

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4095769号  
(P4095769)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8K 5/54	(2006.01)	CO8K 5/54
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
CO9J 183/05	(2006.01)	CO9J 183/05
CO9J 183/07	(2006.01)	CO9J 183/07

請求項の数 6 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-371854 (P2000-371854)	(73) 特許権者	390008969
(22) 出願日	平成12年12月6日(2000.12.6)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公開番号	特開2001-200162 (P2001-200162A)		Wacker Chemie AG
(43) 公開日	平成13年7月24日(2001.7.24)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
審査請求日	平成12年12月6日(2000.12.6)		Hanns-Seidel-Platz
審判番号	不服2004-23425 (P2004-23425/J1)		4, D-81737 Muenchen
審判請求日	平成16年11月16日(2004.11.16)		, Germany
(31) 優先権主張番号	19959412.0	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成11年12月9日(1999.12.9)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

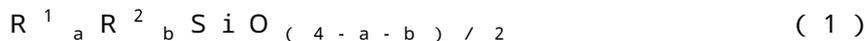
(54) 【発明の名称】 粘着性の付加架橋性シリコーン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘着性の付加架橋性シリコーン組成物において、

(A) 一般式(1)：



[式中、

R<sup>1</sup>は、ヒドロキシル基、または場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよく、脂肪族不飽和基を有していない、炭素原子1~20個を有する1価の炭化水素基を表し、

R<sup>2</sup>は、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよい、炭素原子2~10個を有する1価の脂肪族不飽和炭化水素基を表し、

bは0.003~2の数値である]で示され、この場合、(a+b)は1.5を上回り、3.0未満であり、1分子当たり平均で少なくとも2個の脂肪族不飽和基R<sup>2</sup>を有しており、および25でのジオルガノポリシロキサン(A)の一定粘度が1mPa・s~4000Pa・sである、ジオルガノポリシロキサン、

(B)

Me<sub>3</sub>Si-(O-Si(Me)<sub>2</sub>-)<sub>m</sub>-(O-SiH(Me)-)<sub>n</sub>-(O-SiMePh)<sub>o</sub>-O-SiMe<sub>3</sub> [式中、m:n:o=15.2:63.0:21.8である]、

Me<sub>3</sub>Si-(O-Si(Me)<sub>2</sub>-)<sub>m</sub>-(O-SiH(Me)-)<sub>n</sub>-(O-SiP

$h_2$ )。 - O - Si Me<sub>3</sub> [ 式中、  $m:n:o = 26.5:70.0:3.5$ である ]、または  
 $Me_3Si - (O - Si (Me)_2 - )_m - (O - SiH (Me) - )_n - (O - SiMe (CH_2CH_2CF_3) )_o - O - Si Me_3$  [ 式中、  $m:n:o = 10.1:69.9:20.0$ である ] から選択され、 かつ 25 でのオルガノヒドロゲンポリシロキサン ( B ) の一定粘度が 1 mPa . s ~ 100 Pa . s であるオルガノヒドロゲンポリシロキサン、

( C ) - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランおよび

( D ) ヒドロシリル化触媒、

を含有することを特徴とする、粘着性の付加架橋性シリコーン組成物。

【請求項 2】

25 で測定した、成分 ( B ) の粘度が 2 mPa . s ~ 1 Pa . s である、請求項 1 記載の粘着性の付加架橋性シリコーン組成物。 10

【請求項 3】

粘着性の付加架橋したシリコーンエラストマーを製造する方法において、請求項 1 または 2 記載の粘着性の付加架橋性シリコーン組成物を 30 ~ 250 に加熱することを特徴とする、粘着性の付加架橋したシリコーンエラストマーの製造法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の方法により得られる、粘着性の付加架橋したシリコーンエラストマー。

【請求項 5】

付加架橋性シリコーン組成物と支持体とを結合させる方法において、請求項 1 または 2 記載の粘着性の付加架橋性シリコーン組成物を支持体上に塗布し、引続き、30 ~ 250 に加熱することによって架橋させることを特徴とする、付加架橋性シリコーン組成物と支持体との結合法。 20

【請求項 6】

請求項 5 記載の方法により得られる複合材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、粘着性の付加架橋性シリコーン組成物、ならびに該組成物から製造される付加架橋性シリコーンエラストマーおよび複合材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

周知のように、多くの支持体、例えばプラスチック、金属およびガラス上への、付加架橋性シリコーンエラストマーの付着は劣等であり、すなわち、付加架橋性シリコーンエラストマー材料が支持体上に塗布され、引続き、架橋させられる場合、生じるシリコーンエラストマーは、一般に問題なく、すなわちわずかな引張力の使用によって、支持体表面から除去することができるし；それどころか、支持体からのシリコーンエラストマーの自然発生による分離が確認されることが多い。しかし、多くの使用の場合、シリコーンエラストマーの堅固かつ持続的な支持体付着に、決定的重要性があるので、支持体とシリコーンエラストマーとの堅固な結合を達成するため、多くの特殊な方法が提案された。

【0003】

基本的には、支持体もしくは支持体表面は、その化学的および/または物理的性質を、付加架橋性シリコーンエラストマー組成物の塗布前に、適当な方法で変化させることによって、シリコーンエラストマー - 支持体 - 複合体の付着力を、高めることができる。これは、例えば、付着性添加剤（いわゆるプライマー）を用いる支持体表面の前処理、支持体表面のプラズマ処理、支持体中への特殊な添加剤の混入、支持体の形態の意図的な調節によって、表面粗面性を高めることなどによって行うことができる。これらの方法には、特に、付加的な処理工程を必要とするか、または支持体の性質に特殊な要求を課さなければならないという欠点がある。

【0004】

さらにシリコーンエラストマー - 支持体 - 複合体の付着力は、付加架橋性シリコーンエラ 50

ストマー材料の化学的性質および/または物理的性質を意図的に変化させることによって高めることができる。(未架橋のシリコン材料に混入された)生じたシリコンエラストマーの粘着力を、種々雑多な支持体上にもたらす多数の付着性添加剤は公知である。これには、高活性官能基、例えばアルコキシ、エポキシ、カルボキシ、アミノ等を有する化合物が属しており、この場合、これらの基は大抵、付着助剤と支持体ならびにシリコンエラストマー成分とが反応することができるように選択される。確かにこの種の付着助剤によって支持体の前処理を、場合によっては不用にすることもできるが、しかし得られる付着性は、課された要求にそぐわないことが多い。また付着性の上昇も、付着助剤中に含まれる高活性基が、この場合、使用上の性質、例えば貯蔵安定性、架橋特性(抑制)、毒物学的懸念されないこと等に対して次第に不利に作用するので、付着助剤の高い含量によって、制限的にのみ可能であるにすぎず;これらの理由から、むしろ付着助剤の含量をできる限り低く抑えることに関心が寄せられている。

10

## 【0005】

欧州特許出願公開第686671号明細書には、付加架橋性成分が、平均で1分子当たり少なくとも2個のSiH基を有し、かつその1価のSi結合基は、少なくとも12モル%までが、芳香族環を有する炭化水素基からなるオルガノヒドロゲンポリシロキサンであるか、あるいは、平均で1分子当たり少なくとも1個のSiH基を有し、2つの芳香族環からなる基を有するが、この場合、この2つの芳香族環は、 $-R^{13}R^{14}Si-$ 、 $-R^{13}R^{14}SiO-$ 、 $-OR^{13}R^{14}SiO-$ または $-R^{13}R^{14}SiOR^{13}R^{14}Si-$ によって互いに分離されており、基: $R^{13}$ および $R^{14}$ は、1価の炭化水素基を表すような化合物であるので、特殊な付着助剤なしで済ませた粘着性の付加架橋性材料が記載されている。したがって付着助剤成分は、同時にシリコンエラストマー材料の架橋剤であることができる。この組成物を用いて、有機プラスチック(特にABS)上での良好な付着が達成され、その一方で同時に、金属性加硫金形(クロム被覆またはニッケル被覆された鋼鉄金形、もしくはアルミニウム合金からなる金形)からの簡単な離型可能性が示される。しかし、SiHを有する付着助剤成分中、芳香族環を有する基の、12モル%を上回る高い含量は、付加架橋性シリコンエラストマー材料の残りの成分との著しい非相容性の原因となる。このことは一方では、貯蔵の間の部分的な解離(発汗)をもたらし、それによって、使用前にこの成分を含有する成分を繰り返し均質化することが必要とされる。この非相容性は、架橋されていない材料の乳状白濁で既に明らかであるが、その材料から製造されたシリコンエラストマー部分の明らかに減少した透明性にも現れている。付着助剤成分が、同時にシリコンエラストマー組成物の架橋剤として作用する場合、非相容性は、不均一な網状構造体形成および熱加硫ゴムの不十分な機械的性質をまねく加硫障害をもたらす。この加硫障害を回避するため、付着性SiH含有成分に付加的に、シリコンエラストマー材料と完全に相容性であるSiH含有架橋剤が使用されるが、これはいずれにせよ他の欠点(例えば圧縮永久歪の数値上昇;付着助剤成分の発汗傾向増大)を生じる。SiHを有する付着助剤成分中、芳香族環を有する基の、12モル%を上回る高い含量はまた、多くの使用(例えば液体シリコンゴムの射出成形)において望ましくない、シリコンエラストマー材料の著しい構造体粘度およびチクソトロピーをも生じさせる。最後に、この組成物の金属上での付着も不十分である。

20

30

40

## 【0006】

欧州特許出願公開第875536号明細書には、

a) 少なくとも20個のSiH基を有するSiH架橋剤を含有し(残りの基は脂肪族飽和である)、

b) エポキシ官能性アルコキシシランおよび/またはアルコキシシロキサンが含有されており、

c) 選択的に過酸化物を有する、

ことによって特徴づけられる、粘着性の付加架橋性シリコンゴム混合物が記載されている。

## 【0007】

50

この場合、特に好ましくはグリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン ( G l y m o ) の使用である。欧州特許出願公開第 8 7 5 5 3 6 号明細書中に記載されたシリコーンゴム混合物は、シリコーンエラストマーと有機プラスチックとからなる複合成形部材の製造に特に好適である。しかし欧州特許出願公開第 8 7 5 5 3 6 号明細書中に記載された組成物は、平均で 1 分子中少なくとも 2 0 個の S i H 基を有する、S i H の極めて豊富な架橋剤を使用する場合にだけ、十分な付着性が達成されることができるといふ欠点を有する。該明細書の例中では、1 分子当たり 3 0 個の S i H 基を有する架橋剤が使用される。この種の高官能性架橋剤の使用は、付加架橋性シリコーンゴム混合物の貯蔵安定性を著しく低下させる、すなわち可溶性は、広範に影響を及ぼされ、このことは材料の強化にまで至ることがあり、それによって、例えば射出成形の場合、材料の規則通りの加工処理は不可能になる。その上、高い付着性を達成するため、比較的大量のエポキシ官能性アルコキシシラン / アルコキシシロキサンが使用されなければならず、それによって架橋速度は著しく低下される。確かにこのことは、欧州特許出願公開第 8 7 5 5 3 6 号明細書中に記載されているように、過酸化物の使用によって部分的に補償することができるが、しかし、このためには必然的に低い架橋温度のため ( 有機プラスチックの軟化 ) 、例えば記載された 2 , 4 - ジクロルベンゾイルペルオキシドのような、低い開始温度を有する過酸化物だけが該当するのであって、該化合物は、1 つには遊離された分解生成物および代謝産物のため、毒物学的に極めて危険であり ( P C B - 問題 ) 、もう 1 つには材料の貯蔵安定性をさらに劣悪にしまうのである。

10

【 0 0 0 8 】

20

要約すれば、従来の付加架橋性シリコーンエラストマー組成物は、殊に複合成形部材の製造のため、または電気部材 / 電子部材の鑄造のために使用されることになる粘着性のシリコーンエラストマー材料に課されている要求、すなわち：

- a ) 良好な可溶性および貯蔵安定性
- b ) 比較的低い温度での、速い架橋速度
- c ) 有機プラスチック、金属およびガラス上での高い付着性
- d ) 加硫金型からの簡単な離型能
- e ) 毒物学的に懸念されないこと
- f ) 高水準の使用上の性質 ( 透明性、非腐食性、機械的特性プロフィール )

に、十分には応じきれていないことが確認することができる。

30

【 0 0 0 9 】

【 発明が解決しようとする課題 】

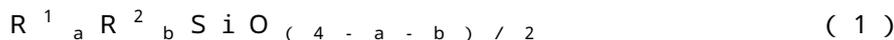
したがって、前記の欠点を有していないか、もしくは前述の要求プロフィールにかなう、有機プラスチック、金属およびガラス上で良好な粘着性の付加架橋性シリコーンエラストマー材料を提供するという課題が課された。

【 0 0 1 0 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の対象は、

( A ) 一般式 ( 1 ) :



40

[ 式中、

R<sup>1</sup> は、ヒドロキシル基、または場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によっては O - 原子、N - 原子、S - 原子、または P - 原子を有していてもよく、脂肪族不飽和基を有していない、炭素原子 1 ~ 2 0 個を有する 1 価の炭化水素基を表し、

R<sup>2</sup> は、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によっては O - 原子、N - 原子、S - 原子、または P - 原子を有していてもよい、炭素原子 2 ~ 1 0 個を有する 1 価の脂肪族不飽和炭化水素基を表し、

b は 0 . 0 0 3 ~ 2 の数値である ] で示され、この場合、( a + b ) は 1 . 5 を上回り、3 . 0 未満であり、1 分子当たり平均で少なくとも 2 個の脂肪族不飽和基 R<sup>2</sup> を有しており、および 2 5 でのジオルガノポリシロキサン ( A ) の一定粘度が 1 m P a . s ~ 4 0

50

000 Pa・sである、ジオルガノポリシロキサン、

(B)一般式(2)：



[式中、

R<sup>3</sup>は、炭素原子1～20個を有する1価の脂肪族飽和炭化水素基を表し、

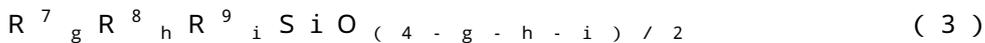
R<sup>4</sup>は、(a)場合によってはハロゲン置換されていてもよく、少なくとも1個の芳香族C<sub>6</sub>-環を有し、炭素原子6～15個を有する1価の炭化水素基を表すか、または

(b)ハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよい、炭素原子2～20個を有する1価の炭化水素基を表し、

R<sup>5</sup>は、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよい、両側でSi結合された、炭素原子6～20個を有する2価の炭化水素基を表し、および

c、d、eおよびfは正数である]で示され、この場合、オルガノヒドロゲンポリシロキサン(B)は1分子当たり平均で3～20個未満のSiH基を有し、関係式： $0.05 < 100(d+e)/(c+d+e+f) < 12$ を満たし、および25でのオルガノヒドロゲンポリシロキサン(B)の一定粘度が1 mPa・s～100 Pa・sである、オルガノヒドロゲンポリシロキサン、

(C)一般式(3)：



[式中、

R<sup>7</sup>は、水素置換されたか、ヒドロキシル置換されたか、または場合によってはハロゲン置換またはシアノ置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよい、炭素原子1～20個を有する、炭化水素基を表し、

R<sup>8</sup>は、少なくとも1個のエポキシ基、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよい、炭素原子2～20個を有する1価の炭化水素基を表し、

R<sup>9</sup>は、Si-O-C-結合、Si-O-N-結合またはSi-N-結合を介してSiに結合した加水分解可能な、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO-原子、N-原子、S-原子、またはP-原子を有していてもよい、炭素原子1～20個を有する1価の炭化水素基を表す]で示され、この場合、gは0以上4未満であり、hは0を上回り4未満であり、iは0を上回り4未満であり、(h+i)は0を上回り4以下であり、および(g+h+i)は4以下となる、エポキシ基および加水分解可能な基を有するオルガノケイ素化合物、および/または該化合物の部分加水分解物、および

(D)ヒドロシリル化触媒、

を含有する、粘性の付加架橋性シリコーン組成物である。

【0011】

オルガノヒドロゲンポリシロキサン(B)は付着助剤として、および同時に架橋剤として作用する。

【0012】

【発明の実施の形態】

シリコーン組成物の有利な性質は、いずれにせよそれぞれの付加架橋性材料中に含有される成分、すなわちSiH含有架橋剤(B)による粘着が、エポキシ官能性基および加水分解可能な基を有するオルガノケイ素化合物(C)との組合せ物で達成されることであるが、この場合、SiH架橋剤(B)は、材料のその他の成分(特にジオルガノポリシロキサン)との相容性を低下させるいくつかの基だけを有していなければならない。その上、これらの基は反応性官能基ではなく、むしろ有利にフェニル基であり、これによって依然として材料の毒物学的に懸念されずにすみ(例えば飲料水の許可; BGA/FDA-許可)、加硫障害は発生せず、十分な貯蔵安定性が示されており、架橋されたシリコーンエラス

10

20

30

40

50

トマーの透明性は保持され、かつ発汗成分または抽出可能な成分が添加されることはない。相容性の低下したSiH架橋剤(B)と、エポキシ官能性基および加水分解可能な基を有するオルガノケイ素化合物(C)との組合せ物は、第一にSiH架橋剤中の非相容性基量を低く抑えること、第二にSiH架橋剤のSiH官能価が比較的低い場合にもエポキシ官能性基および加水分解可能な基を有するオルガノケイ素化合物(C)の付着作用を得ることができるようにする。2つの成分(B)と(C)との組合せ物が初めて、これら2成分の粘着効果の相乗作用をもたらしている。

【0013】

殊に本発明による組成物は、

- a) 架橋速度がほとんど減少されず、
  - b) 架橋されたシリコンエラストマーの透明性が損なわれず、
  - c) エラストマーの機械的性質の不利な変化を甘受せずともよく、
  - d) 付着助剤成分(B)が同時に架橋剤として作用し(付加的なSiH架橋剤が不必要である)、
  - e) 金属性加硫金型からの離型性を妨げることなく、金属上でも著しい粘着性を達成することができ(金属上での付着は、架橋直後にシリコンエラストマー部材の離型を可能にすることが判明したが；しかしシリコンエラストマー-金属-付着複合体が貯蔵される場合、シリコンエラストマーは短時間で固くかつ持続的に金属表面上で成長する)、
  - f) 未架橋の材料の可溶性は、ほとんど損なわれない、
- ことを示す。

【0014】

確かに本発明の付着助剤成分(B)は、材料のその他の成分との相容性の低下も示すし、このことは混合の際の混濁に認められるが、材料が架橋の目的で加熱されると直ちに、この混濁は完全に消失するので；これは架橋の時点までの材料中の架橋分子の均一な分布を示している。

【0015】

これとは異なり、付着性のSiH含有成分(B)が、基の少なくとも12モル%にフェニル基を有する場合には、常用の架橋温度でも依然として混濁が存在し、かつ不均一な網状構造体形成を示しているが、このことは視覚的性質、架橋特性および機械的性質に基づき証明することもできる。

【0016】

成分(A)、(B)および(C)は、化合物または異なった化合物の混合物を含有していてもよい。

【0017】

基R<sup>1</sup>の例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-オクタシル基、2-エチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、n-ノニル基およびオクタデシル基；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチルエチル基またはボルニル基；アリール基またはアルカリアル基、例えばフェニル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基またはナフチル基；アラルキル基、例えばベンジル基、2-フェニルプロピル基またはフェニルエチル基、ならびにハロゲン化され、かつ有機基を用いて官能化された前記基の誘導体、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基、3-ヨードプロピル基、3-イソシアナートプロピル基、アミノプロピル基、メタクリルオキシメチル基またはシアノエチル基である。好ましい基R<sup>1</sup>は、炭素原子1~10個、ならびに場合によってはハロゲン置換基を有する。特に好ましい基R<sup>1</sup>は、メチル基、フェニル基および3,3,3-トリフルオロプロピル基、殊にメチル基である。

【0018】

基R<sup>2</sup>では、ヒドロシリル化反応が可能である。この基の例は、アルケニル基、アルキニル基、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、2,4-ペンタ

10

20

30

40

50

ジエニル基、ブタジエニル基、5 - ヘキセニル基、ウンデセニル基、エチニル基、プロピニル基およびヘキシニル基；シクロアルケニル基、例えばシクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3 - シクロヘキセニルエチル基、5 - ビシクロヘプテニル基、ノルボルネニル基、4 - シクロオクテニル基またはシクロオクタジエニル基；アラルケニル基、例えばスチリル基またはスチリルエチル基、ならびにハロゲン化されかつヘテロ原子を有する前記基の誘導体、例えば2 - ブロムビニル基、3 - ブロム - 1 - プロピニル基、1 - クロル - 2 - メチルアリル基、2 - (クロルメチル)アリル基、スチリルオキシ基、アリルオキシプロピル基、1 - メトキシビニル基、シクロペンテニルオキシ基、3 - シクロヘキセニルオキシ基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイル基またはメタクリロイルオキシ基である。好ましい基  $R^2$  は、ビニル基、アリル基および5 - ヘキセニル基、殊にビニル基である。

10

## 【0019】

一般式(1)のジオルガノポリシロキサン(A)の場合、25 での特定粘度は、有利に100 mPa・s ~ 30000 Pa・sである。特に好ましくは1 ~ 30000 Pa・sの粘度範囲である。付加架橋性材料の種類に応じて、異なった粘度範囲が特に有利である。RTV - 2 (室温加硫 (room temperature vulcanizing)) として公知の材料には、100 ~ 10000 mPa・sの粘度、LSR (液体シリコーンゴム (liquid silicone rubber)) には1 ~ 100 Pa・s、HTV (高温加硫 (high temperature vulcanizing)) には2000 ~ 40000 Pa・sが特に好ましい。

## 【0020】

$R^3$  の例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、t - ブチル基、n - オクチル基、2 - エチルヘキシル基およびオクタデシル基、ならびにシクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基またはボルニル基である。好ましい基  $R^3$  は、炭素原子1 ~ 10個を有する炭化水素基である。特に好ましい基  $R^3$  は、メチル基である。

20

## 【0021】

基  $R^4$  の例は、フェニル基、トリル基、キシリル基、ピフェニル基、アントリル基、インデニル基、フェナントリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基またはフェニルプロピル基、ならびにハロゲン化され、かつ有機基を用いて官能化された前記基の誘導体、例えばo - クロルフェニル基、m - クロルフェニル基、p - クロルフェニル基、ペンタフルオルフェニル基、ブロムトリル基、トリフルオルトリル基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ベンジルオキシエチル基、ベンゾイル基、ベンゾイルオキシ基、p - t - ブチルフェノキシプロピル基、4 - ニトロフェニル基、キノリニル基またはペンタフルオルベンゾイルオキシ基である。

30

## 【0022】

炭素原子2 ~ 20個を有する炭化水素基  $R^4$  (b) の例は、3 - クロルプロピル基、3 - ブロムプロピル基、3, 3, 3 - トリフルオルプロピル基、2 - フルオルエチル基、1, 1 - ジヒドロペルフルオールドデシル基または2 - シアノエチル基である。

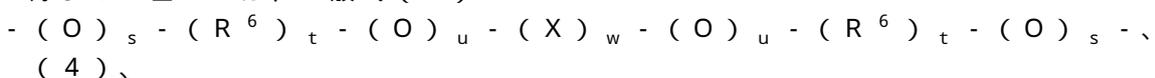
## 【0023】

特に好ましい基  $R^4$  は、フェニル基および3, 3, 3 - トリフルオルプロピル基である。

40

## 【0024】

好ましい基  $R^5$  は、一般式(4)：



[式中、

s、t、uおよびwは互いに無関係に数値0または1であり、

$R^6$  は、同一かまたは異なっていてもよく、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO - 原子、N - 原子、S - 原子、またはP - 原子を有していてもよく、脂肪族不飽和基を有していない、炭素原子1 ~ 10個を有する2価の炭化水素基、例えば - CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - 、 - CF<sub>2</sub> - 、 - CH<sub>2</sub>

50

-CF<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-または-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-O-を表し、

-(X)-は、-Ph-、-Ph-O-Ph-、-Ph-S-Ph-、-Ph-SO<sub>2</sub>-Ph-、-Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-、-Ph-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-、-Ph-C(O)-Ph-、シクロヘキシレンまたはノルボニレン、(式中、-Ph-はフェニレン基を表す)から選択される2価の基を表す]に相応する。

【0025】

特に好ましい基R<sup>5</sup>は、フェニレン基である。

【0026】

オルガノヒドロゲンポリシロキサン(B)は、1分子当たり有利にSiH基5~18個を有する。25で測定された成分(B)の粘度は、有利に2mPa・s~1Pa・sである。

【0027】

SiH基の不安定性に基づき、成分(B)は製造によって制限的に、Si結合したOH基の少ない含量、典型的には100質量ppm未満を有していてもよい。

【0028】

炭化水素基R<sup>7</sup>の例は、アルキル基、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、2,2,4-トリメチルペンチル基、n-ノニル基およびオクタデシル基；シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチルエチル基またはボルニル基；アリール基、例えばフェニル基、エチルフェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基またはナフチル基；アラルキル基、例えばベンジル基、フェニルエチル基またはフェニルプロピル基；アルケニル基またはアルキニル基、例えばビニル基、アリル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、2,4-ペンタジエニル基、ブタジエニル基、5-ヘキセニル基、ウンデセニル基、エチニル基、プロピニル基およびヘキシニル基；シクロアルケニル基、例えばシクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、3-シクロヘキセニルエチル基、5-ビスシクロヘプテニル基、ノルボルネニル基、4-シクロオクテニル基またはシクロオクタジエニル基；アラルケニル基、例えばフェニルエテニル基およびフェニルエチニル基；ならびにハロゲン置換されたか、またはヘテロ原子を有する前記基の誘導体、例えば3-クロルプロピル基、3-ブロムプロピル基、(p-クロルメチル)フェニル基、(p-クロルメチル)フェネチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、2-ブロムビニル基、2-アリルオキシメチル基、アセチル基、アセトキシメチル基、アセトキシエチル基、アセトキシプロピル基、3-フェノキシプロピル基、ベンゾイルオキシプロピル基、メルカプトプロピル基、シアノエチル基、シアノプロピル基、3-シアノブチル基、3-イソシアナートプロピル基、2-(カルボメトキシ)エチル基、10-(カルボメトキシ)デシル基、2-(カルボキシメチルチオ)エチル基、3-カルボキシプロピル基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノプロピル基、アミノヘキシル基、アミノエチルアミノプロピル基、3-(N-アリルアミノ)プロピル基、(アミノエチルアミノメチル)フェネチル基、m-アミノフェニル基、3-(m-アミノフェノキシ)プロピル基、3-アクリルオキシプロピル基、3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル基、4-(アクリルオキシメチル)フェネチル基、メタクリルオキシメチル基、メタクリルオキシエチル基またはメタクリルオキシプロピル基である。好ましい基R<sup>7</sup>は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ビニル基、アリル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオルプロピル基およびシアノプロピル基である。特に好ましい基R<sup>7</sup>は、メチル基、ビニル基およびフェニル基である。

【0029】

基R<sup>8</sup>の例は、エポキシエチル基、2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチ

10

20

30

40

50

ル基、5, 6 - エポキシヘキシル基、9, 10 - エポキシデシル基、グリシジルオキシ基、3 - グリシジルオキシプロピル基、グリシジルオキシイソブチル基、2 - メチルグリシジルオキシプロピル基、3 - フェニルグリシジルオキシプロピル基、グリシジルオキシフェニルニル基、グリシジルオキシベンジルエチル基、3, 4 - エポキシシクロヘキシル基、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基、1, 4 - エポキシシクロヘキシル基または2 - (1, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基である。好ましい基 $R^8$ は、3, 4 - エポキシシクロヘキシル基、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基およびグリシドキシプロピル基である。好ましい基 $R^8$ は炭素原子2 ~ 10個を有する。特に好ましい基 $R^8$ は、グリシジルオキシプロピル基である。

10

## 【0030】

$R^9$ は、Si - O - C - 結合、Si - O - N - 結合またはSi - N - 結合を介してSi結合した、場合によってはハロゲン置換されていてもよく、場合によってはO - 原子、N - 原子、S - 原子、またはP - 原子を有していてもよい、炭素原子1 ~ 20個を有する加水分解可能な1価の炭化水素基を表す。

## 【0031】

基 $R^9$ の例は、

a) 一般式： $-OR^{10}$ で示される、アルコキシ基、エノキシ基またはアリアルオキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、n - プロポキシ基、イソプロポキシ基、n - ブトキシ基、s - ブトキシ基、t - ブトキシ基、2 - エチルブトキシ基、2 - エチルヘキソキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、シクロブテニルオキシ基、シクロヘキセニルオキシ基、1, 3 - ブタジエニルオキシ基、プロパルギルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基またはm, p - ビニルベンジルオキシ基；

20

b) 一般式： $-OCOR^{10}$ で示されるアシルオキシ基、例えばホルミルオキシ基、アセトキシ基、2 - エチルヘキサノキシ基、アクリルオキシ基、メタクリルオキシ基、ベンゾイルオキシ基またはノルボルニルアセトキシ基；

c) 一般式： $-NH_2$ 、 $-NHR^{10}$ または $-NR^{10}_2$ で示されるアミノ基、例えばジメチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、アリルアミノ基、n - ブチルアミノ基、s - ブチルアミノ基またはシクロヘキシルアミノ基；

d) 一般式： $-ON=CH_2$ 、 $-ON=CHR^{10}$ または $-ON=CR^{10}_2$ で示されるオキシム基、例えばメチルエチルケトキシム基、メチルイソブチルケトキシム基、メチル - n - アミルケトキシム基またはジメチルケトキシム基；

30

e) 一般式： $-NH-C(=O)-R^{10}$ または $-NR^{10}-C(=O)-R^{10}$ で示されるアミド基、例えばN - メチルベンズアミド基またはN - メチルアセトアミド基；

f) 一般式： $-ONH_2$ 、 $-ONHR^{10}$ または $-ONR^{10}_2$ で示されるアミノキシ基、例えばヒドロキシルアミノ基；または

g) 前述の基のハロゲン置換されたか、またはヘテロ原子を有するか、または複合組成された誘導体、例えばp - アミノフェノキシ基、2 - メトキシエトキシ基、1 - メトキシ - 2 - プロポキシ基、1 - メトキシ - イソプロペニルオキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、1 - メトキシ - 2 - メチルプロペニルオキシ基、アクリルオキシメトキシ基、メタクリルオキシ(ポリエチレンオキシ)基、フリルオキシ基、N - ビニルホルムアミド基ならびに $-O-Ph-C(=O)-Ph$ 、 $-O-C(CF_3)=CH-C(=O)-CF_3$ 、 $-O-C(CH_3)=CH-C(=O)-CH_3$ 、 $-O-C(CH_3)_2-CH=CH_2$ 、 $-NH-C(=O)-CH_3$ 、 $-O-C(=O)-CH_2Br$ 、 $-O-C(=O)-CF_3$ 、 $-O-C(=O)-C(CH_3)$ または $-O-CH_2-C(=O)-O-Si(CH_3)_3$ 、

40

であり、この場合、基 $R^{10}$ は、場合によってはハロゲン置換されていてもよい、炭素原子1 ~ 10個を有する1価の脂肪族または芳香族の、飽和または不飽和炭化水素基を表す。好ましい基 $R^9$ は、アルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基およびブトキシ基である。特に好ましい基 $R^9$ は、メトキシ基である。

50

## 【0032】

オルガノケイ素化合物(C)として特に好ましくは、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(Glymo)である。

## 【0033】

基 $R^1 \sim R^{10}$ は、全ての前記式中で同一であってよいが、または異なっていてよい。ヘテロ原子としては好ましくはN、O、Sである。ハロゲン置換基としては、好ましくはF、Cl、Brである。

## 【0034】

ジオルガノポリシロキサン(A)100質量部になるまで、オルガノヒドロゲンポリシロキサン(B)有利に0.1~50質量部、殊に0.5~10質量部、およびオルガノケイ素化合物(C)0.1~10質量部、殊に0.5~5質量部が使用される。

10

## 【0035】

ヒドロシリル化触媒(D)は、ジオルガノポリシロキサン(A)の脂肪族不飽和炭化水素基 $R^2$ とオルガノヒドロゲンポリシロキサン(B)のケイ素結合した水素原子との間で、ヒドロシリル化反応と呼ばれる付加反応のための触媒として使用される。文献中には、多数の適当なヒドロシリル化触媒が記載されている。原理的に、全ての公知技術水準に相応し、かつ付加架橋性シリコーンゴム材料中で使用されるヒドロシリル化触媒が使用されてよい。

## 【0036】

ヒドロシリル化触媒(D)としては、金属およびその化合物、例えば白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウムおよびイリジウム、有利には白金が使用されてよい。金属は場合によっては微粒状担持触媒、例えば活性炭、金属酸化物、例えば酸化アルミニウムまたは二酸化珪素上で固定されていてよい。

20

## 【0037】

有利には白金および白金化合物が使用される。特に好ましくは、ポリオルガノシロキサン中で可溶性であるような白金化合物である。可溶性白金化合物としては、例えば、式： $(PtCl_2 \cdot オレフィン)_2$ および $H(PtCl_3 \cdot オレフィン)$ で示される白金-オレフィン錯体が使用されてよく、この場合、好ましくは炭素原子2~8個を有するアルケン、例えばエチレン、プロピレン、ブテンおよびオクテンの異性体、または炭素原子5~7個を有するシクロアルケン、例えばシクロペンテン、シクロヘキセンおよびシクロヘプテンが使用される。その他の可溶性白金触媒は、式： $(PtCl_2C_3H_6)_2$ で示される白金-シクロプロパン-錯体、ヘキサクロロ白金酸とアルコール、エーテルおよびアルデヒドもしくはその混合物との反応生成物、またはエタノール溶液中炭酸水素ナトリウムの存在下でのヘキサクロロ白金酸とメチルビニルシクロテトラシロキサンとの反応生成物である。またリン配位子、硫黄配位子およびアミン配位子を有する白金触媒、例えば $(Ph_3P)_2PtCl_2$ も使用されてよい。特に好ましくは白金とビニルシロキサンとの錯体、例えばsym-ジビニルテトラメチルジシロキサンである。

30

## 【0038】

使用されるヒドロシリル化触媒(D)の量は、望まれる架橋速度、ならびに経済的視点に依存する。通常、ジオルガノポリシロキサン(A)100質量部当たり、白金-金属として計算された白金触媒、有利に $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ 質量部、殊に $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}$ 質量部が使用される。

40

## 【0039】

粘着性の付加架橋性シリコーン組成物は、場合によっては他の成分(E)、例えば充填剤、抑制剤、安定化剤、顔料、および触媒を含有していてもよい。

## 【0040】

架橋されたシリコーンゴムの十分に高い機械的安定性を達成するため、活性補強充填剤を成分(F)として付加架橋性シリコーン組成物中に混入することが好ましい。活性補強充填剤(F)としては、特に沈降ケイ酸および熱分解ケイ酸、ならびにそれらの混合物が使用される。この活性補強充填剤の比表面積は、BET法による測定によれば、少なくとも

50

50 m<sup>2</sup> / g、または有利に100 ~ 400 m<sup>2</sup> / gの範囲内である。この種の活性補強充填剤は、シリコンゴム分野で、極めてよく知られた材料である。

【0041】

粘着性の付加架橋性シリコン組成物の配合は、任意の順序で前記の成分を混合することによって行われる。粘着性の付加架橋性シリコン組成物の架橋は、有利に加熱によって、有利に30 ~ 250、好ましくは少なくとも50、殊に少なくとも100、好ましくは最高で200、殊に最高で180で行われる。

【0042】

本発明の対象は、また付加架橋性シリコンエラストマーでもある。

【0043】

シリコン組成物は、シリコン組成物が支持体上に塗布され、引続き、有利には30 ~ 250に加熱されることによって複合材料に架橋されることによって、支持体と結合されることができる。

【0044】

粘着性の付加架橋性シリコン組成物は、殊に、付加架橋性シリコンエラストマーと、有利には有機プラスチック、金属またはガラスからなる支持体との間で、良好な付着性が望まれるあらゆる場所で、有利に使用されることができる。支持体は、成形部材、フィルムまたは被覆として存在していてもよい。

【0045】

次の例中では、別記しない限り、それぞれ

- a) 全ての圧力は0.10 MPa (abs.) であり；
- b) 全ての温度は20 である。

【0046】

【実施例】

例：

支持体

本発明による付加架橋性シリコンエラストマーならびに本発明によらない付加架橋性シリコンエラストマーの付着を、次の支持体上で試験した：

- a) ポリブチレンテレフタレート (PBT) : ウルトラドウル(Ultradur(登録商標)) B 4 3 0 0 G 6 (BASF社(BASF AG); GF 30%)
- b) ポリアミド 6 : ドウレタン(Durethan(登録商標)) B K V 3 0 (バイヤー社(Bayer AG); GF 30%)
- c) ポリカルボネート (PC) : レキサン(Lexan(登録商標)) (ジェネラル・エレクトリック(General Electric))
- d) アルミニウム (工業用品質; 下塗りなし)
- e) 鋼鉄 : VA - 鋼 (工業用品質)

付着の特性確認 (例 1、2、3、4 および 5)

付着特性を確認するため、粘度20000 mPa·sのジオルガノポリシロキサン71.6質量%および補強充填剤28.4質量%を含有し、およびバッカー・ヘミー社(Fa. Wacker-Chemie GmbH)でELASTOSIL (登録商標) LR 3003 / 40Aの名称で得られる、架橋剤のない付加架橋性液体シリコンエラストマー材料100.0gを、以下の例により製造され、同時に架橋剤として使用される付着性添加剤の前記の量と一緒に完全混和し、引続き、室温で真空下に脱ガスする。すぐに引続き、この材料を約1.2mm厚さの層として、予めエタノールを用いて浄化された支持体表面上に、ドクターを用いて塗布する。それから、100mm<sup>2</sup>の接触平面を有する、下塗りしたアルミニウム中空体を、液体シリコンエラストマー材料の未架橋層上に取り付ける。アルミニウム中空体の下塗りは、架橋されたシリコンエラストマーのいずれにせよ固い接続を保証しており、その結果、引っ張り応力では、シリコンエラストマーの中で凝集性の裂け目が生じるか、あるいはシリコンエラストマーと支持体との間の粘着性裂け目ができる。スパーサーにより、およびアルミニウム中空体上へのわずかな圧力によって、定義された1mmの層

10

20

30

40

50

厚を調節する。この方法で製造された、支持体、1 mm厚さの液体シリコンエラストマー材料と、アルミニウム中空体とからなる積層品を、ここで130の温度で、30分間、空気循環乾燥箱中で加硫し、この場合、完全な液体シリコンエラストマー材料の架橋が行われ；引続き、室温に冷却する。次に引張変形機を用いて、アルミニウム中空体を完全に支持体から分離する、すなわち付着複合体を溶解するために必要とされる、最大の力を測定する。100 mm<sup>2</sup>の接触平面に対するこの力の最大値を、引裂応力としてN/mm<sup>2</sup>で記載する。例毎に、10個の積層品を測定し、引裂応力を平均値として測定し、凝集破壊の含分をパーセントで測定する。0%の凝集破壊は、シリコンエラストマーが完全かつ残滓なく支持体表面から分離されたことを意味する。100%の凝集破壊は、離層が専らシリコンエラストマー内部の亀裂拡大によって行われたことを意味する。

10

## 【0047】

例1（本発明による）：

攪拌器中に、トリメチルシロキシ末端メチルヒドロゲンポリシロキサン、<sup>29</sup>Si-NMRによればnが53である数平均鎖長を有するMe<sub>3</sub>Si-(O-SiH(Me))<sub>n</sub>-O-SiMe<sub>3</sub> 5.0 kg、およびジメチルシロキシ単位とメチルフェニルシロキシ単位とから、15.2：21.8のモル比で形成され、および25で測定された粘度100 mPa·sのトリメチルシロキシ末端シロキサン-コポリマー5.0 kgを入れる。絶えず攪拌しながら、米国特許第4203913号明細書により製造されたホスホルニトリルクロリド1.8 gを、室温で添加する。20ミリパール未満の真空に引いた後、5分間攪拌し、引続き、N<sub>2</sub>を用いて真空を中断する。引続き、100の温度で2時間攪拌する。ヘキサメチルジシラザン14 gを添加し、かつさらに15分間攪拌する。引続き、10ミリパール未満の真空に引き、混合物を100で1時間絶えず攪拌しながら揮発性成分を除去し、N<sub>2</sub>を用いて真空を中断し、室温に冷却し、および反応生成物を濾過する。-O-Si(Me)<sub>2</sub>-、-O-SiH(Me)-および-O-Si(Me)Ph-単位から15.2：63.0：21.8のモル比で組成され、かつ25で32.1 mm<sup>2</sup>/sの粘度を有するトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサンが得られる。生成物は、1分子当たり平均でSi-H基12.7個を有する。

20

## 【0048】

架橋すべきシリコンエラストマー材料100 gに対して1.3 gの量で使用される、付着性添加剤の製造を、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン10質量部と、前述の反応生成物16質量部とを混合することによって行う。付着測定の結果を、第1表中に記載した。

30

## 【0049】

例2（本発明によらない比較例）：

例1中に記載されたフェニル含有架橋剤に代わって、専ら-O-Si(Me)<sub>2</sub>-単位および-O-SiH(Me)-単位を29：71のモル比で有し、および25で30 mm<sup>2</sup>/sの粘度を有するトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサンを使用し；この架橋剤は、1分子当たり平均でSi-H基33個を有する。架橋すべきシリコンエラストマー材料100 gに対して1.05 gの量で使用される、付着性添加剤の製造を、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン10質量部と、前述のフェニルを有していない架橋剤11質量部とを混合することによって行う。この混合比ならびに付着性添加剤の使用量は、例1および例2により製造された付加架橋性シリコンエラストマー材料が、Si結合した水素を同一含量で有することを保証する。付着測定の結果を、第1表中に記載した。

40

## 【0050】

例3（本発明による）：

トリメチルシロキシ末端メチルヒドロゲンポリシロキサン、<sup>29</sup>Si-NMRによればnが53である数平均鎖長を有するMe<sub>3</sub>Si-(O-SiH(Me))<sub>n</sub>-O-SiMe<sub>3</sub> 150 g、およびジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位とからなり、19.2質量%のフェニル含量を有し、および25で測定された粘度85 mPa·sを有

50

するトリメチルシロキシ末端シロキサン - コポリマー 150 g に、室温で絶えず攪拌しながら、米国特許第 4 2 0 3 9 1 3 号明細書により製造されたホスホルニトリルクロリド 0.05 g を、添加する。20 ミリバール未満の真空に引いた後、5 分間攪拌し、引続き、 $N_2$  を用いて真空を中断する。引続き、100 の温度で 2 時間攪拌する。ヘキサメチルジシラザン 0.5 g を添加し、かつさらに 15 分間攪拌する。引続き、10 ミリバール未満の真空に引き、混合物を 100 で 1 時間絶えず攪拌しながら揮発性成分を除去し、 $N_2$  を用いて真空を中断し、室温に冷却し、および反応生成物を濾過する。-O-Si(Me)<sub>2</sub>-、-O-SiH(Me)- および -O-SiPh<sub>2</sub>- 単位から 26.5 : 70.0 : 3.5 のモル比で組成されており、かつ 25 で 455 mm<sup>2</sup> / s の粘度を有するトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサンが得られる。

10

## 【0051】

架橋すべきシリコーンエラストマー材料 100 g に対して 1.3 g の量で使用される、付着性添加剤の製造を、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 10 質量部と、前述の反応生成物 16 質量部とを混合することによって行う。付着測定の結果を、第 1 表中に記載した。

## 【0052】

例 4 (本発明による)

トリメチルシロキシ末端メチルヒドロゲンポリシロキサン、<sup>29</sup>Si-NMR によれば n が 53 である数平均鎖長を有する Me<sub>3</sub>Si-(O-SiH(Me))<sub>n</sub>-O-SiMe<sub>3</sub> 150 g、25 で 100 mPa·s の粘度を有する、トリメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン 26 g、および 1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリス(3,3,3-トリフルオロプロピル)シクロトリシロキサン 112 g を、室温で入れ、かつ米国特許第 4 2 0 3 9 1 3 号明細書により製造されたホスホルニトリルクロリド 0.05 g と一緒に絶えず攪拌しながら、混合する。20 ミリバール未満の真空に引いた後、5 分間攪拌し、引続き、 $N_2$  を用いて真空を中断する。引続き、100 の温度で 2 時間攪拌する。触媒(ホスホルニトリルクロリド)の失活の目的で、15 分間、ガス状アンモニアを導入する。引続き、10 ミリバール未満の真空に引き、混合物を 100 で 1 時間絶えず攪拌しながら揮発性成分を除去し、 $N_2$  を用いて真空を中断し、室温に冷却し、および反応生成物を濾過する。-O-Si(Me)<sub>2</sub>-、-O-SiH(Me)- および -O-Si(Me)(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)- 単位から 10.1 : 69.9 : 20.0 のモル比で組成されており、かつ 25 で 52.3 mm<sup>2</sup> / s の粘度を有するトリメチルシロキシ末端ポリオルガノシロキサンが得られる。

20

30

## 【0053】

架橋すべきシリコーンエラストマー材料 100 g に対して 1.3 g の量で使用される、付着性添加剤の製造を、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン 10 質量部と、前述の反応生成物 16 質量部とを混合することによって行う。付着測定の結果を、第 1 表中に記載した。

## 【0054】

例 5 (本発明によらない比較例) :

組成物は例 1 中に記載したシリコーンエラストマー材料に相応するが、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを添加しなかった点で異なる。付着測定の結果を、第 1 表中に記載した。

40

## 【0055】

## 【表 1】

第1表：（引裂応力、 $[\text{N}/\text{mm}^2]$  で；凝集破壊の含分、 $[\%]$ ）

例	PBT		ポリアミド6		PC		アルミニウム		鋼	
	$[\text{N}/\text{mm}^2]$	$[\%]$								
1	2.72	100	3.05	50	2.38	0	2.89	100	2.65	100
2	1.60	0	1.41	0	1.51	0	1.90	0	1.98	0
3	2.56	100	3.12	30	2.33	0	3.23	100	2.55	90
4	2.22	80	2.78	40	2.08	30	2.78	100	2.25	90
5	1.20	10	1.53	20	1.87	0	2.20	20	2.13	20

## 【0056】

第1表中に記載された数値は、本発明による付加架橋性シリコンエラストマー（例1、3および4）と、種々雑多な有機プラスチックもしくは金属との間の高い付着安定性を証明する。例2に基づき見られるように、成分（C）（例えばグリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン）の単独の存在では、高い付着安定性はもたらされず、むしろ本発明による成分（B）との結合においてだけ、高い付着安定性がもたらされる。これは本発明によるシリコンエラストマー材料の付着助剤成分（B）および（C）の相乗作用の証明である。

## 【0057】

付着の特性確認（例6、7、8、9および10）

精鋼圧搾型中に、 $60 \times 20 \times 2 \text{ mm}$ の寸法の支持体の帯をはめ込み、かつ試験すべき付加架橋性シリコンエラストマー材料で型を充填した。プレスと硫を、 $170$ の温度および $30 \text{ t}$ の圧搾力で5分間行う。積層品の除去後、硬直した支持体を固く固定し、かつ付着性シリコンエラストマーの帯を剥離試験で剥ぎ取ることが必要とされる、最大分離力を測定する。分離力の測定を、DIN 53531号明細書により行い、かつ $\text{N}/\text{mm}$ で記載する。例毎に、積層品10個を測定し、分離力を平均値として測定し、かつ凝集破壊の含分をパーセントで測定する。0%の凝集破壊は、シリコンエラストマーが完全かつ残滓なく支持体表面から分離されたことを意味する。100%の凝集破壊は、離層が専らシリコンエラストマー内部の亀裂拡大によって行われたことを意味する。

## 【0058】

例6（本発明による）：

組成物は、例1中に記載した本発明による付加架橋性シリコンエラストマー材料に相応する。分離力測定の結果を、第2表中に記載した。

## 【0059】

例7（本発明によらない比較例）：

組成物は、例2中に記載した本発明によらない付加架橋性シリコンエラストマー材料に相応する。分離力測定の結果を、第2表中に記載した。

## 【0060】

例8（本発明による）：

組成物は、例3中に記載した本発明による付加架橋性シリコンエラストマー材料に相応する。分離力測定の結果を、第2表中に記載した。

## 【0061】

例9（本発明による）：

組成物は、例4中に記載した本発明による付加架橋性シリコンエラストマー材料に相応する。分離力測定の結果を、第2表中に記載した。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

例 1 0 (本発明によらない比較例) :

組成物は、例 5 中に記載した本発明によらない付加架橋性シリコーンエラストマー材料に  
 相応する。分離力測定の結果を、第 2 表中に記載した。

## 【 0 0 6 3 】

## 【表 2】

第 2 表 : (分離力、 [N/mm] で ; 凝集破壊の含分、 [%] )

例	PBT		ポリアミド 6		アルミニウム		鋼	
	[N/mm]	[%]	[N/mm]	[%]	[N/mm]	[%]	[N/mm]	[%]
6	14.8	100	9.3	30	14.6	100	16.4	100
7	7.1	20	4.9	0	7.2	10	12.8	80
8	12.3	100	11.0	30	13.3	100	15.5	100
9	11.8	80	7.7	40	10.0	90	14.4	100
10	6.2	0	4.4	0	8.9	30	10.5	40

10

## 【 0 0 6 4 】

第 2 表中に記載された数値は、プレスと硫の場合に、本発明による付加架橋性シリコーン  
 エラストマー (例 6、8 および 9) と、有機プラスチックもしくは金属とからなる積層品  
 の高い付着安定性を証明する。例 7 に基づき見られるように、成分 (C) (例えばグリシ  
 ジルオキシプロピルトリメトキシシラン) の単独の存在では、高い付着安定性はもたらさ  
 れず、むしろ本発明による成分 (B) との結合においてだけ、高い付着安定性がもたらさ  
 れる。例 1 0 に基づき見られるように、成分 (B) の単独の存在でも、高い付着安定性は  
 もたらされず、むしろ本発明による成分 (C) との結合においてだけ、高い付着安定性が  
 もたらされる。これは本発明によるシリコーンエラストマー材料の付着助剤成分 (B) と  
 (C) との相乗作用の証明である。

20

## 【 0 0 6 5 】

本発明による付加架橋性シリコーン材料および本発明によらない付加架橋性シリコーン材  
 料の加硫特性、視覚的および機械的性質ならびに圧縮永久歪 (例 1 1、1 2 および 1 3 )  
 粘着性のシリコーンエラストマー材料 (本発明によるか、もしくは本発明によらない) の  
 性質プロファイルを判定するため、粘度 2 0 0 0 0 m P a . s のジオルガノポリシロキサン  
 7 1 . 6 質量%および補強充填剤 2 8 . 4 質量%を含有し、バッカー・ヘミー社 (Fa . Wa  
 cker-Chemie GmbH) で E L A S T O S I L (登録商標) L R 3 0 0 3 / 4 0 A の名称で得  
 られる、架橋剤のない付加架橋性液体シリコーンエラストマー材料 2 0 0 . 0 g を、以下  
 の例 1 1、1 2 および 1 3 中に記載した量の、同時に架橋剤として使用される付着性添加  
 剤を用いて完全混和し、引続き、1 0 ミリバールの真空下に脱ガスし、圧搾型中に充填し  
 、かつ 1 7 5 の温度で 1 0 分間、2 m m 厚さのシリコーンエラストマーフィルムになる  
 まで架橋する。フィルムを透明性および機械的性質に関して (D I N 5 3 5 0 5 による  
 ショアー A ; D I N 5 3 5 0 4 による破断時の伸びおよび引張強度 ; D I N 5 3 5 1 2  
 による反跳弾性 ; A S T M D 6 2 4 B による後引裂抵抗 ; D I N 3 5 5 1 7 によ  
 る圧縮永久歪、2 2 h / 1 7 5 ) を確認した。さらに、新たに製造した、架橋されてい  
 ないシリコーン材料の架橋特性を、加硫計量により測定した (開始温度 ; 架橋速度 ; 最大  
 トルク)。

30

40

## 【 0 0 6 6 】

例 1 1 (本発明によらない比較例) :

例 2 中に記載した、前述の方法による付着性添加剤 2 . 1 g を使用する。結果を第 3 表お  
 よび第 4 表中に記載した。

50

## 【0067】

例12（本発明による）：

例1中に記載した、前述の方法による付着性添加剤2.6gを使用する。結果を第3表および第4表中に記載した。

## 【0068】

例13（本発明によらない比較例）：

トリメチルシロキシ末端メチルヒドロゲンポリシロキサン、 $^{29}\text{Si}$ -NMRによればnが53である数平均鎖長を有する $\text{Me}_3\text{Si}-(\text{-O-SiH}(\text{Me}))_n-\text{O-SiMe}_3$  250g、および25で測定された100mPa・sの粘度を有する、ジメチルシロキシ単位とメチルフェニルシロキシ単位とからなる、トリメチルシロキシ末端シロキサンコポリマー750gに、室温で絶えず攪拌しながら、米国特許第4203913号明細書により製造された、ホスホルニトリルクロリド0.18gを添加する。20ミリパール未満の真空に引いた後、5分間攪拌し、引続き、 $\text{N}_2$ を用いて真空を中断する。引続き、100の温度で2時間攪拌する。ヘキサメチルジシラザン1.5gを添加し、かつさらに15分間攪拌する。引続き、10ミリパール未満の真空に引き、混合物を100で1時間絶えず攪拌しながら揮発性成分を除去し、 $\text{N}_2$ を用いて真空を中断し、室温に冷却し、および反応生成物を濾過する。175mPa・sの粘度および0.39質量%のSi結合した水素含量を有する透明なシリコン油933gが得られる。 $^{29}\text{Si}$ -NMR-スペクトルによれば、反応生成物は $-\text{O-Si}(\text{Me})_2-$ 、 $-\text{O-SiH}(\text{Me})-$ および $-\text{O-Si}(\text{Me})\text{Ph}-$ 単位から25.9：36.2：37.9のモル比で形成される、トリメチルシロキシ末端シロキサン-コポリマーである。前述の方法により、4.0gの量で使用される、付着性添加剤の製造は、グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン10質量部と、前述の反応生成物30質量部とを混合することによって行われる。結果を、第3表および第4表中に記載した。

## 【0069】

## 【表3】

第3表：透明性および架橋特性

例	透明性	開始温度	架橋速度	最大トルク
		[°C]	[Nm/分]	[Nm]
11	半透明	105	1.09	0.46
12	半透明	114	0.52	0.36
13	乳濁	103	0.13	0.19

## 【0070】

第3表中に記載した測定結果は、SiH含有成分が非相容性基の高い含量（12モル%を上回る）を示す、本発明によらない粘着性のシリコンエラストマー材料の透明性および架橋特性に関する欠点を証明している。架橋されたシリコンエラストマーの混濁増大ともなって、同時に架橋反応の抑制増強が行われるが、なぜならば、成分（B）の非相容性基の含量を12モル%未満に制限することが、本発明によるシリコン材料中と同様、必要とされるからである。

## 【0071】

## 【表4】

第4表：機械的性質

例	ショアー	破断時の伸び	引張強度	反跳弾性	後引裂抵抗	圧縮永久歪
		[%]	[N/mm <sup>2</sup> ]	[%]	[N/mm]	[%]
11	39	650	8.6	54	25.0	44
12	34	750	8.7	49	23.8	48
13	26	950	8.5	36	33.7	75

10

## 【0072】

第4表中に記載した熱加硫ゴムの機械的性質を示す数値は、低い網状斑点密度（少ないショアーA、著しく減少した反跳弾性）ならびに多数の反応基、殊にSiH-基の残留に示されている（圧縮永久歪の高い数値）、SiH-架橋剤中の非相容性基の含量が極めて高い場合に、生じる架橋の重大な影響を証明している。

## 【0073】

20

## 【発明の効果】

粘着性の付加架橋性シリコン組成物は、被覆、接着、鑄造によって、複合材料の製造に適当であり、および成形品の製造に適当である。

## 【0074】

殊に、粘着性の付加架橋性シリコン組成物は電気部材および電子部材の鑄造および接着、ならびに複合成形部材の製造に適当である。本発明中で複合成形部材とは、シリコン組成物から製造されたシリコンエラストマー部材と、少なくとも1つの支持体とから、2つの部材間に固く、持続的な結合があるように組成された複合材料からなる、単一の成形品であると理解される。有利には、そのような複合成形部材の製造は、有機プラスチックが成型品に加工処理され、引続き、シリコン組成物とこの部材とが結合され、および架橋されることによって行われ、このことは、例えば射出成形法で、押出を用いてまたは、いわゆるプレス成形法で行われてよい。複合材料および殊に複合成形部材は、多種多様な使用範囲、例えば電子工業、家電工業、日用品工業、建設工業および自動車工業、医療技術、スポーツ用品製造およびレジャー用品製造等において、使用されることができる。

30

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 J 183/08 (2006.01) C 0 9 J 183/08

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 230100044

弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 フィリップ ミュラー

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン アインシュタインシュトラッセ 1

(72)発明者 フランク アッヘンバッハ

ドイツ連邦共和国 ジムバッハ ヴァインライテン 4 8

(72)発明者 ゲオルク エベール

ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン エリザベートシュトラッセ 2 1

## 合議体

審判長 原 健司

審判官 井上 彌一

審判官 鈴木 紀子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 6 0 3 7 8 ( J P , A )  
特開平 4 - 2 4 6 4 6 6 ( J P , A )  
特開昭 6 2 - 2 4 0 3 6 1 ( J P , A )  
特開平 2 - 2 8 2 8 0 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 3 0 6 2 1 4 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 0 0 5 5 1 ( J P , A )  
特開平 5 - 1 4 0 4 5 9 ( J P , A )  
特開平 7 - 1 6 6 0 6 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L83/00-83/16