



(10) 申请公布号 CN 116601229 A

(43) 申请公布日 2023.08.15

(21) 申请号 202180086288.7

(22) 申请日 2021.12.21

(30) 优先权数据

2020-211566 2020.12.21 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.06.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/047284 2021.12.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/138627 JA 2022.06.30

(71) 申请人 迈图高新材料日本合同公司

地址 日本国东京都

(72) 发明人 高梨正则

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王永红

(51) Int.Cl.

G08K 5/5419 (2006.01)

权利要求书1页 说明书19页

(54) 发明名称

具有耐水性的粘接性聚有机硅氧烷组合物

(57) 摘要

本发明提供一种固化性聚有机硅氧烷组合物以及使用该组合物且使在与水溶液(水、LLC、盐水等)接触部分的对各种基材的粘接耐久性提高的粘接剂,上述固化性聚有机硅氧烷组合物包含:(a)在1分子中具有2个以上能够发生加成反应的固化性官能团的聚有机硅氧烷;(b)在1分子中具有3个以上交联基的交联剂,上述交联基具有与上述(a)的固化性官能团的反应性;(c)能够催化上述(a)与(b)的交联反应的固化催化剂;及(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物;以及视情况而定的(e)鳞片状的无机微粒。

1. 一种固化性聚有机硅氧烷组合物,其包含:
 - (a) 在1分子中具有2个以上能够发生加成反应的固化性官能团的聚有机硅氧烷;
 - (b) 在1分子中具有3个以上交联基的交联剂,所述交联基具有与所述(a)的固化性官能团的反应性;
 - (c) 能够催化所述(a)与(b)的交联反应的固化催化剂;及
 - (d) 具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物。
2. 根据权利要求1所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,所述(a)为在1分子中具有2个以上烯基的聚有机硅氧烷,所述(c)为铂化合物。
3. 根据权利要求1或2所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其还以相对于所述(a)~(d)成分的合计100质量份为10质量份~500质量份的量包含(e)具有鳞片状的形状的无机微粒。
4. 根据权利要求3所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,所述具有鳞片状的形状的无机微粒包含二氧化硅、硅酸盐矿物或它们的混合物。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,所述(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物为下式所示的化合物,
$$R_n^1 Si (OR^2)_{4-n}$$
式中, R^1 为碳原子数8~30的一价烷基, R^2 为氢或碳原子数1~6的烷基,n为1~3的整数。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,所述(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物具有碳原子数8~20的一价烷基。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其相对于组合物总体的100质量份包含0.01质量份~10.0质量份的所述(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其还包含增粘剂。
9. 一种粘接剂,其包含权利要求1~8中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物。

具有耐水性的粘接性聚有机硅氧烷组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有耐水性的粘接性聚有机硅氧烷组合物。

背景技术

[0002] 作为能够用于粘接剂的材料,知晓各种可生成橡胶状弹性体的固化性聚有机硅氧烷组合物。聚有机硅氧烷组合物根据固化反应的机理大致可分为加成固化型和湿固化型。加成反应固化型的聚有机硅氧烷组合物通过光的照射、或者室温或40℃到150℃左右的加热发生固化,显示对于各种被粘物的粘接性。专利文献1中提出了包含锆化合物和特定的增粘剂的粘接性聚有机硅氧烷组合物(日本特开2019-151695号公报)。

[0003] 将聚有机硅氧烷作为粘接剂来使用的需求旺盛的用途之一在于航空器、汽车用途。航空器、汽车产业以及相关电子材料领域中,对于应对地球环境问题、小型轻量化的要求逐年提高,正在研究将铁、铝等金属替代为塑料材料。所以,对于将聚有机硅氧烷组合物作为粘接剂,需要对各种各样基材的粘接性,进行了材料的研究(日本特开2003-221506号公报、日本特开2016-199687号公报)。

[0004] 此外,在汽车用途中,粘接部位有时与机油、LLC液这样的防冻液接触,有时会暴露于热引起的严酷条件中。因此,耐油性、物性的劣化少也是对粘接剂要求的特性之一(日本特开2003-183504号公报、日本特开2003-327829号公报、日本特开2015-067647号公报)。还为了消除一直以来使用的有机橡胶等所存在的问题之一即可靠性不足,聚有机硅氧烷组合物正被使用。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2019-151695号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2003-221506号公报

[0009] 专利文献3:日本特开2016-199687号公报

[0010] 专利文献4:日本特开2003-183504号公报

[0011] 专利文献5:日本特开2003-327829号公报

[0012] 专利文献6:日本特开2015-067647号公报

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 在汽车相关用途中,不仅是伴随加热的严酷的环境,粘接部位暴露于风雨中的情况也不少。所以,为了提高粘接剂的可靠性,具备耐水性能是必要的。特别是要求经过以数年为单位的长时期能够维持粘接性。然而,现有的制品中,还不具备充分的耐水特性。根据情况不同,在浸渍于水中的环境下,存在发生剥离、腐蚀的情况。根据本发明人等的发现,知晓现有的粘接剂中,在耐水试验(与粘接的基材的浸渍试验)中,发生从粘接部分的剥离等现象,特别是在温水中的加速试验中更为显著。

[0015] 由于在航空器、汽车用途中,长期的可靠性也是涉及安全的因素,所以存在对于提高特别是经过长时期的粘接剂的耐水性的强烈需求。

[0016] 本发明的目的在于提供一种使在与水溶液(水、LLC、盐水等)接触部分的对各种基材的粘接耐久性提高的粘接剂。

[0017] 用于解决课题的手段

[0018] 根据本发明人等的研究,知晓:作为粘接剂因为水而发生剥离或腐蚀的原因,考虑是水分等浸透到粘接剂与基材之间,粘接部分的键合发生断裂,导致密合力下降。为了防止该现象,延长水浸透的距离、为防止水本身的浸透而进行疏水化是有效的。本发明人等为了解决加成固化型的粘接剂中的这一问题,发现添加具有长链烷基的硅烷化合物是有效的。

[0019] 发明效果

[0020] 根据本发明,提供一种使在与水溶液(水、LLC、盐水等)接触部分的对各种基材的粘接耐久性提高的、能够作为粘接剂使用的聚有机硅氧烷组合物。

[0021] 即,本发明涉及以下的[1]~[9]。

[0022] [1]一种固化性聚有机硅氧烷组合物,其包含:

[0023] (a)在1分子中具有2个以上能够发生加成反应的固化性官能团的聚有机硅氧烷;

[0024] (b)在1分子中具有3个以上具有与上述(a)的固化性官能团的反应性的交联基的交联剂;

[0025] (c)能够催化上述(a)与(b)的交联反应的固化催化剂;及

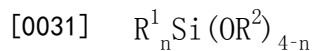
[0026] (d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物。

[0027] [2]根据上述[1]的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,上述(a)为在1分子中具有2个以上烯基的聚有机硅氧烷,上述(c)为铂化合物。

[0028] [3]根据上述[1]或[2]的固化性聚有机硅氧烷组合物,其还以相对于上述(a)~(d)成分的合计100质量份为10质量份~500质量份的量包含(e)具有鳞片状的形状的无机微粒。

[0029] [4]根据上述[3]的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,上述具有鳞片状的形状的无机微粒包含二氧化硅、硅酸盐矿物或它们的混合物。

[0030] [5]根据上述[1]~[4]中的任一项的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,上述(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物为下式所示的化合物,



[0032] 式中, R^1 为碳原子数8~30的一价烷基, R^2 为氢或碳原子数1~6的烷基,n为1~3的整数。

[0033] [6]根据上述[1]~[5]中的任一项的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,上述(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物具有碳原子数8~20的一价烷基。

[0034] [7]根据上述[1]~[6]中的任一项的固化性聚有机硅氧烷组合物,其相对于组合物总体的100质量份包含0.01质量份~10.0质量份的上述(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物。

[0035] [8]根据上述[1]~[7]中的任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其还包含增粘剂。

[0036] [9]一种粘接剂,其包含上述[1]~[8]中的任一项的固化性聚有机硅氧烷组合物。

具体实施方式

[0037] 本发明涉及一种固化性聚有机硅氧烷组合物,其包含:(a)在1分子中具有2个以上能够发生加成反应的固化性官能团的聚有机硅氧烷;(b)在1分子中具有3个以上具有与上述(a)的固化性官能团的反应性的交联基的交联剂;(c)能够催化上述(a)与(b)的交联反应的固化催化剂;及(d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物,还视情况而包含(e)无机微粒。

[0038] 以下,关于本发明的组合物,逐项进行详细说明。另外,在本说明书中,表示数值范围的“~”,以将其前后记载的数值作为下限值及上限值而包含的意思来使用。

[0039] 在本说明书中使用的情况下,“有机基团”是指含有碳的基团。有机基团的价数通过将n作为任意的自然数而记载为“n价的”来表示。因此,例如“一价的有机基团”是指只具有1个键合键且含有碳的基团。键合键也可具有碳以外的元素。没有特别明示价数的情况下,本领域技术人员也能够从上下文来把握适当的价数。

[0040] 在本说明书中使用的情况下,“烃基”是指含有碳和氢的基团且为从分子中脱离至少1个氢原子的基团。作为相关烃基,没有特别的限制,可举出可被1个或以上的取代基取代且碳原子数1~20的烃基,例如脂肪族烃基、芳香族烃基等。上述“脂肪族烃基”可为直链状、支链状或环状的任意者,可为饱和或不饱和的任意者。而且,烃基可含有1个或以上的环结构。另外,相关烃基可以其末端或分子链中具有1个或以上的氮原子(N)、氧原子(O)、硫原子(S)、硅原子(Si)、酰胺键、磺酰键、硅氧烷键、羰基、羧基等的杂原子或包含杂原子的结构。

[0041] 在本说明书中使用的情况下,作为“烃基”的取代基,没有特别的限制,例如可举出选自卤原子、可被1个或以上的卤原子取代的、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基、 C_{2-6} 炔基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{3-10} 不饱和环烷基、5~10元的杂环烯基、5~10元的不饱和杂环烯基、 C_{6-10} 芳基和5~10元的杂芳基中的基团。

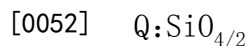
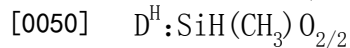
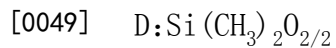
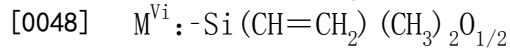
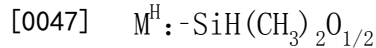
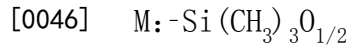
[0042] 本说明书中,烷基和烯基除非有特别说明,否则可为非取代的,也可为取代的。作为相关基团的取代基,没有特别限制,例如可举出选自卤原子、 C_{1-6} 烷基、 C_{2-6} 烯基及 C_{2-6} 炔基中的1个或以上的基团。

[0043] • 成分(a)

[0044] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物包含至少1种在1分子中具有2个以上能够发生加成反应的固化性官能团的聚有机硅氧烷作为成分(a)。成分(a)作为固化性聚有机硅氧烷组合物的基体聚合物发挥作用。在此,“固化性官能团”是指能够发生固化反应的官能团,在本发明中,是指发生加成反应的官能团。各种固化性官能团优选为相同的官能团,但只要是发生加成反应的官能团,也可以于同一分子内混合存在不同种类的官能团。固化性官能团能够存在于聚有机硅氧烷分子的任意的位置。例如在直链状的聚有机硅氧烷的情况下,可以在分子末端具有固化性官能团,也可以在末端以外的部位作为侧链存在。在直链状的聚有机硅氧烷的情况下,固化性官能团优选在成分(a)的分子主链的两末端各至少存在1

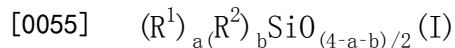
个。而且在此,在本说明书中,成分(a)的分子主链表示成分(a)的分子中相对最长的键合链。

[0045] 成分(a)的分子骨架只要以硅氧烷键为主骨架就没有特别限定。硅氧烷骨架可被二价的有机基团中断。在此,在说明本说明书中的硅氧烷化合物的结构时,硅氧烷化合物结构单元有时用以下的缩写来记载。以下,这些结构单元有时分别称为“M单元”、“D单元”等。



[0053] 以下,在本说明书中,硅氧烷化合物是组合上述结构单元而构成的物质,也可以至少部分地包含上述结构单元的甲基被氟那样的卤素、苯基那样的烃基等、其它基团取代的物质。而且,例如在记为D^H₂₀D₂₀的情况下,并不是表示20个D^H单元连接之后再连接20个D单元的意思,而是理解为各个单元可以任意地排列。硅氧烷化合物可以通过T单元或Q单元获得三维的各种结构。所以,成分(a)能够获得直链状、支链状、环状、这些结构的组合等任意的分子骨架。成分(a)优选具有直链状的分子骨架。

[0054] 本发明的一个实施方式中,作为成分(a),只要是在1分子中平均具有2个以上的与硅原子键合的烯基、且能够通过和后述的(b)的氢化甲硅烷基(Si-H基)的加成反应形成网状结构的物质就没有特别限定。成分(a)代表性地在分子中具有至少2个通式(I)所示的含烯基的硅氧烷单元。



[0056] (式中,

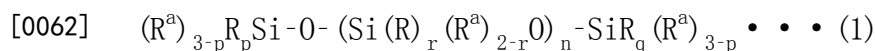
[0057] R¹为烯基;

[0058] R²为不具有脂肪族不饱和键的一价烃基;

[0059] a为1~3的整数;

[0060] b为0~2的整数,其中,a+b为1~3)

[0061] 作为成分(a)的具体例的一种,例示有(a1)直链状聚有机硅氧烷。作为(a1),例示有下述式(1)所示的直链状聚有机硅氧烷。



[0063] (式中,

[0064] R^a各自独立地为固化性官能团;

[0065] R各自独立地为一价的有机基团;

[0066] p及q各自独立地为0、1或2;

[0067] r各自独立地为0、1或2;

[0068] n为在23℃下粘度达到0.1~500Pa·s的数值)

[0069] 作为R,优选为具有烃基的基团、特别是具有烷基、烯基、芳基的基团。从控制折射率等物性的观点出发,R的至少一部分可为苯基等的芳基。考虑到获得容易性,特别优选使

用R全部为甲基那样的聚有机硅氧烷。关于固化性官能团的位置,优选上述式(1)中r为2的聚有机硅氧烷,即只在分子的两末端存在至少各1个固化性官能团的直链状聚有机硅氧烷。

[0070] 作为成分(a)的具体例的另一种,例示有(a2)支链状的含烯基的聚有机硅氧烷。作为(a2),可举出包含 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元和 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元作为必须单元、包含 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元和/或 $\text{RSiO}_{3/2}$ 单元作为任选单元的支链状的聚有机硅氧烷。在此,R为 R^1 或 R^2 ,但1分子中的全部R中的2个以上为 R^1 (即烯基)。为了在固化反应中成为交联点,优选1分子中的全部R中的至少3个R为 R^1 ,其余为 R^2 。对于组合物的固化物而言,从具有优异的机械强度的观点出发,优选 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元与 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的比率以摩尔比计为1:0.8~1:3的范围且在常温下为固体或粘稠的半固体的树脂状物质。

[0071] (a2)中, R^1 可以作为 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元的R存在,也可以作为 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元或 $\text{RSiO}_{3/2}$ 单元的R存在。从在室温下得到快速固化的观点出发,优选 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元的一部分或全部为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 单元, $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的一部分或全部为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiO}_{2/2}$ 单元。

[0072] 上述成分(a)可以为具有2个以上的与通过加成反应固化的(甲基)丙烯酸基或乙烯基那样的脂肪族不饱和键、特别是具有烯基的基团键合的Si原子的化合物。成分(a)优选为在1分子中具有2个以上的烯基作为固化性官能团的聚有机硅氧烷。发生加成反应的固化性官能团更优选为乙烯基。

[0073] 作为具有发生加成反应的固化性官能团的聚有机硅氧烷,优选为在上述式(1)中,p及q为2、r为2,即只在分子末端各具有1个、共2个的能够加成反应的基团、特别是乙烯基的物质。能够作为这样的成分(a)使用的聚有机硅氧烷可利用市售的物质。而且,可以使用通过公知的反应导入了固化性官能团的聚有机硅氧烷。作为成分(a),通过取代基的位置或种类、聚合度等来区分,可以仅使用1种化合物,也可以混合使用2种以上的化合物。成分(a)为聚有机硅氧烷,所以可为具有各种聚合度的聚有机硅氧烷的混合物。

[0074] 成分(a)的配合量只要是固化性聚有机硅氧烷组合物处于能够处理的粘度范围内的量就没有特别限定。以成分(a)的量为基准,在以下分别表示的优选范围中,能够适当地设定其它成分的配合量。

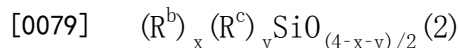
[0075] • 成分(b)

[0076] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物包含在1分子中具有3个以上具有与上述成分(a)具有的固化性官能团的反应性的交联基的化合物(以下,有时简称为“成分(b)”)作为交联剂。通过含有交联剂,由固化性组合物得到的固化物的物性例如拉伸强度、弹性模量变得良好。作为成分(b)所具有交联基,可以使用对通常用于硅酮的固化反应的反应具有活性的官能团。作为交联基,例如可以采用与硅直接键合的氢原子,即Si-H基。成分(b)在每1分子所具有交联基的数目为三个以上,由此可以通过交联反应提供网状结构。各个交联基可以与同一硅原子键合,也可以与不同的硅原子键合。

[0077] 成分(b)可以是仅具有一个硅的化合物,即硅烷的衍生物,也可以是具有两个以上硅的化合物。在具有两个以上硅的化合物的情况下,成分(b)优选具有各硅原子通过以氧交联的硅氧烷键连接的结构。含有两个以上硅原子的成分(b)的分子骨架可以是直链状、支链状、环状中的任意者。成分(b)可以仅使用1种,也可以同时使用2种以上。

[0078] 作为成分(b)的交联基,可以举出Si-H键。作为具有这样的交联基的交联剂,使用含有氢基的硅氧烷即氢化聚有机硅氧烷。氢化聚有机硅氧烷是具有Si-H键的硅氧烷化合

物,是成为交联剂的成分。氢化聚有机硅氧烷典型地优选在分子中具有2个以上由下式(2)所示的单元,使得Si-H键的数量为3以上:



[0080] (式中,

[0081] R^b 为氢原子;

[0082] R^c 为 C_{1-6} 烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基,优选甲基)或苯基;

[0083] x 为1或2;

[0084] y 为0~2的整数,其中, $x+y$ 为1~3)。

[0085] 氢化聚有机硅氧烷中的硅氧烷骨架可举出环状、支链状、直链状的骨架,优选为环状或直链状的骨架,更优选为直链状的骨架。氢化聚有机硅氧烷的主链优选为直链状的骨架,也可以是作为取代基具有分支结构的骨架。而且,在1分子中与所含有的硅原子键合的氢基(即,与Si-H键等价)的数量为3个以上,更优选每1分子的平均为5个以上,进一步更优选为8个以上。对氢化聚有机硅氧烷中的其他条件、氢基以外的有机基团、键合位置、聚合度、结构等没有特别限定,在为直链状的结构的情况下,聚合度为5~200,特别是10~100的范围时,所得的组合物的操作性有进一步提高的倾向,所以优选。可使用的氢化聚有机硅氧烷的具体例为具有直链状骨架的氢化聚有机硅氧烷,其包含8个以上具有Si-H键的单元(M^H 或 D^H 单元),聚合度在10~100的范围内。

[0086] 成分(b)相对于成分(a)的反应性官能团1摩尔,可以含有例如0.1~20摩尔的范围的交联基,具体而言,可以以0.2~10摩尔的范围含有交联基。成分(b)的配合量可以根据成分(a)所具有的反应性官能团的量,使用后述的基准并设计成在适当的范围内。作为成分(b),根据交联基的位置或种类、在氢化聚有机硅氧烷的情况下根据其聚合度等进行区分,可以仅使用1种化合物,也可以将2种以上的化合物混合使用。成分(b)可以是具有不同聚合度的氢化聚有机硅氧烷的混合物。

[0087] 成分(b)中的硅氧烷骨架可以是直链状、支链状或环状的任意者,优选直链状。

[0088] 成分(b)优选为(b1)两末端分别独立地以 $R^5_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元封闭、中间单元仅包含 $R^5_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元的直链状氢化烯聚有机硅氧烷,或者(b2)仅包含 $R^5_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{SiO}_{4/2}$ 单元的氢化聚有机硅氧烷(在上述各式中, R^5 分别独立地为氢原子或不具有脂肪族不饱和键的一价烃基,但 R^5 中每1分子至少平均有3个以上为氢原子)。在(b1)和(b2)情况下,作为 $R^5_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元,可举出 $\text{HR}^6_2\text{SiO}_{1/2}$ 单元和 $\text{R}^6_3\text{SiO}_{1/2}$ 单元,作为 $R^5_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元,可举出 $\text{HR}^6\text{SiO}_{2/2}$ 单元和 $\text{R}^6_2\text{SiO}_{2/2}$ 单元(在上述各式中, R^6 是不具有脂肪族不饱和键的一价烃基)。在(b1)的情况下,与硅原子键合的氢原子可以存在于末端,也可以存在于中间单元,优选存在于中间单元。

[0089] 作为成分(b),特别优选(b1-1)两末端以M单元(三甲基硅氧烷单元)封闭、中间单元仅包含 D^H 单元(甲基氢硅氧烷单元)的直链状聚甲基氢硅氧烷,(b1-2)两末端以M单元(三甲基硅氧烷单元)封闭、中间单元仅包含D单元(二甲基硅氧烷单元)和 D^H 单元(甲基氢硅氧烷单元)、且甲基氢硅氧烷单元相对于1摩尔二甲基硅氧烷单元为0.1~3.0摩尔的直链状聚甲基氢硅氧烷,或者(b2-1)仅包含 M^H 单元(二甲基氢硅氧烷单元)和Q单元($\text{SiO}_{4/2}$ 单元)的聚甲基氢硅氧烷。

[0090] 成分(b)可以是一种或两种以上的组合。

[0091] 在成分(b)为氢化聚有机硅氧烷的情况下,其配合量优选相对于1个上述成分(a)

的固化性官能团、特别是乙烯基那样的不饱和基团,与硅原子直接键合的氢原子为0.1~10.0个的量。如果少于0.1个,则有时固化不能以充分的速度进行,如果超过10.0个,则固化物变得过硬,并且有时也会对固化后的物性产生不良影响。当固化性官能团为乙烯基时,分子内具有一个乙烯基的聚有机硅氧烷的量也可以通过该氢化聚有机硅氧烷具有的Si-H键与不饱和键、特别是乙烯基的物质的量之比(H/Vi比)来调整。H/Vi比优选为0.2~5.0的范围,更优选为0.5~3.0的范围。通过使H/Vi比为0.2以上,可以实现以充分的速度固化,也可以对各种基材显示更好的粘接性。而且,通过使H/Vi比为5.0以下,能够以充分的量实现组合物的固化,适度地保持硬度,能够保持耐热性,维持更加良好的粘接性。

[0092] 成分(b)在固化性组合物中,相对于成分(a)的反应性官能团1摩尔,例如可以含有0.1摩尔以上的交联基,具体地,可以含有0.2摩尔以上的交联基。相对于成分(a)的反应性官能团1摩尔,成分(b)例如可以含有20摩尔以下的交联基,具体地可以含有10摩尔以下的交联基,更具体地可以含有5摩尔以下的交联基。

[0093] • 成分(c)

[0094] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物包含能够催化上述成分(a)与成分(b)的交联反应的固化催化剂(以下有时简称为“成分(c)”)。作为固化催化剂,可以使用加成固化型的催化剂。作为代表性的例子,可举出铂催化剂。铂催化剂是用于使上述成分(b)的固化性官能团与上述成分(b)的氢基反应而得到固化物的固化用催化剂。作为该铂化合物,例示有氯化铂酸、铂烯烃络合物、铂乙烯基硅氧烷络合物、铂磷络合物、铂醇络合物、铂黑等。其配合量为相对于上述成分(a)、铂元素成为0.1~1000ppm的量。如果少于0.1ppm,则不能充分固化,而即使超过1000ppm,也不能期待固化速度的提高。而且,根据用途的不同,为了得到更长的适用期,通过添加反应抑制剂,可以抑制催化剂的活性。作为公知铂族金属用的反应抑制剂,可举出2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、1-乙炔基-2-环己醇等炔醇、马来酸二烯丙基酯、以及四甲基乙二胺、吡啶等叔胺。

[0095] • 成分(d)

[0096] 本发明的固化性组合物包含具有与硅原子直接键合的、碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团的硅化合物(以下有时简称为“成分(d)”)。虽然不受特定理论的限制,但可以认为成分(d)在组合物固化过程中或固化后转移到基材表面,引发能够水解的基团附着在基材表面上的反应,或者使硅橡胶本身疏水化,由此产生使湿气难以通过的作用。而且,可以认为,成分(d)具有碳链较长的烷基,由此可以给固化性组合物带来适当的疏水性,这有助于固化性组合物整体的耐水性。成分(d)可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

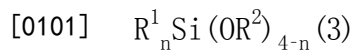
[0097] 成分(d)所具有的一价烷基的碳原子数为8~30,这里是指与硅原子键合的碳原子所属的碳链为碳原子数8以上的长度。从与固化性组合物中的其他成分的亲和性的观点出发,更优选碳原子数为8~20的范围。作为一价烷基的例子,可举出辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、三十烷基等直链状烷基;异壬基、2-甲基壬基等支链烷基等。一价烷基只要不降低羟基那样的疏水性,也可以具有1个以上溴、氯、氟那样的官能团。

[0098] 在本说明书中使用的情况下,“能够水解的基团”是指能够进行水解反应的基团,即能够通过水解反应从化合物的主骨架脱离的基团。作为能够水解的基团的例子,可举出-OR'、-OCOR'、-O-N=CR'₂、-NR'₂、-NHR'、卤原子(这些式中,R'表示取代或未取代的碳原子数

为1~4的烷基)等,出于不易引起对各种基材的腐蚀且作为硅酮组合物化学稳定等目的,优选为-OR' (即烷氧基)。R' 的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基等未取代的烷基;氯甲基等取代烷基。这些当中,优选烷基,特别是未取代的烷基,更优选甲基或乙基。即,一种实施方式为,作为水解性基团,优选甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基这样的烷氧基。羟基没有特别限定,可以是能够水解的基团水解而产生的羟基。作为卤原子,可举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,这些当中,优选氯原子。

[0099] 成分(d)的硅化合物只要具有碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团至少各1个,则对其结构没有特别限制。烷基可以具有2个以上,也可以是相互不同种类的烷基,作为成分(d),优选具有1个一价烷基。能够水解的基团在1分子中可以有2个以上,作为成分(d),优选具有3个能够水解的基团。成分(d)可以具有碳原子数8~30的一价烷基和能够水解的基团以外的基团,例如低级烷基、苯基。成分(d)在1分子中具有的数量没有特别限定,优选为具有1~10个硅原子的化合物,更优选为具有1个硅原子的化合物。一价烷基和能够水解的基团可以与同一硅原子键合,也可以与不同的硅原子键合。优选在同一硅原子上键合一价烷基和能够水解的基团。

[0100] (d)具有与硅原子直接键合的、碳原子数为8~30的1价烷基和可水解基团的硅化合物优选为下式(3)所示的化合物:



[0102] (式中,R¹为碳原子数8~30的一价烷基,优选为碳原子数8~20的一价烷基,R²为氢或碳原子数1~6的烷基,n为1~3的整数,优选为1)。

[0103] 在特别优选的实施方式中,成分(d)为在1个硅原子上具有1个一价烷基和3个能够水解的基团的化合物。

[0104] 作为成分(d),可以在满足上述条件的硅化合物中使用市售的化合物,也可以使用通过本领域技术人员公知的方法制备的化合物。作为具体的化合物,可举出辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷、十六烷基三甲氧基硅烷、十八烷基三甲氧基硅烷、辛基三乙氧基硅烷等。

[0105] 相对于100质量份的本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物,优选含有0.01~10质量份的成分(d),更优选含有0.1~5质量份,进一步更优选含有0.3~2.5质量份。通过在该范围内,可以向组合物提供发挥耐水性的充分的疏水性,且不损害作为粘接剂时的特性。

[0106] • 成分(e)

[0107] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物中,作为任意追加的成分,可以含有鳞片状的无机填充材料(以下,有时简称为“成分(e)”)。认为鳞片状的无机填充材料在使用本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物作为粘接剂时,可以在粘接剂层中起到空间上阻碍湿气侵入的作用。因此,成分(e)能够有助于固化性聚有机硅氧烷组合物的耐水性。作为无机微粒,只要是鳞片状的其种类就没有特别限定,优选硅氧化物、硅酸盐矿物,更优选石英粉末、云母微粉。这些鳞片状的无机微粒可以单独使用1种,也可以将2种以上混合使用。

[0108] 从保持分散性、固化性组合物流动性的观点出发,鳞片状的无机填充材料的平均粒径优选为100μm以下,更优选为50μm以下,特别优选为30μm以下。在此,鳞片状的无机填充材料的平均粒径是指鳞片状粒子的长轴方向的长度。平均粒径的测定值是通过激光衍射·散射法测定的中值直径(d50)。

[0109] 相对于上述(a)~(d)成分的合计100质量份,优选含有10~500质量份的成分(e),更优选含有15~300质量份,进一步优选含有20~200质量份。如果添加量相对于上述(a)~(d)成分的合计100质量份少于10质量份而过少,则对耐水性的效果不充分,如果超过500质量份而过多,则粘度变大,有时会损害操作性。

[0110] [固化性聚有机硅氧烷组合物]

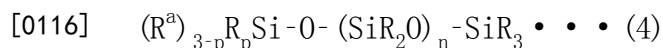
[0111] 本发明的固化性聚有机硅氧烷含有上述成分(a)至(d),进而视情况而含有上述成分(e)。

[0112] 本发明的聚有机硅氧烷组合物只要是各成分均匀混合、具有可适用于基材的程度的流动性,其性状就没有特别的限定。聚有机硅氧烷组合物的粘度可以主要由成分(a)的粘度控制,从操作性的观点出发,优选为0.1~500Pa·s的范围。而且,聚有机硅氧烷组合物可以是各成分全部混合的状态的1液型、或者将成分(b)和成分(c)分开配合的2液型组合物。制成1液型和2液型的哪一种组合物,可以考虑作业性、固化条件等适当选择,其方法是本领域技术人员公知的。

[0113] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物在不损害其目的、效果的范围内可以配合公知的其他成分。作为添加剂,可以适当配合阻燃剂、增粘剂、耐热赋予剂、稀释剂、有机溶剂、无机或有机颜料等。而且,也可以配合不属于上述成分(a)、成分(b)的硅氧烷树脂。作为这样的树脂,可举出仅具有1个固化性官能团的聚有机硅氧烷、二甲基硅氧烷那样的不具有固化性官能团的聚有机硅氧烷等。这些树脂可以作为稀释剂使用。

[0114] <其他树脂>

[0115] 固化性聚有机硅氧烷组合物还可包含不属于上述成分(a)和(b)的硅氧烷树脂。这样的树脂也可以作为用于调整粘度的稀释剂使用。作为这样的硅氧烷树脂,可以使用通过上述M、D、T、Q单元的组合而得到的树脂中不具有或仅具有1个固化性官能团的树脂,特别是下述式(4)所示那样的仅具有1个固化性官能团的硅氧烷、下述式(5)所示那样的不具有固化性官能团的硅氧烷:



[0117] (式中,R^a、R、p、n如式(1)中定义的那样)



[0119] (式中,R、n如式(1)中定义的那样)

[0120] 通过使用这样的硅氧烷树脂,可以控制固化性聚有机硅氧烷组合物固化时的硬度,可以控制组合物的粘度,可以广泛对应于操作性、所要求的物性。

[0121] 在固化性聚有机硅氧烷组合物中,相对于成分(a)100质量份,例如可以含有50质量份以下的这样的树脂,具体地,可以含有0.1~50质量份,更具体地,可以含有1~30质量份。

[0122] <<分子中具有2个与硅原子键合的氢原子的氢化聚有机硅氧烷>>

[0123] 组合物还可以包含在分子中具有2个与硅原子键合的氢原子的氢化聚有机硅氧烷。这样的硅氧烷通过与成分(a)进行加成反应,可以作为扩链剂发挥作用。除了分子中具有2个与硅原子键合的氢原子以外,这样的硅氧烷的例子如在成分(b)中说明的那样。这样的硅氧烷优选在分子中具有2个在成分(b)中上述通式(2)所示的单元,使得Si-H键的数量为2。

[0124] 本成分中的硅氧烷骨架可以为直链状、支链状或环状的任意者,优选为直链状。而且,本成分的硅氧烷更优选为两末端分别独立地以 $R^5_3SiO_{1/2}$ 单元封闭、中间单元仅包含 $R^5_2SiO_{2/2}$ 单元(式中, R^5 分别独立地为氢原子或不具有脂肪族不饱和键的一价烃基,其中, R^5 中每1分子有2个为氢原子)的直链状氢化聚有机硅氧烷。与硅原子键合的氢原子可以存在于末端,也可以存在于中间单元,但优选存在于末端。因此,作为本成分的硅氧烷,特别优选两末端以 M^H 单元(二甲基氢硅氧烷单元)封闭、中间单元仅包含D单元(二甲基硅氧烷单元)的聚甲基氢硅氧烷。

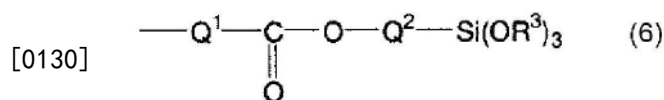
[0125] <增粘剂>

[0126] 固化性聚有机硅氧烷组合物还可以包含增粘剂。增粘剂是提高组合物的固化物对玻璃、金属、塑料等基材的密合性的成分。作为增粘剂,可举出金属醇盐类、具有水解性甲硅烷基的化合物、在1分子中具有水解性甲硅烷基和反应性有机官能团的化合物、在1分子中具有与硅原子键合的氢原子和二价芳香族基团的化合物、在1个分子中具有与硅原子键合的氢原子和反应性有机官能团的化合物和/或它们的部分水解缩合物。作为金属醇盐的实例,可举出三乙醇铝、三丙醇铝和三丁醇铝那样的铝醇盐;四乙醇钛、四丙醇钛、四异丙醇钛、四丁醇钛、四异丁醇钛、四异丙烯醇钛(チタンテトライソプロペニルオキシド)那样的钛醇盐等金属醇盐类。作为有机化合物的增粘剂,可举出含氨基硅烷、异氰脲酸酯类、Carbasilatrane化合物(カルバシラトラン化合物)。作为具体例子,可以举出四乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷的低聚物、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3,4-环氧环己基乙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二乙氧基硅烷等。

[0127] 作为增粘剂,还可以例示以下物质。

[0128] (E1)具有与硅原子键合的氢原子和与硅原子键合的下述式(6)所示的侧链的有机硅化合物:

[0129] [化学式1]



[0131] (E2)具有 $Si(OR^3)_n$ 基和含环氧基的基团的有机硅化合物、和/或其部分水解缩合物,

[0132] (E3)具有 $Si(OR^3)_n$ 基和脂肪族不饱和烃基的硅烷化合物、和/或其部分水解缩合物,以及

[0133] (E4) $Si(OR^4)_4$ 所示的四烷氧基硅烷化合物、和/或其部分水解缩合物。

[0134] (上述各式中, Q^1 表示在硅原子与酯键之间形成具有2个以上碳原子的碳链的直链状或支链状的亚烷基; Q^2 表示在氧原子与侧链的硅原子之间形成具有3个以上碳原子的碳链的直链状或支链状的亚烷基; R^3 表示碳原子数1~4的烷基或2-甲氧基乙基; R^4 表示碳原子数1~3的烷基; n 为1~3的整数)

[0135] (E1)、(E2)、(E3)和(E4)分别可以为1种或2种以上的组合。例如,(E)可以为1种(E1)、2种(E2)和2种(E3)的组合。

[0136] <<(E1)>>

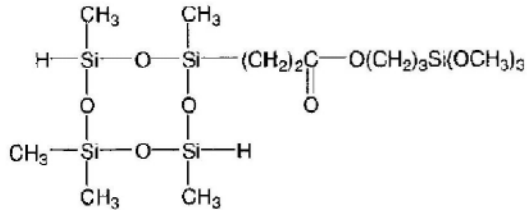
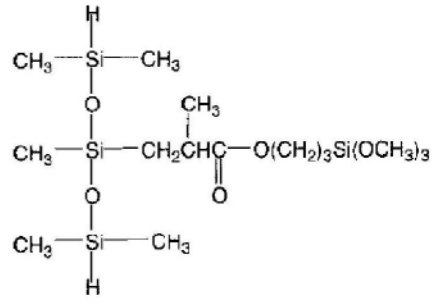
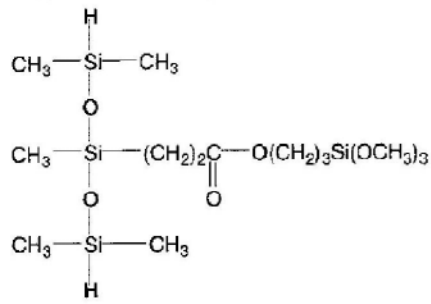
[0137] (E1)是:在组合物固化时与(A)发生加成反应,被导入到通过(A)和(B)的加成反应而交联的硅氧烷结构中,式(6)的侧链作为表现出粘接性的部分,是有助于组合物在室温下的粘接性的成分。而且,存在于(E1)的侧链的烷氧基(以下,OR³表示碳原子数1~4的烷氧基或2-甲氧基乙氧基)也通过与(E2)、(E3)和/或(E4)的烷氧基的共水解·缩合反应而有助于将(E2)、(E3)和/或(E4)导入至硅氧烷结构。

[0138] 从容易合成和处理的观点出发,Q¹优选为亚乙基和2-甲基亚乙基。从容易合成和处理的观点出发,Q²优选为三亚甲基。从给予良好的粘接性、且通过水解而产生的醇容易挥发的观点出发,R³优选为甲基和乙基,特别优选为甲基。

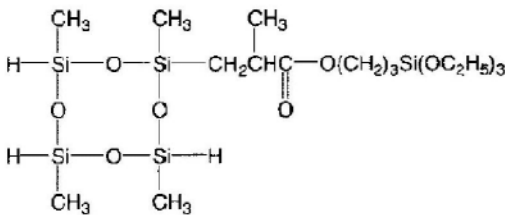
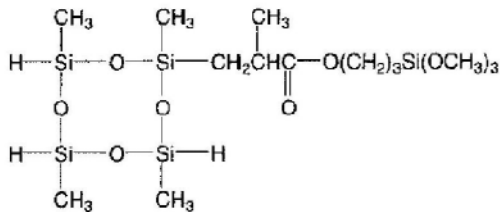
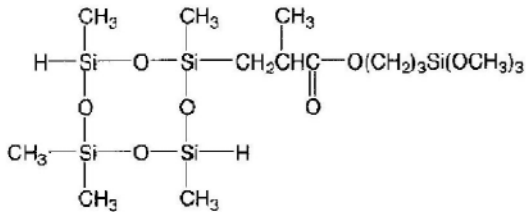
[0139] 从容易合成的观点出发,作为(E1)的特征的上述氢原子和上述侧链优选键合于不同的硅原子。因此,(E1)的基本部分优选形成链状、支链状或环状硅氧烷骨架,从能够控制良好地合成、纯化特定的化合物的观点出发,特别优选环状硅氧烷骨架。(E1)中所含有的Si-H键的数量为1个以上的任选的数量,在环状硅氧烷化合物的情况下,优选为2个或3个。

[0140] 作为(E1)的例子,可举出下述的化合物。

[0141] [化学式2]



[0142]



[0143] <<(E2)>>

[0144] (E2)是:通过与硅原子键合的烷氧基和(E1)、(E3)和/或(E4)的与硅原子键合的烷氧基的共水解·缩合反应而被导入到交联的硅氧烷结构中,环氧基作为表现出粘接性的部分,有助于提高组合物在室温下的粘接性、特别是对塑料的粘接性的成分。

[0145] 从赋予良好的粘接性的观点出发, R^3 优选为甲基和乙基,特别优选为甲基。 n 优选为2或3。作为含环氧基的基团,从容易合成、无水解性、显示优异的粘接性的观点出发,优选3-环氧丙氧基丙基那样的含醚氧原子的含脂肪族环氧基的基团;2-(3,4-环氧环己基)乙基那样的含脂环式环氧基的基团等。 $\text{Si}(\text{OR}^3)_n$ 基在分子中可以为2个以上。 OR^3 基的数量优选在分子中为2个以上。 OR^3 基与含环氧基的基团可以键合于同一硅原子,也可以键合于另外的硅原子。

[0146] 作为(E2),可举出3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷那样的含3-环氧丙氧基丙基的烷氧基硅烷类;2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基(甲基)二甲氧基硅烷那样的含2-(3,4-环氧环己基)乙基的烷氧基硅烷类;n为2以上的这些硅烷类的部分水解缩合物;以及链状或环状甲基硅氧烷的甲基的一部分被三甲氧基甲硅烷氧基或2-(三甲氧基甲硅烷基)乙基和上述的含环氧基的基团取代的碳/硅双官能性硅氧烷等。

[0147] <<(E3)>>

[0148] (E3)是:在组合物的固化时与(B)发生加成反应,被导入到通过(A)和(B)的加成反应而交联的硅氧烷结构中,存在于侧链的烷氧基作为表现出粘接性的部分,有助于提高组合物在室温下的粘接性、特别是对金属的粘接性的成分。而且,(E3)的烷氧基通过与(E1)、(E2)和/或(E4)的烷氧基的共水解·缩合反应,也有助于将(E1)、(E2)和/或(E4)导入到交联的硅氧烷结构。优选(E3)为具有 $\text{Si}(\text{OR}^3)_n$ 基和1个脂肪族不饱和烃基的硅烷化合物、和/或其部分水解缩合物。

[0149] 在烷氧基与其它(E3)的烷氧基和(E2)并用的情况下,通过与(E2)的烷氧基的共水解·缩合反应,从而将其它(E3)和/或(E2)导入到硅氧烷结构。

[0150] 从给予良好的粘接性的观点出发, R^3 优选为甲基和乙基,特别优选为甲基。n优选为2或3。脂肪族不饱和烃基优选为一价的基团。在脂肪族不饱和烃基为乙烯基、烯丙基、3-丁烯基那样的烯基的情况下,可以直接键合于硅原子,也可以像3-丙烯酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基那样,不饱和酰氧基介由3个以上的碳原子键合于硅原子。作为含有不饱和烃基的基团,从合成和处理容易的观点出发,优选乙烯基、甲基丙烯酰氧基丙基等。 $\text{Si}(\text{OR}^3)_n$ 基在分子中可以为2个以上。 OR^3 基的数量优选在分子中为2个以上。 OR^3 基与脂肪族不饱和烃基可以键合于同一的硅原子,也可以键合于另外的硅原子。

[0151] 作为(E3),可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、甲基烯丙基二甲氧基硅烷那样的烯基烷氧基硅烷类和/或其部分水解缩合物;3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基(甲基)二甲氧基硅烷那样的(甲基)丙烯酰氧基丙基(甲基)二烷氧基硅烷类和(甲基)丙烯酰氧基丙基三烷氧基硅烷类和/或其部分水解缩合物等。

[0152] <<(E4)>>

[0153] (E4)是进一步提高组合物在室温下对金属的粘接性的成分。作为 R^4 ,可举出甲基、乙基、丙基、异丙基那样的直链状或支链状的烷基,从容易获得、处理容易、粘接性的提高效果显著的观点出发,优选甲基、乙基。而且,(E4)可以单独使用四烷氧基硅烷化合物,但从水解性优异的方面和毒性降低的观点出发,优选为四烷氧基硅烷化合物的部分水解缩合物。

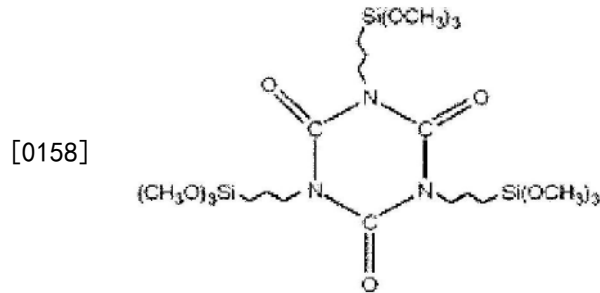
[0154] <<其它增粘剂>>

[0155] 作为(E1)~(E4)以外的其它增粘剂,可举出三乙醇铝、三丙醇铝、三丁醇铝那样的铝醇盐;四乙醇钛、四丙醇钛、四异丙醇钛、四丁醇钛、四异丁醇钛、四异丙醇钛那样的钛醇盐等;辛酸锆、四(2-乙基己酸)锆、硬脂酸锆等锆酰化物;锆酸正丙酯、锆酸正丁酯等锆醇

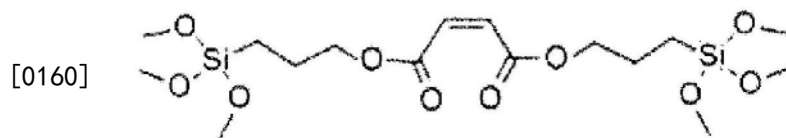
盐(其中,锆螯合物除外);乙酰丙酮三丁氧基锆、双丁氧基双(乙酰乙酸乙酯)合锆、四乙酰丙酮合锆、单乙酰丙酮合锆、乙基乙酰乙酸酯合锆等锆螯合物等金属醇盐类等。

[0156] 作为其它增粘剂,还可举出:

[0157] [化学式3]

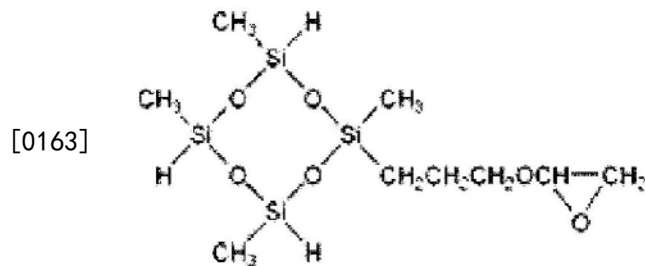


[0159] [化学式4]



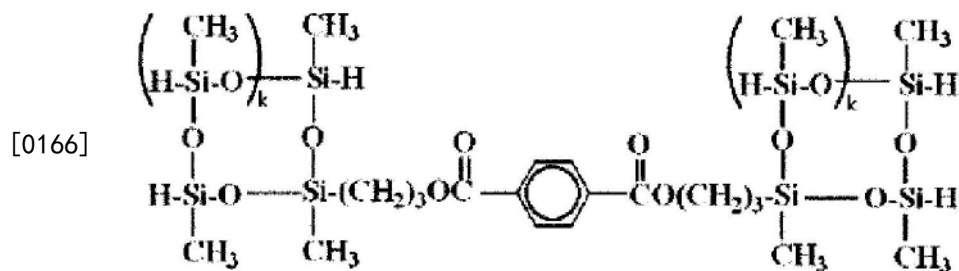
[0161] 等一分子中具有水解性甲硅烷基和反应性有机官能团的化合物和/或其部分水解缩合物(其中,不含(E1)~(E4));

[0162] [化学式5]



[0164] 等一分子中具有与硅原子键合的氢原子和反应性有机官能团的化合物;

[0165] [化学式6]



[0167] (式中,k为1~3的整数)

[0168] 等一分子中具有与硅原子键合的氢原子和二价芳香族基团的化合物等。通过并用其他的增粘剂,能够进一步提高粘接强度。

[0169] (E) 优选包括(E1)、(E2)、(E3)和/或(E4)的组合。(E1)~(E4)可以分别为1种或2种以上的组合。例如,(E)可以是一种(E1)、两种(E2)和两种(E3)的组合。

[0170] 在固化性聚有机硅氧烷组合物中,相对于成分(a)100质量份,例如可以含有10质量份以下的增粘剂,具体地,可以含有0.01~10质量份的增粘剂,更具体地,可以含有0.1~

5质量份的增粘剂。增粘剂可以单独使用1种,也可以混合2种以上使用。

[0171] <其他无机微粒>

[0172] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物可以含有上述(e)以外的无机微粒。作为这样的无机微粒,可以使用在硅橡胶中作为填充材料使用的无机材料。无机材料的粒子可以采用鳞片状以外的形状,例如可以采用球形、不定形等形状。作为无机材料,例示有发烟二氧化硅、烧结二氧化硅、二氧化硅气凝胶、沉淀二氧化硅、硅藻土、粉碎二氧化硅、熔融二氧化硅、发烟氧化钛、氧化铁、氧化锌、氧化钛、氧化铝等氧化物;这些的表面用三甲基氯硅烷、二甲基二氯硅烷、六甲基二硅氮烷、八甲基环四硅氧烷等疏水化剂处理而成的物质;碳酸钙、碳酸镁、碳酸锌等碳酸盐;硅酸铝、硅酸钙等硅酸盐;滑石粉;玻璃棉等复合氧化物;炭黑、铜粉、镍粉等导电性填充剂等。

[0173] 作为其他无机微粒,例如发烟二氧化硅,相对于本发明的固化性组合物中整体的100质量份,优选含有1~50质量份,更优选含有2~30质量份,进一步优选含有5~15质量份。如果在该范围内,则不损害本发明的效果,可以增强固化前的组合物的流动性的调整、使组合物固化时的硬度、耐久性等。对于发烟二氧化硅以外的无机填充材料,本领域技术人员可以根据填充材料的种类、作用适当变更配合量。

[0174] <溶剂>

[0175] 固化性聚有机硅氧烷组合物可包含溶剂。在这种情况下,固化性聚有机硅氧烷组合物可以根据其用途、目的在适当的溶剂中以所希望的浓度溶解使用。相对于固化性聚有机硅氧烷组合物100质量份,上述溶剂的浓度例如可为80质量份以下,可为50质量份以下,可为30质量份以下,也可为20质量份以下。从调整固化性组合物的粘度的观点出发,优选含有溶剂。通过含有溶剂,固化性组合物的处理性可以变得良好。

[0176] 本发明的一个实施方式是包含上述固化聚有机硅氧烷组合物的粘接剂。作为粘接剂,在固化性聚有机硅氧烷组合物的基础上,优选含有上述增粘剂。

[0177] 在使用本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物作为粘接剂的物品中,该组合物的固化物与各种基材只要具有粘接部分就对其形状没有限定。例如,包含基材与组合物的固化物的粘接部分的制品的制造方法的实施方式之一包括准备包含基材的部件和组合物的工序;在上述基材的表面涂布上述组合物的工序;以及固化上述组合物以粘接上述基材与上述组合物的固化物的工序。

[0178] 适用于含有本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的粘接剂的基材对其材质没有特别限制。作为基材,可以使用铝、铜、镍、铁、黄铜、不锈钢等金属;环氧树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂等聚酯树脂,聚碳酸酯树脂,丙烯酸树脂,聚酰亚胺树脂,酚醛树脂,聚酰胺树脂,聚苯硫醚(PPS)树脂、改性聚苯醚(PPE)树脂等工程塑料;玻璃等。而且,根据需要,也可以对空隙的壁面等按照常规方法实施底漆处理。基材的形状、厚度等也没有特别限定。

[0179] 包含固化性聚有机硅氧烷组合物的粘接剂通过滴加、注入、流延、从容器中挤出、棒涂、辊涂等涂布、丝网印刷、浸渍法、刷毛涂布法、喷雾法、分配法等方法而以规定的厚度适用于包含基材的部件的表面的应粘接部位。这些方法是本领域技术人员公知的方法。组合物可以在上述部件的表面上整体且均匀地涂布,也可以线状、条纹状、点状等那样地不均匀或部分地涂布。组合物的适用厚度通常为0.01~3mm,优选为0.05~2mm。

[0180] 涂布在上述部件表面上的组合物在室温(例如23℃)下放置或加热至更高温度而使其固化,由此能够使上述基材与组合物的固化物粘接。在更高温度加热的情况下,能够在比室温短的时间内使其固化,能够实现作业效率的提高。

[0181] 加热条件可以根据适用组合物的部件的耐热温度适当调整,可以决定固化时间。例如,可以在1分钟~2周、优选5分钟~72小时的范围内施加超过室温(23℃)且200℃以下的热。从操作性的观点出发,加热温度优选为40~180℃,特别优选为50~150℃。从固化工序的简便性的观点出发,加热时间优选为5分钟~72小时,特别优选为5分钟~24小时。另外,在室温下固化时,固化时间优选为1周以下,更优选为72小时以下,特别优选为24小时以下。

[0182] 使用本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物作为粘接剂的物品,由于以粘接面的耐水性为首的耐久性能优异,所以在飞机、汽车用途、电子材料领域中可以良好地作为各种部件使用。

[0183] 实施例

[0184] 通过以下实施例更具体地说明本发明的组合物,但本发明不限于这些实施例的实施方式。

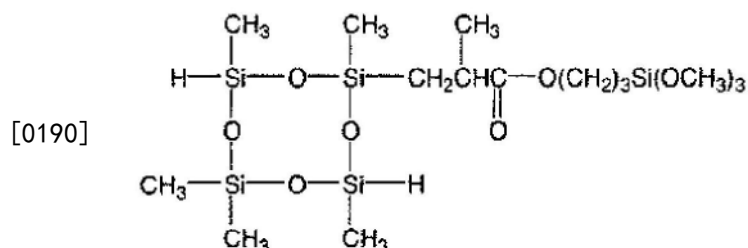
[0185] <固化性聚有机硅氧烷组合物的制备>

[0186] [实施例1]

[0187] 将作为成分(a)预先溶解了规定量的 $M_5D_{n1}^{Vi}Q_8$ 的 $M^{Vi}D_{n1}M^{Vi}$ (式中, $n1$ 为使23℃下粘度为10Pa·s那样的值)所示的直链状聚甲基乙烷基硅氧烷、 $M^{Vi}D_{n2}M^{Vi}$ (式中, $n2$ 为使23℃下的粘度为1.0Pa·s那样的值)所示的直链状聚甲基乙烷基硅氧烷、作为填充剂的被六甲基二硅氮烷(HMDZ)处理了的发烟二氧化硅和碳酸钙、以及作为成分(e)的鳞片状云母(平均粒径23μm)转移到万能混炼机中,在室温(23℃)下搅拌60分钟,在150℃下减压搅拌60分钟。冷却至50℃以下,加入作为成分(c)的铂含量3.4%的Pt-辛醇络合物、反应抑制剂,搅拌30分钟。在如此得到的混合物中加入作为成分(b)的以 $MD_{20}^H D_{20}M$ 表示的氢化聚有机硅氧烷、作为成分(d)的辛基三乙氧基硅烷($C_8H_{17}Si(OEt)_3$)以及增粘剂,在室温下搅拌10分钟。

[0188] 增粘剂使用3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烷基三甲氧基硅烷及下述式所示的硅氧烷。

[0189] [化学式7]



[0191] 反应抑制剂使用马来酸二烯丙基酯和3,5-二甲基-1-己炔-3-醇。

[0192] [实施例2]

[0193] 除了将实施例1中使用的0.5质量份辛基三乙氧基硅烷的量变更为1.5质量份以外,与实施例1同样操作,得到组合物2。

[0194] [实施例3]

[0195] 除了将实施例1中使用的辛基三乙氧基硅烷变更为0.5质量份的癸基三甲氧基硅烷($C_{10}H_{21}Si(OMe)_3$)以外,与实施例1同样操作,得到组合物3。

[0196] [实施例4]

[0197] 除了将实施例3中使用的0.5质量份的癸基三甲氧基硅烷变更为1.5质量份以外,与实施例3同样地得到组合物4。

[0198] [实施例5]

[0199] 除了将实施例1中使用的辛基三乙氧基硅烷变更为0.5质量份的十六烷基三甲氧基硅烷($C_{16}H_{33}Si(OMe)_3$)以外,与实施例1同样操作,得到组合物5。

[0200] [实施例6]

[0201] 除了将实施例5中使用的0.5质量份的十六烷基三甲氧基硅烷变更为1.5质量份以外,与实施例5同样操作,得到组合物6。

[0202] [比较例1]

[0203] 除了将实施例1中使用的辛基三乙氧基硅烷变更为0.5质量份的己基三甲氧基硅烷($C_6H_{11}Si(OMe)_3$)以外,与实施例1同样地得到组合物。

[0204] [比较例2]

[0205] 除了将实施例2中使用的辛基三乙氧基硅烷变更为1.5质量份的己基三甲氧基硅烷($C_6H_{11}Si(OMe)_3$)以外,与实施例2同样地得到组合物。

[0206] [比较例3]

[0207] 除了不使用与成分(d)对应的硅烷化合物以外,与实施例1同样地得到组合物。

[0208] [比较例4]

[0209] 除了作为无机微粒使用石英粉末(平均粒径 $5\mu m$)代替鳞片状云母以外,与比较例3同样地得到组合物。

[0210] [试验例1:剥离试验]

[0211] 在厚度为2mm的铝板上以均匀的厚度(0.5mm)涂布实施例或比较例的组合物,在热风循环式干燥机中 $150^{\circ}C$ 下加热1小时,由此使组合物固化。将涂布有聚有机硅氧烷组合物的固化物的铝板浸渍在 $80^{\circ}C$ 的温水中,经过特定的时间后进行剥离试验。手动剥离铝板,目视观察剥离的面。结果汇总在表1及2中。在表中,○表示发生了凝聚破坏,此时粘接剂保持对基材的粘接性。△表示凝聚破坏和剥离混合存在,×表示粘合剂剥离。横线(-)的部位是在粘合剂剥离后,所以省略了试验。

[0212] [表1]

[0213]

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4
成分(a)	M ^{II} D _{n1} M ^{VI} 10Pas	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1
	M ^{II} D _{n2} M ^{VI} 1.0Pas	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	M ₆ D ^{VI} Q ₈	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
成分(b)	MD ^H ₂₀ D ₂₀ M	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
成分(c)	Pt-辛醇络合物 (Pt含量3.4%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
烷基硅烷 (成分(d))	C ₈ H ₁₃ Si(OMe) ₃	-	-	-	-	-	-	0.5	1.5	-	-
	C ₈ H ₁₇ Si(OEt) ₃	0.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	C ₁₀ H ₂₁ Si(OMe) ₃	-	-	0.5	1.5	-	-	-	-	-	-
	C ₁₈ H ₃₃ Si(OMe) ₃	-	-	-	-	0.5	1.5	-	-	-	-
成分(e)	云母 (23 μm)	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	-
	石英粉末 (5 μm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	24.2
填充剂	HMDZ处理发烟二氧化硅	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	CaCO ₃	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
反应 抑制剂	3,5-二甲基-1-己炔-3-醇	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	马来酸二烯丙基酯	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
增粘剂	乙氧基三甲氧基硅烷	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	环状硅氧烷*	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	四甲氧基硅烷低聚物	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
剥离试验 (80°C温水浸渍)											
初期状态		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7天		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
15天		○	○	○	○	○	○	×	×	×	-
30天		n.d**	n.d	△	○	△	○	-	-	-	-
60天		n.d	n.d	×	○	×	△	-	-	-	-

* 结构如上所记载

** 未检测到

[0214] 在没有添加相当于现有的粘接剂的具有长链烷基的硅烷化合物的比较例3中,在上述条件下的试验中,2周以内粘接部位发生剥离。与之相对地,由实施例1~6可知,通过添加具有长链烷基的硅烷化合物,可以提高经过长时期的耐水性。在添加了碳链数小的己基三烷氧基硅烷的比较例1和2中,仅显示出与未添加硅烷化合物的比较例3相同程度的耐水性,不能得到长期的稳定性。通过实施例1~6与比较例1~2的比较可知,与碳链数小的烷基硅烷化合物相比,使用具有长链烷基的硅烷化合物在提高耐水性方面是有效的。而且,通过比较例3和4的比较,显示鳞片状的微粒对提高耐水性有效。

[0215] [实施例7]

[0216] 除了分别将鳞片状云母变更为石英粉末(平均粒径5μm)、将作为增粘剂使用的四乙氧基硅烷变更为四甲氧基硅烷低聚物以外,与实施例3同样地得到组合物7。

[0217] [实施例8]

[0218] 除了将实施例7中使用的0.5质量份癸基三甲氧基硅烷的量变更为1.5质量份以外,与实施例7同样操作,得到组合物8。

[0219] [实施例9]

[0220] 除了将实施例7中使用的癸基三甲氧基硅烷变更为0.5质量份的十六烷基三甲氧基硅烷以外,与实施例7同样操作,得到组合物9。

[0221] [实施例10]

[0222] 除了将实施例9中使用的0.5质量份的十六烷基三甲氧基硅烷变更为1.5质量份以外,与实施例9同样地得到组合物10。

[0223] [比较例5]

[0224] 除了将实施例7中使用的癸基三甲氧基硅烷变更为0.5质量份的己基三甲氧基硅烷以外,与实施例7同样操作,得到组合物。

[0225] [比较例6]

[0226] 除了将实施例8中使用的癸基三甲氧基硅烷变更为1.5质量份的己基三甲氧基硅烷($C_6H_{11}Si(OMe)_3$)以外,与实施例8同样地得到组合物。

[0227] [比较例7]

[0228] 除了不使用与成分(d)对应的硅烷化合物以外,与实施例7同样地得到组合物。

[0229] [试验例2:剥离试验]

[0230] 在与试验例1相同的条件下,进行组合物的剥离试验。结果如表2所示。

[0231] [表2]

[0232]

		实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	比较例5	比较例6	比较例7
成分(a)	$M^{VI}D_{n1}M^{VI}$ 10Pas	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1	46.1
	$M^{VI}D_{n2}M^{VI}$ 1.0Pas	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	$M_5D^{VI}Q_8$	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
成分(b)	$MD^{II}_{20}D_{20}M$	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
成分(c)	Pt-辛醇络合物 (Pt含量3.4%)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
烷基硅烷 (成分(d))	$C_6H_{13}Si(OMe)_3$	-	-	-	-	0.5	1.5	-
	$C_{10}H_{21}Si(OMe)_3$	0.5	1.5	-	-	-	-	-
	$C_{16}H_{33}Si(OMe)_3$	-	-	0.5	1.5	-	-	-
成分(e)	石英粉末 (5 μ m)	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2
填充剂	HMDZ处理发烟二氧化硅	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	$CaCO_3$	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
反应 抑制剂	3,5-二甲基-1-己炔-3-醇	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	马来酸二烯丙基酯	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
增粘剂	乙烯基三甲氧基硅烷	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	环状硅氧烷*	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	四乙氧基硅烷	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
剥离试验 (80°C温水浸渍)								
初期状态		○	○	○	○	○	○	○
30天		○	○	○	○	△	△	○
60天		△	○	○	○	×	×	×
90天		×	×	×	×	-	-	-

[0233] *结构如上所记载

[0234] 通过实施例7~10、比较例5~7的比较,可知即使在具有不同无机微粒的体系中,同样具有长链烷基的硅烷化合物对耐水性的提高也起到很高的效果。

[0235] 产业上的可利用性

[0236] 本发明的组合物具有经过长时期的高耐水性,可用于粘接具有预期与水分接触的部位基材。因此,可用于航空器、汽车的粘接剂。