により触媒されるヒドロシリル化反応により硬化する組成物は、全反応体及び触媒の全てを一旦組み合わせると、周囲条件下でも硬化を始めることがあるから、この硬化性組成物は、作業時間及び／又は組成物の貯蔵安定性を増すために、しばしば白金触媒抑制剤を含む。最終用途及び硬化材料の示すべき望みの物理的性質いかんによって、硬化性組成物は、補強充填材、例えば微細に分割されたシリカを含んでよい。

【００３６】

一旦、オルガノポリシロキサン、硬化剤及び白金含有触媒を組合わせると、白金触媒抑制剤が存在してもヒドロシリル化反応が始まるかも知れない。このため、この種の硬化性オルガノシロキサン組成物は、少なくとも２つの容器に詰めるのが望ましいであろう。オルガノ水素ポリシロキサン及び白金含有ヒドロシリル化触媒は別々の容器に入れる。

【００３７】

ヒドロシリル化反応を用いる組成物の早期硬化を避ける第２の方法は、硬化触媒を、熱可塑性又は熱硬化性の有機樹脂又はシリコーン樹脂の微細に分割された粒子中に封入することである。マイクロカプセル化白金含有ヒドロシリル化触媒を含む硬化性オルガノシロキサン組成物は、米国特許第４，７６６，１７６号（1988年８月23日発行）に述べられている。

【００３８】

本発明の組成物は、硬化性組成物の加工性又はこれら材料から調製される硬化材料の性質を改善するために、任意成分を含みうる。典型的な任意成分としては、微細に分割されたシリカのような補強充填材、非補強充填材、充填材処理剤、接着促進剤、難燃剤、熱安定剤、顔料及び染料があるが、これらに限られない。

【００３９】

本発明の硬化性組成物は、複数の成分、特に銀粒子を含む成分の均質な混合物を生ずるどんな適当な手段によっても調製しうる。オルガノシロキサン組成物を調製するのに広く用いられているブレンディング装置としては、ブレード・パドルミキサー、ドウミキサー又はシグマブレードミキサー、遊星形ミキサー、バンバリーミキサー及びゴム配合ミキサーがあるが、これらに限られない。

【００４０】

ミキサーに成分を加える順序は、通常重要でない。典型的な調製においては、ポリジオルガノシロキサン、銀含有粒子の少なくとも一部、充填材及びもしあれば任意成分をブレンドして均質にし、その後、もしあれば追加の銀と共に硬化剤を加え、均質な組成物が生ずるまで、室温で混合操作を継続する。好ましい組成物においては、成分Ａ及びＢは液体である。

【００４１】

本発明の導電性オルガノシロキサン組成物は、被覆材として、並びに弾性及び剛性の造形品を調製するための出発材料として有用である。典型的な用途としては、導電性接着剤並びに電気装置及び電子装置用の皮膜があるが、これらに限られない。

【００４２】
【実施例】
以下の例は、本発明の好ましい硬化性組成物を述べたもので、特許請求の範囲に定義された本発明の範囲を限定するものと解釈すべきでない。特に断らない限り、全ての部及び％は重量基準である。粘度と、導電率以外の硬化組成物の物性とは２５℃で測定した。
【００４３】
例で述べる組成物において、導電性充填材として用いた３つのタイプの微細に分割された銀粒子は、ＡＳＴＭ試験手順 No.Ｂ３３０－６５を用いて測定してサイズが０．５～１０μｍであった。これら粒子の見掛密度は、ＡＳＴＭ試験手順Ｂ３２９－７０で測定して５～４０ｇ／立方インチであった。
【００４４】
３つのタイプの銀粒子の１つは、粒子上に連続皮膜を形成する従来法を用いて、本発明のエステル化脂肪酸であるメチルオレエートで被覆されたものである（タイプＡ）。
【００４５】
第２のタイプの粒子は、従来技術の被覆材料である未エステル化脂肪酸で被覆されたものである（タイプＢ）。このタイプの粒子を含む硬化性組成物は比較の目的で用いた。
【００４６】
第３のタイプの銀粒子は処理されず（タイプＣ）、第２の比較組成物を調製するのに用いた。
【００４７】
タイプＢ及びＣとして識別される粒子を含む組成物は、本発明の範囲外であり、比較の目的のために評価された。
【００４８】
抵抗値の測定は、１５０℃で２時間硬化したサンプルを用い、円筒状金メッキ容器中で、この容器の中心に金の導体を配置してこれを第１の電極とし、この容器の壁を第２の電極として測定した。
【００４９】
（例１）
次の成分を均質にブレンドして硬化性オルガノシロキサン組成物を調製した：
【００５０】
２５℃で約０．４ Pa・ｓの粘度を有するジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン１９７．５部、
【００５１】
ヘキサクロロ白金酸と sym－テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物であって、白金含量を０．７wt％とするに充分な量の液体ジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンで希釈したもの２．１部、
【００５２】
１分子あたり平均５つのメチル水素シロキサン単位及び３つのジメチルシロキサン単位を有し、ケイ素に結合した水素原子の含量が約０．７～０．８wt％のトリメチルシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン１．９部、及び
【００５３】
触媒抑制剤としての環状メチルビニルシロキサン０．９部。
【００５４】
タイプＡ，Ｂ及びＣの銀粒子を、表１に示す濃度（wt％）でこの組成物に配合した。７０wt％の脂肪酸エステル被覆銀粒子を含む本発明の組成物及び未被覆銀粒子を含む比較例は、等しい粘度値を示した。
【００５５】
セラミック容器に、予め脱気した硬化性組成物を詰めて、体積抵抗率測定用テストサンプルを調製した。次いで、この詰めた容器を１５０℃に保った炉中に２時間置いて、この組成物を硬化させた。硬化したこのサンプルを周囲温度に冷却した後、各サンプルの長さ１

インチ（2.5cm）の抵抗（R）を、マイクロオームメーターを用いて直接読みとった。次いでサンプルの体積抵抗率（R_v）を次の式を用いて計算した：

【００５６】

R_v（Ω－cm）＝〔R（Ω）×１cm^2(断面積)〕／２．５cm（電流路長）

【００５７】

３つの異なったタイプの銀粒子を含むサンプルについての体積抵抗率の値を表１に示す。

〔表1〕

銀 皮膜	wt%	R (Ω)	体積抵抗率 (mΩ－cm)
エステル(A)	70.0	0.020	１．３
酸 (B)	70.0	N.R.	－
な し (C)	50.0	0.088	７．７

注)： N.R.＝サンプルを通って流れる電流は低過ぎてオームメーターで読みとれず。

【００５８】

（例２）

この例は、脂肪酸エステルの皮膜を有する銀粒子を含む硬化した組成物が、１０５℃での長期曝露後に、それらの低い電気抵抗値を保持する能力を示す。未被覆銀粒子を含む組成物は比較のために用いた。

【００５９】

メチルオレエート（本発明の脂肪酸エステルで、表２中では「エステル」と表示）の皮膜を含むタイプＡ銀粒子を、組成物全重量基準で７９．９６％の濃度で使用した他は、例１に述べたのと同じタイプ及び相対的量の成分を用いて、硬化性組成物を調製した。

【００６０】

比較用に調製した組成物は、硬化性組成物の重量を基準にして６０．０２wt%の未被覆銀粒子を含んでいた。

【００６１】

２つの被覆用組成物の粘度は等しかった。

【００６２】

硬化性材料のテストサンプルは、硬化性組成物を、寸法1.25×0.75×0.06インチ（3.2×1.9×0.15cm）の型に入れ、１５０℃で２時間加熱して調製した。

【００６３】

本発明の組成物及び未処理銀粒子を含む組成物を用いて調製されるテストサンプルの抵抗は、寸法１×３インチ（2.5×7.6cm）の２つの金メッキしたアルミニウムストリップの間にテストサンプルをはさんで測定した。これらサンプルの抵抗を前記金メッキしたストリップを電極として用いてマイクロオームメーターで測定した。

【００６４】

当初の抵抗値を測定した後、テストサンプルを１０５℃に保った炉中に、合計３８４時間置いた。これらサンプルを表２に示す時間間隔で取り出し、抵抗の測定をくり返した。抵抗値を、２つのサンプルの曝露時間と共に表２に示す。

【００６５】

〔表２〕

皮　膜	１０５℃での曝露時間ｎ時間後の抵抗（ｍΩ）；ｎ＝									
	0	17	39	61	89	107	131	203	290	384
エステル	1.1	1.0	0.8	1.3	1.2	1.5	0.8	2.6	1500	1200
な　し	0.4	0.6	0.7	12	10	10	7	140	260	16

【００６６】
表２のデータは、脂肪酸のメチルエステルで処理した銀粒子を含むサンプルが１０５℃で約２０３時間当初の低抵抗値を保持したことを証明する。未処理銀粒子を用いて調製したサンプルの抵抗は、同じ温度に６１時間暴露した後、当初の値の１０倍を越える値に増加した。
【００６７】
（例３）
この例は、本発明の組成物を接着剤として用いることを説明する。
【００６８】
本発明の硬化性組成物及び２つの比較用組成物を、以下の成分を均質にブレンドすることにより調製した。
【００６９】
１分子あたり平均１５０個のフェニルメチルシロキサン単位及び３５０個のジメチルシロキサン単位を有する液体ジメチルビニルシロキシ末端オルガノシロキサンコポリマー６．１３部、
【００７０】
ヘキサクロロ白金酸と sym－テトラメチルジビニルジシロキサンの反応生成物であって、白金含量０．７wt%を達するに充分な量の液体ジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンで稀釈したもの０．２部、
【００７１】
約４wt%のケイ素に結合した水酸基を含む液体ヒドロキシル末端ポリメチルビニルシロキサン０．１９部及びグリシドキシプロピルトリメトキシシラン０．１９部の混合物で、７０℃で１６８時間加熱し、この時、水銀柱２０mmの圧力下に７０℃に加熱して揮発性物質を除いたもの、
【００７２】
１分子あたり平均５個のメチル水素シロキサン単位及び３個のジメチルシロキサン単位を有し、ケイ素に結合した水素原子の含量が約０．７wt%であるトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサン０．７９部、及び
【００７３】
上述の例１に述べた、以下の３つのタイプ及び量の銀粒子の内の１つ：
【００７４】
脂肪酸エステルで被覆した銀粒子７７．３wt%（硬化性組成物の重量基準）（タイプＡ）
【００７５】
脂肪酸で被覆した銀粒子７３．９wt%（タイプＢ）
【００７６】
未被覆銀粒子６３．４wt%（タイプＣ）
【００７７】
０．５ rpm で回転する＃５２スピンドルを備えたブルックフィールド型ＤＶ－IIコーン・プレート型粘度計を用いて、３つの組成物の粘度を測定した。粘度値は、Ａ＝２６００ポイズ、Ｂ＝２０８０ポイズ、Ｃ＝４５２０ポイズであった。
【００７８】
体積抵抗率測定用テストサンプルを次のようにして作った。３M社の Miracle Scotch Te

pe（商標）の２つの平行なストリップを、ガラス顕微鏡スライド上に３インチ（7.６cm）長さで配置した。これらストリップは 0.125インチ（0.32cm）離して置いた。評価すべき硬化性組成物の一部を前記２つのテープストリップの間の領域の一端に置き、２つのテープストリップにまたがって４５°に保持しつつ安全かみそりの刃を引き、この組成物を、これらストリップ間の領域中に一様に分布させてテープストリップにほぼ等しい厚さ(0.002インチ、0.005cm)を有する連続皮膜を形成させて前記領域を被覆した。次いで、このテープストリップを除き、被覆したスライドを１５０℃に保った強制空気循環炉中に２時間置いて前記皮膜を硬化させた。

【００７９】

硬化皮膜の電気抵抗を、マイクロオームメーターと電流約１ミリアンペアを用い、測定した。マイクロオームメーターの電極は、１．０インチ（2.54cm）離して置いた。

【００８０】

サンプルの体積抵抗率（R_v）は、例１に記載しているように次の式を用いて計算した。

【００８１】

R_v （Ω－cm）＝〔（R)(0.32cm)(0.005cm)〕／(2.54cm)

【００８２】

表３に記録した体積抵抗率値は６サンプルの平均を表わす。

【００８３】

体積抵抗率に対する熱曝露の効果は、テストサンプルを、１５０℃に保った炉中に６３時間置き、抵抗測定をくり返すことにより測定した。

【００８４】

硬化材料のアルミニウムへの付着力は、重ね剪断測定を用いて測定した。Alclad（商標）タイプ２０２４T3 アルミニウムから形成した寸法１×３インチ(2.5×7.5cm)の２つのストリップをイソプロピルアルコールを用いて洗浄し、次いでアセトンで洗浄し、そしてそれらを１５０℃の温度に約２０時間曝露して乾燥した。次いで、これらのストリップをジグ中に置いた。このジグは、これらストリップを１インチオーバーラップさせて同一直線上に保持した。

【００８５】

評価すべき組成物を、ストリップの相対する面上に被覆し重なる部分の全領域を厚さ０．０２５インチ（0.064cm)の材料層で覆うようにした。１５０℃の温度に保った空気循環炉中に２時間、ジグを置くことにより、この組成物を硬化させた。テストサンプルを最小限４時間冷却した後に接着強度を測定した。この測定は、テストサンプルの長軸方向と同一の平面内にかけられた力を用いて両サンプルを引き離すことにより行った。生じた％凝集破壊（硬化材料と金属ストリップとの境界よりもむしろ、硬化材料内での破壊）も記した。

【００８６】

本発明の１つのサンプル（Ａ）及び２つの比較サンプル（Ｂ及びＣ）についての、当初の体積抵抗率値及びサンプルの熱エージング後の値を、重ね剪断値及び％凝集破壊を表３に示す。

【００８７】

〔表３〕

体積抵抗率

(mΩ－cm)

サンプル	当初	熱エージ後	重ね剪断 psi(MPa)	%凝集 破壊
A	0.453	0.858	235 (16.2)	１００
B	N.R.	N.R.	260 (17.9)	９６
C	0.893	1.05	225 (15.5)	１００

注:　N.R.＝電流不足のため抵抗率の計算不可。

【００８８】

（例４）

この例は、フレーク状の銀粒子を、マイクロカプセル化白金含有ヒドロシリル化触媒と組合わせる好ましい態様を述べる。

【００８９】

次の成分を均質にブレンドすることにより硬化性組成物を調製した。

【００９０】

１分子あたり平均１５０個のフェニルメチルシロキサン単位及び３５０個のジメチルシロキサン単位を含む液体ジメチルビニルシロキシ末端オルガノシロキサンコポリマー４．１３部、

【００９１】

等重量部の、約４wt%のケイ素に結合したヒドロキシル基を含む液体ヒドロキシル末端ポリメチルビニルシロキサン及びグリシドキシプロピルトリメトキシシランの混合物であって、７０℃で１６８時間加熱し、このとき揮発性物質を水銀柱２０mmの圧力下に７０℃に加熱して除いたもの０．７６部、

【００９２】

組成物の硬化剤として、１分子あたり平均５個のメチル水素シロキサン単位及び３個のジメチルシロキサン単位を含み、ケイ素に結合した水素原子含量が約０．７wt%であるトリメチルシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン１．５８部、

【００９３】

硬化触媒として、マイクロカプセル化白金含有ヒドロシリル化反応触媒の１０wt%スラリー１．７３部（ここに、前記マイクロカプセル化材料は、７８wt%のモノフェニルシロキサン単位及び２２wt%のジメチルシロキサン単位を含む樹脂状オルガノシロキサンコポリマーであり、前記触媒はクロロ白金酸と sym－テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物のイソプロパノール溶液であって、前記マイクロカプセルは０．０４wt%の白金を含む）、及び

【００９４】

銀粒子を、先ず脂肪酸で処理し、次いでメチルオレエートの存在下にボールミル中で粉砕するという加工により作ったフレーク状銀３３．３部（この粒子の直径は約０．１～２５μm である）。

【００９５】

硬化性オルガノシロキサン組成物の粘度は、例３に述べた粘度計及びスピンドルを用い、スピンドルの速度を１rpm として測定して１４．５ポイズであった。

【００９６】

この組成物を硬化させ、体積抵抗率及び重ね剪断を、例３に述べたようにして測定した。

その結果を表４に示す。

【００９７】

〔表４〕

体積抵抗率（mΩ－cm）		重ね剪断	
当　初	熱エージ後	PSi (MPa)	%凝集破壊
0.216	0.240	200 (13.8)	９８

【００９８】

【発明の効果】

本発明によれば、硬化して、１５０℃のような高い温度に暴露して当初の導電性を長期間保つ導電性ゲル、エラストマー又は樹脂を生ずる銀で充填したオルガノシロキサン組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者　マイケル　アンドリュー　ラッツ
アメリカ合衆国，ミシガン，ミッドランド，ウィリス　１８１５

合議体
審判長　宮坂　初男
審判官　藤原　浩子
審判官　船岡　嘉彦

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L83/04