



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114430758 B

(45) 授权公告日 2023. 06. 20

(21) 申请号 202080066203.4  
 (22) 申请日 2020.09.30  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 114430758 A  
 (43) 申请公布日 2022.05.03  
 (30) 优先权数据  
 2019-180800 2019.09.30 JP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2022.03.21  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/JP2020/037094 2020.09.30  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02021/065990 JA 2021.04.08  
 (73) 专利权人 陶氏东丽株式会社  
 地址 日本东京都  
 (72) 发明人 小渊喜一 石神直哉  
 长谷川知一郎  
 (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
 司 31100  
 专利代理师 张佳鑫 郭辉

(51) Int. Cl.  
 C08J 7/04 (2020.01)  
 C08J 7/043 (2020.01)  
 C08L 67/02 (2006.01)  
 C09D 183/08 (2006.01)  
 B05D 1/38 (2006.01)  
 B05D 7/00 (2006.01)  
 B05D 7/02 (2006.01)  
 B05D 7/14 (2006.01)  
 B05D 7/24 (2006.01)

(56) 对比文件  
 EP 0798344 A2, 1997.10.01  
 EP 0798344 A2, 1997.10.01  
 EP 0342809 A2, 1989.11.23  
 JP H06306333 A, 1994.11.01  
 US 5635578 A, 1997.06.03  
 CN 101171285 A, 2008.04.30  
 CN 103159968 A, 2013.06.19

审查员 杜倩

权利要求书2页 说明书15页 附图1页

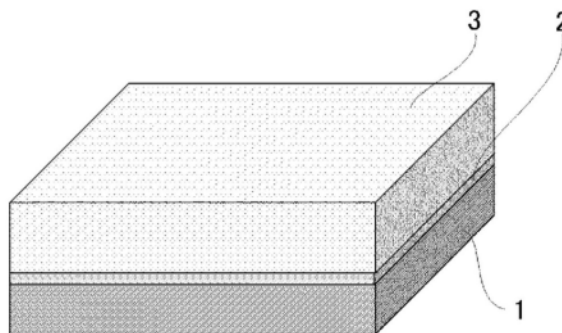
(54) 发明名称

氟硅橡胶层叠体的制造方法以及氟硅橡胶层叠体

(57) 摘要

本发明提供一种氟硅橡胶层叠体的制造方法,该制造方法至少由下述工序(1)~(2)构成:  
 (1) 将底层涂料组合物涂布于基材,在所述基材的表面形成底层涂料层的工序;  
 (2) 使氟硅橡胶组合物与所述底层涂料层接触,将氟硅橡胶粘接于所述底层涂料层的工序(在此,所述橡胶组合物含有铂系催化剂和/或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,所述底层涂料组合物含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,不过,所述底层涂料组合物不同时含有铂系催化剂和含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,所述底层涂料组

物或所述橡胶组合物中的任一者含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷)。本方法能制造氟硅橡胶层与基材良好地粘接的层叠体。



1. 一种氟硅橡胶层叠体的制造方法,所述制造方法至少由下述工序(1)~(2)构成:

(1) 将底层涂料组合物涂布于基材,接着,通过干燥或固化,在所述基材的表面形成底层涂料层的工序;

(2) 使氟硅橡胶组合物与所述底层涂料层接触,接着,通过该组合物的固化,将氟硅橡胶粘接于所述底层涂料层的工序,

在此,

所述氟硅橡胶组合物含有铂系催化剂和/或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

所述底层涂料组合物含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

不过,

所述底层涂料组合物不同时含有铂系催化剂和含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

所述底层涂料组合物或所述氟硅橡胶组合物中的任一者含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;

所述氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(b)、(c):

(a) 为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;

(b) 有机过氧化物;和

(c) 铂系催化剂,

所述底层涂料组合物至少包含如下(d)、(e)、(f):

(d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;

(e) 烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物;和

(f) 缩合反应用催化剂;

或者

所述氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(c)、(d):

(a) 为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;

(c) 铂系催化剂;以及

(d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

所述底层涂料组合物至少包含如下(d)、(e)、(f):

(d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;

(e) 烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物;和

(f) 缩合反应用催化剂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,

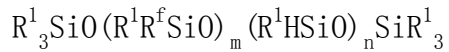
基材为金属或塑料。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,

(d) 成分为选自下述通式所示的氟硅氧烷、或下述平均单元式所示的氟硅氧烷中的至

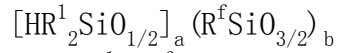
少一种，

所述通式为：



式中， $R^1$ 相同或不同，为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20的一价烃基， $R^f$ 为相同或不同的氟烷基， $m$ 为1以上的整数， $n$ 为2以上的整数，且 $m$ 和 $n$ 的合计为5~100的整数，

所述平均单元式为：



式中， $R^1$ 和 $R^f$ 与所述相同， $a$ 、 $b$ 分别为满足 $0 < a < 1$ ， $0 < b < 1$ ，且 $a+b=1$ 的数。

4. 一种氟硅橡胶层叠体，所述氟硅橡胶层叠体通过权利要求1至3中的任一项所述的方法得到，由氟硅橡胶和基材构成。

## 氟硅橡胶层叠体的制造方法以及氟硅橡胶层叠体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种氟硅橡胶层叠体的制造方法、以及通过该制造方法得到的氟硅橡胶层叠体。

### 背景技术

[0002] 以具有3,3,3-三氟丙基等氟烷基的聚有机硅氧烷为主成分的氟硅橡胶组合物形成耐热性、耐寒性、耐油性、耐燃料油性优异的氟硅橡胶,因此用作定影辊、送纸辊等橡胶材料;或汽车用或者航空器用的橡胶材料。但是,氟硅橡胶组合物存在不易直接粘接于金属、塑料等基材的问题。因此,为了将氟硅橡胶组合物粘接于金属、塑料等基材,提出了使用底层涂料组合物。

[0003] 例如,在专利文献1中,提出了使用包含具有含氟有机基团,分子两末端具有氢硅烷基的有机硅化合物;以及铂系催化剂的底层涂料组合物,此外,在专利文献2中,提出了使用包含含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;以及铂系催化剂的底层涂料组合物。另一方面,在专利文献3中,提出了如下方法:使氟硅橡胶组合物与利用底层涂料组合物进行了处理的基材接触,使其固化,所述氟硅橡胶组合物包含:含有规定量的3,3,3-三氟丙基的、聚合度1000以上的聚有机硅氧烷;微粉末状二氧化硅系填充剂;硅原子键合氢原子的含量为0.8重量%以上的有机氢聚硅氧烷;以及有机过氧化物,所述底层涂料组合物以含烯基的有机烷氧基硅烷为主成分。

[0004] 但是,在专利文献1、2中提出的底层涂料组合物同时含有具有硅原子键合氢原子的化合物和铂系催化剂,因此由于硅原子键合氢原子的脱氢反应等,无法提高期待的程度的粘接性,此外,在专利文献3中提出的粘接方法中,难以显著提高氟硅橡胶与基材的粘接性。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平08-302198号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2005-060430号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平09-268257号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的问题

[0011] 本发明的目的在于,提供一种氟硅橡胶层与基材良好地粘接的氟硅橡胶层叠体的制造方法。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 本发明的氟硅橡胶层叠体的制造方法的特征在于,至少由下述工序(1)~(2)构成。

[0014] (1) 将底层涂料组合物涂布于基材,接着,通过干燥或固化,在所述基材的表面形

成底层涂料层的工序；

[0015] (2) 使氟硅橡胶组合物与所述底层涂料层接触,接着,通过该组合物的固化,将氟硅橡胶粘接于所述底层涂料层的工序,

[0016] 在此,

[0017] 所述氟硅橡胶组合物含有铂系催化剂和/或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

[0018] 所述底层涂料组合物含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

[0019] 不过,

[0020] 所述底层涂料组合物不同时含有铂系催化剂和含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

[0021] 所述底层涂料组合物或所述氟硅橡胶组合物中的任一者含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷。

[0022] 在本方法中,优选的是,基材为金属或塑料。

[0023] 在本方法中,优选的是,

[0024] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(b)、(c):

[0025] (a) 为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;

[0026] (b)有机过氧化物;和

[0027] (c)铂系催化剂,

[0028] 底层涂料组合物至少包含如下(d)、(e)、(f):

[0029] (d)含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;

[0030] (e)烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物;和

[0031] (f)缩合反应应用催化剂,

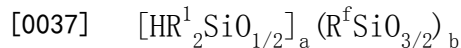
[0032] 优选的是,上述(d)成分为选自下述通式所示的氟硅氧烷、或下述平均单元式所示的氟硅氧烷中的至少一种,

[0033] 所述通式为:



[0035] (式中, $\text{R}^1$ 相同或不同,为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20的一价烷基, $\text{R}^f$ 为相同或不同的氟烷基, $m$ 为1以上的整数, $n$ 为2以上的整数,且 $m$ 和 $n$ 的合计为5~100的整数。)

[0036] 所述平均单元式为:



[0038] (式中, $\text{R}^1$ 和 $\text{R}^f$ 与所述相同, $a$ 、 $b$ 分别为满足 $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,且 $a + b = 1$ 的数。)

[0039] 此外,在本方法中,优选的是,

[0040] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(b)、(d):

[0041] (a) 为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;

- [0042] (b)有机过氧化物;以及
- [0043] (d)含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,
- [0044] 底层涂料组合物至少包含如下(c)、(e)、(f):
- [0045] (c)铂系催化剂;
- [0046] (e)烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物;和
- [0047] (f)缩合反应用催化剂,
- [0048] 优选的是,上述(d)成分为选自下述通式所示的氟硅氧烷、或下述平均单元式所示的氟硅氧烷中的至少一种,
- [0049] 所述通式为:
- [0050]  $R^1_3SiO(R^1R^fSiO)_m(R^1HSiO)_nSiR^1_3$
- [0051] (式中, $R^1$ 相同或不同,为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20的一价烷基, $R^f$ 为相同或不同的氟烷基, $m$ 为1以上的整数, $n$ 为2以上的整数,且 $m$ 和 $n$ 的合计为5~100的整数。)
- [0052] 所述平均单元式为:
- [0053]  $[HR^1_2SiO_{1/2}]_a(R^fSiO_{3/2})_b$
- [0054] (式中, $R^1$ 和 $R^f$ 与所述相同, $a$ 、 $b$ 分别为满足 $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ , 且 $a+b=1$ 的数。)
- [0055] 此外,在本方法中,优选的是,
- [0056] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(c)、(d):
- [0057] (a)为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;
- [0058] (c)铂系催化剂;以及
- [0059] (d)含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,
- [0060] 底层涂料组合物至少包含如下(d)、(e)、(f):
- [0061] (d)含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;
- [0062] (e)烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物;和
- [0063] (f)缩合反应用催化剂,
- [0064] 优选的是,上述(d)成分为选自下述通式所示的氟硅氧烷、或下述平均单元式所示的氟硅氧烷中的至少一种,
- [0065] 所述通式为:
- [0066]  $R^1_3SiO(R^1R^fSiO)_m(R^1HSiO)_nSiR^1_3$
- [0067] (式中, $R^1$ 相同或不同,为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20的一价烷基, $R^f$ 为相同或不同的氟烷基, $m$ 为1以上的整数, $n$ 为2以上的整数,且 $m$ 和 $n$ 的合计为5~100的整数。)
- [0068] 所述平均单元式为:
- [0069]  $[HR^1_2SiO_{1/2}]_a(R^fSiO_{3/2})_b$
- [0070] (式中, $R^1$ 和 $R^f$ 与所述相同, $a$ 、 $b$ 分别为满足 $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ , 且 $a+b=1$ 的数。)
- [0071] 此外,在本方法中,优选的是,

[0072] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(c)、(d)：

[0073] (a)为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷；

[0074] (c)铂系催化剂；以及

[0075] (d)含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷，

[0076] 底层涂料组合物至少包含如下(c)、(e)、(f)：

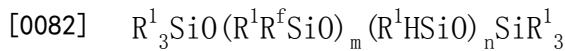
[0077] (c)铂系催化剂；

[0078] (e)烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物；和

[0079] (f)缩合反应应用催化剂，

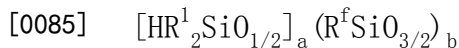
[0080] 优选的是,上述(d)成分为选自下述通式所示的氟硅氧烷、或下述平均单元式所示的氟硅氧烷中的至少一种，

[0081] 所述通式为：



[0083] (式中, $R^1$ 相同或不同,为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20的一价烷基, $R^f$ 为相同或不同的氟烷基, $m$ 为1以上的整数, $n$ 为2以上的整数,且 $m$ 和 $n$ 的合计为5~100的整数。)

[0084] 所述平均单元式为：



[0086] (式中, $R^1$ 和 $R^f$ 与上述相同, $a$ 、 $b$ 分别为满足 $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ , 且 $a + b = 1$ 的数。)

[0087] 本发明的氟硅橡胶层叠体的特征在于,由氟硅橡胶和基材构成,通过上述的制造方法得到。

[0088] 有益效果

[0089] 根据本发明的制造方法,其特征在於,能制造氟硅橡胶层与基材良好地粘接的氟硅橡胶层叠体。

## 附图说明

[0090] 图1是通过本发明的方法得到的氟硅橡胶层叠体的一个例子的立体图。

[0091] 图2是通过本发明的方法得到的氟硅橡胶层叠体的另一例子的立体图。

## 具体实施方式

[0092] 本发明的氟硅橡胶层叠体的制造方法的特征在于,至少由下述工序(1)~(2)构成。

[0093] [工序(1)]

[0094] 首先,将底层涂料组合物涂布于基材。作为该基材,可列举出铁、铜、镍、铝、锌、不锈钢、钛等金属;丙烯腈/丁二烯/苯乙烯(ABS)树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)树脂、对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂、尼龙树脂、聚苯硫醚(PPS)树脂、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)树脂、聚碳酸酯(PC)树脂、聚酰亚胺(PI)树脂、聚酰胺(PA)树脂等塑料。此外,作为底层涂料组

合物的涂布方法,可以采用刷毛涂布、喷雾涂布、浸渍涂布等通常的方法。

[0095] 接着,通过将底层涂料组合物干燥或固化,在所述基材的表面形成底层涂料层。为了促进底层涂料组合物的干燥或固化,也可以在70℃以下加热。

[0096] [工序(2)]

[0097] 接着,使氟硅橡胶组合物与所述底层涂料层接触。在该情况下,优选的是,将上述底层涂料组合物涂布于基材后,风干30分钟以上后,使上述氟硅橡胶组合物接触。将上述氟硅橡胶组合物层叠于上述底层涂料层的方法没有限定,例如,可列举出:在压缩成型机中的具有底层涂料层的基材上放置氟硅橡胶组合物,进行压缩成型的方法;在模中放置所述基材,在该模内对氟硅橡胶组合物进行注塑的方法。

[0098] 接着,通过将上述氟硅橡胶组合物固化,将氟硅橡胶粘接于所述底层涂料层。将上述氟硅橡胶组合物固化的条件没有限定,优选在压力100~250kgf/cm<sup>2</sup>、温度170~190℃的条件下进行5~20分钟的加热压接。此外,在将氟硅橡胶层叠体成型后,也可以进一步对其进行加热处理,由此进行二次硫化。

[0099] 在本方法中,所述底层涂料组合物含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

[0100] 所述氟硅橡胶组合物含有铂系催化剂和/或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,

[0101] 不过,所述底层涂料组合物不同时含有铂系催化剂和含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,所述底层涂料组合物或所述氟硅橡胶组合物中的任一者含有铂系催化剂或含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷。

[0102] 作为这样的氟硅橡胶组合物和底层涂料组合物,可举例示出如下的组合。

[0103] (组合1)

[0104] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(b)、(c):

[0105] (a)为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;

[0106] (b)有机过氧化物;和

[0107] (c)铂系催化剂,

[0108] 底层涂料组合物至少包含如下(d)、(e)、(f):

[0109] (d)含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷;

[0110] (e)烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物;和

[0111] (f)缩合反应用催化剂。

[0112] (组合2)

[0113] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(b)、(d):

[0114] (a)为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物,所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基,硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷,所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基,不具有氟烷基或即使具有氟烷基,也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷;

[0115] (b)有机过氧化物;以及

- [0116] (d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷，
- [0117] 底层涂料组合物至少包含如下(c)、(e)、(f)：
- [0118] (c) 铂系催化剂；
- [0119] (e) 烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物；和
- [0120] (f) 缩合反应用催化剂。
- [0121] (组合3)
- [0122] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(c)、(d)：
- [0123] (a) 为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物，所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基，硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷，所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基，不具有氟烷基或即使具有氟烷基，也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷；
- [0124] (c) 铂系催化剂；以及
- [0125] (d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷，
- [0126] 底层涂料组合物至少包含如下(d)、(e)、(f)：
- [0127] (d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷；
- [0128] (e) 烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物；和
- [0129] (f) 缩合反应用催化剂。
- [0130] (组合4)
- [0131] 氟硅橡胶组合物至少包含如下(a)、(c)、(d)：
- [0132] (a) 为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物，所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基，硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷，所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基，不具有氟烷基或即使具有氟烷基，也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷；
- [0133] (c) 铂系催化剂；以及
- [0134] (d) 含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷，
- [0135] 底层涂料组合物至少包含如下(c)、(e)、(f)：
- [0136] (c) 铂系催化剂；
- [0137] (e) 烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物；和
- [0138] (f) 缩合反应用催化剂。
- [0139] 以下，对各成分进行详细说明。
- [0140] 成分(a)是上述氟硅橡胶组合物的主剂，为(a1)或所述成分(a1)与(a2)的混合物，所述(a1)为在一个分子中具有至少两个烯基，硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷，所述(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基，不具有氟烷基或即使具有氟烷基，也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷。
- [0141] 成分(a1)是在一个分子中具有至少两个烯基，硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%为氟烷基的聚有机硅氧烷。作为成分(a1)中的烯基，可举例示出乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基等碳原子数为2~12的烯基，优选乙烯基。此外，作为成分(a1)中的氟烷基，可举例示出3,3,3-三氟丙基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基、7,7,7,6,6,5,5,4,4,3,3-十一氟庚基等碳原子数为3~12的氟烷基，优选

3,3,3-三氟丙基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基。成分(a1)中的氟烷基的含量为硅原子键合全部有机基团的至少20摩尔%，优选为至少30摩尔%，另一方面，至多70摩尔%、或者至多60摩尔%。该氟烷基的含量可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于，若成分(a1)中的氟烷基的含量为上述下限以上，则所得到的氟硅橡胶的耐油性、耐燃料油性提高，另一方面，若成分(a1)中的氟烷基的含量为上述上限以下，则所得到的氟硅橡胶的耐热性、耐寒性提高。作为成分(a1)中的除了烯基和氟烷基以外的与硅原子键合的基团，可举例示出碳原子数1~20，优选为碳原子数1~8的一价烃基，具体而言，可举例示出甲基、乙基、丙基、丁基等烷基；环己基等环烷基；苯基、甲苯基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基，优选烷基，特别是甲基。

[0142] 这样的成分(a1)的分子结构没有限定，例如，可列举出直链状、具有一部分分支的直链状、支链状。此外，成分(a1)的粘度没有限定，优选的是，在25℃下具有至少1Pa·s的粘度的液态物质至生橡胶状。作为液态物质，特别优选的是，25℃下的粘度至少为10Pa·s，另一方面，至多为1000Pa·s。需要说明的是，成分(a1)的25℃下的粘度可以通过依据JIS K7117-1的旋转粘度计来测定。另一方面，作为生橡胶状的物质，特别优选的是，JIS K 6249所规定的25℃下的威廉姆可塑度(Williams plasticity)为100~800的生橡胶状、或者威廉姆可塑度为100~400的生橡胶状、或者威廉姆可塑度为200~400的生橡胶状的物质。

[0143] 成分(a2)为在一个分子中具有至少两个烯基，不具有氟烷基或即使具有氟烷基，也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%的聚有机硅氧烷。作为成分(a2)中的烯基，可举例示出乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基等碳原子数为2~12的烯基，优选乙烯基。成分(a2)不具有氟烷基或即使具有氟烷基，其含量也小于硅原子键合全部有机基团的至多20摩尔%。作为成分(a2)中也可以具有的氟烷基，可举例示出3,3,3-三氟丙基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基、7,7,7,6,6,5,5,4,4,3,3-十一氟庚基等碳原子数为3~12的氟烷基，优选3,3,3-三氟丙基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基。作为成分(a2)中的除了烯基和氟烷基以外的与硅原子键合的基团，可举例示出碳原子数1~20，优选为碳原子数1~8的一价烃基，具体而言，可举例示出甲基、乙基、丙基、丁基等烷基；环己基等环烷基；苯基、甲苯基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基，优选烷基，特别是甲基。

[0144] 这样的成分(a2)的分子结构没有限定，例如，可列举出直链状、具有一部分分支的直链状、支链状。此外，成分(a2)的粘度没有限定，优选的是，在25℃下具有至少1Pa·s的粘度的液态物质至生橡胶状。作为液态物质，特别优选的是，25℃下的粘度至少为10Pa·s，另一方面，至多为1000Pa·s。需要说明的是，(a2)成分的25℃下的粘度可以通过依据JIS K7117-1的旋转粘度计来测定。另一方面，作为生橡胶状的物质，特别是，JIS K 6249所规定的25℃下的威廉姆可塑度为100~800的生橡胶状，或者威廉姆可塑度为100~400的生橡胶状。

[0145] 成分(a)仅为上述成分(a1)，或者为上述成分(a1)与成分(a2)的混合物。在成分(a)为上述成分(a1)与成分(a2)的混合物的情况下，其混合比例没有限定，但优选成分(a1):成分(a2)的质量比在50:50~99:1、60:40~99:1、70:30~99:1、80:20~99:1、或者85:15~99:1的范围内。这是由于，若成分(a1)的比例为上述范围的下限以上，则所得到的氟硅橡胶的耐油性、耐燃料油性提高，另一方面，若成分(a1)的比例为上述范围的上限以

下,则与其他成分的亲和性良好。

[0146] 成分(b)为用于使上述氟硅橡胶组合物通过自由基反应固化的有机过氧化物。作为成分(b),可以使用用于使氟硅橡胶组合物固化的公知的有机过氧化物。作为这样的成分(b),可举例示出过氧化苯甲酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化邻甲基苯甲酰、过氧化对甲基苯甲酰、二叔丁基过氧化物、过氧化二异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧基)3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔以及它们的两种以上的组合。

[0147] 成分(b)的含量没有限定,优选相对于上述成分(a)100质量份为至少0.1质量份、至少0.5质量份、或者至少1质量份,另一方面,为至多10质量份、至多5质量份、或者至多3质量份,可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(b)的含量为上述范围的下限以上,则所得到的氟硅橡胶组合物充分固化,另一方面,若成分(b)的含量为上述范围的上限以下,则所得到的氟硅橡胶的机械特性良好。

[0148] 成分(c)为用于提高氟硅橡胶组合物与底层涂料层的粘接性的铂系催化剂,上述的组合3和4中的氟硅橡胶组合物中的成分(c)也作为用于将该组合物通过氢化硅烷化反应固化的催化剂而发挥作用。作为成分(c),可举例示出氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂的羰基络合物、铂的烯基硅氧烷络合物、铂的烯炔络合物。特别是,在上述氟硅橡胶组合物中配合成分(c)的情况下,从与成分(a)的相容性良好的观点考虑,优选铂的烯基硅氧烷络合物。在该铂的烯基硅氧烷络合物中,作为烯基硅氧烷,例如,可列举出1,3-二乙基四甲基二硅氧烷、1,1,3,3-四乙基二甲基二硅氧烷。

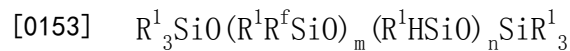
[0149] 在上述氟硅橡胶组合物中配合成分(c)的情况下,其含量没有限定,成分(c)中的铂原子相对于上述氟硅橡胶组合物按质量单位计成为至少0.1ppm的量、成为至少1ppm的量、或者成为至少5ppm的量,另一方面,成为至多1000ppm的量、成为至多500ppm的量、成为至多250ppm的量、成为至多200ppm的量、或者成为至多100ppm的量,可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(c)的含量为上述范围的下限以上,则提高上述氟硅橡胶组合物与底层涂料层的粘接性,此外,在上述氟硅橡胶组合物通过氢化硅烷化反应固化的情况下,其固化被充分促进,另一方面,若成分(c)的含量为上述范围的上限以下,则所得到的氟硅橡胶不易产生着色等问题。

[0150] 另一方面,在上述底层涂料组合物中配合成分(c)的情况下,其含量没有限定,成分(c)中的铂原子相对于成分(e)按质量单位计成为至少0.1ppm的量、成为至少1ppm的量、成为至少10ppm的量、或者成为至少100ppm的量,另一方面,成为至多2000ppm的量、成为至多1000ppm的量、成为至多1500ppm的量、或者成为至多1000ppm的量,可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(c)的含量为上述范围的下限以上,则提高上述氟硅橡胶组合物与底层涂料层的粘接性,另一方面,若成分(c)的含量为上述范围的上限以下,则所得到的底层涂料层不易产生着色等问题。

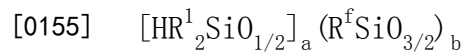
[0151] 成分(d)为用于提高氟硅橡胶组合物与底层涂料层的粘接性的含硅原子键合氢原子的氟硅氧烷,上述的组合3和4中的上述氟硅橡胶组合物中的成分(d)也作为用于将该组合物通过氢化硅烷化反应固化的交联剂而发挥作用。需要说明的是,在上述的组合3中,上述的氟硅橡胶组合物中的成分(d)与上述底层涂料组合物中的成分(d)可以相同,此外也可以不同。这样的(d)成分优选为在一个分子中具有至少两个硅原子键合氢原子和至少一个

氟烷基的聚有机硅氧烷。作为成分(d)中的氟烷基,可举例示出3,3,3-三氟丙基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基、6,6,6,5,5,4,4,3,3-九氟己基、7,7,7,6,6,5,5,4,4,3,3-十一氟庚基等碳原子数为3~12的氟烷基,优选3,3,3-三氟丙基、4,4,4,3,3-五氟丁基、5,5,5,4,4,3,3-七氟戊基。成分(d)中的氟烷基的含量没有限定,为硅原子键合全部有机基团的至少5摩尔%、至少10摩尔%、至少15摩尔%,另一方面,至多70摩尔%、至多60摩尔%、至多50摩尔%、或者至多40摩尔%。该氟烷基的含量可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(d)中的氟烷基的含量为上述下限以上,则在上述氟硅橡胶组合物中配合成分(d)的情况下,所得到的氟硅橡胶的耐油性、耐燃料油性提高,此外,所得到的氟硅橡胶的粘接性提高,另一方面,若成分(d)中的氟烷基的含量为上述上限以下,则所得到的氟硅橡胶的耐热性、耐寒性提高。作为成分(d)中的除了氢原子和氟烷基以外的与硅原子键合的基团,可举例示出不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20,优选为碳原子数1~8的一价烷基,具体而言,可举例示出甲基、乙基、丙基、丁基等烷基;环己基等环烷基;苯基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基,优选烷基,特别是甲基。

[0152] 成分(d)的分子结构没有限定,例如,可举例示出直链状、具有一部分分支的直链状、支链状、网眼状、环状,也可以为具有这些分子结构的两种以上的混合物。作为这样的成分(d),可举例示出通式:



[0154] 所示的聚有机硅氧烷和平均单元式:



[0156] 所示的聚有机硅氧烷。

[0157] 式中, $R^1$ 相同或不同,为不具有脂肪族不饱和键的碳原子数1~20的一价烷基,可举例示出与上述相同的基团,优选烷基,特别是甲基。

[0158] 此外,式中, $R^f$ 为相同或不同的氟烷基,可举例示出与上述同样的基团。

[0159] 此外,式中, $m$ 为1以上的整数, $n$ 为2以上的整数,且 $m$ 和 $n$ 的合计为5~100的范围内的整数, $m$ 和 $n$ 的合计优选为10~50的范围内的整数。此外,在一个分子中,优选的是, $R^f$ 相对于 $R^1$ 和 $R^f$ 的合计的比例为至少5摩尔%、至少10摩尔%、至少15摩尔%,另一方面,至多70摩尔%、至多60摩尔%、至多50摩尔%、或者至多40摩尔%。该 $R^f$ 的比例可以设为组合了所述下限和所述上限的任意的范围内。

[0160] 此外,式中 $a$ 、 $b$ 分别为满足 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 且 $a + b = 1$ 的数。此外,在一个分子中,优选的是, $R^f$ 相对于 $R^1$ 和 $R^f$ 的合计的比例为至少5摩尔%、至少10摩尔%、至少15摩尔%,另一方面,至多70摩尔%、至多60摩尔%、至多50摩尔%、或者至多40摩尔%。该 $R^f$ 的比例可以设为组合了所述下限和所述上限的任意的范围内。

[0161] 在上述的组合2中的氟硅橡胶组合物中配合成分(d)时,其含量没有限定,优选相对于上述成分(a)100质量份为至少0.1质量份、至少0.5质量份、或者至少1质量份,另一方面,为至多20质量份、至多10质量份、或者至多5质量份,可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(d)的含量为上述范围的下限以上,则所得到的氟硅橡胶对底层涂料的粘接性提高,另一方面,若成分(d)的含量为上述范围的上限以下,则暴露于高温环境下后的层叠体中的所得到的氟硅橡胶的耐热性提高。

[0162] 此外,在上述的组合3和4中的氟硅橡胶组合物中配合成分(d)时,其含量没有限

定,相对于成分(a)中的烯基的合计1摩尔优选为成分(d)中的硅原子键合氢原子成为至少1摩尔的量、成为至少2摩尔的量、或者成为至少3摩尔的量,另一方面,成为至多30摩尔的量、成为至多20摩尔的量、成为至多10摩尔的量、或者成为至多5摩尔的量,可以设为组合了所述下限和所述上限的任意的范围。这是由于,若成分(d)的含量为上述范围的下限以上,则所得到的氟硅橡胶组合物充分固化,另一方面,若成分(d)的含量为上述范围的上限以下,则暴露于高温环境下后的层叠体中的所得到的氟硅橡胶的耐热性提高。

[0163] 而且,在底层涂料组合物中配合成分(d)时,其含量没有限定,优选相对于上述成分(e)100质量份为至少1质量份、至少5质量份、或者至少10质量份,另一方面,至多500质量份、至多400质量份、至多300质量份、或者至多250质量份,可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(d)的含量为上述范围的下限以上,则所得到的氟硅橡胶对底层涂料的粘接性提高,另一方面,若成分(d)的含量为上述范围的上限以下,则底层涂料层的机械强度提高。

[0164] 成分(e)是上述底层涂料组合物的主剂,为用于通过下述成分(f)进行缩合反应,在基材的表面形成底层涂料层的烷氧基硅烷和/或其部分水解缩合物。作为这样的成分(e),可举例示出三甲氧基硅烷、三乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基乙烯基二甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、烯丙基甲基二乙氧基硅烷、四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、作为这些烷氧基硅烷的部分水解缩合物的聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯。

[0165] 成分(f)为用于将上述底层涂料组合物交联的缩合反应用催化剂,具体而言,可举例示出有机钛化合物、有机锡化合物,优选有机钛化合物。作为有机钛化合物,钛酸四异丙酯、钛酸四(正丙基)酯、钛酸四(正丁基)酯、钛酸四(2-乙基己基)酯、钛酸二丁基二异丙酯、三乙醇胺钛酸酯、乙二醇钛酸酯、双(乙酰丙酮)二异丙氧基钛、双(乙基乙酰丙酮)二异丙氧基钛、钛酸四(三甲基硅烷氧基)酯。

[0166] 成分(f)的含量没有特别限定,优选相对于成分(e)100质量份为至少1质量份、至少10质量份、或者至少50质量份,另一方面,为至多200质量份、至多150质量份、或者至多100质量份,可以设为组合了所述上限和所述下限的任意的范围。这是由于,若成分(f)的含量为上述范围的下限以上,则所得到的底层涂料对基材的粘接性提高,另一方面,若成分(f)的含量为上述范围的上限以下,底层涂料层的机械强度提高。

[0167] 成分(g)为用于提高上述底层涂料组合物的涂敷性的任意的有机溶剂。作为这样的成分(g),可举例示出甲苯、二甲苯等芳香族系溶剂;正庚烷、正己烷、环己烷等脂肪族烃系溶剂;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮系溶剂;乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯系溶剂四氢呋喃、二乙基醚等醚系溶剂。

[0168] 成分(g)的含量没有特别限定,只要为了调整涂敷性而适当变更即可,优选相对于成分(e)100质量份优选为至多5000质量份。

[0169] 在上述氟硅橡胶组合物中,为了提高所得到的氟硅橡胶的机械特性,也可以含有二氧化硅微粉末。作为该二氧化硅微粉末,可列举出气相二氧化硅等干法二氧化硅、沉淀二氧化硅等湿法二氧化硅,并且也可以使用它们的表面通过有机硅烷、六有机基二硅氮烷、二有机聚硅氧烷、二有机环聚硅氧烷等有机硅化合物进行了疏水化处理的微粉末状二氧化

硅。该二氧化硅微粉末的BET比表面积没有限定,优选在 $50\text{m}^2/\text{g}\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内,或者在 $100\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0170] 二氧化硅微粉末的含量没有限定,但从所得到的氟硅橡胶的机械特性良好的观点考虑,二氧化硅微粉末的含量相对于成分(a)100质量份优选为10质量份以上,另一方面,从所得到的氟硅橡胶组合物的成型性良好的观点考虑,二氧化硅微粉末的含量相对于成分(a)100质量份优选为100质量份以下。

[0171] 此外,在上述的组合3和4中的氟硅橡胶组合物中,为了调节其固化速度,也可以含有反应抑制剂。作为该反应抑制剂,可举例示出2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-甲基-1-戊炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-环己醇、2-乙炔基异丙醇、2-乙炔基丁烷-2-醇等炔醇;三甲基(3,5-二甲基-1-己炔-3-氧基)硅烷、二甲基双(3-甲基-1-丁炔氧基)硅烷、甲基乙烯基双(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)硅烷以及[(1,1-二甲基-2-丙炔基)氧基]三甲基硅烷等硅烷化炔醇;2-异丁基-1-丁烯-3-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3-甲基-3-己烯-1-炔、1-乙炔基环己烯、3-乙基-3-丁烯-1-炔以及3-苯基-3-丁烯-1-炔等烯炔化合物;马来酸二烯丙酯、马来酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二烯丙酯、马来酸双-2-甲氧基-1-甲基乙酯、马来酸单辛酯、马来酸单异辛酯、马来酸单烯丙酯、马来酸单甲酯、富马酸单乙酯、富马酸单烯丙酯以及马来酸2-甲氧基-1-甲基乙酯等不饱和羧酸酯;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷等烯基硅氧烷;以及苯并三唑。

[0172] 反应抑制剂的含量没有限定,优选相对于成分(a)100质量份为至少0.01质量份、或者至少0.1质量份,另一方面,为至多5质量份、或者至多3质量份,可以设为组合了所述下限和所述上限的任意的范围。

[0173] 此外,在上述氟硅橡胶组合物中,在不损害本发明的目的的程度,也可以在氟硅橡胶组合物中还配合通常使用的各种配合剂。作为该配合剂,例如,可举例示出硅藻土、石英粉末、碳酸钙等增量填充剂;氧化钛、炭黑、氧化铁红等颜料;稀土类氧化物、铈硅烷醇盐、铈脂肪酸盐等耐热剂;硬脂酸、硬脂酸锌、硬脂酸钙等脂肪酸以及它们的金属盐等模具脱模剂。

[0174] [氟硅橡胶层叠体]

[0175] 本发明的氟硅橡胶层叠体的特征在于,由氟硅橡胶和基材构成,通过上述的制造方法得到。在本层叠体中,在底层涂料层上层叠的氟硅橡胶的厚度没有限定,此外,其形状也没有限定。作为本层叠体,可举例示出:如图1所示的层叠体,其在基材1的单面具有底层涂料层2,隔着该底层涂料层2具有氟硅橡胶层3;或者图2所示的层叠体,其在基材1的两面具有底层涂料层2,隔着该底层涂料层2具有氟硅橡胶层3。

[0176] 实施例

[0177] 使用实施例和比较例,对本发明的氟硅橡胶层叠体的制造方法和氟硅橡胶层叠体进行详细地说明。需要说明的是,本发明不限于这些实施例。此外,实施例中,粘度、塑性等特性只要没有特别限定,则为室温(25℃)下的值。需要说明的是,粘度(Pa·s)为使用依据JIS K7117-1的旋转粘度计测定的值,运动粘度( $\text{mm}^2/\text{s}$ )为通过依据JIS Z8803的乌氏粘度计测定的值,威廉姆可塑度为通过JIS K 6249所规定的方法测定的值。

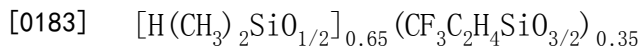
[0178] [参考例1]

[0179] 向捏合混合机投入威廉姆可塑度为300、分子链两末端以羟基封端的甲基乙烯基硅氧烷/甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷共聚物(乙烯基的含量=0.01质量%;3,3,3-三氟丙基相对于硅原子键合全部有机基团的含量=约50摩尔%)100质量份;威廉姆可塑度为165、分子链两末端实质上以二甲基乙烯基硅烷氧基封端、其一部分以羟基封端的二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷共聚物(乙烯基的含量=0.07质量%)5.6质量份;威廉姆可塑度为160、分子链两末端以羟基封端的二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷共聚物(乙烯基的含量=1.4质量%)5.6质量份;BET比表面积为 $130\text{m}^2/\text{g}$ 的气相二氧化硅41质量份;运动粘度为 $30\text{mm}^2/\text{s}$ 、分子链两末端以羟基封端的甲基(3,3,3-三氟丙基)硅氧烷低聚物5.6质量份,在 $50^\circ\text{C}$ 下混合2小时后,进而,在减压下、 $120^\circ\text{C}$ 下进行2小时混炼,制备出氟硅橡胶基底混炼胶。

[0180] 接着,向该氟硅橡胶基底混炼胶100质量份中,均匀混合2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷0.9质量份;将铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物利用威廉姆可塑度为165,分子链两末端实质上以二甲基乙烯基硅烷氧基封端,其一部分以羟基封端的二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷共聚物(乙烯基的含量=0.07质量%)稀释的氢化硅烷化反应应用催化剂(铂含量=0.06质量%)2.9质量份;以及氧化铁(III)的颜料糊(Dow/Toray株式会社制XIAMETER<sup>TM</sup>CP-21Brown Rubber Additive Pigment)0.2质量份,制备出氟硅橡胶组合物(1)。

[0181] [参考例2]

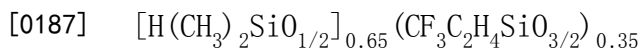
[0182] 向在参考例1中制备出的氟硅橡胶基底混炼胶100质量份中均匀混合平均单元式



[0184] 所示的聚有机硅氧烷2.8质量份;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷0.9质量份;以及氧化铁(III)的颜料糊(Dow/Toray株式会社制XIAMETER<sup>TM</sup>CP-21Brown Rubber Additive Pigment)0.2质量份,制备出氟硅橡胶组合物(2)。

[0185] [参考例3]

[0186] 向在参考例1中制备出的氟硅橡胶基底混炼胶100质量份中均匀混合平均单元式



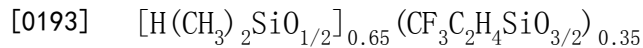
[0188] 所示的聚有机硅氧烷2.8质量份(相对于氟硅橡胶基底混炼胶中的全部乙烯基1摩尔,与硅原子键合的氢原子成为3.5摩尔的量);将铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物通过威廉姆可塑度为165,分子链两末端实质上以二甲基乙烯基硅烷氧基封端,其一部分以羟基封端的二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷共聚物(乙烯基的含量=0.07质量%)稀释的氢化硅烷化反应应用催化剂(铂含量=0.02质量%)2.9质量份;1-乙炔基-环己醇0.6质量份;以及氧化铁(III)的颜料糊(Dow/Toray株式会社制XIAMETER<sup>TM</sup>CP-21Brown Rubber Additive Pigment)0.2质量份,制备出氟硅橡胶组合物(3)。

[0189] [参考例4]

[0190] 向在参考例1中制备出的氟硅橡胶基底混炼胶100质量份中均匀混合2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷0.9质量份;以及氧化铁(III)的颜料糊(Dow/Toray株式会社制XIAMETER<sup>TM</sup>CP-21Brown Rubber Additive Pigment)0.2质量份,制备出氟硅橡胶组合物(4)。

[0191] [参考例5]

[0192] 将正庚烷92质量份、四乙氧基硅烷0.2质量份、聚硅酸乙酯4质量份、钛酸四(正丁基)酯4质量份、以及平均单元式



[0194] 所示的聚有机硅氧烷10.2质量份均匀混合,制备出底层涂料组合物(1)。

[0195] [参考例6]

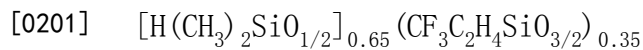
[0196] 将正庚烷94质量份、烯丙基三甲氧基硅烷4.2质量份、铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液(该溶液中的铂含量=0.6质量%)0.5质量份、以及钛酸四(正丁基)酯1.4质量份均匀混合,制备出底层涂料组合物(2)。

[0197] [参考例7]

[0198] 将正庚烷92质量份、四乙氧基硅烷0.2质量份、聚硅酸乙酯4质量份、以及钛酸四(正丁基)酯4质量份均匀混合,制备出底层涂料组合物(3)。

[0199] [参考例8]

[0200] 将正庚烷94质量份、烯丙基三甲氧基硅烷4.2质量份、铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液(该溶液中的铂含量=0.6质量%)0.5质量份、钛酸四(正丁基)酯1.4质量份、以及平均单元式



[0202] 所示的聚有机硅氧烷10.1质量份均匀混合,制备出底层涂料组合物(4)。

[0203] [实施例1~4、比较例1~6]

[0204] 在长6cm,宽2.5cm的不锈钢板的单面的一端粘贴Teflon(注册商标)胶带而制作出被粘物。然后,将底层涂料组合物涂布于未粘贴该Teflon(注册商标)胶带的部分,在室温下放置60分钟使其风干。风干后,将氟硅橡胶组合物以成为厚度2mm的量涂布于该不锈钢板整面,接着在压力200kgf/cm<sup>2</sup>、温度170℃的条件下进行10分钟的加热压接而使其固化,得到了粘接试验物。对所得到的粘接试验物剥下Teflon(注册商标)胶带,其结果是,仅在预先涂布了底层涂料组合物部分粘接有氟硅橡胶。该氟硅橡胶对不锈钢的90°的剥离粘接强度依照JIS K 6854中规定的方法进行了测定。此外,对试验后的氟硅橡胶的粘接部分的剥离状态进行了观察。在内聚破坏的情况下,测定出内聚破坏率(内聚破坏部分面积/总粘接面积)。根据测定结果,将固化粘接性评价为如下所示的四个阶段,将该结果示于表1和表2。

[0205] ◎:100%内聚破坏(100%橡胶层断裂)。

[0206] ○:50~99%内聚破坏。

[0207] △:0~49%内聚破坏。

[0208] ×:100%界面剥离。

[0209] [表1]

	实施例			
	1	2	3	4
[0210] 氟硅橡胶组合物的种类	(1)	(2)	(3)	(3)
底层涂料组合物的种类	(1)	(2)	(1)	(2)
粘接性	○	○	○	○
粘接强度 (N/mm)	2.0	1.8	2.6	2.3

[0211] [表2]

	比较例					
	1	2	3	4	5	6
[0212] 氟硅橡胶组合物的种类	(3)	(1)	(4)	(1)	(2)	(4)
底层涂料组合物的种类	(3)	(4)	(2)	(3)	(3)	(1)

[0213] 粘接性	△	×	×	×	×	×
粘接强度 (N/mm)	1.2	0.3	0.5	0.5	0.4	0.4

[0214] [实施例5~8]

[0215] 在长6cm,宽2.5cm的对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂板的单面的一端粘贴Teflon(注册商标)胶带而制作出被粘物。然后,将该底层涂料组合物涂布于未粘贴该Teflon(注册商标)胶带的部分,在室温下放置60分钟使其风干。风干后,将氟硅橡胶组合物以成为厚度2mm的量涂布于该PBT树脂板整面,接着在压力200kgf/cm<sup>2</sup>、温度170℃的条件下进行10分钟的加热压接而使其固化,得到了粘接试验物。对所得到的粘接试验物剥下Teflon(注册商标)胶带,其结果是,仅在预先涂布了底层涂料组合物的部分粘接有氟硅橡胶。该氟硅橡胶对PBT树脂板的90°的剥离粘接强度依照JIS K 6854中规定的方法进行了测定。此外,对试验后的氟硅橡胶的粘接部分的剥离状态进行了观察。在内聚破坏的情况下,测定出内聚破坏率(内聚破坏部分面积/总粘接面积)。根据测定结果,将固化粘接性评价为如下所示的四个阶段,将该结果示于表3。

[0216] ◎:100%内聚破坏(100%橡胶层断裂)。

[0217] ○:50~99%内聚破坏。

[0218] △:0~49%内聚破坏。

[0219] ×:100%界面剥离。

[0220] [表3]

	实施例			
	5	6	7	8
[0221] 氟硅橡胶组合物的种类	(1)	(3)	(2)	(3)
底层涂料组合物的种类	(1)	(1)	(2)	(2)
粘接性	○	○	○	○
粘接强度 (N/mm)	1.8	2.3	2.5	2.0

[0222] 产业上的可利用性

[0223] 通过本发明的制造方法得到的氟硅橡胶层叠体的氟硅橡胶层与基材的粘接性优异,氟硅橡胶的耐热性和耐燃料油性优异,因此适合作为定影辊、送纸辊等辊零件;汽车、航空器等输送机零件、石油海运设备零件;隔膜零件。

[0224] 符号说明

[0225] 1 基材

[0226] 2 底层涂料层

[0227] 3 氟硅橡胶层

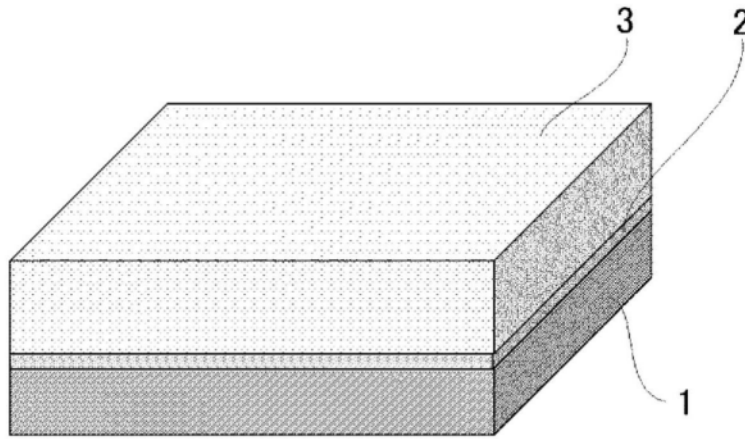


图1

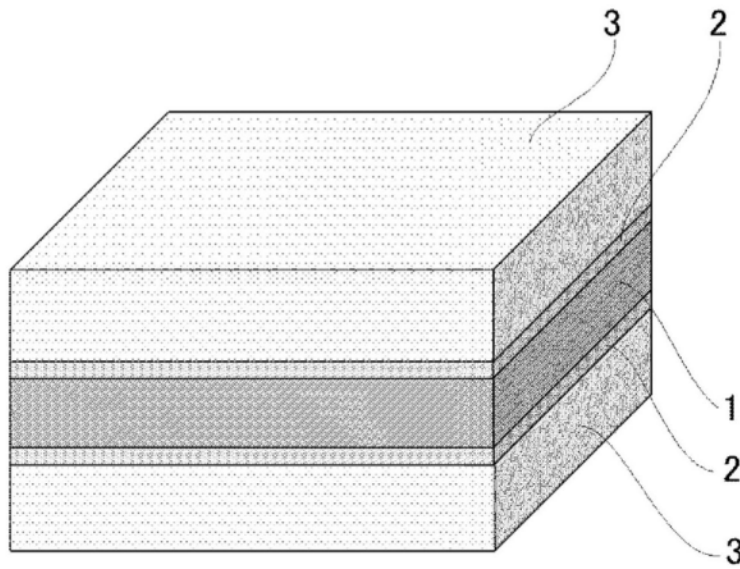


图2