

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4875251号
(P4875251)

(45) 発行日 平成24年2月15日(2012.2.15)

(24) 登録日 平成23年12月2日(2011.12.2)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 83/07	(2006.01) C08L 83/07
C08K 3/00	(2006.01) C08K 3/00
C08K 5/56	(2006.01) C08K 5/56
C08L 83/05	(2006.01) C08L 83/05
H01L 23/24	(2006.01) H01L 23/24

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-128722 (P2001-128722)
 (22) 出願日 平成13年4月26日 (2001.4.26)
 (65) 公開番号 特開2002-322364 (P2002-322364A)
 (43) 公開日 平成14年11月8日 (2002.11.8)
 審査請求日 平成20年3月13日 (2008.3.13)

(73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
 (72) 発明者 寺田 匡慶
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコーン株式会社 研究開
 発本部内
 (72) 発明者 江南 博司
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコーン株式会社 研究開
 発本部内
 審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコーンゲル組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)(A - 1) R(C₂H₅)₂SiO_{2/2} 単位 80.0 ~ 99.8 モル%、R SiO_{3/2} 単位 0.1 ~ 10.0 モル% および R(C₂H₅)₂SiO_{1/2} 単位 0.1 ~ 10.0 モル% (式中、R は一価炭化水素基であり、全 R 中の 0.25 ~ 4.0 モル% がアルケニル基である。) からなるポリオルガノシロキサン 20 ~ 100 重量%、および(A - 2) R(C₂H₅)₂SiO_{2/2} 単位 90.0 ~ 99.9 モル% および R(C₂H₅)₂SiO_{1/2} 単位 0.1 ~ 10.0 モル% (式中、R は一価炭化水素基であり、全 R 中の 0.25 ~ 4.0 モル% がアルケニル基である。) からなるポリジオルガノシロキサン 0 ~ 80 重量% からなる 25 における粘度が 10 ~ 100,000 mPa·s であるポリオルガノシロキサン 100 重量部、

(B) 25 における粘度が 2 ~ 10,000 mPa·s であり、一分子中に 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0.8 ~ 1.2 となる量 }、

(C) 付加反応用白金系触媒 { (A) 成分 ~ (B) 成分の合計量に対する本成分中の白金属が重量単位で 0.01 ~ 1000 ppm となる量 }

(D) 一般式 (R¹O)_nSiR²_{4-n} (ここで R¹ はアルキル又はアルコキシアルキル基を表し、R² はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、またはハロゲン化アルキル基を表し、n は 3 又は 4 である) で示されるシランおよびその部分加水分解縮合物から選ばれる有機ケイ素化合物 0.05 ~ 20 重量部

および

10

20

(E) 有機チタン化合物

0.001~5 重量部

からなり、かつ(B)成分以外にケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンを含まず、硬化してJIS K 2220に規定される1/4ちよう度が10~200であるシリコーンゲルを形成することを特徴とするシリコーンゲル組成物。

【請求項2】

(D) 成分がアルキルシリケートまたはアルキルポリシリケートである請求項1に記載のシリコーンゲル組成物

【請求項3】

(E) 成分が有機チタン酸エステルまたはチタンキレートである請求項1もしくは請求項2のいずれか一方に記載のシリコーンゲル組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は付加反応により硬化するシリコーンゲル組成物に関し、詳しくは、保存安定性に優れ、硬化して、基材に対して優れた接着力を有する上、長期の高温環境下でもちよう度が低下しないシリコーンゲルを形成できるシリコーンゲル組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコーンゲル組成物は、硬化して、応力緩衝性、電気的特性、耐熱性、および、耐候性が良好であるシリコーンゲルを形成できることから、電気・電子部品の封止剤や充填剤として広く利用されている。このようなシリコーンゲル組成物としては、例えば、分子鎖末端にケイ素原子結合ビニル基を有し、かつ分枝構造を有するポリオルガノシロキサン、分子鎖両末端にケイ素原子結合ビニル基を有するポリジオルガノシロキサン、分子鎖両末端にのみケイ素原子結合水素原子を有するポリジオルガノシロキサンおよび白金系触媒からなるシリコーンゲル組成物(特開昭62-181357)が提案されている。

20

【0003】

しかし、従来、このようなシリコーンゲル組成物を硬化させて得られるシリコーンゲルは、基材に対する接着力が乏しく、ヒートサイクルや物理的応力により基材から剥離しやすいという問題があった。これを解決するために、例えば、アルコキシ基またはエポキシ基を有するシロキサン単位をベースポリマーまたは架橋剤の少なくともいわずかに導入したシリコーンゲル組成物(特開平4-88060号公報参照)、特定のポリオルガノシロキサンにアルコキシアルキルシラン化合物と有機アルミニウム化合物を添加したシリコーンゲル組成物(特開平6-107947号公報参照)、1分子あたり2個のケイ素に結合した水素原子を含む鎖延長剤、1分子あたり少なくとも3個のケイ素に結合した水素原子を含む架橋剤、アルキルポリシリケート、およびアルキルチタネートとを含むポリオルガノシロキサン組成物(特開平7-233326号公報参照)などが提案されている。

30

【0004】

しかし、これらの組成物を硬化させて得られるシリコーンゲルは、基材に対する接着力は改善されるものの、耐熱性に劣り、180℃以上の比較的高い温度中に長時間放置すると、シリコーンゲルのちよう度が低下、すなわちシリコーンゲルが硬くなり、基材からの剥離やゲルに亀裂が生じるという問題があった。さらに、有機アルミニウム化合物を添加した場合、硬化前のシリコーンゲル組成物を保存中に有機アルミニウム化合物が徐々に沈降分離してしまうという問題があった。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち、本発明の目的は、保存安定性に優れ、硬化して、基材に対して優れた接着力を有する上、長期の高温環境下でもちよう度が低下しないシリコーンゲルを形成できるシリコーンゲル組成物を提供することにある。

【0006】

50

【課題を解決するための手段】

本発明のシリコーンゲル組成物は、

(A) (A-1) $R(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位 80.0 ~ 99.8 モル%、 $RSiO_{3/2}$ 単位 0.1 ~ 10.0 モル% および $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位 0.1 ~ 10.0 モル% (式中、R は一価炭化水素基であり、全 R 中の 0.25 ~ 4.0 モル% がアルケニル基である。) からなるポリオルガノシロキサン 20 ~ 100 重量%、および (A-2) $R(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位 90.0 ~ 99.9 モル% および $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位 0.1 ~ 10.0 モル% (式中、R は一価炭化水素基であり、全 R 中の 0.25 ~ 4.0 モル% がアルケニル基である。) からなるポリジオルガノシロキサン 0 ~ 80 重量% からなる 25 における粘度が 10 ~ 100,000 mPa · s であるポリオルガノシロキサン 100 重量部、10

(B) 25 における粘度が 2 ~ 10,000 mPa · s であり、一分子中に 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0.8 ~ 1.2 となる量 }、10

(C) 付加反応用白金系触媒 { (A) 成分 ~ (B) 成分の合計量に対する本成分中の白金金属が重量単位で 0.01 ~ 1000 ppm となる量 }10

(D) 一般式 $(R^1O)_nSiR^{2-4-n}$ (ここで R^1 はアルキル又はアルコキシアルキル基を表し、 R^2 は非置換の又は置換された 1 価の炭化水素基を表し、n は 3 又は 4 である) で示されるシランおよびその部分加水分解縮合物から選ばれる有機ケイ素化合物10

0.05 ~ 20 重量部

および20

(E) 有機チタン化合物 0.001 ~ 5 重量部
からなり、かつ (B) 成分以外にケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンを含まず、硬化して JIS K 2220 に規定される 1/4 ちよう度が 10 ~ 200 であるシリコーンゲルを形成することを特徴とする。20

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明のシリコーンゲル組成物を詳細に説明する。

(A) 成分のポリオルガノシロキサンは本発明組成物の主剤であり、(A-1) $R(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位、 $RSiO_{3/2}$ 単位 および $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位 からなるポリオルガノシロキサン 20 ~ 100 重量%、および (A-2) $R(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位と $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位 からなるポリジオルガノシロキサン 0 ~ 80 重量% からなることを特徴とする。(A-1) 成分の (A) 成分に占める割合が、上記範囲の下限未満であると、シリコーンゲル組成物が十分に硬化しない傾向がある。なお、(A) 成分は、(A-1) 成分のみからなっていてもよい。(A) 成分の 25 における粘度は、10 ~ 100,000 mPa · s の範囲内であることが好ましい。これは、上記範囲の下限未満であるとシリコーンゲル組成物が過度に流れやすくなったり、これを硬化して得られるシリコーンゲルの物理的性質が不満足となったりする傾向があるからである。一方上記範囲の上限をこえると、作業性や泡抜けが悪化する傾向があるからである。30

【0008】

(A-1) 成分は、 $R(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位、 $RSiO_{3/2}$ 単位 および $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位 からなることを特徴とする。また、(A-1) 成分はこれらの 3 単位のみからなっていてもよく、これらの 3 単位の他に、極少量の他の単位、例えば、 $HO(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $RO(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $HO(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位、および $RO(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位の一種もしくは 2 種以上を含有していてもよい。上式中の R は一価炭化水素基であり、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、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくはメチル基、ついでフェニル基である。また、全 R 中の 0 40

50

.25 ~ 4.0 モル%はアルケニル基である。これは、全R中のアルケニル基の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる硬化物がゲル状を呈しなくなるからである。このようなRのアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が挙げられ、特に、ビニル基であることが好ましい。

【0009】

また、(A-1)成分中の $R(CH_3)_SiO_{2/2}$ 単位の含有量は80.0 ~ 99.8モル%の範囲内であり、また、 $RSiO_{3/2}$ 単位の含有量は0.1 ~ 10.0モル%の範囲内であり、また、 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位の含有量は0.1 ~ 10.0モル%の範囲内である。これは、 $RSiO_{3/2}$ 単位の含有量が上記範囲の下限未満であると、十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる組成物の粘度が著しく高くなり流動性が低下する傾向があるからである。(A-1)成分の粘度は特に限定されないが、10 ~ 10,000 mPa · sであることが好ましい。

10

【0010】

(A-2)成分は、 $R(CH_3)_SiO_{2/2}$ 単位と $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位からなるポリジオルガノシロキサンであり、(A-2)成分はこれらの2単位のみからなっていてもよく、これらの2単位の他に、極少量の他の単位、例えば、 $HO(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $RO(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $HO(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位、および $RO(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位の一種もしくは2種以上を含有していてもよい。式中のRは前記と同様である。(A-2)成分の $R(CH_3)_SiO_{2/2}$ 単位の含有量は、90.0 ~ 99.9モル%の範囲内であり、また、 $R(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位の含有量は0.1 ~ 10.0モル%の範囲内である。(A-2)成分の粘度は特に限定されないが、100 ~ 100,000 mPa · sであることが好ましい。

20

【0011】

(B)成分のポリオルガノシロキサンは(A)成分を付加反応により架橋しゲル状に硬化させるための成分であり、一分子中に2個のケイ素原子結合水素原子を有することを特徴とする。これは、このケイ素原子結合水素原子が一分子中に2個未満であると、得られるシリコーンゲル組成物が十分に硬化しなくなるとともに、硬化後のシリコーンゲルと基材との接着が十分でなくなる傾向があるからであり、一方、ケイ素原子結合水素原子が一分子中に2個をこえる場合は、このシリコーンゲル組成物を硬化させて得られるシリコーンゲルの耐熱性が低下する傾向があるからである。(B)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、樹脂状が例示される。このケイ素原子結合水素原子の結合位置としては、分子鎖末端、分子鎖側鎖が例示される。また、(B)成分の水素原子以外のケイ素原子に結合する有機基としては、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、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくはメチル基、ついでフェニル基である。また、(B)成分の25における粘度は2 ~ 10,000 mPa · sの範囲内である。これは、25における粘度が上記範囲の下限未満であると、得られるシリコーンゲル組成物の保存安定性や取扱作業性が悪化する傾向があるためであり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られる組成物の取扱作業性が低下する傾向があるからである。このような(B)成分としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位および $SiO_{4/2}$ 単位からなるポリオルガノシロキサン、 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 単位および $SiO_{4/2}$ 単位からなるポリオルガノシロキサン、およびこれらのポリオルガノシロキサンの混合物が例示される。

30

40

50

中でも、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンが好適である。

【0012】

(B)成分の配合量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基に対する本成分中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.8~1.2となる量であり、好ましくは0.9~1.1となる量である。これは、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基に対する(B)成分中のケイ素結合水素原子のモル比が上記範囲未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなったり、硬化途上で粘着性が十分に発揮できなかったり、さらには、硬化後のシリコーンゲルと基材の接着が十分でなくなったりする傾向があるからであり、一方、上記範囲をこえると、硬化後のシリコーンゲルの耐熱性が悪化する傾向があるためである。

10

【0013】

(C)付加反応用白金系触媒は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基と(B)成分のケイ素原子結合水素原子の付加反応を促進するための触媒であり、白金黒、白金担持活性炭、白金担持シリカ微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体、これらの白金系触媒を含有する熱可塑性樹脂微粒子が例示される。この熱可塑性樹脂としては、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ナイロン樹脂、ポリエステル樹脂が例示される。また、この熱可塑性樹脂の軟化点は、5~200が好ましく、この粒子径は0.01~10μmであることことが好ましい。

【0014】

20

(C)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量に対する本成分中の白金属が重量単位で0.01~1000ppmとなる量であり、好ましくは0.1~100ppmとなる量である。これは、(C)成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえてもさほど硬化速度に影響はなく、不経済であるからである。

【0015】

(D)一般式 $(R^1O)_nSiR^{2-4-n}$ で示されるシランおよびその部分加水分解縮合物から選ばれる有機ケイ素化合物は、本発明のシリコーンゲル組成物が硬化して基材に対して良好な接着を発現するための必須の成分である。ここでR¹はアルキル又はアルコキシアルキル基を表し、R²は非置換の又は置換された1価の炭化水素基を表し、nは3又は4である。R¹で示されるアルキル基は同種及び異種のどちらでも良く、好ましくは炭素原子数1~4であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基である。また、R¹で示されるアルコキシアルキル基としては例えばメトキシエチルが挙げられる。R²で示される1価の炭化水素基は、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、オクチル基、ノニル基、デシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；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、フェニルプロピル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは炭素原子数1~4のアルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基またはフェニル基であり、最も好ましくはメチル基である。

30

【0016】

上記シランの部分加水分解縮合物の分子構造は、直鎖状、分岐鎖状、環状および網目状のいずれでもよく、また、单一重合体でも共重合体でもよい。有用な上記のシランの部分加水分解縮合物は、一般式 $(R^1O)_{2(m+1)}Si_mO_{m-1}$ で表され、式中のR¹は上記と同様であり、mは2~20の整数である。その粘度は、通常25で0.1mPa·s~100mPa·sである。

40

【0017】

(D)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.05~20重量部の範囲内であり、好ましくは0.1~10重量部であり、より好ましくは0.2~2重量部である。これは、上記範囲の下限未満であると、硬化後のシリコーンゲルと基材との接着が十分でな

50

くなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限をこえると本発明の組成物の保存安定性が悪化したり、このシリコーンゲル組成物を硬化させて得られるシリコーンゲルの外観不良を招いたりする傾向があるからである。

【0018】

(E)成分の有機チタン化合物は、(D)成分の添加によるシリコーンゲルの耐熱性の低下を防ぐための必須の成分である。(E)成分としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラフェニルチタネート等の有機チタン酸エステル；ジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタン、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン等の有機チタンキレート化合物が例示される。

10

【0019】

(E)成分の配合量は(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部であり、好みくは0.01~1重量部である。これは、(E)成分の配合量が上記範囲の下限未満であると、硬化後のシリコーンゲルの耐熱性が十分でなくなる傾向があり、一方、上記範囲の上限をこえると、得られるシリコーンゲル組成物の貯蔵安定性が悪化する傾向があるからである。

【0020】

本発明のシリコーンゲル組成物には、その取扱作業性を向上させるための任意の成分として、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-フェニル-1-ブチン-3-オール等のアセチレン系化合物；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のシクロアルケニルシロキサン；ベンゾトリニアゾール等のトリアゾール化合物等の付加反応抑制剤を配合することができる。これらの付加反応抑制剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部であることが好ましい。

20

【0021】

また、本発明のシリコーンゲル組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、乾式シリカ微粉末、湿式シリカ微粉末、石英微粉末、炭酸カルシウム微粉末、二酸化チタン微粉末、ケイ藻土微粉末、酸化アルミニウム微粉末、水酸化アルミニウム微粉末、酸化亜鉛微粉末、炭酸亜鉛微粉末等の無機質充填剤、またはこれらの無機質充填剤表面をメチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシエトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン；トリメチルクロロシラン等のオルガノハロシラン；ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン；分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端水酸基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端水酸基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー等のシロキサンオリゴマー；高級脂肪酸、またはその金属塩等により表面処理した表面処理無機質充填剤が挙げられる。さらに、本発明の組成物には、トルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ヘキサン、ヘプタン等の有機溶剤；分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリジメチルシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルフェニルシロキサン等の非架橋性ポリオルガノシロキサン；難燃剤、耐熱剤、可塑剤、チクソ性付与剤、接着促進剤、防カビ剤、顔料、染料、蛍光染料等を配合することができる。

30

【0022】

本発明のシリコーンゲル組成物は上記の(A)成分~(E)成分を均一に混合することにより調製される。本発明のシリコーンゲル組成物は、上記の(A)成分、(C)成分および(E)成分を有し、上記の(B)成分と(D)成分を有しない組成物(I)、および、上記の(A)成分、(B)成分および(D)成分を有し、上記の(C)成分と(E)成分を有しない組成物(I-I)からなる二液型{上記の(A)成分はいずれの組成物に配合されていてもよい。}として貯蔵して、使用直前に均一に混合することが好ましい。本発明のシリコーンゲル組成物は、一液型として貯蔵することも可能であるが、上記のごとく二液型とすることにより、

40

50

貯蔵中に生じる硬化性および硬化後のシリコーンゲルの基材への接着力の低下を防止できる。

【0023】

また、本発明のシリコーンゲル組成物は、硬化して、JIS K 2220に規定される1/4ちよう度が10~200の範囲内であり、好ましくは、20~150の範囲内であるシリコーンゲルを形成することを特徴とする。これは、上記範囲の下限未満であるシリコーンゲルは、応力緩和特性が低いことから亀裂が生じやすくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えるシリコーンゲルは、振動により容易に流動化してしまう傾向があるからである。

【0024】

本発明のシリコーンゲル組成物を硬化させる方法は限定されないが、例えば、本発明のシリコーンゲル組成物を適当な型内に流し込んだり、基材にコーティングしたりした物を室温で放置する方法、あるいは、これを50~200℃に加熱する方法が挙げられる。

【0025】

本発明のシリコーンゲル組成物は、一般的に高信頼性が必要な電気・電子部品を封止ないし充填する用途に好適に使用することができる。すなわち、本発明のシリコーンゲル組成物は、それら部品の電極に使用される金、銀、銅、ニッケル、アルミなどの各種金属；ケース材として使用されるPPS、PBTなどの各種エンジニアリングプラスチック；配線基板として使用されるエポキシ樹脂、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂；アルミナ系、窒化アルミナ系などの各種セラミックスなど、さまざまな材質からなる基材に対して良好な接着性を示すという特徴がある。

【0026】

【実施例】

本発明のシリコーンゲル組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は250における値である。また、本発明のシリコーンゲル組成物を硬化させて得られるシリコーンゲルの接着力、1/4ちよう度、および耐熱性は次のようにして測定した。

【0027】

[シリコーンゲルの接着力]

平行に並べた2枚の被着体（長さ100mm、幅25mm、厚さ1mm）の間に、シリコーンゲル組成物を縦25mm、横10mm、厚さ1mmとなるように注入し、これを70℃で60分間加熱して硬化させて、接着力測定用の試験体を作製した。得られた試験体を接着面に対して垂直方向に5mm/分の速度で引っ張り、接着力を測定した。

【0028】

[シリコーンゲルの1/4ちよう度]

50mlのガラスピーカーにシリコーンゲル組成物を静かに注いだ後、70℃で1時間加熱してシリコーンゲルを作製した。このシリコーンゲルの1/4ちよう度をJIS K 2220に規定された方法により測定した。

【0029】

[シリコーンゲルの耐熱性]

上記の方法で硬化させたシリコーンゲルを、200℃のオーブン中に400時間放置した後取り出し、室温で25℃まで冷却した。その後、このシリコーンゲルの1/4ちよう度をJIS K 2220に規定された方法により測定した。

【0030】

[実施例1~3、比較例1~7]

下記の成分を表1に示す組成（重量部）で均一に混合して、10種類のシリコーンゲル組成物を調製した。これらのシリコーンゲル組成物を5℃で3日間静置した後、沈降物の有無を目視で観察して保存安定性を調べた。また、これらのシリコーンゲル組成物を硬化させて得られるシリコーンゲルの接着力、1/4ちよう度、および耐熱性を前記の方法により調べた。

【0031】

10

20

30

40

50

なお、表中のSiH/SiCH=CH₂は成分a-1、成分a-2または/および成分a-3中に含まれるビニル基1モルに対する成分b-1または/および成分b-2中のケイ素原子結合水素原子のモル数を示したものである。

【0032】

成分a-1：

粘度が680mPa·sであり、(CH₃)₂SiO_{2/2}単位93.5モル%、CH₃SiO_{3/2}単位3.3モル%、(CH₃)₃SiO_{1/2}単位2.3モル%および(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{1/2}単位0.9モル%からなるポリオルガノシロキサン（ビニル基の含有量=0.23重量%）

成分a-2：

粘度が400mPa·sであり、(CH₃)₂SiO_{2/2}単位98.5モル%および(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{1/2}単位1.5モル%からなる分子鎖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（ビニル基の含有量=0.41重量%）

成分a-3：

粘度が800mPa·sであり、(CH₃)₂SiO_{2/2}単位98.9モル%および(CH₃O)₃SiO_{1/2}単位1.1モル%からなる分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン

【0033】

成分b-1：

粘度が16mPa·sである分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.13重量%）

成分b-2：

粘度が4mPa·sである分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.78重量%）

【0034】

成分c：

白金含有量が0.5重量%である、白金と1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの錯体（ビニル基の含有量=2.48重量%）

【0035】

成分d-1：

エチルポリシリケート[平均分子式Si_mO_(m-1)(OC₂H₅)_{2(m+1)}]（式中のmは平均で5）、SiO₂含有量40重量%、粘度5mPa·s]

成分d-2：

メチルトリメトキシシラン

【0036】

成分e-1：

ジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）チタン

成分e-2：

テトラブチルチタネート

成分e-3：

アルミニウムアセチルアセトネット

【0037】

【表1】

10

20

30

40

		実施例							比較例		
		1	2	3	1	2	3	4	5	6	7
組成 (重量部)	成分a-1	50	100	100	50	50	50	50	50	50	-
	成分a-2	50	-	-	50	25	50	50	50	50	100
	成分a-3	-	-	-	-	25	-	-	-	-	-
成分b-1	成分b-1	9.3	6.5	6.5	9.4	6.3	9.5	9.6	9.7	9.8	6.3
	成分b-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.6
	成分c	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
成分d-1	成分d-1	0.5	0.5	-	-	-	0.5	0	0.01	0.5	0.5
	成分d-2	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-
	成分e-1	0.02	0.02	-	-	-	-	0.02	0.02	-	0.02
成分e-2	成分e-2	-	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-
	成分e-3	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-
	SH/SiCH=CH ₂	0.99	0.99	1.00	0.99	1.01	1.02	1.03	1.04	0.81	-
接着力 (gf)		鋼	200	190	175	80	150	200	75	80	180
ニッケル			190	180	185	50	120	160	55	50	130
ポリフチルテラエト酸脂			175	165	190	40	100	150	45	50	140
アルミニウム板			220	210	215	170	195	210	190	180	195
耐熱性		初期1/4ちょうど度	60	70	72	60	96	63	64	65	62
200°C × 400時間後1/4ちょうど度			58	68	68	55	20	20	55	58	10
保存安定性		沈降物の有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し

10

20

30

40

【0038】

【発明の効果】

本発明のシリコーンゲル組成物は、保存安定性に優れ、硬化して、各種の基材に対して優れた接着力を有する上、長期の高温環境下でもちよう度が低下しないシリコーンゲルを形成するという特徴がある。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平10-212413(JP,A)
特開2000-096005(JP,A)
特開平06-032986(JP,A)
特開平07-300774(JP,A)
特開2000-053864(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00-83/16

C08K 3/00-5/59

H01L 23/00-23/56