

(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2005-290330

(P2005-290330A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/06	C O 8 L 83/06	4 J O O 2
C O 8 K 3/36	C O 8 K 3/36	
C O 8 K 5/05	C O 8 K 5/05	
C O 8 K 5/5415	C O 8 K 5/5415	
C O 8 L 83/04	C O 8 L 83/04	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 13 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-111766 (P2004-111766)	(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16年4月6日(2004. 4. 6)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
		(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	荒木 正 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
最終頁に続く			

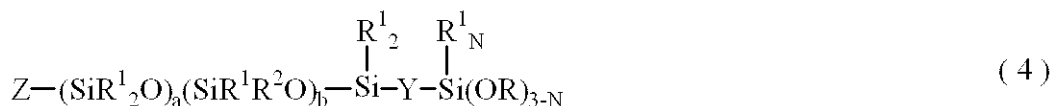
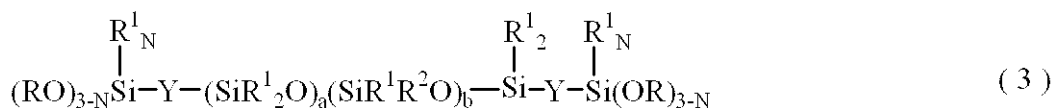
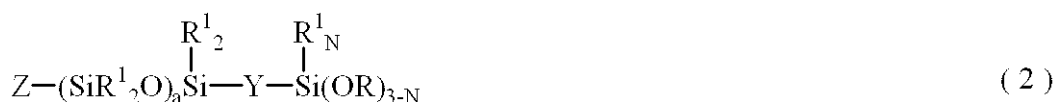
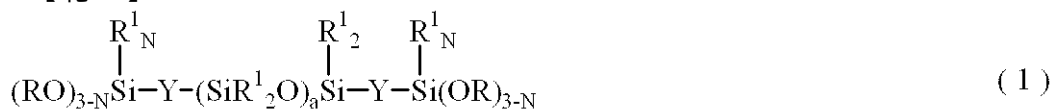
(54) 【発明の名称】 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【要約】

【課題】 流動性、保存安定性、接着性に優れ、臭気が少ない室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 式(1)~(4)のオルガノポリシロキサンの少なくとも1種、

【化1】

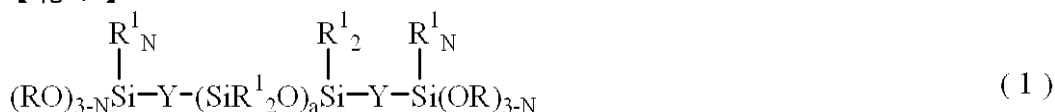


## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)～(4)で示されるオルガノポリシロキサンから選ばれる1種又は2種以上 100質量部、

## 【化 1】



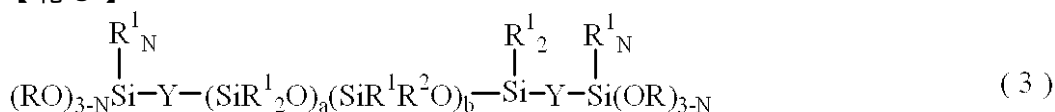
(式中、Rはメチル基又はエチル基であり、R<sup>1</sup>は炭素原子数1～10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、aは10以上の整数である。Yは炭素原子数1～5のアルキレン基であり、Nは独立に0又は1の整数である。)

## 【化 2】



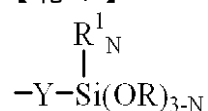
(式中、R、R<sup>1</sup>、a、Nは上記の通りである。Zは炭素原子数2～5のアルケニル基である。)

## 【化 3】



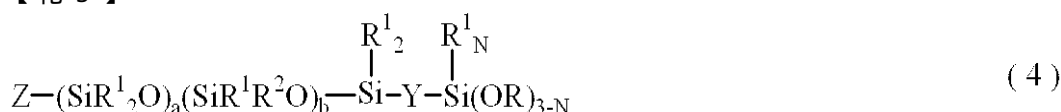
(式中、R、R<sup>1</sup>、a、Y、Nは上記の通りである。また、R<sup>2</sup>は下記一般式

## 【化 4】



(ここで、R、R<sup>1</sup>、Y、Nは上記の通りである。)で示される加水分解性基を含む分岐鎖であり、bは1以上の整数である。)

## 【化 5】



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Y、Z、N、a、bは上記の通りである。)

(B) 表面が無処理の煙霧状シリカ 5～50質量部、

(C) ケイ素原子に結合した加水分解性基を1分子中に平均2個以上有し、かつ常圧での沸点が150以上であるオルガノキシシラン化合物、オルガノキシシラン化合物の部分加水分解物又はこれらの混合物 3～30質量部、

(D) チタンキレート触媒及び/又は下記一般式(5)

## 【化 6】



(式中、R<sup>3</sup>は酸素原子に結合する炭素原子が3級である炭素原子数4～10の3級炭化水素基であり、R<sup>4</sup>はR<sup>3</sup>を除く炭素原子数1～10の置換もしくは非置換一価炭化水素基であり、cは2～4の整数である。)

で示されるオルガノキシチタン 0.1～15質量部

を必須成分としてなり、(A)成分と(B)成分が予め加熱混合されてなることを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

## 【請求項 2】

(B) 無処理煙霧状シリカのBET法による比表面積が30～300m<sup>2</sup>/gの範囲であることを特徴とする請求項1記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

## 【請求項 3】

更に、(E)非反応性シリコンオイルを含有することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

## 【請求項 4】

(A)成分と(B)成分が予め100~250の温度で加熱混合されてなることを特徴とする請求項 1, 2 又は 3 記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関し、特に流動性が安定し、保存安定性、粘度安定性、接着性に優れ、かつ臭気(特にシラン臭)が著しく少ない室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、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オルガノポリシロキサン組成物は、種々のタイプのものが公知であるが、その中でもアルコールを放出して硬化するタイプのものは、金属類を腐食しないことから主に電気・電子機器等のシーリング用、接着用、コーティング用として好んで使用されている。

## 【0003】

このアルコールタイプの代表例としては、特公昭39-27643号公報(特許文献1)が挙げられ、ここには水酸基末端封鎖オルガノポリシロキサンとアルコキシシランと有機チタン化合物からなる組成物が開示されている。また、特開昭55-43119号公報(特許文献2)には、アルコキシシリル末端封鎖オルガノポリシロキサンとアルコキシシランとアルコキシチタンからなる組成物が開示されている。また、特公平7-39547号公報(特許文献3)には、疎水性シリカを用いた密封状態での保存安定性に優れる組成物が記載され、無処理のシリカを使用した時には、保存安定性の良好な組成物が得られない旨が記載されている。

## 【0004】

しかしながら、特公昭39-27643号公報(特許文献1)、特開昭55-43119号公報(特許文献2)は、保存安定性において問題があり、特公平7-39547号公報(特許文献3)においては、疎水性シリカが高価であり、また流動性が経時で変化し、安定した流動性が得られない上、接着性(特に樹脂接着性)においても問題であり、更に低沸点のアルコキシシランを使用するとシラン臭による不快な臭気が確認されていた。

## 【0005】

【特許文献1】特公昭39-27643号公報

【特許文献2】特開昭55-43119号公報

【特許文献3】特公平7-39547号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、前記した欠点を解消し、流動性、保存安定性、接着性に優れ、かつ臭気(特にシラン臭)が少なく、使用中に不快にならない室温硬化性オルガノポリシロキサン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】

## 【0007】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)~(4)で示されるオルガノポリシロキサンの少なくとも1種と、表面が無処理の煙霧状シリカとを予め混合し、熱処理を施した上で、この混合物と、ケイ素原子に結合した加水分解性基を1分子中に平均2個以上有し、かつ常圧での沸点が150以上であるアルコキシ

10

20

30

40

50

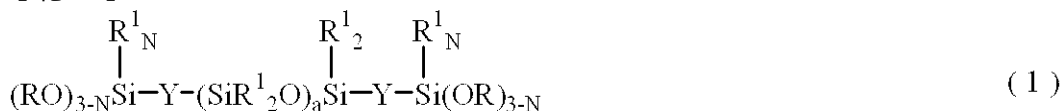
シラン化合物及び/又はその部分加水分解物と、チタンキレート触媒及び/又は3級の炭素原子が酸素原子に結合しているオルガノキシ基を有するオルガノキシチタンとを混合することにより、流動性、保存安定性、接着性に優れ、かつ臭気(特にシラン臭)が少なく、使用中に不快にならない室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

## 【0008】

従って、本発明は、

(A) 下記一般式(1)~(4)で示されるオルガノポリシロキサンから選ばれる1種又は2種以上 100質量部、

## 【化1】



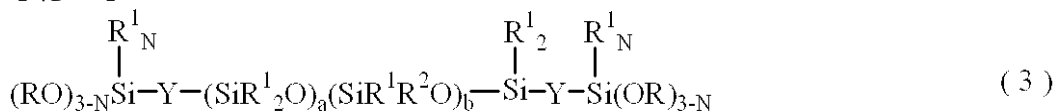
(式中、Rはメチル基又はエチル基であり、R<sup>1</sup>は炭素原子数1~10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、aは10以上の整数である。Yは炭素原子数1~5のアルキレン基であり、Nは独立に0又は1の整数である。)

## 【化2】



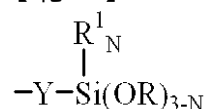
(式中、R、R<sup>1</sup>、a、Nは上記の通りである。Zは炭素原子数2~5のアルケニル基である。)

## 【化3】



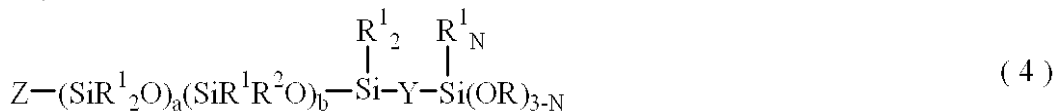
(式中、R、R<sup>1</sup>、a、Y、Nは上記の通りである。また、R<sup>2</sup>は下記一般式

## 【化4】



(ここで、R、R<sup>1</sup>、Y、Nは上記の通りである。)で示される加水分解性基を含む分岐鎖であり、bは1以上の整数である。)

## 【化5】



(式中、R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Y、Z、N、a、bは上記の通りである。)

(B) 表面が無処理の煙霧状シリカ

5~50質量部、

(C) ケイ素原子に結合した加水分解性基を1分子中に平均2個以上有し、かつ常圧での沸点が150以上であるオルガノキシシラン化合物、オルガノキシシラン化合物の部分加水分解物又はこれらの混合物

3~30質量部、

(D) チタンキレート触媒及び/又は下記一般式(5)

## 【化6】



(式中、R<sup>3</sup>は酸素原子に結合する炭素原子が3級である炭素原子数4~10の3級炭化水素基であり、R<sup>4</sup>はR<sup>3</sup>を除く炭素原子数1~10の置換もしくは非置換一価炭化水素基であり、cは2~4の整数である。)

で示されるオルガノキシチタン

0.1~15質量部

10

20

30

40

50

を必須成分としてなり、(A)成分と(B)成分が予め加熱混合されてなることを特徴とする室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、流動性、保存安定性、粘度安定性、接着性に優れ、かつ臭気(特にシラン臭)が著しく少ない室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

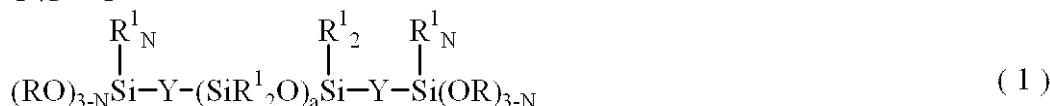
【0010】

本発明に使用される(A)成分は、本組成物のベースポリマーとなるものであり、保存安定性を得るために、下記一般式(1)~(4)で示されるオルガノポリシロキサンから

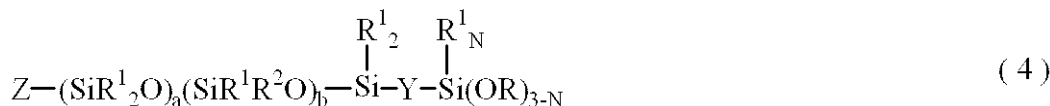
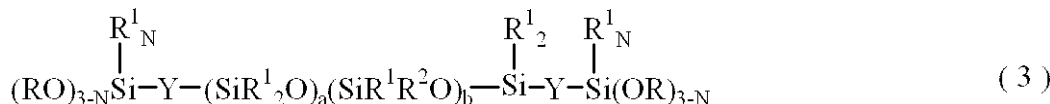
10

【0011】

【化7】



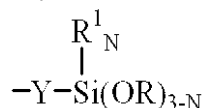
20



〔式中、Rはメチル基又はエチル基であり、R<sup>1</sup>は炭素原子数1~10の置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。Yは炭素原子数1~5のアルキレン基であり、Zは炭素原子数2~5のアルケニル基であり、Nは独立に0又は1の整数であり、aは10以上の整数であり、bは1以上の整数である。また、R<sup>2</sup>は下記一般式

30

【化8】



(式中、R、R<sup>1</sup>、Y、Nは上記の通りである。)で示される加水分解性基を含む分岐鎖である。]

【0012】

上記一般式(1)~(4)中、Rはメチル基又はエチル基であり、メチル基が好ましい。R<sup>1</sup>は炭素原子数1~10、特に1~6の置換又は非置換の一価の炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、及びこれらの基の炭素原子に結合する水素原子が部分的にハロゲン原子などで置換された基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基等が挙げられ、中でもメチル基、エチル基、ビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。上記一般式(1)~(4)中の複数のR<sup>1</sup>は同一の基であっても異種の基であってもよい。

40

【0013】

また、Yは炭素原子数1~5のアルキレン基であり、アルキレン基としては、メチレン

50

基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、エチレン基が好ましい。なお、Yが酸素原子であるポリマーもよく知られているが、本発明においてはYが酸素原子であると保存性が不十分となる。

【0014】

Zは炭素原子数2～5のアルケニル基であり、アルケニル基としてはビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基等が挙げられ、その中でもビニル基が好ましい。

【0015】

(A)成分の好ましい粘度は、25の条件下において100～1,000,000 mPa・sである。これは100 mPa・sより小さいと硬化後のエラストマーに優れた物理的性質、特に柔軟性と高い伸びを与えることができないおそれがあり、また、1,000,000 mPa・sより大きいと組成物の粘度が高くなり、流動性が著しく低下するおそれがある。そのため、より好ましくは300～20,000 mPa・sである。なお、この粘度は回転粘度計による測定値である。

10

【0016】

本発明に使用される(B)成分である表面が無処理の煙霧状シリカは、本組成物に適度な流動性、ゴム物性、接着性を付与するための必須成分である。

(B)成分は表面が無処理であることが必須であり、処理剤(シラン、シラザン等)で処理された煙霧状シリカを使用した組成物では、流動性の安定した組成物が得られない上、接着性も低下してしまう。

【0017】

本発明の(B)成分の煙霧状シリカとしては、BET法による比表面積が30～300 m<sup>2</sup>/g、特に100～200 m<sup>2</sup>/gであるものが好ましい。比表面積が30 m<sup>2</sup>/g未満であると十分な機械特性、ゴム物性、接着性が得られない場合があり、逆に300 m<sup>2</sup>/gを超えると十分な流動安定性、保存安定性が得られない場合がある。

20

【0018】

(B)成分の添加量は、通常(A)成分100質量部に対して5～50質量部であり、好ましくは10～30質量部である。多すぎると流動安定性の低下及び組成物の粘度が上昇し、混合及び吐出性が悪くなり、また、少なすぎると硬化後のゴム物性、接着性が悪くなる。

【0019】

ここで、本発明においては、(A)、(B)成分を予め混合し、熱処理を施すものである。(A)成分と(B)成分を予め混合し、熱による処理を施す工程を行わないと保存安定性が低下するばかりでなく、安定した流動性を有する組成物が得られないため、熱による処理は必須工程である。熱による処理は、温度が100～250の範囲内で10～300分行うことが好ましく、より好ましくは温度120～150の範囲で60～120分処理することが好ましい。100より低い温度の場合、十分な保存安定性が得られない場合があり、250を超える温度の場合では、(A)成分が変質してしまうおそれがある。また、熱による処理が短すぎると十分な保存安定性が得られない場合があり、逆に熱による処理が長すぎると(A)成分が変質してしまうおそれがある。

30

【0020】

本発明に用いられる(C)成分は、ケイ素原子に結合した加水分解性基(アルコキシ基等のオルガノキシ基)を1分子中に平均2個以上、特に3個以上有し、かつ常圧での沸点が150以上であるオルガノキシシラン化合物及び/又はその部分加水分解物である。加水分解性基以外のケイ素原子に結合した残余の基は、炭素原子数1～10の一価炭化水素基であれば特に限定されるものではないが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基などが例示されるが、満たされる条件としては、常圧での沸点が150以上有することである。メチルトリメトキシシラン(b.p.102)、メチルトリエトキシシラン(b.p.143)、ビニルトリメトキシシラン(b.p.123)のような常圧での沸点が150未満のものでは強い臭気が残る場合がある。

40

50

## 【0021】

(C)成分の具体例としては、テトラエトキシシラン(b.p.168.8)、メチルセロソルプロソシリケート(b.p.150 / 3mmHg)などの4官能アルコキシシラン類、エチルトリエトキシシラン(b.p.160)、ビニルトリエトキシシラン(b.p.158)、n-ブチルトリメトキシシラン(b.p.164.8)、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン(b.p.130 / 45mmHg)、オクチルトリメトキシシラン(b.p.100 / 2mmHg)、ブチルトリメトキシエトキシシランなどの3官能アルコキシシラン類及びその部分加水分解縮合物などが挙げられる。上記した常圧での沸点が150未満のシランであっても加水分解縮合したダイマーやトリマーであれば使用することができる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

10

## 【0022】

また、硬化後のゴム弾性体に低モジュラス性を付与するために、ジフェニルジメトキシシラン(b.p.161 / 15mmHg)、ジフェニルジエトキシシラン(b.p.167 / 15mmHg)などの2官能アルコキシシラン類を付加的に添加してもよい。

## 【0023】

(C)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して3~30質量部の範囲、好ましくは5~15質量部の範囲で使用される。3質量部未満では十分な架橋が得られず、目的とするゴム弾性を有する組成物が得難く、30質量部を超えると得られる硬化物は機械特性が低下する上、組成物の硬化が遅延し、臭気が悪化する。

20

## 【0024】

本発明に使用される(D)成分は、本組成物を硬化するための触媒で、チタンキレート触媒及び/又は下記一般式(5)で示される酸素原子に結合した3級炭素原子を有するオルガノキシチタンである。

## 【化9】



(式中、 $R^3$ は酸素原子に結合する炭素原子が3級である炭素原子数4~10の3級炭化水素基であり、 $R^4$ は $R^3$ を除く炭素原子数1~10の置換もしくは非置換一価炭化水素基であり、cは2~4の整数である。)

30

## 【0025】

チタンキレート触媒としての具体例は、ジイソプロポキシビス(アセト酢酸エチル)チタン、ジイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタン等が挙げられる。

## 【0026】

また、一般式(5)における $R^3$ は炭素原子数4~10の3級炭化水素基であり、t-ブチル基が好ましい。 $R^4$ は $R^3$ を除く炭素原子数1~10の置換又は非置換一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基等が好ましい。

上記式(5)で示されるオルガノキシチタンの具体例としては、テトラ-tert-ブトキシチタン、イソプロポキシ-トリ-tert-ブトキシチタン、ブトキシ-トリ-tert-ブトキシチタン、ジイソプロポキシ-トリ-tert-ブトキシチタンなどが例示される。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合してもよい。

40

## 【0027】

(D)成分の添加量は、(A)成分100質量部に対して0.1~15質量部の範囲であり、好ましくは1~10質量部の範囲である。添加量が少ないと良好な保存安定性が得られず、かつ本組成物の硬化物が得られる時間が長くなる。逆に多すぎると表面硬化性が速すぎたり、深部硬化性が悪くなったり、保存安定性が悪くなることがある。

## 【0028】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物には、(E)非反応性のシリコーンオイル、好ましくは両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたポリジメチルシロキサンを

50

配合することが好ましい。この成分を配合することにより、流動性、硬化後のゴム物性を調整することができる。

【0029】

(E)成分の粘度(25 )は、5~50,000 mPa・s、特に50~5,000 mPa・sであることが好ましい。粘度が小さすぎるとゴム物性が低下したり、オイルブリードしすぎる場合があり、大きすぎると組成物の粘度が上昇し、作業性が低下する場合がある。なお、この粘度は回転粘度計による測定値である。

【0030】

(E)成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して0~100質量部、特に5~80質量部であることが好ましい。100質量部より多いとゴム物性が低下する場合がある。

10

【0031】

また、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物には、(F)成分のシランカップリング剤を配合することができる。この成分は本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物において更なる接着性付与成分としての作用を有する成分である。シランカップリング剤としては公知のものが好適に使用され、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、メルカプトシランカップリング剤等が例示され、具体的には、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (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、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルトリエトキシシラン、 N - - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が例示される。

20

【0032】

このシランカップリング剤の配合量は、(A)成分100質量部に対して0~10質量部が好ましく、より好ましくは0.1~5質量部使用される。充填剤及び被着体によりシランカップリング剤を使用しなくても接着するときは、シランカップリング剤を使用しなくてもよく、使用する場合、10質量部を超えると价格的に不利となる。

【0033】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物には、必要に応じて有機溶剤、防カビ剤、難燃剤、耐熱剤、可塑剤、接着促進剤、硬化促進剤、顔料などを本発明の目的を損

30

【0034】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、先ず(A)、(B)成分を混合し、上述した条件にて熱処理する。続いて、60 以下、好ましくは室温~40 まで冷却し、これに(C)~(F)成分及び必要に応じて各種添加剤を、湿気を遮断した状態で混合することにより得られる。得られた組成物は密閉容器中でそのまま保存し、使用時に空気中の水分に晒すことによりゴム状弾性体に硬化する、いわゆる1包装型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物として用いることができる。

【0035】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、電気・電子部品の封止材、接着剤や防湿用コート剤として、繊維製品、ガラス製品、金属製品、プラスチック製品等のコーティング剤や接着剤としての用途に適用することができる。

40

【実施例】

【0036】

以下、合成例及び実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において部は質量部を示し、粘度は25 での回転粘度計による測定値を示したものである。

【0037】

[合成例1]

温度計、攪拌機、冷却器を備えた内容積15リットルの三つ口フラスコに、粘度が60

50

0 mPa・sの、ジメチルビニル-ジメチルポリシロキサン10,000g、トリメトキシシラン136g及び触媒として塩化白金酸の50%トルエン溶液4.0gを添加し、N<sub>2</sub>気流下で室温で9時間混合した。その後、10mmHgの減圧下で100に加熱して、余剰のトリメトキシシランを留去し、粘度が720mPa・s、不揮発分99.9%の無色透明液体を9,860g得た。得られた液体にテトラプロピルチタネートを100:1の比率(質量比)で混合したところ、直ちには増粘せず、1日後には硬化した。このことからポリマー末端のビニル基にメチルトリメトキシシランが付加したことが確認できた。また、<sup>29</sup>Si-NMRによりトリメトキシシランの導入率を測定したところ、約75%であった。このポリマーをポリマーAとする。

## 【0038】

10

## [合成例2]

温度計、攪拌機、冷却器を備えた内容積15リットルの三つ口フラスコに、粘度が600mPa・sの側鎖にビニル基を2個有する、ジメチルビニル-ジメチルポリシロキサン10,000g、トリメトキシシラン400g及び触媒として塩化白金酸の50%トルエン溶液4.0gを添加し、N<sub>2</sub>気流下で室温で9時間混合した。その後、10mmHgの減圧下で100に加熱して、希釈剤のトルエンと余剰のトリメトキシシランを留去し、粘度が750mPa・s、不揮発分99.9%の無色透明液体を9,960g得た。得られた液体にテトラプロピルチタネートを100:1の比率(質量比)で混合したところ、直ちには増粘せず、1日後には硬化した。このことからポリマー中に含まれるビニル基にメチルトリメトキシシランが付加したことが確認できた。また、<sup>29</sup>Si-NMRによりトリメトキシシランの導入率を測定したところ、ほぼ100%であった。このポリマーをポリマーBとする。

20

## 【0039】

## [実施例1]

ポリマーA100部とBET法での比表面積が約130m<sup>2</sup>/gである無処理の煙霧状シリカ(エロジル130、日本アエロジル(株)製)25部を均一に混合し、150で120分熱により処理した後、室温まで冷却し、これに粘度が100mPa・sの両末端メチル基封鎖ポリジメチルシロキサン25部、オクチルトリメトキシシラン(b.p.100/2mmHg)9部及びジイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタン1.5部を湿気遮断下で均一になるまで混合して組成物を調製した。

30

## 【0040】

## [実施例2]

ポリマーB100部とBET法での比表面積が約130m<sup>2</sup>/gである無処理の煙霧状シリカ(エロジル130、日本アエロジル(株)製)25部を均一に混合し、150で120分熱により処理した後、室温まで冷却し、これに粘度が100mPa・sの両末端メチル基封鎖ポリジメチルシロキサン25部、オクチルトリメトキシシラン(b.p.100/2mmHg)9部及びジイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタン1.5部を湿気遮断下で均一になるまで混合して組成物を調製した。

## 【0041】

## [実施例3]

ポリマーA100部とBET法での比表面積が約130m<sup>2</sup>/gである無処理の煙霧状シリカ(エロジル130、日本アエロジル(株)製)25部を均一に混合し、150で120分熱により処理した後、室温まで冷却し、これに粘度が100mPa・sの両末端メチル基封鎖ポリジメチルシロキサン25部、オクチルトリメトキシシラン(b.p.100/2mmHg)9部及びテトラ-tert-ブトキシチタン1.5部を湿気遮断下で均一になるまで混合して組成物を調製した。

40

## 【0042】

## [実施例4]

ポリマーA100部とBET法での比表面積が約200m<sup>2</sup>/gである無処理の煙霧状シリカ(エロジル200、日本アエロジル(株)製)25部を均一に混合し、150で

50

120分熱により処理した後、室温まで冷却し、これに粘度が100 mPa・sの両末端メチル基封鎖ポリジメチルシロキサン25部、オクチルトリメトキシシラン(b.p. 100 / 2 mmHg)9部及びジイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタン1.5部を湿気遮断下で均一になるまで混合して組成物を調製した。

【0043】

[比較例1]

実施例1において、150で120分の熱による処理を省いた以外は、実施例1と同様の手法で組成物を調製した。

【0044】

[比較例2]

実施例1において、無処理の煙霧状シリカの代わりに、表面をジメチルシリル基で処理した煙霧状処理シリカ(R972、日本アエロジル(株)製、BET法による比表面積：約110 m<sup>2</sup>/g)を用いた以外は、実施例1と同様の手法で組成物を調製した。

10

【0045】

[比較例3]

実施例1において、無処理の煙霧状シリカの代わりに、表面をトリメチルシリル基で処理した煙霧状処理シリカ(R812、日本アエロジル(株)製、BET法による比表面積：約260 m<sup>2</sup>/g)を用いた以外は、実施例1と同様の手法で組成物を調製した。

【0046】

[比較例4]

実施例1において、オクチルトリメトキシシランの代わりに、メチルトリメトキシシラン(b.p. 102)を用いた以外は、実施例1と同様の手法で組成物を調製した。

20

【0047】

[比較例5]

実施例1において、ジイソプロポキシ-ビス(アセチルアセトン)チタンの代わりに、テトライソプロポキシチタンを用いた以外は、実施例1と同様の手法で組成物を調製した。

【0048】

これらの実施例、比較例の組成物は、2mm厚のシート状に成形し、23±2、50±5%RHの雰囲気中で7日間硬化してそのゴム物性(硬さ、伸び、引張強さ)をJIS K6249に準じて測定した。その際、組成物の臭気を嗅ぎ、不快な気分がするかどうかの確認を行った。また同時に、25×100×2mm厚の樹脂被着体に作製した組成物を塗布し、室温下に放置してゴム弾性体としたのち、得られた硬化物を引っ張ることで被着体の接着性を目視にて確認した。ここで、被着体はガラス、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、銅を選定した。流動性試験としては、組成物1gをガラス板に塗布し、その後、組成物の広がり直径(拡延値)を測定する方法と、23±2の雰囲気下での粘度を回転粘度計で測定する方法の2種類を行った。保存安定性試験は、未硬化の組成物をカートリッジの姿勢で70の乾燥機中で7日間加熱し、その後、23±2、50±5%RHの雰囲気下で7日間硬化させ、初期の組成物と同様にゴム物性及び接着性の測定を行った。実施例1~4の結果を表1、比較例1~5の結果を表2に示す。

30

【0049】

40

【表 1】

	質量部	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ポリマー	100	A	B	A	A
シカの表面処理 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	25	無処理 130	無処理 130	無処理 130	無処理 200
熱処理温度		150℃	150℃	150℃	150℃
熱処理時間		120分	120分	120分	120分
希釈剤	25	両末端メチル基 封鎖ポリジメチル シロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリジメチル シロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリジメチル シロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリジメチル シロキサン
架橋剤	9	オクチルトリメキシラン	オクチルトリメキシラン	オクチルトリメキシラン	オクチルトリメキシラン
触媒	1.5	ジイソプロポキシ- ビス(アセチルアセトン)チ タン	ジイソプロポキシ- ビス(アセチルアセトン)チ タン	テトラ-tert- ブトキシタン	ジイソプロポキシ- ビス(アセチルアセトン)チ タン
初期物性 (単位)					
タックフリータイム	分	40	30	40	35
硬さ	Duro. A	34	36	37	30
切断時伸び	%	100	120	60	80
引張強さ	MPa	1.50	1.80	1.00	0.80
樹脂接着性 *1					
ガラス		○	○	○	○
エポキシ樹脂		○	○	○	○
ナイロン樹脂		○	○	○	○
銅		○	○	○	○
臭気 *2		○	○	○	○
流動性試験 (単位)					
拡張値	mm	40	45	52	30
粘度	Pa・s	4.0	3.8	2.7	8.8
保存後物性 (単位)					
タックフリータイム	分	45	35	55	30
硬さ	Duro. A	30	34	30	32
切断時伸び	%	140	150	100	120
引張強さ	MPa	2.10	2.20	1.52	1.20
保存後流動性 試験 (単位)					
拡張値	mm	42	47	56	29
粘度	Pa・s	3.9	3.7	2.8	9.0

10

20

30

40

\* 1 樹脂接着性 ; ○ : 良好、△ : 一部剥離、× : 不可

\* 2 臭気 ; ○ : 良好、× : 不快

【 0 0 5 0 】

【表 2】

	質量部	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリマー	100	A	A	A	A	A
シカの表面処理 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	25	無処理 130	ジメチルシリル基 110	トリメチルシリル基 260	無処理 130	無処理 130
熱処理温度		処理無し	150°C	150°C	150°C	150°C
熱処理時間		処理無し	120分	120分	120分	120分
希釈剤	25	両末端メチル基 封鎖ポリ ジメチルシロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリ ジメチルシロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリ ジメチルシロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリ ジメチルシロキサン	両末端メチル基 封鎖ポリ ジメチルシロキサン
架橋剤	9	オクチトリメトキシ ラン	オクチトリメトキシ ラン	オクチトリメトキシ ラン	メチルトリメトキシ ラン	オクチトリメトキシ ラン
触媒	1.5	ジイソプロピル ロホキシ ヘビス(アセチルアセ トン)チタン	ジイソプロピル ロホキシ ヘビス(アセチルアセ トン)チタン	ジイソプロピル ロホキシ ヘビス(アセチルアセ トン)チタン	ジイソプロピル ロホキシ ヘビス(アセチルアセ トン)チタン	テトライソプロピル ロホキシ チタン
初期物性 (単位)						
タックフリータイム	分	120以上	10	11	15	75
硬さ	Duro. A	15	38	40	35	30
切断時伸び	%	50	190	150	80	70
引張強さ	MPa	0.20	2.00	1.90	1.16	0.40
接着性 *1						
ガラス		×	△	△	○	△
エポキシ樹脂		×	×	×	○	○
ナイロン樹脂		×	×	×	○	×
銅		×	×	×	○	×
臭気 *2		○	○	○	×	○
流動性試験 (単位)						
拡張値	mm	測定不可	10	15	25	48
粘度	Pa·s	測定不可	60	81	20	1.7
保存後物性 (単位)						
タックフリータイム	分	測定不可	5	7	30	測定不可
硬さ	Duro. A	測定不可	40	38	35	11
切断時伸び	%	測定不可	210	200	90	40
引張強さ	MPa	測定不可	2.10	2.00	1.33	0.20
保存後流動性 試験 (単位)						
拡張値	mm	測定不可	5	6	10	75
粘度	Pa·s	測定不可	100	120	35	1.0

10

20

30

40

\* 1 樹脂接着性 ; ○ : 良好、△ : 一部剥離、× : 不可

\* 2 臭気 ; ○ : 良好、× : 不快

フロントページの続き

(72)発明者 木村 恒雄

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 CP03X CP05W DJ017 EC078 EE048 EX036 GH00 GJ01

【要約の続き】

[ RはMe又はEt、R<sup>1</sup>は一価炭化水素基、Yはアルキレン基、Zはアルケニル基、Nは0又は1、aは10以上の整数、bは1以上の整数、R<sup>2</sup>は下記式

【化2】



の加水分解性基を含む分岐鎖)

(B) 表面無処理煙霧状シリカ、

(C) Siに結合した加水分解性基を分子中に平均2個以上有し、かつ常圧での沸点が150以上のオルガノキシラン化合物及び/又はこの部分加水分解物、

(D) チタンキレート触媒及び/又は式(5)

【化3】



(R<sup>3</sup>は3級炭化水素基、R<sup>4</sup>はR<sup>3</sup>を除く一価炭化水素基、cは2~4の整数)

のオルガノキシチタン

を含有し、(A)、(B)成分が予め加熱混合されてなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【選択図】 なし