

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5207626号  
(P5207626)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl.		F I
<b>CO8L 83/07</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 83/07
<b>CO8K 5/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 5/14
<b>CO8L 83/05</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L 83/05
<b>CO8K 3/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K 3/36
<b>B32B 25/20</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 25/20

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-349713 (P2006-349713)  
 (22) 出願日 平成18年12月26日(2006.12.26)  
 (65) 公開番号 特開2008-156564 (P2008-156564A)  
 (43) 公開日 平成20年7月10日(2008.7.10)  
 審査請求日 平成21年12月24日(2009.12.24)

(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 太田 健治  
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
 コーニング株式会社内

審査官 宮本 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴム層と異種ゴム層からなるゴム積層体用加熱硬化性シリコーンゴム組成物、ゴム積層体およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (A1) 分子鎖末端がアルケニル基含有オルガノシリル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有しない、重合度が2, 500~100, 000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン: 50~99質量%

(A2) 分子鎖側鎖にアルケニル基を2個以上有し、重合度が2, 500~100, 000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン: 1~50質量%

からなるアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) 比表面積が50m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/gのシリカ微粉末 10~100質量部、

(C) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1~10質量部、および、

(D) 有機過酸化物 0.1~5質量部

からなることを特徴とする、シリコーンゴム層とフッ素ゴム層からなるゴム積層体用加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】

(A2) 成分が0.4~1.8質量%の範囲のアルケニル基を有することを特徴とする請求項1に記載の加熱硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項3】

(A) (A1) 分子鎖末端がアルケニル基含有オルガノシリル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有しない、重合度が2, 500~100, 000の範囲のアルケニル基

10

20

含有ジオルガノポリシロキサン：50～99質量%

(A2) 分子鎖側鎖にアルケニル基を2個以上有し、重合度が2,500～100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：1～50質量%

からなるアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) 比表面積が50m<sup>2</sup>/g～400m<sup>2</sup>/gのシリカ微粉末 10～100質量部、

(C) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1～10質量部、および、

(D) 有機過酸化物 0.1～5質量部

からなる加熱硬化性シリコーンゴム組成物と、加熱硬化性フッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化させて得られるゴム積層体。

10

【請求項4】

(A) (A1) 分子鎖末端がアルケニル基含有オルガノシリル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有しない、重合度が2,500～100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：50～99質量%

(A2) 分子鎖側鎖にアルケニル基を2個以上有し、重合度が2,500～100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：1～50質量%

からなるアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) 比表面積が50m<sup>2</sup>/g～400m<sup>2</sup>/gのシリカ微粉末 10～100質量部、

(C) 1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.1～10質量部、および、

20

(D) 有機過酸化物 0.1～5質量部

からなる加熱硬化性シリコーンゴム組成物と加熱硬化性フッ素ゴム組成物とを接触させ、同時に架橋硬化させることを特徴とするゴム積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコーンゴム層とフッ素ゴム層からなるゴム積層体用加熱硬化性シリコーンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

30

近年、自動車において性能向上や燃費向上を目的としてエンジンルーム内の温度が高温化しており、従来用いられてきたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体、水添されたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体などのアクリロニトリルゴム；アクリルゴム、アクリル酸エステル-エチレン-共重合体、アクリル酸エステル-エチレン-酢酸ビニル共重合体などのアクリルゴム；EPMやEPDMなどのエチレンプロピレンゴムでは耐熱性が不十分になってきている。一方、シリコーンゴムは、耐候性、耐熱性や低温特性に優れるため、自動車用使用量が増加している。しかし、シリコーンゴムは一般に耐燃料油性に劣り、気体透過性が大きいことから、その用途が限られ、特に燃料油や燃料油蒸気に触れる箇所での使用は困難であった。

【0003】

40

上記問題を解決するため、シリコーンゴムと各種の異種ゴムからなるゴム積層体が提案されており、特に、燃料系や吸排気系では、耐燃料油性や耐化学薬品性に優れたフッ素ゴムとのゴム積層体が提案されている。しかし、フッ素ゴムの特徴である低表面エネルギーと低反応性のため、フッ素ゴム層とシリコーンゴム層を強固に接着することは難しく、さまざまな検討が重ねられて来た。

【0004】

例えば、未架橋のフッ素ゴムと未架橋のシリコーンゴムとを接触させ同時に架橋硬化させる方法が提案されている(特開2000-193152号公報参照)。特開2003-19772号公報では、シリカ系充填剤配合のビニリデンフルオライド単位含有フッ素ゴム層と、シリカ系充填剤およびアミノ基含有シランカップリング剤を配合したシリコーン

50

ゴム層を同時に加硫して得られるゴム積層体が提案されている。また、特開2003-214565号公報には、フッ素ゴム層とシリコンゴム層の間に接着成分を含むシリコンゴムからなる中間ゴム層を配したゴムホースが提案されている。しかし、これらのゴム積層体は、接着成分に起因してシリコンゴムの耐熱性や取扱い作業性が損なわれるという問題があり、さらに、高温環境下に放置後にフッ素ゴム層とシリコンゴム層の接着性が低下するという問題があった。

【特許文献1】特開2000-193152号公報

【特許文献2】特開2003-019772号公報

【特許文献3】特開2003-214565号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、フッ素ゴム層とシリコンゴム層とからなるゴム積層体において、高温環境下に放置後もフッ素ゴム層との良好な層間接着性を維持するシリコンゴム層を形成し得る加熱硬化性シリコンゴム組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のゴム積層体用加熱硬化性シリコンゴム組成物は、(A)(A1)分子鎖末端がアルケニル基含有オルガノシリル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有しない、重合度が2,500~100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：50~99質量%

(A2)分子鎖側鎖にアルケニル基を2個以上有し、重合度が2,500~100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：1~50質量%

からなるアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B)比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉末 10~100質量部、

(C)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン 0.1~10質量部、および、

(D)有機過酸化物 0.1~5質量部

からなることを特徴とし、シリコンゴム層とフッ素ゴム層からなるゴム積層体におけるシリコンゴム層を形成する。前記(A2)成分は、0.4~1.8質量%の範囲でアルケニル基を含有することが好ましい。

【0007】

また、本発明のゴム積層体は、(A)(A1)分子鎖末端がアルケニル基含有オルガノシリル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有しない、重合度が2,500~100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：50~99質量%

(A2)分子鎖側鎖にアルケニル基を2個以上有し、重合度が2,500~100,000の範囲のアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン：1~50質量%

からなるアルケニル基含有ジオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B)比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 400\text{ m}^2/\text{g}$ のシリカ微粉末 10~100質量部、

(C)1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン 0.1~10質量部、および、

(D)有機過酸化物 0.1~5質量部

からなる加熱硬化性シリコンゴム組成物と、加熱硬化性フッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化させて得られることを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明加熱硬化性シリコンゴム組成物は、未架橋のフッ素ゴムと接触して同時に架橋硬化させることでフッ素ゴム層とシリコンゴム層が強固に接着したゴム積層体を形成することができる。難接着性のフッ素ゴム層と良好な層間接着性を有するゴム積層体を形成することができるという特徴を有する。前記ゴム積層体は、200 を超える苛酷な高温環

10

20

30

40

50

境化に放置してもフッ素ゴム層とシリコンゴム層との接着力が強固に維持されるという優れた特徴を有する。本発明のゴム積層体の製造方法は、前記ゴム積層体を効率よく生産できるという特徴を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

(A) アルケニル基含有ジオルガノポリシロキサンは、本発明加熱硬化性シリコンゴム組成物の主剤であり、下記の(A1)成分と(A2)成分からなる。下記する(A1)成分と(A2)成分の配合割合は、(A)成分:(A2)成分が重量比で50:50~99:1、好ましくは60:40~98:2である。(A1)成分が少なすぎる又は(A2)成分が多すぎると本発明加熱硬化性シリコンゴム組成物とフッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化して得られるゴム積層体の層間接着性が不十分であり、(A1)成分が多すぎる又は(A2)成分が少なすぎる場合は上記ゴム積層体の高温環境下放置後の層間接着性が不十分になるからである。

10

【0010】

(A)成分の分子構造は、直鎖状であることが好ましいが、本発明加熱硬化性シリコンゴム組成物を架橋硬化して得られる架橋体のゴム弾性を損なわない範囲において分岐構造を含んでもよい。

【0011】

(A1)成分は分子鎖末端がアルケニル基含有オルガノシリル基で封鎖され、分子鎖側鎖にアルケニル基を有さないジオルガノポリシロキサンであり、後記する(A2)成分と(C)成分と共同して、本発明加熱硬化性シリコンゴム組成物とフッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化して得られるゴム積層体に高温環境下放置後の層間接着性を付与するための重要な成分である。(A1)成分としては、分子鎖両末端アルケニルジオルガノシリル基封鎖ジオルガノシロキサンが好ましい。(A1)成分は重合度2,500~100,000の範囲の生ゴム状であり、好ましい重合度は3,000~20,000の範囲である。(A1)成分は、分子構造や重合度などの異なる2種以上の組み合わせでも良い。ここでいう重合度とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の数平均分子量から求められる値である。

20

【0012】

(A1)成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ヘキセニル基が例示され、中でもビニル基であることが経済性の点から好ましい。アルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素原子数1~20、好ましくは炭素原子数1~8の非置換又は置換の一価炭化水素基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、フェニルプロピル基などのアラルキル基；クロロメチル基、トリフルオロプロピル基、シアノエチル基などの上記の基の炭素原子結合水素原子の一部、又は全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換した基が例示される。これらの中でも、アルキル基、特にメチル基が好ましく、ケイ素原子に結合する基の50モル%、好ましくは80モル%、特に好ましくは95モル%以上がメチル基であることが好ましい。

30

40

【0013】

(A2)成分は、分子鎖側鎖にアルケニル基を2個以上有するジオルガノポリシロキサンであり、(A1)成分と組み合わせることにより、本発明加熱硬化性シリコンゴム組成物とフッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化して得られるゴム積層体に、優れた層間接着性を付与するための重要な成分である。(A2)成分は、重合度2,500~100,000の範囲の生ゴム状であり、好ましい重合度は3,000~20,000の範囲である。ここでいう重合度とは、上記同様にゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の数平均分子量から求められる値である。

【0014】

(A2)成分中のアルケニル基としては、上記と同様の基が例示され、ビニル基であるこ

50

とが好ましい。本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を架橋硬化して得られる架橋体の機械的強度とフッ素ゴム層との層間接着性のバランスという点から、アルケニル基は(A2)成分中0.4~1.8質量%含まれることが好ましい。なお、アルケニル基は分子鎖側鎖以外に分子鎖末端に存在してもよい。また、アルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、上記と同様の基が例示され、中でも、アルキル基、特にメチル基が好ましく、ケイ素原子に結合する基の50モル%、好ましくは80モル%、特に好ましくは95モル%以上がメチル基であることが好ましい。(A2)成分は、分子構造、重合度、アルケニル基含有量などの異なる2種以上の組み合わせでも良い。

#### 【0015】

本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物に使用される(B)成分のシリカ微粉末は、本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を架橋硬化して得られる架橋体に優れた機械的強度を付与するための成分である。このようなシリカ微粉末としては、ヒュームドシリカ等の乾式法シリカ、沈澱シリカ等の湿式法シリカが挙げられ、さらにそれらの表面が、オルガノシラン、ヘキサオルガノジシラザン、ジオルガノポリシロキサン、ジオルガノシクロポリシロキサン等の有機ケイ素化合物で疎水化処理された微粉末状シリカも使用できる。本成分は、その粒子径が50 $\mu$ m以下であることが好ましく、またその比表面積が50m<sup>2</sup>/g~400m<sup>2</sup>/g、好ましくは100~400m<sup>2</sup>/gである。本成分の配合量は、(A)成分100質量部に対して10~100質量部の範囲である。これは、10質量部未満であると本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物の硬化後の機械的強度が不足し、100質量部を越えると、(A)成分への配合が困難になるためである。

#### 【0016】

(C)オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物とフッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化して得られるゴム積層体の高温環境下放置後の層間接着性を向上させるために必要な成分である。水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、前述した(A1)成分のアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基と同様のものが例示される。中でもアルキル基、特にメチル基であることが好ましい。(C)オルガノハイドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖構造、分岐鎖構造、網目状構造、環状構造あるいは3次元構造のいずれでもよく、1種類の重合体のみでも2種類以上の重合体の混合物でもよい。(C)オルガノハイドロジェンポリシロキサンの25における粘度は、特に限定されないが、通常0.5~50,000mPa·sの範囲であり、好ましくは1~10,000mPa·sの範囲のものが使用される。本成分の配合量は(A)成分100質量部に対して0.1~10質量部の範囲である。これは、(C)オルガノハイドロジェンポリシロキサンの配合量が上記範囲下限未満であると本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物とフッ素ゴム組成物とを接触させて同時に架橋硬化して得られるゴム積層体の層間接着性が十分でなく、上記範囲上限を超えると本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物の加工性や本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を架橋硬化してなる架橋体の物理特性を損なうからである。

#### 【0017】

(D)有機過酸化物は本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物を架橋硬化させるための成分で、公知の化合物を用いることができる。具体的には、ベンゾイルパーオキシド、ターシャリーブチルパーベンゾエート、オルトメチルベンゾイルパーオキシド、パラメチルベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、1,1-ビス(ターシャリーブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキシンが例示される。これらは1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。(D)有機過酸化物の配合量は、(A)成分100質量部に対して0.1~5質量部である。

#### 【0018】

10

20

30

40

50

本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物には、その他にシリコーンゴムに通常使用される各種の配合剤を本発明の目的を損なわない程度で配合してもよい。例えば、けいそう土、石英粉末、炭酸カルシウムなどの増量充填剤；酸化チタン、カーボンブラック、弁柄などの顔料；希土類酸化物、セリウムシラノレート、セリウム脂肪酸塩などの耐熱剤；ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸及びそれらの金属塩などの金型離型剤が例示される。

#### 【0020】

本発明のゴム積層体に使用されるフッ素ゴムは特に限定されず、例えば含フッ素モノマーとしては、ビニリデンフルオライド(VdF)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン(CTFE)、テトラフルオロエチレン(TFE)、ビニルフルオライド、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロビルビニリデン)などの他、これらに共重合可能なモノマーとして、アクリル酸エステルなどのビニル化合物、プロピレンなどのオレフィン化合物あるいはジエン化合物、塩素、臭素、ヨウ素を含有する含ハロゲン化ビニル化合物などを共重合したゴムを用いることができる。その具体例としては、VdF-HFP共重合体、VdF-CTFE共重合体、VdF-CTFE共重合体、TFE-プロピレン-VdF三元共重合体、TFE-HFP-VdF三元共重合体、HFP-エチレン-VdF共重合体、フルオロ(アルキルビニルエーテル)-オレフィン共重合体(たとえばVdF-CTFE-パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体)、THF-プロピレン共重合体が例示される。中でも、TFE-プロピレン-VdF三元共重合体、TFE-HFP-VdF三元共重合体、VdF-HFP共重合体が好ましい。

#### 【0021】

フッ素ゴムの架橋硬化方法は特に限定されず、公知の架橋硬化方法を用いることができる。例えば、有機過酸化物と必要に応じて2官能性のビニルモノマーなどの架橋助剤を配合するパーオキサイド硬化；2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のポリオール化合物と必要に応じて4級アンモニウム塩などの架橋助剤を配合するポリオール硬化；ヘキサメチレンジアミンカーバメート等を配合するポリアミン硬化；ジメルカプトジメチルエーテル等の含硫黄化合物と必要に応じて4級アンモニウム塩などの架橋助剤を配合するポリチオール硬化が例示される。中でも、耐熱性に優れる点から、パーオキサイド硬化方法およびポリオール硬化方法が好ましい。

#### 【0022】

その他にフッ素ゴムにはシリカ系充填剤や、可塑剤としてフタル酸誘導体、アジピン酸誘導体、セバシン酸誘導体、軟化剤として、潤滑油、プロセスオイル、ひまし油、老化防止剤として、フェニレンジアミン類、フォスフェート類、キノリン類、クレゾール類、フェノール類、ジチオカルバメート金属塩類などを配合してもよい。

#### 【0023】

本発明のゴム積層体は、前記の本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物と、未架橋のフッ素ゴムに硬化剤を配合した加熱硬化性フッ素ゴム組成物とを接触させて加熱し、同時に架橋硬化することで製造できる。硬化条件は特に限定されないが、2~100kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で100~200に加熱することが好ましい。成形方法としては、圧縮成形方法；射出成形方法；押出機で本発明加熱硬化性シリコーンゴム組成物と加熱硬化性フッ素ゴム組成物とを連続的に押し出し、スチーム加熱する押し出し成形方法が例示される。また、成形後に得られたゴム積層体を再度加熱処理する二次加硫を行ってもよい。

#### 【0024】

ゴム積層体の形態は特に限定されず、2層ゴム積層体の他、3層以上の多層ゴム積層体や補強繊維層を備えた多層ゴム積層体が例示される。具体的には、例えば、内層がフッ素ゴム層で外層がシリコーンゴム層であるゴム積層体；内層がフッ素ゴム層、中間層がシリコーンゴム層、外層がフッ素ゴム層であるゴム積層体；内層がフッ素ゴム層、中間層がシリコーンゴム層、外層が補強繊維層であるゴム積層体が例示される。

10

20

30

40

50

## 【実施例】

## 【0025】

次に、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0026】

## [加熱硬化性シリコンゴム組成物の調製]

表1に記載の配合比でオルガノポリシロキサン、両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、シリカをニーダーミキサーに投入し、30で30分間混練し、その後170で60分間加熱混練して、シリコンゴム組成物を調製した。得られたシリコンゴム組成物に表1に記載の配合比でオルガノハイドロジェンポリシロキサンとジクミルパーオキサイドを配合して加熱硬化性シリコンゴム組成物を調製した。

10

## 【0027】

## [加熱硬化性フッ素ゴム組成物1、2、3の調製]

ダイキン工業(株)製ダイエルG-902 100質量部に、日本油脂(株)製パーヘキサ25B(2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン)を2.0質量部配合して加熱硬化性フッ素ゴム組成物1を調製した。また、3M(株)製ダイニオンFLS-2650 100質量部に、日本油脂(株)製パーヘキサ25B(2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン)を2.0質量部配合して加熱硬化性フッ素ゴム組成物2を調製した。ポリオール硬化型のダイキン工業(株)製ダイエルG-558(ポリオール配合済み)100質量部に、酸化マグネシウム3質量部、水酸化カルシウム6質量部を配合して加熱硬化性フッ素ゴム組成物3を調製した。

20

## 【0028】

## [ゴム積層体の調製]

加熱硬化性フッ素ゴム組成物は60に加熱したロール上で混練し、厚さ0.5mmの未架橋シートを得た。加熱硬化性シリコンゴム組成物は30のロール上で混練し、厚さ3mmの未架橋シートを得た。次いで、直径150mmのアルミニウム製の円柱に未架橋のフッ素ゴムシートを巻き付け、その上から未架橋のシリコンゴムシートを巻きつけ、さらにその上に布を巻いて円柱に固定し、スチームオートクレーブ中で150で20分加熱した。成形物を取り出した後、円柱を取り外し、さらに200のオーブンで12時間加熱してゴム積層体を得た。

30

## 【0029】

## [接着性の評価]

上記のようにして調製したゴム積層体を1日室温で放置した後、幅25mmのリボン状に切断し、シリコンゴム層とフッ素ゴム層の初期接着性をT型剥離によって評価した。また、上記のようにして調製したゴム積層体をさらに220のオーブン中に72時間放置した後、同様にして熱老化後の接着性をT型剥離によって評価した。シリコンゴム層とフッ素ゴム層が強固に密着し、剥離の際、強い剥離抵抗が認められたもの、及び凝集破壊が認められたものを優、抵抗なく界面剥離したものを劣、T型剥離試験中シリコンゴム層が切断するなどして層間接着性が評価できなかった場合をNAと評価した。

40

## 【0030】

## [実施例1~5、比較例1~5]

上記のようにして調製した加熱硬化性シリコンゴム組成物と加熱硬化性フッ素ゴム組成物からなるゴム積層体について、シリコンゴム層とフッ素ゴム層の接着性を初期と熱老化後について調べた。結果は表1にまとめた。

## 【0031】

【表 1】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
A1 オルガノポリシロキサン a1	95	90	60	95	90	100	40	—	95	95
A2 オルガノポリシロキサン a2	5	—	—	5	—	—	—	—	5	5
A2 オルガノポリシロキサン a3	—	10	40	—	10	—	60	—	—	—
A2 オルガノポリシロキサン a4	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—
B シリカ b1	36	36	36	—	—	36	36	36	36	—
B シリカ b2	—	—	—	36	36	—	—	—	—	36
分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン	10	10	10	1.5	1.5	10	10	10	10	1.5
C オルガノハイドロジェンポリシロキサン c 1	2.2	2.2	2.2	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2	—	—
D ジクミルパーオキサイド	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4
加熱硬化性フッ素ゴム組成物 1										
初期接着性	優	優	優	優	優	劣	NA	優	優	優
熱老化後接着性	優	優	優	優	優	劣	NA	劣	劣	劣
加熱硬化性フッ素ゴム組成物 2										
初期接着性	優	優	優	優	優	劣	NA	劣	優	優
熱老化後接着性	優	優	優	優	優	劣	NA	劣	劣	劣
加熱硬化性フッ素ゴム組成物 3										
初期接着性	優	優	優	優	優	劣	NA	優	優	優
熱老化後接着性	優	優	優	優	優	劣	NA	劣	劣	劣

10

20

30

## 【 0 0 3 2 】

以下に表 1 中の語句を説明する。

成分 ( A )

成分 ( A 1 )

オルガノポリシロキサン a 1 : 重合度約 5 , 0 0 0 の分子鎖両末端ビニルジメチルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン生ゴム

成分 ( A 2 )

オルガノポリシロキサン a 2 : 重合度約 4 , 0 0 0 の分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム ( ビニル基含有量 1 . 4 5 質量 % )

40

オルガノポリシロキサン a 3 : 重合度約 5 , 0 0 0 の分子鎖両末端ジメチルビニルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム ( ビニル基含有量 0 . 7 2 質量 % )

オルガノポリシロキサン a 4 : 重合度約 5 , 0 0 0 の分子鎖両末端ジメチルビニルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム ( ビニル基含有量 0 . 0 7 質量 % )

## 【 0 0 3 3 】

成分 ( B )

シリカ b 1 : 比表面積 2 0 0 m <sup>2</sup> / g の乾式シリカ

シリカ b 2 : オクタメチルシクロテトラシロキサンにより表面疎水化处理された比表面積

50



160 m<sup>2</sup> / g の表面処理乾式シリカ

【0034】

成分(C)

オルガノハイドロジェンポリシロキサンC1：平均分子式が  $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{12}(\text{MeHSiO})_{15}\text{SiMe}_3$  (式中、Meはメチル基を示す) で示される25における粘度が15 mPa・sの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

成分(D)

ジクミルパーオキサイド。硬化剤である有機過酸化物として配合。

その他の成分

分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン：25における粘度が40 mPa・sの分子鎖両末端水酸基封鎖ジメチルポリシロキサン。(B)シリカの処理剤として配合。

【産業上の利用可能性】

【0035】

本発明のゴム積層体は、フッ素ゴム層とシリコンゴム層との接着性に優れ、耐熱性・耐油性・耐燃料油性・耐LLC性・耐スチーム性、耐候性にも優れる。このことから、例えば、自動車用途(エンジン本体、主運動系、動弁系、潤滑・冷却系、燃料系、吸気・排気系部品用途；シャーシ・駆動系のトランスミッション系、ステアリング系、ブレーキ系部品用途；電装品の基本電装部品、制御系電装部品、装備電装部品用途)のガスケットや非接触型および接触型のパッキン、ベローズ等のシール材；バルブ、ダイヤフラム；燃料油用ホース、オイルホース、ガス用ホース、ブレーキ油用ホース、スチーム用ホース、耐薬品用ホースなどのホース、チューブ；電線などに好適に使用できる。その他にも、本発明の積層体は、化学プラント機器、食品プラント機器および食品機器、原子力プラント機器、一般工業部品、また自動車以外の、船舶、航空機などの車両用部品として好適である。

。

10

20

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-297234(JP,A)  
特開平05-239360(JP,A)  
特開平05-261865(JP,A)  
特開昭62-197454(JP,A)  
特開昭56-041252(JP,A)  
特開昭59-027951(JP,A)  
特開2002-201417(JP,A)  
特開2004-256589(JP,A)  
特表2007-525548(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L83/04-83/08  
C08J 5/12  
B32B25/00-23/20