

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4895247号
(P4895247)

(45) 発行日 平成24年3月14日(2012.3.14)

(24) 登録日 平成24年1月6日(2012.1.6)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
CO8K 5/541 (2006.01) CO8K 5/541
CO8L 83/05 (2006.01) CO8L 83/05
CO9J 183/07 (2006.01) CO9J 183/07

請求項の数 4 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-110845 (P2004-110845)
 (22) 出願日 平成16年4月5日(2004.4.5)
 (65) 公開番号 特開2005-290312 (P2005-290312A)
 (43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)
 審査請求日 平成19年2月7日(2007.2.7)

(73) 特許権者 500004955
 旭化成ワッカーシリコン株式会社
 東京都千代田区神田錦町2-9
 (72) 発明者 松本 誠
 茨城県真壁郡明野町向上野1500-3
 旭化成ワッカーシリコン株式会社内
 (72) 発明者 竹平 章良
 茨城県真壁郡明野町向上野1500-3
 旭化成ワッカーシリコン株式会社内
 審査官 吉備永 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性シリコンゴム組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2} \dots (1)$

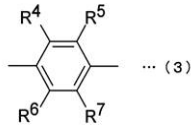
[式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 は脂肪族不飽和結合を含まない非置換の1価の炭化水素基を表し、 a は1又は2、 b は0、1又は2、かつ $a+b$ は1、2又は3を表す]で示される構成単位を1分子中に少なくとも2個有する25の粘度が10~500、000 cPであるポリオルガノシロキサン 100重量部、

(B) シロキサンの構成単位が、一般式 $R^3_c H_d SiO_{(4-c-d)/2} \dots (2)$

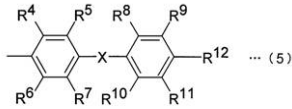
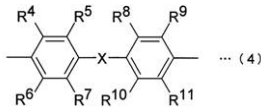
[式中、 R^3 は非置換の1価の炭化水素基を表し； c は0、1、2又は3を表し； d は0、1又は2を表し； $c+d$ は1、2又は3を表す]で示され、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(A)成分のアルケニル基1個に対してケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.5~5.0になるような量、

(C) 式(3)~(5)で表される芳香族炭化水素基、及びケイ素原子に結合したアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物(脂肪族不飽和結合を有するものを除く) 0.1~10重量部、

【化 1】

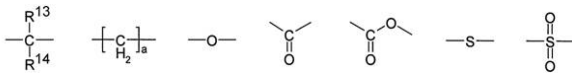


【化 2】



[ただし、式中 $R^4 \sim R^{12}$ は互いに同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン置換もしくはシアノ置換又は非置換の炭素数 1 ~ 8 の 1 価の炭化水素基、アルコキシ基から選ばれる 1 価の基である。また、式 (5) 及び式 (6) の X は、含まれていても、含まれていなくてもよい、

【化 3】



から選ばれる 2 価の基 (R^{13} 及び R^{14} は互いに同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン置換もしくはシアノ置換又は非置換の炭素数 1 ~ 8 の 1 価の炭化水素基から選ばれる 1 価の基又は R^{13} と R^{14} とが結合して炭素環又は複素環を形成する基、 a は 2 ~ 8 の整数を示す) である。]

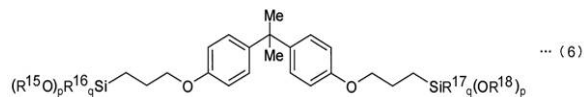
(D) (C) 成分を縮合反応させることが可能な有機金属化合物 0.02 ~ 0.3 重量部、及び

(E) ヒドロシリル化触媒 触媒量
を含有することを特徴とする 有機樹脂接着用シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

(C) 成分の有機ケイ素化合物が式 (6) で表される有機ケイ素化合物である請求項 1 記載の 有機樹脂接着用シリコーンゴム組成物。ただし、下記式 (6) 中の、Me はメチル基、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに同一又は異種の、非置換の炭素数 1 ~ 8 の 1 価の飽和脂肪族炭化水素基、又は非置換の炭素数 6 ~ 18 の 1 価の芳香族炭化水素基を表し、 p は 1, 2 又は 3、 q は 0, 1 又は 2、かつ $p + q$ は 3 を表す。

【化 4】



【請求項 3】

(D) 成分の有機金属化合物が B、Al、Ti 及び Zr から選ばれる元素を金属原子としてなる、金属アルコキシド、金属酸塩及び金属キレートから選ばれる 1 種又は 2 種以上の化合物である請求項 1 又は 2 記載の 有機樹脂接着用シリコーンゴム組成物。

【請求項 4】

(B) 成分のポリオルガノヒドロジェンシロキサンの R^3 で表される非置換の 1 価の炭化水素基のうち、少なくとも 1 個がフェニル基である請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の 有機樹脂接着用シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機樹脂に対する接着性に優れた接着性シリコーンゴム組成物に関し、更に詳しくは成形中に有機樹脂に反りなどの変形が発生しない比較的低い温度において速やか

10

20

30

40

50

に接着し、繰り返し接着面に荷重が掛かるような用途でも長期間の使用に耐えることができるとともに、特に、従来、難接着樹脂とされていたポリカーボネート（PC）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、ポリフェニレンサルファイド（PPS）樹脂などの有機樹脂に対して良好な接着性を示す有機樹脂接着用シリコンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、付加硬化型シリコンゴム組成物と有機樹脂とを接着させるために、被着体樹脂表面にプライマーを塗布し、プライマーを介して未硬化シリコンゴム組成物を硬化・接着させる方法が数多く提案され、広く行われてきた。しかし、その工程は被着体樹脂の脱脂、プライマー塗布、乾燥と工程が多く、接着成形体の品質を一定に保つためには熟練を必要としており、当該接着・成形工程の省力化や自動化ならびに生産性の向上は非常に困難であった。このため、近年、付加硬化型シリコンゴム組成物自体に接着機能を持たせた、いわゆる自己接着性シリコンゴム組成物を、プライマーを使用することなく、直接、被着体樹脂表面の上から硬化・接着させる方法が提案され、実施されるようになった。

【0003】

この自己接着性シリコンゴム組成物については、特にアルコキシシランと縮合触媒とを接着成分として配合したことを骨子とするものが数多く提案されている。例えば、特許文献1にはエポキシ基含有アルコキシシランと有機アルミニウム化合物が配合された接着性を有するポリオルガノシロキサン組成物が、特許文献2には不飽和基含有アルコキシシランと、アルミニウム化合物又はジルコニウム化合物を添加した硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、特許文献3には一分子中に $(RO)_3Si-$ 又は $H(RO)_2Si-$ で表される基を含有する化合物（ただし、Rは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、トリフルオロエチル基、ヘキサフルオロプロピル基及びメトキシエチル基から選ばれる基を表す）と有機錫化合物が配合されたシリコンゴム接着剤組成物が、また、特許文献4にはビス（トリアルコキシリル）アルカン、アルコキシシリル基含有ジシラン又はエポキシ基含有アルコキシシランと、ジルコニウム化合物を添加した硬化性オルガノポリシロキサン組成物が提案され、さらに特許文献5には一分子中に不飽和基とエポキシ基を有する有機ケイ素化合物と有機チタン化合物が配合された硬化性オルガノポリシロキサン化合物が提案されている。

【特許文献1】特開昭60-101146号公報

【特許文献2】特開昭62-240361号公報

【特許文献3】特開平5-194930号公報

【特許文献4】特開平4-222871号公報

【特許文献5】特開平6-145525号公報

【0004】

一方、2種類以上のアルコキシシラン又は縮合触媒を配合して接着性をよりいっそう高める方法も提案されており、例えば特許文献6には不飽和基含有アルコキシシラン及びエポキシ基含有アルコキシシランと、アルミニウム化合物又はジルコニウム化合物を添加した硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、特許文献7にはエポキシ基とアルコキシシリル基を含有した有機ケイ素化合物、有機アルミニウム化合物及び有機錫化合物が配合された低温接着性オルガノポリシロキサン組成物がそれぞれ提案されている。

【特許文献6】特開平4-246466号公報

【特許文献7】特開平7-224226号公報

【0005】

しかしながら、これら接着成分を使用した自己接着性シリコンゴム組成物は、成形中に有機樹脂に反りなどの変形が発生しない比較的低い温度で短時間に硬化させた場合においては、十分な接着力を発現するまでには至っておらず、また、特にPC樹脂、PBT樹脂、PPS樹脂などの有機樹脂に対する接着性に劣っていた。さらに、従来技術の自己接着性シリコンゴムでは、例えば、携帯電話のキーパットのような繰り返し接着面に荷重

が掛かるような用途では、長期間の使用によって接着面が剥離してしまうという欠点を有しており、実用レベルには達していなかった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明はかかる従来技術の問題点を解決し、成形中に有機樹脂に反りなどの変形が発生しない比較的低い温度において速やかに接着し、繰り返し接着面に荷重が掛かるような用途でも長期間の使用に耐えることができるとともに、さまざまな有機樹脂に対して良好な自己接着性を示す接着性シリコンゴム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、かかる目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、付加型シリコンゴム組成物に、芳香族炭化水素基及びケイ素原子に結合したアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物と当該成分を縮合反応させることが可能な有機金属化合物を配合することが極めて有効であることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

即ち本発明は、(A)一般式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2} \dots (1)$
 [式中、 R^1 はアルケニル基を表し； R^2 は脂肪族不飽和結合を含まない非置換の1価の炭化水素基を表し、aは1又は2、bは0, 1又は2、かつa+bは1, 2又は3を表す]で示される構成単位を1分子中に少なくとも2個有する25の粘度が10~500, 000 cPであるポリオルガノシロキサン 100重量部、

(B)シロキサンの構成単位が、一般式 $R^3_c H_d SiO_{(4-c-d)/2} \dots (2)$

[式中、 R^3 は非置換の1価の炭化水素基を表し；cは0, 1, 2又は3を表し；dは0, 1又は2を表し；c+dは1, 2又は3を表す]で示され、かつケイ素原子に結合した水素原子を1分子中に少なくとも2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン、(A)成分のアルケニル基1個に対してケイ素原子に結合した水素原子の個数が0.5~5.0になるような量、

(C)芳香族炭化水素基及びケイ素原子に結合したアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物(脂肪族不飽和結合を有するものを除く) 0.1~10重量部、

(D)(C)成分を縮合反応させることが可能な有機金属化合物 0.02~0.3重量部、及び

(E)ヒドロシリル化触媒 触媒量

を含有することを特徴とする有機樹脂接着用シリコンゴム組成物である。

【発明の効果】

【0009】

本発明の接着性シリコンゴム組成物は、成形中に有機樹脂に反りなどの変形が発生しない比較的低温において速やかに接着し、各種の有機樹脂に対して優れた接着性を発現し、繰り返し接着面に荷重が掛かるような用途でも長期間の使用に耐えることができるとともに、特に、従来、難接着樹脂とされていたPC樹脂、PBT樹脂、PPS樹脂などへ良好に接着し得るもので、自己接着性シリコンゴム組成物として幅広く使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について具体的に説明する。本発明に用いる(A)成分のポリオルガノシロキサンはケイ素原子に直結したアルケニル基を1分子中に少なくとも2個有するものである。このポリオルガノシロキサンは直鎖状でも、分岐状でも、レジン状のいずれでもよく、またこれらの混合物であってもよい。このポリオルガノシロキサンは当業者にとって公知の方法によって製造される。合成が容易で、流動性が高く、かつ弾性を有するシリコンゴムが得られる点で、直鎖状のポリオルガノシロキサンが好ましい。一方、高強度の

10

20

30

40

50

ものを得るには、レジン状のポリオルガノシロキサンを併用することが一般的である。前記の一般式(1)における R^1 のアルケニル基としては、ビニル、アリル、1-ブテニル、1-ヘキセニルなどが例示されるが経済性及び製造の容易さからビニル基が好ましい。 R^2 及び他のシロキシ単位のケイ素原子に結合した置換基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ドデシルなどのアルキル基；フェニルなどのアリール基；2-フェニルエチル、2-フェニルプロピルなどのアラルキル基などの非置換炭化水素基などが例示される。これらのうち、経済性に優れ、製造が容易であり、しかも硬化後に良好な物理的性質を保つうえで必要な重合度をもち、かつ硬化前には低い粘度を保持するという点から、メチル基が最も好ましい。

【0011】

硬化後の組成物に耐寒性や特殊な光学的性質が求められる時は、分子中にフェニル基を選択することができる。さらに、(A)成分は付加反応型の硬化性ポリオルガノシロキサンのベースポリマーとなるもので、(A)成分中、前記の一般式



[式中、 R^1 、 R^2 、 a 、 b は前述のとおり]で表される単位は、ポリオルガノシロキサンの分子鎖の末端、途中のいずれに存在してもよいが、硬化後の組成物に優れた機械的特性を与えるためには、少なくとも末端に存在することが好ましい。また、その粘度は特に制限されないが、25において10~500,000cPであることが好ましく、特に硬化前の高い流動性と硬化後の優れた機械的特性が必要な用途には100~250,000cPであることが好ましい。

【0012】

本発明に用いる(B)成分のポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、(A)成分のアルケニル基と付加反応して、本発明の組成物をゴム弾性体又はゲル状物へと硬化させるための不可欠の成分である。この(B)成分は、そのシロキサン単位が前記の一般式(2)で表されるものから構成され、1分子中にSi-H結合を2個以上有するものであれば、その分子構造に特に制限はなく、従来公知の直鎖状、環状、分岐状のものが使用されるが、製造の容易さから直鎖状又は $R^3_2HSiO_{1/2}$ 単位及び SiO_2 単位からなるポリオルガノハイドロジェンシロキサンが好ましい。 R^3 ならびにその他のシロキシ単位の珪素原子に結合した有機基としては、炭素数1~6のアルキル基、フェニル基などのアリール基が例示されるが、耐熱性や接着基材との密着性の点でメチル基及び/又はフェニル基が好ましい。特に好ましい(B)成分は、 $(CH_3)HSiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位を含有するポリメチルハイドロジェンシロキサン、及び $(CH_3)HSiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $(CH_3)(C_6H_5)SiO_{1/2}$ 単位を含有するポリメチルフェニルハイドロジェンシロキサンである。このポリオルガノハイドロジェンシロキサンは当業者にとって公知の方法によって製造される。(B)成分の使用量は、(A)成分の R^1 すなわちアルケニル基1個に対し、ケイ素原子に結合した水素原子が0.5~5.0個、好ましくは0.7~3.0個となるような量である。水素原子が0.5個未満では組成物の硬化が十分に進行せず、また5.0個を超えると硬化時に発泡しやすく、さらに接着性発現が著しく低下し、なおかつ硬化後の物性、特に耐熱性の変化が大きくなる。

【0013】

本発明に用いる(C)成分の有機ケイ素化合物は、(D)成分の有機金属化合物とともに本発明の組成物に優れた自己接着性を付与するために用いられる成分である。この有機ケイ素化合物は1分子中に少なくとも1個の芳香族炭化水素基及びケイ素原子に結合したアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物である。なお、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、(C)成分の有機ケイ素化合物は、塩素基、臭素基などのハロゲン基；その他、アミノ基、アミド基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、カルボニル基、カルボキシル基、水酸基、エポキシ基、ケイ素原子結合水素基、(メタ)アクリル基、エーテル結合酸素原子などの官能基を有していてもよい。

【0014】

10

20

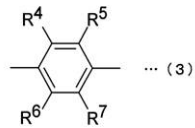
30

40

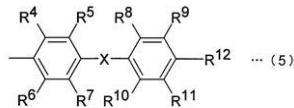
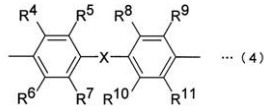
50

本発明に用いる (C) 成分において、より好ましいものは、下記式 (3) ~ (5) で表される芳香族炭化水素基を有する基を少なくとも 1 個含んだ化合物である。

【化 5】

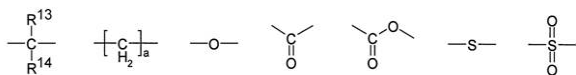


【化 6】



[ただし、式中 $R^4 \sim R^{12}$ は互いに同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン置換もしくはシアノ置換又は非置換の炭素数 1 ~ 8 の 1 価の炭化水素基、アルコキシ基から選ばれる 1 価の基である。また、式 (4) 及び式 (5) の X は、含まれていても、含まれていなくてもよい、

【化 7】

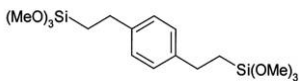


から選ばれる 2 価の基 (R^{13} 及び R^{14} は互いに同一又は異種の水素原子、ハロゲン原子、水酸基、ハロゲン置換もしくはシアノ置換又は非置換の炭素数 1 ~ 8 の 1 価の炭化水素基から選ばれる 1 価の基又は R^{13} と R^{14} とが結合して炭素環又は複素環を形成する基、a は 2 ~ 8 の整数を示す) である。]

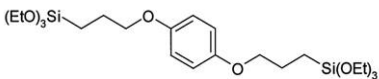
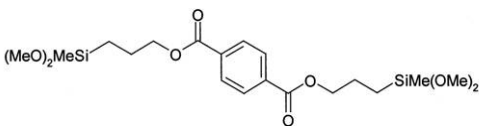
【0015】

このような有機ケイ素化合物の具体例としては次のようなものが例示される。なお、以下の Me はメチル基、Et はエチル基、Pr はプロピル基、Ph はフェニル基、n は 1 ~ 20 の整数を表す。

【化 8】



【化 9】



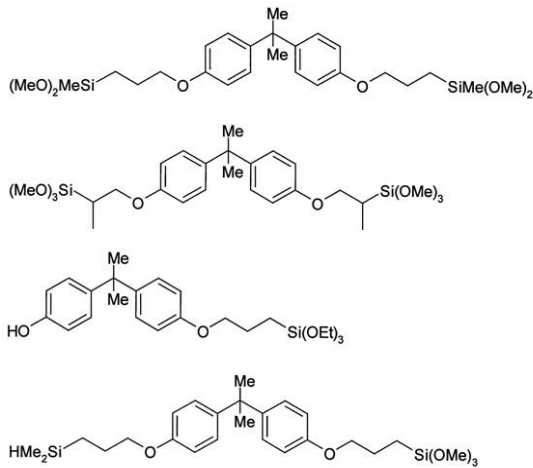
10

20

30

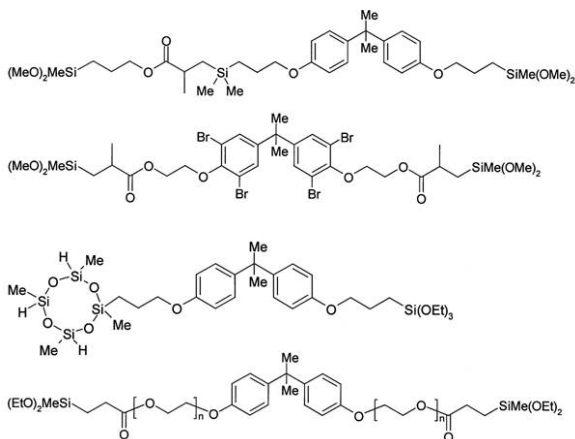
40

【化 1 0】



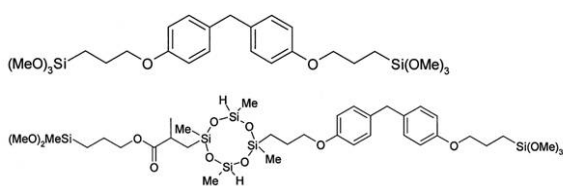
10

【化 1 1】



20

【化 1 2】

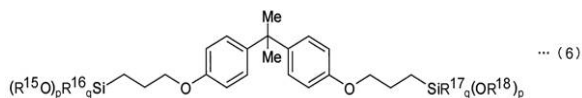


30

【0016】

本発明に用いる(C)成分において、特に好ましいものは、下記式(6)で表される有機ケイ素化合物である。ただし、下記式(6)中の、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに同一又は異種の、非置換の炭素数1~8の1価の飽和脂肪族炭化水基、又は非置換の炭素数6~8の1価の芳香族炭化水素基を表し、 p は1, 2又は3、 q は0, 1又は2、かつ $p + q$ は3を表す。

【化 1 3】



【0017】

これらの(C)成分の有機ケイ素化合物は、いずれも本発明のシリコンゴム組成物の接着性付与剤として有用であり、単独で用いることもできるが、より基材との接着性を向上させるためにはこれらの2種以上を併用してもよい。これら有機ケイ素化合物の使用量は(A)成分100重量部あたり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。0.1重量部未満の場合は十分な接着力が得られず、また10重量部を超える場合は硬化後の弾性体の物理的特性が低下する。

50

【0018】

なお、これらの有機ケイ素化合物は、その合成方法、合成操作、性質ならびに取扱方法などが明記された、以下の非特許文献1及び非特許文献2を参考にすることで容易に調製できる。

【非特許文献1】日本化学会編、“第4版 実験化学講座24 有機合成V I (ヘテロ元素・典型金属元素化合物) ”、丸善(1992)

【非特許文献2】日本化学会編、“第4版 実験化学講座25 有機合成V I I (有機金属試薬による合成) ”、丸善(1991)

【0019】

代表的な合成方法の例としては、例えば、(1)市販のアルケニル基を持った有機化合物に対して、Si-H基の含まれたクロロシラン化合物をヒドロシリル化反応によって付加させた後、グリニャール試薬によるアルキル化反応およびアルコールによるアルコキシ化反応を行う方法、(2)市販のアルケニル基を持った有機化合物に対して、Si-H基の含まれたクロロシラン化合物をヒドロシリル化反応によって付加させた後、アルコールによるアルコキシ化反応を行う方法、あるいは(3)市販のアルケニル基を持った有機化合物に対して、Si-H基の含まれたアルコキシシラン化合物をヒドロシリル化反応によって付加させる方法などが挙げられる。

【0020】

本発明に用いる(D)成分の有機金属化合物は(C)成分の有機ケイ素化合物とともに本発明の組成物に優れた自己接着性を付与する目的で用いられる。この有機金属化合物は(C)成分の有機ケイ素化合物を、必要により水分を介して縮合反応させることが可能なものであればどのようなものでもよい。このような化合物としては、B、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、Sn、Os、Ir、Hg、レアアースなどから選ばれる元素を金属原子としてなる金属メトキシド、金属エトキシドあるいは金属イソプロポキシドなどの金属アルコキシド；金属ステアレート、金属オクチレートなどの金属酸塩；金属アセチルアセトネート、金属オクチレングリコレートあるいは金属エチルアセトアセテートなどの金属キレートなどが例示される。入手の容易さ、適度な反応性及び接着向上の機能の点で、B、Al、Ti及びZrから選ばれる元素の金属アルコキシド、金属酸塩及び金属キレートが好ましく、より好ましくはテトラ-n-ブトキシジルコニウム、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、テトラ-n-プロポキシジルコニウム、テトラ-n-ブトキシチタン、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、ボロンイソプロポキシドである。

【0021】

また、これらは単独で用いることもできるが、有機樹脂との接着性を向上させるために、これらを2種以上を併用してもよい。(D)成分の有機金属化合物の使用量は(A)成分100重量部あたり0.01~5重量部であり、より好ましくは0.02~2重量部である。0.01重量部未満の場合は縮合触媒としての機能が十分に果たせないために良好な接着力が得られず、また5重量部を超える場合は硬化物の耐熱性や物理的特性が悪化する。

【0022】

本発明に用いる(E)成分のヒドロシリル化触媒は、ヒドロシリル化と呼称される、(A)成分のポリオルガノシロキサンのアルケニル基R¹と(B)成分のポリオルガノヒドロジェンシロキサンのケイ素原子に結合した水素原子との間の付加反応のための触媒として使用される。このヒドロシリル化触媒としては、金属及びその化合物、例えば白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウム及びイリジウムが挙げられる。これらヒドロシリル化触媒の中で、特に好ましくは白金又は白金系化合物である。

【0023】

白金化合物としては、白金黒、白金ハロゲン化合物(例えば、PtCl₄、H₂PtCl

10

20

30

40

50

$4 \cdot 6 H_2O$ 、 $Na_2PtCl_4 \cdot 4 H_2O$ 、 $H_2PtCl_4 \cdot 6 H_2O$ とシクロヘキサンからなる反応生成物)、白金-オレフィン錯体、白金-アルコール錯体、白金-アルコール錯体、白金-エーテル錯体、白金-アルデヒド錯体、白金-ケトン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体、ビス-(β -ピコリン)-白金ジクロライド、トリメチレンジピリジン-白金ジクロライド、ジシクロペンタジエン-白金ジクロライド、シクロオクタジエン-白金ジクロライド、シクロペンタジエン-白金ジクロライド)、ビス(アルキニル)ビス(トリフェニルホスフィン)白金錯体、ビス(アルキニル)(シクロオクタジエン)白金錯体などが挙げられる。

【0024】

10

また、(E)成分のヒドロキシル化触媒は微粒子固体等にマイクロカプセル化した形で使用することもできる。この場合、触媒を含有し、かつオルガノポリシロキサン中に不溶の微粒子固体は、例えば、熱可塑性樹脂(例えば、ポリエステル樹脂又はシリコーン樹脂)である。また、ヒドロキシル化触媒は包接化合物の形で、例えば、シクロデキストリン内で使用することも可能である。なお、(E)成分のヒドロキシル化触媒は有効量、即ち、いわゆる触媒量で用いられ、金属換算で通常(A)成分に対し0.1~1000ppmとなる範囲であり、硬化性及び硬化後の物理的特性を考慮した場合、好ましくは0.5~200ppmの範囲である。

【0025】

以上の(A)成分~(E)成分以外に、物理的性質の改善などのために種々の無機質又は有機質充填剤を使用することは何らさしつかえない。この充填剤としては、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、粉碎シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、炭酸カルシウム、カーボンブラックなどが挙げられる。これら充填剤などの使用量は本発明の目的を損なわないかぎり任意である。また本発明の組成物に、公知の反応制御剤、例えば、アセチレンアルコール、ビニル基含有オルガノポリシロキサン、トリアリルイソシアヌレート、アセチレン基含有シランやシロキサンを配合してもよい。なお、本発明を実施するに際して、用途によっては、本発明の組成物をトルエン、キシレンなど適当な有機溶剤に分散ないし溶解して用いてもよい。

20

【0026】

本発明の接着性シリコーンゴム組成物は、上記した(A)成分~(E)成分と任意成分を常温で均一に混合するだけでも得ることが可能であるが、好ましくは(A)成分と充填剤などの任意成分をプラネタリーミキサーやニーダー等で100~200の範囲で1~4時間熱処理し、その後室温で(B)、(C)、(D)及び(E)成分を混合して組成物を得ることができる。成型方法は、混合物の粘度により自由に選択することができ、注入成型、圧縮成型、射出成型、押出成型、トランスファー成型等いずれの方法を採用してもよい。その硬化条件は、通常60~200で10秒~24時間の範囲内で加熱成形することができる。

30

【0027】

本発明の接着性シリコーンゴム組成物は、有機樹脂との一体成形体を得る場合に好適に用いられる。この場合、本発明に使用される有機樹脂は、通常のアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂、スチレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、アクリル樹脂、PC樹脂、PC/ABS樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、PBT樹脂、ポリフェニレンオキサ이드樹脂、PPS樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、ポリエーテルサルホン(PES)樹脂、ポリエーテルイミド(PEI)、樹脂ポリスルホン樹脂、ナイロン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、液晶樹脂など、あるいはこれらの混合物であってもよい。

40

【0028】

このような組成からなる上記の未硬化の接着性シリコーンゴム組成物を上記有機樹脂の上に一体成形する方法としては、予め成形された有機樹脂の上に未硬化の接着性シリコー

50

ンゴム接着剤組成物を所望の形状にしてのせ、有機樹脂の溶融する温度以下の温度で加熱する方法、予め成形された有機樹脂の上に未硬化の接着性シリコンゴム組成物をのせ、有機樹脂の溶融する温度以下で圧縮する方法、射出成型機により有機樹脂を金型に先に射出成形し、次いで該金型内に接着性シリコンゴム組成物を加熱射出する方法等が挙げられる。なお、上記有機樹脂の成形体を製造する方法の一例として、例えば上記有機樹脂をその軟化点以上に加熱した成形金型へ注入し、次いで金型を有機樹脂の軟化点以下に冷却する公知の方法が便利である。この場合、一般に射出成型機、トランスファー成型機と呼ばれている機器の使用が可能である。

【0029】

一方、接着性シリコンゴム組成物は未硬化の状態では液状、パテ状、ペースト状のいずれでもよいが、成形のし易さから液状もしくはペースト状のものが好ましい。なお、本発明に係る接着性シリコンゴム組成物の硬化条件は、有機樹脂との強固な接着性を発現させるためには樹脂が変形、溶融、変質しない温度、硬化時間で行うことが必要である。樹脂の種類にもよるが、80～150で0.2～30分程度、とりわけ0.4～10分程度の硬化条件で一体成形体を得ることができる。

【実施例】

【0030】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、各例における部は、いずれも重量部を示す。

【0031】

[はく離試験方法]

実施例及び比較例におけるシリコンゴムと樹脂シートからなる試験片の形状ならびにはく離試験は、JIS K6256(加硫ゴム及び熱可塑性ゴムの接着試験方法、6.剛板と加硫ゴムの90度はく離試験)に基づいて実施した。

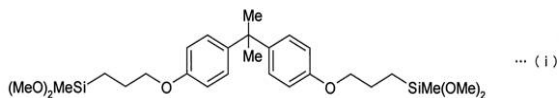
【0032】

[実施例1]

両末端がそれぞれジメチルビニルシリル基で封鎖された25における粘度が10,000cPのポリジメチルシロキサン((A)成分)100部と、比表面積が200cm²/gである煙霧質シリカ40部、ヘキサメチルジシラザン8部及びイオン交換水1重量部を万能混練機に仕込み、常温で1時間攪拌混合を行なった後、150に昇温し、2時間加熱混合を行なった。その後、混合物を常温まで冷却し、これに、(CH₃)HSiO_{1/2}単位67モル%と(CH₃)₂SiO_{1/2}単位33モル%とからなる25における粘度が20cPのポリメチルヒドロジェンシロキサン((B)成分)1.5部、常温における硬化までの時間を延長させるためアセチレンアルコールを0.05重量部、白金原子含有量0.5wt%の白金-ビニルシロキサン錯体溶液((E)成分)0.3部をそれぞれ添加し、均一になるまで混合した。次いでこの組成物に、本発明の(C)成分である下記式(i)で表される有機ケイ素化合物0.75部、ならびに本発明の(D)成分の有機金属化合物としてジルコニウムテトラアセチルアセトネート(松本製薬工業社製オルガチックスZC-150)0.10部をそれぞれ添加し、本発明に係るシリコンゴム組成物を調製した。

【0033】

【化14】



【0034】

次に、金型の内面寸法が、長さ約125mm、幅約78mm、深さ約7.5mmの3個取り金型に、長さ約60mm、幅約25mm、厚さ約2mmの寸法のPC樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンS-3000UR)の成形シートを置き、その上から上記のシリコンゴム組成物を充填、120×10分の条件でプレス加硫して試

10

20

30

40

50

試験片を作成し、オートグラフを用いて、常温下、50 mm/min の速度条件で90度はく離試験を行った。その結果、はく離強さは23 N/mmであり、はく離面は100%の凝集破壊率（ゴム部分で破断）であった。

【0035】

また、ポリカーボネート樹脂シートの代わりに、PBT樹脂（日本ジーイープラスチック社製パロックス310）又はPPS樹脂（大日本インキ化学工業社製プラナックBT-1000）成形シートを用いた以外は同様にして、試験片を作成し、90度はく離試験を実施した。結果を表1に示す。

【0036】

[実施例2, 3, 比較例1, 2]

実施例1において、式(i)の有機ケイ素化合物（(C)成分）及びジルコニウムテトラアセチルアセトネート（(D)成分）の添加部数をそれぞれ変更した以外は、実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、PC樹脂、PBT樹脂及びPPS樹脂の成形シートとの試験片を作成し、90度はく離試験を実施した。結果を表1に示す。

【0037】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
(B)成分 ポリメチル ヒドロジェンシロキサン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(C)成分 有機ケイ素化合物 (i)	0.75	0.2	9	0.075	11
(D)成分 ジルコニウム テトラアセチルアセトネート	0.10	0.02	4	0.0075	6
90度はく離試験					
PC樹脂 はく離強さ [N/mm]	23	18	17	3	14
凝集破壊率 [%]	100	90	85	0	35
PBT樹脂 はく離強さ [N/mm]	22	21	18	3	10
凝集破壊率 [%]	100	100	95	0	15
PPS樹脂 はく離強さ [N/mm]	20	17	19	2	5
凝集破壊率 [%]	100	100	90	0	0

【0038】

[実施例4]

実施例1において、(B)成分であるポリメチルヒドロジェンシロキサンの代わりに、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位67モル%と $(CH_3)_2PhSiO_{1/2}$ 単位33モル%とからなる25における粘度が50 cPのポリメチルフェニルヒドロジェンシロキサン1.8部、(D)成分であるジルコニウムテトラアセチルアセトネートの代わりにテトラ-n-プロポキシジルコニウム（松本製薬工業社製オルガチックス ZA-40）0.20部を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、PC樹脂、PBT樹脂及びPPS樹脂の成形シートとの試験片を作成し、90度はく離試験を実施した。結果を表2に示す。

【0039】

[比較例3]

実施例1において、(C)成分である式(i)の有機ケイ素化合物の代わりに式(i i)で表される有機化合物0.75部を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、PC樹脂、PBT樹脂及びPPS樹脂の成形シートとの試験片を作成し、90度はく離試験を実施した。結果を表2に示す。

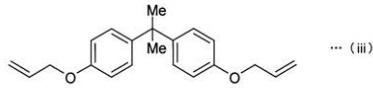
【0040】

[比較例4]

実施例1において、(C)成分である式(i)の有機ケイ素化合物の代わりに式(i v)で表される芳香族炭化水素基を有さない有機ケイ素化合物0.75部を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、PC樹脂、PBT樹脂及びPPS樹脂の成形シートとの試験片を作成し、90度はく離試験を実施した。結果を表2に示す。

【0041】

【化15】



【0042】

【表2】

	実施例4	比較例3	比較例4
(B)成分			
ポリメチル ハイドロジェンシロキサン		1.5	1.5
ポリメチルフェニル ハイドロジェンシロキサン	1.8		
(C)成分			
有機ケイ素化合物 (i)	1.5		
有機ケイ素化合物 (iii)		0.75	
有機ケイ素化合物 (iv)			0.75
(D)成分			
ジルコニウム テトラアセチルアセトネート		0.1	0.1
テトラ-n-プロポキシ ジルコニウム	0.2		
90度はく離試験			
PC樹脂			
はく離強さ [N/mm]	27	3	5
凝集破壊率 [%]	100	0	0
PBT樹脂			
はく離強さ [N/mm]	25	5	2
凝集破壊率 [%]	100	0	0
PPS樹脂			
はく離強さ [N/mm]	28	2	2
凝集破壊率 [%]	100	0	0

10

【0043】

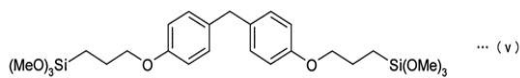
【実施例5】

実施例1において、(C)成分である式(i)の有機ケイ素化合物の代わりに式(v)で表される化合物1.5部を、また、ジルコニウムテトラアセチルアセトネートの代わりにアルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)(川研ファインケミカル社製ALCH-TR)0.30部を用いた以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、PEEK樹脂(ピクトレックス・エムシー社製VICTREX PEEK 450P)、PES樹脂(住友化学社製スミカエクセルPES 3600G)、PEI樹脂(日本ジーイープラスチック社製ウルテム 1000)の成形シートとの試験片を作成し、90度はく離試験を実施した。結果を表3に示す。

20

【0044】

【化16】



【0045】

【表3】

	実施例5
(B)成分	
ポリメチルハイドロジェンシロキサン	1.5
(C)成分	
有機ケイ素化合物 (v)	1.5
(D)成分	
アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)	0.30
90度はく離試験	
PEEK樹脂	
はく離強さ [N/mm]	20
凝集破壊率 [%]	100
PES樹脂	
はく離強さ [N/mm]	19
凝集破壊率 [%]	100
PEI樹脂	
はく離強さ [N/mm]	19
凝集破壊率 [%]	100

30

40

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明の接着性シリコンゴム組成物は、成形中に有機樹脂に反りなどの変形が発生しない比較的低温において速やかに接着し、各種の有機樹脂に対して優れた接着性を発現し、特に、従来、難接着樹脂とされていたPC、PBT、PPS等へ良好に接着し得るもので、例えば、携帯電話のキーパットのような繰り返し接着面に荷重が掛かるような用途でも、長期間の使用に耐えることができる。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平06-032986(JP,A)
特開平09-012892(JP,A)
特開平08-269337(JP,A)
特開平09-048916(JP,A)
特開平04-036290(JP,A)
特開2000-086896(JP,A)
特開平07-070542(JP,A)
特開平04-222871(JP,A)
特開2004-027228(JP,A)
特開2003-268239(JP,A)
特開2002-338833(JP,A)
特開2000-230091(JP,A)
特開平08-183934(JP,A)
特開2004-292779(JP,A)
特開2005-068431(JP,A)
特開平10-008022(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16
C08K 3/00 - 13/08
C09J 1/00 - 201/10