(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4121164号
(P4121164)

(45)発行日　平成20年7月23日(2008.7.23)　(24)登録日　平成20年5月9日(2008.5.9)

(51)Int.Cl.		F I
C09D 183/07	(2006.01)	C09D 183/07
C09D 5/00	(2006.01)	C09D 5/00
C09D 183/05	(2006.01)	C09D 183/05

請求項の数 8　(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平7-163222
(22)出願日	平成7年6月29日(1995.6.29)
(65)公開番号	特開平8-170049
(43)公開日	平成8年7月2日(1996.7.2)
審査請求日	平成14年6月28日(2002.6.28)
審判番号	不服2006-18131(P2006-18131/J1)
審判請求日	平成18年8月18日(2006.8.18)
(31)優先権主張番号	273515
(32)優先日	平成6年7月11日(1994.7.11)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　506390498
モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
アメリカ合衆国　コネチカット州　ウィルトン　ダンバリーロード　１８７
(74)代理人　100116872
弁理士　藤田　和子
(72)発明者　リチャード・ポール・エックバーグ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、サラトガ・スプリングス、フィフス・アヴェニュー、１０番
(72)発明者　エドウィン・ロバート・エヴァンス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ロドリソ・コート、９番

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フルオロシリコーンコーティング

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

シリコーンゴムの油浸透性を実質的に低下させる方法であって、

（ａ）８０モル％を超えるフルオロシリコーン含有量を有するビニル含有フルオロシリコーン組成物と水素含有シロキサンとを含んで成る硬化性フルオロシリコーンコーティングをシリコーンゴム基材に塗工する段階と、

（ｂ）触媒量の白金族ヒドロシリル化触媒と触媒量の過酸化物触媒によって基材上のフルオロシリコーンコーティングを硬化させる段階と、

を含んで成る方法。

【請求項２】

前記段階（ａ）の塗工を、フルオロシリコーンコーティングに基材を浸漬することによって行う、請求項１記載の方法。

【請求項３】

前記段階（ａ）の塗工を、フルオロシリコーンコーティングを基材に吹き付けることによって行う、請求項１記載の方法。

【請求項４】

前記段階（ｂ）の硬化を、熱、紫外光又は電子ビームによって行う、請求項１記載の方法。

【請求項５】

フルオロシリコーンコーティングの厚さが０．１～１０ミルである、請求項１記載の方

法。
【請求項６】
充填剤が更に存在する、請求項１記載の方法。
【請求項７】
シリコーンゴム基材と、
前記基材の少なくとも一つの表面を被覆する８０モル％を超えるフルオロシリコーン含有量を有するビニル含有フルオロシリコーン組成物と水素含有シロキサンとを含んで成る硬化フルオロシリコーンエラストマーとを含んで成り、該硬化が触媒量の白金族ヒドロシリル化触媒と触媒量の過酸化物触媒によってなされ、それにより基材の油浸透性が実質的に低下せられた、フルオロシリコーン被覆基材。
【請求項８】
８０モル％を超えるフルオロシリコーン含有量を有するビニル含有フルオロシリコーン組成物と、
水素含有シロキサンと、
触媒量の白金族ヒドロシリル化触媒と、
触媒量の過酸化物触媒と、
を含んで成る硬化性フルオロシリコーン組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、フルオロシリコーンコーティングに関する。詳細には、本発明は、油浸透性を実質的に低下させるために非フルオロシリコーン基材をフルオロシリコーンエラストマーで被覆する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
過去十年来、成形シリコーンゴムは、自動車のバルブロッカーカバー及びオイルパンガスケット等の様々なシール用途に使用されてきた。このような発展の理由は、シリコーンの際立った諸特性にある。周知のように、シリコーンは、高温安定性と低温可撓性、及び、低い応力緩和と二次加工の容易さを兼ね備えている。熱硬化したシリコーンゴム材料は、エンジンのシール用途での実績を証明されており、また車社会に要求される長期の実用寿命を提供している。
【０００３】
近年、自動車製造者は「浸出」として知られる油浸透上の幾つかの問題を経験している。シリコーンゴムガスケットは、ゴムを浸透してモーターオイルを浸出する傾向を有し、その結果エンジンの外側表面にオイルが蓄積する。これは大量の漏洩には至らないが、見苦しい油膜を作るので、エンジンの保証費用の関連要素となっている。
【０００４】
メチルビニルシリコーン材料に於ける浸出を或る程度減少させるために提案された一つの方法は、増量充填剤を比較的多量に含ませるものである。残念なことに、この方法は物理特性に不利に働いて、これらの材料から成形されたガスケットは、プラスチック複合材カバーを使用したカムカバーのシール用途には不適当になる。これは、圧縮弾性率が過度に増加して、荷重下でカバーの亀裂を招くからである。加えて、浸出の減少も部分的なものにとどまり、問題を充分には解決しない。
【０００５】
もう一つの方法は、フルオロシリコーンエラストマーから製造されたガスケットを使用するものである。主だったシリコーン供給者及びガスケット加工者により、シリコーンの特殊種別としてのフルオロシリコーンエラストマーは油の浸出を示さないことが提示されている。しかし、フルオロシリコーンエラストマーから製造されたガスケットは、シリコーンから製造されたガスケットよりも加工費用がかかる。更に、フルオロシリコーンはハロゲン化エラストマーであるので、フルオロシリコーンガスケットの廃棄は環境問題を招く

可能性がある。したがって、フルオロシリコーン含有量を最低限にとどめて、しかも油の浸出を実質的に減少させる自動車用ガスケットが必要とされる。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基材を被覆する薄いフルオロシリコーンエラストマーが、基材の油浸透性を実質的に低下させ得るとの発見に基づく。

本発明によれば、油浸透性を実質的に低下させる方法であって、

(a) 硬化性フルオロシリコーンコーティングを基材に塗布する段階と、

(b) 基材上のフルオロシリコーンコーティングを硬化させる段階と、を含んで成る方法が提供される。

【０００７】

フルオロシリコーンコーティングは、ビニル含有フルオロシリコーンと、水素含有シロキサンと、触媒量の白金族ヒドロシリル化触媒と、を含んで成る。これに加え、硬化状態を改良するために、効果量の有機過酸化物を添加することもできる。

更に、本発明は、フルオロシリコーンエラストマーで被覆された基材であって、フルオロシリコーンコーティングの厚みが 0.1～10ミルである基材をも指向する。

【０００８】

【実施例】

好適実施例の詳説

本発明のフルオロシリコーンコーティングは、ビニル含有フルオロシリコーン組成物と、水素含有シロキサンと、触媒量の白金族ヒドロシリル化触媒と、を含んで成る。ビニル含有フルオロシリコーン組成物はフルオロシリコーン単一重合体又はフルオロシリコーン共重合体の何れでも良く、油浸透性に対し所望の高い耐久性を持たせるために、そのフルオロシリコーン含有量は、少なくとも80モル％とし、更に好適には95モル％を超え、最適には99モル％とする。

【０００９】

水素含有シロキサンは、フルオロシリコーンコーティングの一成分である。水素含有シロキサンは、一分子にケイ素結合水素原子を平均して少なくとも２原子、好適には３原子有し、フルオロシリコーン組成物の架橋剤として作用する、現在知られているあらゆるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり得る。

硬化性ゴムを形成するために、更に硬化触媒が含められる。この触媒は、阻害効果を実質的に有さず、ケイ素結合水素原子とケイ素結合アルケニル基又はヒドロキシル基との反応を触媒する上で効果的な、公知のあらゆる白金族ヒドロシリル化触媒を包含する。特に有用な白金触媒は、Ashby らの米国特許第 4,288,345号に開示された、阻害性不純物及び検出され得る無機ハロゲンを実質的に含有しない白金－シロキサン触媒（以後「アシュビー白金」とする）である。上記の特許を参照により本明細書中に取り入れる。

【００１０】

これに加え、硬化状態を改良するために、有機過酸化物である遊離基開始剤又は硬化剤が含められ得る。好適な過酸化物硬化剤は、シリコーンエラストマーの硬化に簡便に使用される熱分解有機過酸化物である。本発明で使用する上で適切な有機過酸化物の遊離基開始剤の実例は、例えば、Bobearの米国特許第 4,537,357号に開示されており、この特許を参照により本明細書中に取り入れる。適切な過酸化物触媒は、ジ-tert-ブチルペルオキシド、 tert-ブチル－トリエチルメチルペルオキシド、ジ-tert-ブチル-tert-トリフェニルペルオキシド等のジアルキルペルオキシド、過安息香酸-tert-ブチル、及び、ジクミルペルオキシドのようなジ-tert-アルキルペルオキシド、を包含する。特に有用な過酸化物触媒は、ベンゾイルペルオキシド及び2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシドである。過酸化物触媒は、触媒量で、即ちフルオロシリコーン組成物の 100重量部に対し、典型的には約 0.8～約 4.0重量部、好適には約 0.9～約 3.0重量部、最適には約 2.0～約 3.0重量部の量で使用される。

【００１１】

典型的には、フルオロシリコーンコーティングは、当該組成物の粘度を低下させて種々基材に塗布しやすくするために、適量の溶剤又は混合溶剤を更に含むが、必須ではない。溶剤の量は重要ではないが、組成物の調製、取扱、塗布を容易にする上で充分な量だけに限ることを勧める。溶剤は、フルオロシリコーン組成物及びその他の成分を溶解し、これらと不利な反応を生じないあらゆる液体であり得る。好適な溶剤は、クロロフルオロカーボン等のハロゲン化溶剤、酢酸エチル等のエステル類、メチルエーテルケトン等のケトン類、ジブチルエーテル等のエーテル類等である。また、フルオロシリコーンを希釈して吹き付け可能とするためにも、溶剤又は混合溶剤が使用できる。

【００１２】

本発明の組成物は、充填剤、例えば、フュームドシリカ又は沈降シリカ等の強化充填剤、及び／又は、酸化亜鉛、酸化チタン、珪藻土、結晶質シリカ等の増量充填剤を更に含み得る。本発明の組成物及び方法に特に有用な充填剤はシリカ充填剤であり、好適にはフュームドシリカである。

本発明のフルオロシリコーンコーティングは、当業界で公知のあらゆる常用手段、例えば、フルオロシリコーンコーティングに基材を浸漬する手段、又は、フルオロシリコーンコーティングを基材に吹き付ける手段によって基材に塗布され得る。フルオロシリコーンコーティングの厚みは、0.1 ～10ミル、好適には 0.5～ 3.0ミルである。

【００１３】

本発明のフルオロシリコーンコーティングは、当業界で公知のあらゆる手段によって硬化され得る。例えば、本発明のコーティングの硬化は、被覆した基材を５～10分間、 350°Ｆ～ 450°Ｆの温度に加熱することによって達成され得る。本組成物の或る種の誘導体は、紫外光照射又は電子ビーム照射によっても硬化され得る。例えば、EckBerg らの米国特許第 5,178,959号には、紫外硬化性エポキシ官能性フルオロシリコーンが開示されており、この特許を参照により本明細書中に取り入れる。

【００１４】

当業者が本発明をより良く実施できるように、説明のため以下に実施例を掲げるが、限定のためではない。粘度は全て25℃に於て測定された。特に記載のない限り、部は全て重量による。

実施例１

フルオロシリコーン溶液Ａの調製

フルオロシリコーン単一重合体65％、メチルビニルシリコーンポリマー４％、フュームドシリカ23％、液体シロキサン６％、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドペースト２％（活性50％）、なる近似的組成を有する、60ジュロメーターのフルオロシリコーンエラストマー 10gを、メチルエチルケトン 90gに分散した。この混合物は、溶液粘度が25センチストークスの、安定な分散液を形成した。硬化した45ジュロメーターのメチルビニルシリコーンゴムの１″×２″× 0.075″のサンプルを、この溶液に短時間浸漬し、取り出して、５分間風乾した。次にこのサンプルを 177°Ｆのオーブンに15分間置き、オーブンから取り出して、室温に冷却した。メチルビニルシリコーンゴムは、厚み 0.5～ 1.0ミルのフルオロシリコーンコーティングで一様に被覆された。このコーティングは部分的に硬化して粘着性の表面を形成しており、穏やかな圧力で摩耗し得た。

【００１５】

実施例２

フルオロシリコーン溶液Ｂの調製

フルオロシリコーン単一重合体64％、メチルビニルシリコーンポリマー４％、フュームドシリカ22％、液体シロキサン６％、液体メチルハイドロジェンシロキサン４％、アシュビー白金触媒溶液 0.3％、なる近似的組成を有する、60ジュロメーターのフルオロシリコーンエラストマー 10gを、メチルエチルケトン 90gに分散した。この混合物は、溶液粘度が21センチストークスの、安定な分散液を形成した。硬化した45ジュロメーターのメチルビニルシリコーンゴムの１″×２″× 0.075″のサンプルを、この溶液に短時間浸漬し、取り出して、５分間風乾した。このフルオロシリコーンコーティングは、均一で連続してお

り、上述の実施例１と同等の厚みを有した。次にこのサンプルを 177°Ｆのオーブンに15分間置き、オーブンから取り出して、室温に冷却した。このコーティングは、表面粘着性が殆どなく、堅固に硬化したものと観察され、摩耗し得ず、メチルビニルシリコーンゴム基材の表面に強固に接着していた。

【００１６】

実施例３

フルオロシリコーン溶液Ｃの調製

フルオロシリコーン単一重合体63%、メチルビニルシリコーンポリマー４%、フュームドシリカ21%、液体シロキサン６%、液体メチルハイドロジェンシロキサン４%、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシドペースト２%、アシュビー白金触媒溶液 0.3%、なる近似的組成を有する、60ジュロメーターのフルオロシリコーンエラストマー 10gを、メチルエチルケトン 90gに分散した。この混合物は、溶液粘度が21センチストークスの、安定な分散液を形成した。硬化した45ジュロメーターのメチルビニルシリコーンゴムの１″×２″×0.075″のサンプルを、この溶液に短時間浸漬し、取り出して、５分間風乾した。このフルオロシリコーンコーティングは、均一で連続しており、上述の実施例１と同等の厚みを有した。次にこのサンプルを 177°Ｆのオーブンに15分間置き、オーブンから取り出して、室温に冷却した。このコーティングは、表面粘着性が全くなく、非常に堅固に硬化し、表面に光沢があると観察され、摩耗し得ず、メチルビニルシリコーンゴム基材の表面に強固に接着していた。

【００１７】

これらの結果は、この系が過酸化物単独では硬化し得ないことを示している。白金触媒を含む系は、充分堅固に硬化する。実施例３に示したように、過酸化物及び白金を併せて添加し硬化すると優れた結果が得られる。

実施例４

白金族触媒の量が硬化度に与える影響

	実施例２	比較実施例２
フルオロシリコーンコーティング	B	B′
アシュビー白金 (g)	0.007	0.021
	実施例３	比較実施例３
フルオロシリコーンコーティング	C	C′
アシュビー白金 (g)	0.007	0.021

比較実施例２及び３のフルオロシリコーンコーティングは、実施例２及び３のコーティングよりも更に堅固に硬化する。比較実施例３のフルオロシリコーンコーティングは、表面粘着性が全くなく、最も良く硬化する。このコーティングは引掻きにより剥離し得なかった。この結果は、優れた硬化を行なう上では白金量が多い方が望ましいこと、及び、二成分触媒系（白金と過酸化物との併用）は最終硬化を最良にすることを明らかに示す。

【００１８】

実施例５

実施例３に記載したコーティングによる、メチルビニルシリコーンエラストマーを浸透する浸出の減少の効果を評価するために、修正ASTM D-814、ゴム特性－揮発性液体の蒸気透過性の試験を使用した。この試験は、エラストマー膜を通した液体の浸透性を測定するもので、エラストマーシール材の片面を試験流体に晒し、反対面に形成された液滴の重量をグラム単位で報告する。試験器具は、0.5 パイントの缶製ジャーと、これに取り付けられたカー式(Kerr-type)ネジ付キャップから成り、試験エラストマーの平らなシートを打ち抜いて作製した円形シール材料を封入している。このジャーを、まず試験流体 100mLで満たし、シール材を所定の位置に固定し、試験流体がエラストマーシール材の内側表面に接

触するよう試験器具一式を倒立させた。次に、このジャーを 250°Ｆのオーブンに70時間置き、オーブンから取り出して、元の向きに直立させ、室温で２時間冷却した。そして、シール材の外側表面の油の浸出の形跡を検査し、観察結果を記録した。浸出を定量するために、器具一式の総重量を 0.005gの精度まで測定した。次に、円形シール材の外側表面をティッシュできれいに拭き取ってから、再び重量を測定した。この重量差が油の浸出であり、グラム単位で記録された。

【００１９】

市販のガスケット材料から圧縮成形された45ジュロメーターのメチルビニルシリコーンゴムの硬化シートサンプルを、実施例３の教示に従って、厚み 0.5～ 1.0ミルのフルオロシリコーン硬化コーティングで被覆し、上で開示した浸出試験方法を用いて、同じメチルビニルシリコーンゴムの非被覆サンプルと比較した。メチルビニルシリコーン成形シートの厚みは75～80ミルで、試験流体は、フォード社の 5W-30ファクトリー・フィル・モーター・オイル(Ford 5W-30 Factory Fill Motor Oil) であった。加えて、この試験を、固体フルオロシリコーンエラストマーの75～80ミルの成形シート、及び、65ジュロメーターの高比重高充填メチルビニルシリコーンエラストマーの75～80ミルの成形シートに対しても同様に行なって、以下の結果を得た。

【００２０】

浸出

サンプル名	(グラム)	表面の外観
・実施例３によるフルオロシリコーンエラストマーの 0.5～ 1.0ミルのコーティングを有するメチルビニルシリコーンガスケット材料	＜0.005	可視液体なし
・非被覆の45ジュロメーターメチルビニルシリコーンガスケット材料	0.057 ～0.06	大きな油滴で濡れた
・固体フルオロシリコーンエラストマー	0.001	可視液体なし
・非被覆の65ジュロメーター高充填高比重メチルビニルシリコーン材料	0.020	小さな油滴で濡れた

これらの結果は、フルオロシリコーンコーティングが、固体フルオロシリコーンエラストマーと実質的に同等の浸出抵抗性を、メチルビニルシリコーン基材に付与することを示している。油に晒した後も、フルオロシリコーンコーティングはメチルビニルシリコーン基材に強固に接着し続けており、剥離又は劣化の形跡はなかった。

【００２１】

加えて、上記の結果は、非被覆メチルビニルシリコーン材料では、充填剤添加量と比重に応じて浸出は低下するが、この浸出は依然として可視的でフルオロシリコーンで被覆したメチルビニルシリコーン基材よりもかなり大きいことを示している。高充填高比重シリコーンゴム材料は適度な浸出を示すが、物理特性は比較的劣っており、一方、フルオロシリコーンで被覆されたメチルビニルシリコーン材料は、充填剤を多量に含ませることによる物理特性への不利な影響を被ることなく無視できる程度の浸出しか示さない。

【００２２】

実施例６

フルオロシリコーンコーティングがシリコーンゴムの物理特性に与える影響

	非被覆	被覆（実施例３）
ショアＡジュロメーター(pts.)	43	45
引張り強さ(psi)	1303	1277
伸び（%）	778	821
100 %モジュラス(psi)	165	155

この結果は、フルオロシリコーンコーティングが、メチルビニルシリコーンエラストマー基材の基本的物理特性に対し、無視できる程度の影響しか与えないことを明らかに示す。

【００２３】

本明細書では本発明の特定的実例を記載してきたが、本発明はこれらにのみ限定されるものではなく、冒頭の請求項の意図及び範囲に含まれる変更及び修正を全て包含するものとする。

フロントページの続き

(72)発明者　メルヴィン・リチャード・トウ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、ローリング・ブルック・ドライブ、８３番

合議体
審判長　原　健司
審判官　唐木　以知良
審判官　安藤　達也

(56)参考文献　特開昭６０－１５５２６６（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－６５４１４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２７１５５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１００８１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１８８４６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－２７１７７３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 183/00-183/16