(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3604450号
(P3604450)
(45)発行日　平成16年12月22日(2004.12.22)　(24)登録日　平成16年10月8日(2004.10.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C09J 183/04	C09J 183/04
C08K 5/541	C08L 83/04
C08L 83/04	C08K 5/54

請求項の数 3　(全 26 頁)

(21)出願番号	特願平7-111814
(22)出願日	平成7年5月10日(1995.5.10)
(65)公開番号	特開平7-305046
(43)公開日	平成7年11月21日(1995.11.21)
審査請求日	平成13年11月16日(2001.11.16)
(31)優先権主張番号	240598
(32)優先日	平成6年5月10日(1994.5.10)
(33)優先権主張国	米国(US)

(73)特許権者　590001418
ダウ・コーニング・コーポレーション
DOW CORNING CORPORATION
アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド（番地なし）
(74)代理人　100064908
弁理士　志賀　正武
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100096932
弁理士　小川　泰二郎
(74)代理人　100088269
弁理士　戸田　利雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】低温反応性接着添加剤を含む硬化性オルガノシロキサン組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

硬化性オルガノシロキサン組成物用の接着促進剤であって、次のものを含むもの：

（１）式$R^1_n(OH)$で示される多価アルコールと、式$R^3_mSi(OR^2)_{4-m}$で示されるシラン及び式$(R^2O)_3SiR^4Si(OR^2)_3$で示されるビスシリルアルカンから選ばれる有機ケイ素化合物との反応生成物を含む第１の添加剤、並びに

（２）式$R^5_dR^6_eSi(OX)_{4-d-e}$で示されるシラン及びシロキサン単位の少なくとも一部が式$R^5_dR^6_eSiO_{(4-d-e)/2}$又は$(OX)_fR^6_gSiO_{(4-f-g)/2}$で示されるオルガノシロキサンから選ばれる第２の添加剤、

ここに、R^1は価数ｎを有し、エチレン性不飽和を有しない非置換の又は置換された炭化水素基から選ばれ；OR^2はアルコキシ又はエノールオキシ基から選ばれ；R^3は非置換の又は置換された１価の炭化水素基から選ばれ；R^4はアルキレン基を表し；R^5は水素原子又はヒドロシリル化を行うことのできる１価のエチレン性不飽和基から選ばれ；R^6は非置換の又は置換された１価の炭化水素基から選ばれ；ＯＸは水酸基、アルコキシ基及びエノールオキシ基から選ばれ；ｄ及びｆは独立に１、２又は３から選ばれ；ｅ及びｇは独立に０、１、２又は３から選ばれ；ｄ＋ｅの合計及びｆ＋ｇの合計は両方とも３を超えず；ｍは０又は１であり、ｎは２～４であり；前記オルガノシロキサン組成物はヒドロシリル化反応によって硬化する。

【請求項２】

１００℃未満の温度での硬化の後に有機及び無機の両方の基体に接着性を示す硬化性オル

ガノシロキサン組成物であって、次のものを含むもの：
（Ａ）硬化性ポリオルガノシロキサン；
（Ｂ）前記組成物を硬化するに充分な量の硬化剤；
（Ｃ）前記組成物の硬化を促進するに充分な量の硬化触媒；及び
（Ｄ）請求項１記載の接着促進剤。
【請求項３】
前記組成物が少なくとも２つの容器に詰められ、前記硬化剤及び前記触媒が別々の容器に入れられる請求項２記載の組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、種々の無機及び有機の基体、特にガラス、金属及びプラスチックに強い結合を実現する手段としての特定の種類の複数の有機ケイ素化合物を含む硬化性オルガノシロキサン組成物に関する。他の接着性添加剤と相違して、本発明組成物は１００℃未満の温度で硬化する組成物に対して有効である。
【０００２】
【従来の技術】
オルガノシロキサン組成物の硬化特性及びそれらの硬化した材料の性質は、種々の用途、特に電気及びエレクトロニクス分野において望ましい。それらは、集積回路及び他のエレクトロニクス装置用の保護皮膜、埋め込み材料（ｐｏｔｔｉｎｇ　ｍａｔｅｒｉａｌｓ）及びカプセル材として、又は印刷回路基板用の皮膜として有用である。
【０００３】
オルガノシロキサン組成物、特に白金族金属で触媒されるヒドロシリル化反応によって硬化するものの短所は、それらが多数の基体、特にプラスチック及びある種の金属への強い接着力を発達させることができないことである。この欠陥を克服する１つの方法は、プライマー組成物、又はケイ素に結合した複数の加水分解性基及び少なくとも１つの炭素原子を通してケイ素に結合した少なくとも１つの有機官能性置換基を有する１もしくはそれ以上のシラン及び／もしくはオルガノシロキサンを含む接着促進性添加剤を用いることである。プライマー組成物は、接着が望まれる基体に、硬化性オルガノシロキサン組成物を適用する前に適用される。接着促進剤は、硬化性オルガノシロキサン組成物中に存在する。
【０００４】
先行技術に記載された接着促進剤は、典型的には少なくとも２つの官能基を含み、以下のものに記載されている：米国特許Ｎｏ.３７７２０２６、米国特許Ｎｏ.３８７３３３４、米国特許Ｎｏ.４１９６２７３、米国特許Ｎｏ.４３２９２７３、米国特許Ｎｏ.４０８２７２６、米国特許Ｎｏ.４０８７５８５、米国特許Ｎｏ.４７３２９３２、米国特許Ｎｏ.５１０６９３３、米国特許Ｎｏ.４６５９８５１、米国特許Ｎｏ.４７１９２６２、米国特許Ｎｏ.４９０６６８６、米国特許Ｎｏ.４０７７９４３、米国特許Ｎｏ.４７８６７０１、米国特許Ｎｏ.４６７７１６１、米国特許Ｎｏ.２３４９３３８、米国特許Ｎｏ.２７７６３０７、米国特許Ｎｏ.３９９２４２９、米国特許Ｎｏ.２６３０４４６、及び米国特許Ｎｏ.３０２９２６９。
【０００５】
この問題に関する外国の文献の代表は、ＪＰ－Ａ　１／０８５２２４、ＧＢ－Ａ　０４５０８７５及び“Ｔｈｅ　Ｐｒｅｐａｒａｔｉｏｎ　ｏｆ　Ａｌｋｏｘｙｓｉｌａｎｅｓ　ｆｒｏｍ　Ｇｌｙｃｏｌｓ　ａｎｄ　Ｇｌｙｃｏｌ　Ｍｏｎｏｅｔｈｅｒｓ”，Ｊ．Ｉｎｏｒｇ．Ｎｕｃｌ．Ｃｈｅｍ.，Ｖｏｌ．３０（３），ｐ.７２１，１９６８である。
【０００６】
上記のいずれの特許も刊行物も接着が、１００℃未満の温度で、また種々の物質について実現できることを証明していない。
【０００７】
アルキルオルトシリケートと飽和多価アルコールの反応生成物は先行文献に記載されてい

るが、これらの反応生成物をオルガノシロキサン組成物用の接着促進剤として使用することは記載されていなく示唆もされていない。

【０００８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、オルガノシロキサン組成物中に存在するとき、１００℃未満の温度で比較的短い時間間隔での硬化の間に硬化された物質と種々の物質との間の強い凝集結合を生じる一群のケイ素化合物を特定することである。

【０００９】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

本発明の目的は、特定の群のハイドロカルビルオキシ（ｈｙｄｒｏｃａｒｂｉｌｏｘｙ）置換有機ケイ素化合物又はこれら化合物の縮合生成物が、硬化性オルガノシロキサン組成物中に存在することによって達成される。各ケイ素原子上の少なくとも１つのハイドロカルビルオキシ基は、１分子あたり少なくとも２つのヒドロキシル基を含有するアルコールから誘導される。

【００１０】

本発明は、有機及び無機の物質への接着を示す硬化性オルガノシロキサン組成物を提供し、前記組成物は次のものを含む：

（Ａ）硬化性ポリオルガノシロキサン；

（Ｂ）前記組成物を硬化するに充分な量の硬化剤；

（Ｃ）前記組成物の硬化を促進するに充分な量の硬化触媒；及び

（Ｄ）前記組成物の硬化の間にこの組成物が接触する物質への接着を達成するに充分な量の接着促進性添加剤であって、式$R^1(OH)_n$で示される多価アルコールと、式$R^3_mSi(OR^2)_{4-m}$で示されるシラン及び式$(R^2O)_3SiR^4Si(OR^2)_3$で示されるビスシリルアルカンから選ばれる有機ケイ素化合物との少なくとも１つの反応生成物を含み、

ここにR^1は価数（ｖａｌｅｎｃｅ）ｎで、実質的にエチレン性不飽和を有しない非置換の又は置換された炭化水素基を表し；OR^2はアルコキシ又はエノールオキシ基から選ばれ；R^3は非置換の又は置換された１価の炭化水素基から選ばれ；R^4はアルキレン基を表し；ｍは０又は１であり；ｎは２～４である。

【００１１】

用語「硬化」とは、本発明組成物のポリオルガノシロキサン（成分Ａ）の上に存在する基とオルガノハイドロジェンシロキサン硬化剤（成分Ｂ）との反応により、液体又は半固体組成物が架橋した弾性のある又は樹脂状の物質に変換することをいう。ラジカルによって開始されるもの以外の硬化反応は、一般には触媒を使用する必要がある。

【００１２】

本発明の接着促進剤は、有機ケイ素化合物が関与することが知られているどんな反応によっても硬化するオルガノシロキサン組成物と共に使用することができる。

【００１３】

本発明組成物を硬化するのに用いられる反応としては、ケイ素に結合した水素原子とアルケニル基との反応（ヒドロシリル化ともいう）；ケイ素に結合した水素原子とシラノール基との反応；ケイ素に結合した加水分解性基と大気中の水蒸気の存在下でのシラノール基との反応；酸素と適切な触媒、典型的にはキレート化有機金属化合物、例えばコバルトセンの存在下でのメルカプト基間の反応；典型的には金属カルボキシレート又はフェロセンのようなキレート化された有機金属化合物である触媒の存在下でのメルカプト基とアルケニル基との反応；並びに感光性化合物の紫外線照射によって形成されるラジカル又はカチオンを伴う反応及びエレクトロンビーム中に存在するような高エネルギー粒子によって開始される反応が挙げられる。

【００１４】

好ましい硬化反応としては：（１）白金又は白金化合物を触媒として使用するヒドロシリル化；（２）ヒドロシリル化反応に用いられるのと同じ触媒、錫化合物又はアミン、特に

ヒドロキシルアミンの存在下でのポリオルガノシロキサン上のシラノール基と硬化剤上のケイ素に結合した水素原子との反応；（３）ケイ素に結合したエチレン性不飽和基、例えばアクリロキシ、メタクリロキシ、アクリルアミド及びメタクリルアミドの重合を伴うラジカル反応（ここに、前記ラジカルはα－ヒドロキシケトンのような感光性化合物への放射線照射によって発生する）；並びに（４）有機ケイ素化合物上に存在するエポキサイド基又はビニルエーテル基のカチオン性重合であって、紫外線の存在下に開始カチオン種としてのオニウム化合物の分解を伴うものが挙げられる。

【００１５】

本発明の接着促進剤は、１００℃未満の温度で硬化するオルガノシロキサン化合物中で用いるとき特に有効である。

【００１６】

本発明の硬化性オルガノシロキサン組成物の特徴とする態様は、少なくとも３つのケイ素に結合したアルコキシ又はエノールオキシ基を含むシラン又はビス－シリルアルカンと、実質的にエチレン性不飽和のない多価アルコールとの少なくとも１つの反応生成物の、接着促進剤としての存在である。この成分を以後成分Ｄと呼ぶ。

【００１７】

成分Ｄのアルコキシ基又はエノールオキシ基は他の加水分解性基、例えばケトキシモで置き換えることができる。但し、これらの代替基が本発明のオルガノシロキサン組成物の硬化又は貯蔵を阻害してはならない。

【００１８】

成分Ｄの１つの具体例は、次式で示される有機ケイ素化合物である：

１）　R^1〔ＯＳｉ$R^3$$_m$（Ｏ$R^2$）$_{3-m}$〕$_n$、

ここに、R^1は価数（ｖａｌｅｎｃｅ）ｎで、実質的にエチレン性不飽和を有しない非置換の又は置換された炭化水素基を表し；ＯR^2はアルコキシ又はエノールオキシ基から選ばれ；R^3は非置換の又は置換された１価の炭化水素基を表し；ｍは０又は１である。

【００１９】

式１で示される具体例は、多価アルコール１分子あたりｎモルのアルコキシ－又はエノールオキシシラン残基を含み、各ケイ素原子は多価アルコールの唯１つの残基に結合している。

【００２０】

第２の具体例は、多価アルコールと一般式（R^2Ｏ）$_3$ＳｉR^4Ｓｉ（ＯR^2）$_3$で示されるビス－シリルアルカンとの反応生成物である。この具体例において、R^4は好ましくはメチレン、エチレン又はプロピレンである。

【００２１】

式１中のＯR^2で示されるアルコキシ基は１～２０個の炭素原子、好ましくは１～４個の炭素原子を含み、最も好ましくはメチル又はエチルである。

【００２２】

ＯR^2がエノールオキシ基であるときは、ＯR^2は式－ＯＣＲ＝ＣＲ’Ｒ”で示され、ここに、Ｒはアルキル基を表し、Ｒ’及びＲ”は独立に水素原子及び炭素原子数１～４のアルキル基から選ばれる。但し、前記エノールオキシ基は炭素原子数３～８である。Ｒ及びＲ’は連合してシクロアルケニル基であり得る。好ましくは、Ｒはメチルであり、Ｒ’及びＲ”は水素原子であり、エノールオキシ基はイソプロペニルオキシである。

【００２３】

式１は成分Ｄに対する唯１つの式を表すものではないことは明らかである。もし、１個より多くの多価アルコール残基が各ケイ素原子に結合しているならば、この生成物の一般式は（R^1Ｏ）$_q$Ｓｉ$R^3$$_m$（Ｏ$R^2$）$_{4-m-q}$（ここにｑは１より大きな整数である）で示される。

【００２４】

もし、この後者の式におけるR^1Ｏで示される多価アルコール残基が１個より多くのケイ素原子に結合しているならば、得られた生成物はオリゴマー又はポリマーであろう。

【００２５】
前記有機ケイ素化合物及び多価アルコールの両方が１個より多くの反応性基を有するならば、成分Ｄは典型的にはモノマー性化合物及びオリゴマー性化合物の混合物であろう。これらの種の１つが通常、優勢であろう。前記優勢な種は、成分Ｄを調製するのに用いた多価アルコール中に存在する炭素原子及び水酸基の数、この成分を調製するために用いた有機ケイ素化合物及び多価アルコールの相対量、並びに前記有機ケイ素化合物及びアルコールを反応させた条件を含む多数の変数に依存する。
【００２６】
成分Ｄを調製する好ましい方法は、式$R^3_m Si(OR^2)_{4-m}$で示されるシランをエチレン性不飽和のない式$R^1(OH)_n$で示される多価アルコールと反応させることである。ここに、R^1は価数（ｖａｌｅｎｃｅ）ｎで、実質的にエチレン性不飽和を有しない非置換の又は置換された炭化水素基を表し；OR^2はアルコキシ又はエノールオキシ基から選ばれ；R^3は非置換の又は置換された１価の炭化水素基を表し；ｍは０又は１である。
【００２７】
好ましくは、ｍは、OR^2がエノールオキシであるときは１であり、ｎは２、３又は４であり、OR^2で示されるアルコキシ基は炭素原子数１～４であり、OR^2がエノールオキシ基であるときは、それは好ましくは炭素原子数３～８である。特に好ましいアルコキシ基はメトキシ及びエトキシであり、特に好ましいエノールオキシ基はイソプロペニルオキシである。
【００２８】
R^3は、非置換の又は置換された１価の炭化水素基を表し、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルカリール及びアラルキルを含む。R^3は、このシランを調製するのに用いられる中間体のコスト及び入手容易性に基づいて、好ましくはメチル、フェニル又は３，３，３－トリフルオロプロピルである。
【００２９】
好ましいシラン反応体は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート及びメチルトリイソプロペニルオキシシランである。
【００３０】
式１に対応する化合物を調製するのが望まれるときは、反応混合物は、多価アルコール１モルあたり少なくともｎモルのアルコキシ－又はエノールオキシシランを含む。
【００３１】
前記アルコキシシランは多価アルコールとの反応に先立って調製し単離することもできるが、対応するクロロシランと望みの一価アルコールと反応させて調製し、同じ反応器中で続いて前記多価アルコールと反応させることもできる。
【００３２】
成分Ｄを調製するのに用いられる多価アルコールは、炭素原子数２～２０であり、実質的にエチレン性不飽和を有しないものである。好ましい多価アルコールは炭素原子数２～１０であり、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、グリセロール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、２，２，２－トリメチロールプロパン、２，２，２，２－テトラメチロールプロパン及び１，１０－デカンジオールを含む。
【００３３】
前記多価アルコール中の水酸基の数が式１中のｎで示される数を超えるならば、追加の水酸基の少なくとも一部はエーテル化又はエステル化されうる。
【００３４】
多価アルコールと有機ケイ素化合物との反応は、アルコキシ－又はエノールオキシシランとアルコールとの交換反応として一般的な条件の下で行われる。これらの反応は、一般には、不活性、無水の雰囲気、例えば窒素の下で、周囲温度～２００℃の温度で行われ、触媒、例えばオルガノチタン化合物を用いうる。適当なオルガノチタン化合物は、テトラア

ルキルチタネート、例えばテトライソプロピルチタネート及びテトラ－ｎ－ブチルチタネート及びキレート化されたオルガノチタン化合物、例えば２，５－ジイソプロポキシ－ビス－エチルアセトアセテートチタンである。

【００３５】

触媒重量は、典型的には、全反応体の総重量の０．１～５％である。

【００３６】

ケイ素に結合したアルコキシ基及びエノールオキシ基の交換を伴う反応は、当初のケイ素に結合していたアルコキシ基又はエノールオキシ基に対応するアルコール及びケトンを副生成物として発生する。これらの反応はしばしば可逆性なので、反応が進行するに従って、蒸発によりこの副生アルコール又はケトンを除くのが通常望ましい。

【００３７】

アルコールとケトンの副生物の発生と除去を伴う交換反応の過程は、集めた副生物の量を測定することによって容易に追跡できる。

【００３８】

メタノール及びエタノールは最も沸点の低いアルコールなので、本発明接着促進添加剤の調製の間に最も容易に除去できる。従って、上記の式におけるOR^2で示される、本発明接着添加剤のアルコキシ基は、メトキシ又はエトキシであることが好ましい。同じ理由で、前記エノールオキシ基は好ましくはイソプロペニルオキシである。

【００３９】

前記反応体と触媒は実質的に反応を完了させるに充分な期間加熱する。この反応の終了は上記のように、集めた副生物のアルコール及びケトンの量によって示される。この期間は一般には１～５時間であり、前記反応混合物は好ましくは５０～２００℃に加熱される。

【００４０】

これら反応体の溶媒としても機能する液体希釈剤をこの反応混合物に添加するのが好ましい。適当な希釈剤としては、周囲温度で液体であり、５０～２００℃で沸騰する脂肪族又は芳香族炭化水素が挙げられる。代表的な希釈剤はアルコール、例えばメタノール、エタノール及びイソプロパノール、脂肪族炭化水素、例えばヘキサン及びヘプタン並びに液体芳香族炭化水素、例えばトルエン及びキシレンである。

【００４１】

本発明の接着促進添加剤は白金族金属で触媒された１００℃未満の温度のヒドロシリル化反応で硬化するオルガノシロキサン組成物中で特に有用である。この添加剤は、周囲温度で水蒸気の存在下にシラノールとケイ素に結合したアルコキシ又は他のケイ素に結合した加水分解性基の縮合反応により硬化するオルガノシロキサン組成物中でも有用である。両方のタイプのオルガノシロキサン組成物は多数の特許及び技術文献に記載されている。

【００４２】

本発明組成物を用いて調製される硬化された物質によって示される鉱物質の物質、例えばガラス及びアルミニウムへの接着力は、この硬化性組成物に第２の接着促進剤（以下、成分Ｄ’という）を添加することにより改善される。この成分は、ヒドロシリル化反応に参加する少なくとも１つの基及び少なくとも１つのシラノール又はケイ素に結合した加水分解性基を含む有機ケイ素化合物である。もし、シラノール及び／又は加水分解性の基も硬化反応に参加しているならば、成分Ｄ’は一般には必要でない。

【００４３】

成分Ｄ’は、式$R^5_dR^6_eSi(OX)_{4-d-e}$で示されるシラン又はシロキサン単位の少なくとも一部が式$R^5_dR^6_eSiO_{(4-d-e)/2}$及び$(OX)_fR^6_gSiO_{(4-f-g)/2}$で示される。これらの式において、$R^5$はこの組成物を硬化させるのに用いられる反応に参加する。例えば、この組成物がヒドロシリル化反応を用いて硬化するときは、R^5は水素原子又はヒドロシリル化を行いうる１価のエチレン性不飽和基から選ばれる。この組成物が光開始ラジカル反応によって硬化するときは、R^5は、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、メルカプト（－ＳＨ）又はアルケニルである。R^6は１価の非置換の又は置換された炭化水素基であり、ｄ及びｆは１、２又は３であり；ｅ及びｇは０、

１、２又は３であり；ｄ＋ｅの合計及びｆ＋ｇの合計は両方とも３を超えない。

【００４４】

ＯＸは、ヒドロキシ、炭素原子数１～４のアルコキシ基又はエノールオキシ基を表す。成分Ｄに関しては、アルコキシ又はエノールオキシ基は、これらの代替基が本発明接着添加剤を含むオルガノシロキサン組成物の硬化や貯蔵安定性を阻害しない限り他の加水分解性基で置き換えることができる。

【００４５】

成分Ｄ’がシロキサンであるときは、R^5 置換基を含む好ましくは１より多いシロキサン単位が存在し、これらの置換基は同じでも異なってもよい。本発明接着促進添加剤を含む組成物を硬化させるのに用いられる反応に依存して、R^5 で示される置換基は、炭素原子数２～２０のエチレン性不飽和炭化水素基、例えばビニル、アリル、５－ヘキセニル、１０－ウンデシレニル、３（メタ）アクリロキシプロピル及び３－グリシドキシプロピルを含む。

【００４６】

R^5 は、好ましくは水素原子、アルケニル基又は３－メタクリロキシプロピル基であり、R^6 は、好ましくは炭素原子数１～４のアルキルである。これらが好ましいのは、これらの成分を調製するのに必要な有機ケイ素化合物のコスト及び入手の容易さに基づいている。

【００４７】

シラノール及び／又は加水分解性基並びにヒドロシリル化反応に参加することのできる置換基に加えて、成分Ｄ’は、炭素を経由してこの成分のケイ素原子に結合している接着促進性反応性基、例えばエポキサイド基を含みうる。但し、これらの接着性促進性基がこの成分を含むオルガノシロキサン組成物の硬化と貯蔵安定性を阻害してはならない。

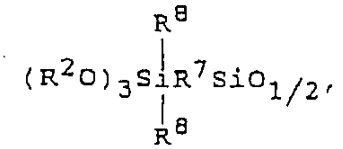
【００４８】

成分Ｄ’上に存在しうるエポキシ置換炭化水素基はグリシドキシプロピル及び４－エポキシシクロヘキシルエチルである。

【００４９】

成分Ｄ’の好ましい具体例において、シラノール又はＯＸで示される加水分解性基を含むケイ素原子は、次式で示されるシロキサン単位の一部であり：

【化１】



ここに、OR^2 はアルコキシ又はエノールオキシを表し、R^7 はアルキレン基を表し、R^8 は１価の非置換の又は置換された炭化水素基であり、成分Ｄ’の各分子はケイ素に結合した１～１０個の水素原子を含む。

【００５０】

成分Ｄ’として用いられるオルガノシロキサンの分子構造は直鎖状でも枝分かれしていてもよい。必要なシロキサン単位に加えて、成分Ｄ’は一般には、一般式 $R^9_f SiO_{(4-f)/2}$ で示される１又はそれ以上の種類の追加のシロキサン単位を含む。但し、ここに、R^9 は独立に１価の非置換の又は置換された炭化水素基から選ばれ、ｆは０、１、２又は３である。

【００５１】

成分Ｄ’の好ましい具体例において、R^9 は好ましくは炭素原子数１～４のアルキル基、炭素原子数１～４のハロアルキル又はフェニルである。最も好ましくは、各シロキサン単

位の上にある少なくとも１つの炭化水素基はメチルであり、もしあれば、残りの炭化水素基はフェニル及び／又は３，３，３－トリフルオロプロピルである。式$SiO_{4/2}$で示されるシロキサン単位が存在するときは、これらは成分Ｄ’中に存在するシロキサン単位の５０％までを構成しうる。

【００５２】

本発明組成物の成分Ｄ’として使用するに適したオルガノシロキサンを調製する方法は当技術分野において、記載されたものがある。１つの方法は少なくとも２つの加水分解性基を含む２又はそれ以上のシランの共加水分解である。これらのシランの少なくとも１つはエチレン性不飽和炭化水素基又はケイ素に結合した水素原子を含む。例えば、任意のエポキシ基を含むシロキサンはジメチルメトキシシラン、１又はそれ以上の種類の環状ジメチルシロキサン及び３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランの反応によって調製される。

【００５３】

トリアルコキシシリルアルキル基を含む成分Ｄ’の具体例は、ジメチルビニルシロキシ及び$SiO_{4/2}$単位を含むオルガノシロキサンコポリマーを、ケイ素に結合した水素原子及び３つの加水分解性基を有するトリエトキシシランのようなシランと反応させることによって調製できる。この反応はヒドロシリル化反応触媒の存在下に行うことができる。

【００５４】

ヒドロシリル化反応によって硬化するオルガノシロキサン組成物中の成分Ｄ’として使用可能なシランは、少なくとも１つのケイ素に結合した水素原子又はエチレン性不飽和炭化水素基及び少なくとも１つのケイ素に結合した加水分解性基又はシラノール基を含む。

【００５５】

適当なエチレン性不飽和基は、ビニル、アリル、５－ヘキセニル、１０－ウンデシレニル及び３（メタ）アクリロキシプロピルである。

【００５６】

好ましいシランは、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、５－ヘキセニルトリメトキシシラン、及び３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

【００５７】

成分Ｄ及び成分Ｄ’を含む接着促進性添加剤の濃度は、硬化した組成物の望みの表面への凝集結合を与えるに充分なものである。これは一般に硬化性組成物の重量を基準として少なくとも１重量％の接着促進剤を必要とする。２．５～１０ｗｔ％の濃度が好ましい。

【００５８】

オルガノシロキサン組成物が望みの条件下で完全に硬化する能力及び／又は硬化した組成物の性質は、接着促進性添加剤の濃度が、硬化性組成物の重量を基準として１０ｗｔ％を超えると、悪影響をうける。

【００５９】

本発明の目的にとって、凝集結合は凝集破壊（ＣＦ）によって特徴付けられ、これは硬化したオルガノシロキサン材料と基体の間の結合力が、硬化した材料の引っ張り強度を超えるとき生じる。典型的な接着力試験において、硬化した材料の層が基体から離れるまで、増大する力が硬化した材料の層に加えられる。

【００６０】

凝集破壊は、硬化したオルガノシロキサン材料とそれが硬化反応の間に接していた基体との界面よりもむしろ、この材料の体内で起こる。硬化した材料の少なくとも一部は基体に接着したまま残る。

【００６１】

成分Ｄ’が存在するときは、それは、一般には全接着促進性添加剤の１０～５０ｗｔ％、好ましくは２０～４０ｗｔ％を構成する。

【００６２】

本発明の好ましい硬化性オルガノシロキサン組成物のポリオルガノシロキサン成分、即ち成分Ａは、これら組成物の重要な成分である。これらの組成物はヒドロシリル化反応によ

り硬化するから、成分Ａは少なくとも２個のケイ素に結合したアルケニル基を各分子中に有する。

【００６３】

適当なアルケニル基は１～１０個の炭素原子を含み、例えばビニル、アリル及び５－ヘキセニルがある。成分Ａ中に存在するアルケニル基以外のケイ素に結合した有機基は、一般には１価の炭化水素基又はハロゲン化された１価の炭化水素基であり、アルキル基、例えばメチル、エチル及びプロピル；アリール基、例えばフェニル；並びにハロゲン化アルキル基、例えば３，３，３－トリフルオロプロピルが例示される。

【００６４】

成分Ａの分子構造は、本発明にとって重要ではなく、最終の硬化された組成物に望まれる物性によって決定されるであろう。この組成物を硬化することにより調製されるエラストマー及び他の生成物の引っ張り強度の有用な水準を実現するためには、この成分の分子量は２５℃での粘度を０．１Ｐａ・ｓより大きくするに充分であるべきである。

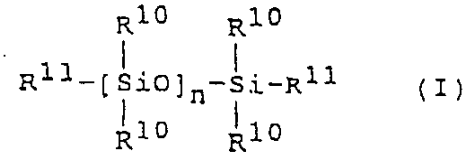
【００６５】

成分Ａの分子量の上限は特に限定されず、一般には硬化性オルガノシロキサン組成物の加工性によってのみ限定される。このポリオルガノシロキサンは、注入できる液体から、ウィリアムス可塑性値（Ｗｉｌｌｉａｍｓ　ｐｌａｓｔｉｃｉｔｙ　ｖａｌｕｅｓ）によって特徴付けられるガムタイプポリマーの範囲にわたる。

【００６６】

成分Ａの好ましい具体例は、次の一般式Ｉで示されるポリジオルガノシロキサンであり：

【化２】



(I)

ここに、各R^{10}は、独立に１価の炭化水素基から選ばれ、R^{11}は、ビニル又は他のアルケニル基を表し、ｎは粘度が少なくとも１００センチポアズ（０．１Ｐａ・ｓ）、好ましくは０．１～１０Ｐａ・ｓに等しい重合度を表す。

【００６７】

この明細書で用いているように、１価の炭化水素基としては、炭素原子数１～２０のアルキル、例えばメチル、エチル、ｎ－ヘキシル及びｎ－ドデシル；アルケニル、例えばビニル及びアリル；シクロアルキル、例えばシクロヘキシル；アリール基、例えばフェニル及びナフチル；アラルキル、例えばベンジル及びアルカリール、例えばトリル及びキシリルが挙げられる。

【００６８】

R^{10}で示される炭化水素基は、非置換のものであるか、又は貯蔵安定性及び硬化に悪影響を与えず、またこれら組成物から調製した硬化した物の性質に悪影響を与えない置換基、例えばハロゲン原子を含みうる。

【００６９】

式Ｉ中の各ケイ素原子上の２つのR^{10}置換基は、同一であるか又は異なり、炭素原子数１～２０である。炭素原子数１～１０の範囲が、対応するモノマーの入手の容易さの故に好ましい。最も好ましくは、各ケイ素原子上の少なくとも１つの炭化水素基がメチルであり、もし残りがあれば、それらはビニル、フェニル及び／又は３，３，３－トリフルオロプロピルである。この優先性はポリジオルガノシロキサンを調製するのに一般に用いられる反応体の入手の容易性、及びこれらポリジオルガノシロキサンから調製された硬化されたエラストマーの性質に基づく。同じ理由から、R^{11}は好ましくはビニル又は５－ヘキセニ

ルである。

【００７０】

エチレン性不飽和炭化水素基を末端位置に含む成分Ａの具体例の代表は、ジメチルビニルシロキシ－末端ポリジメチルシロキサン、ジメチルビニルシロキシ－末端ポリメチル－３，３，３－トリフルオロプロピルシロキサン、ジメチルビニルシロキシ－末端ジメチルシロキサン／３，３，３－トリフルオロプロピルメチルシロキサンコポリマー及びジメチルビニルシロキシ－末端ジメチルシロキサン／メチルフェニルシロキサンコポリマーである。

【００７１】

対応するハロシランの加水分解及び縮合による、又は環状ポリジオルガノシロキサンの縮合による本発明組成物の成分Ａの調製方法は、特許及び他の文献に充分に開示されているので、この明細書で詳細に説明する必要はない。

【００７２】

高水準の物性、例えば引き裂き強さを要求する用途には、この硬化性オルガノシロキサン組成物中にエチレン性不飽和炭化水素基を両末端及び非末端のケイ素原子に結合して含む第２のポリジオルガノシロキサンを添加することが望ましいであろう。

【００７３】

本発明の好ましい硬化性オルガノシロキサン組成物は、成分Ａの硬化剤として機能する少なくとも１つのオルガノハイドロジェンシロキサンを含む。ヒドロシリル化触媒、即ち成分Ｃの存在下に、成分Ｂ中のケイ素に結合した水素原子は、成分Ａ中のケイ素に結合したアルケニル基と、ヒドロシリル化と呼ばれる付加反応を行い、本発明組成物の架橋と硬化をもたらす。

【００７４】

成分Ｂは、各分子中に少なくとも２つのケイ素に結合した水素原子を有する。もし、成分Ａが１分子あたり唯２つのアルケニル基を含むときは、成分Ｂは、最終的に硬化した生成物中に架橋構造を実現するために、平均して２より多くのケイ素に結合した水素原子を有しなければならない。

【００７５】

成分Ｂ中に存在するケイ素に結合した有機基は、成分Ａの有機基と同じ１価の炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基から選ばれる。成分Ｂ中の有機基は、好ましくはエチレン性及びアセチレン性不飽和が実質的にない。成分Ｂの分子構造は直鎖状、枝を有する直鎖状、環状又はネットワークでありうる。

【００７６】

成分Ｂの分子量は特に限定されないが、粘度が２５℃で３～１０，０００センチポアズ（０．００３～１０Ｐａ・ｓ）であるのが好ましい。

【００７７】

成分Ｂの濃度は、硬化性組成物中のケイ素に結合した水素原子対アルケニル基のモル比が０．５～２０となるに充分なものである。０．５～２の範囲が好ましい。

【００７８】

硬化性組成物が、アルケニル基１モルあたりのケイ素に結合した水素原子の含量が０．５モルより小さいときは、硬化後に望みの物性を実現することは不可能であろう。この比が、アルケニル基１モルあたりケイ素に結合した水素が２０モルを超えるときは、硬化した物の物性は、時間と共に変化するであろう。

【００７９】

本発明組成物の硬化は、周期律表の白金族からの金属又はそのような金属の化合物であるヒドロシリル化触媒によって触媒される。これらの金属としては、白金、パラジウム及びロジウムが挙げられる。ヒドロシリル化反応におけるこれら触媒の高い活性レベルの故に、白金及び白金化合物が好ましい。

【００８０】

好ましい硬化触媒の例としては、白金黒、種々の固体担体上の金属白金、塩化白金酸、塩

化白金酸のアルコール溶液、並びにオレフィンのようなエチレン性不飽和化合物、及びケイ素に結合したエチレン性不飽和炭化水素基を含むオルガノシロキサンのような液体エチレン性不飽和化合物との塩化白金酸の錯体がある。エチレン性不飽和炭化水素基を含む上記オルガノシロキサンとの塩化白金酸の錯体は、米国特許Ｎｏ.３４１９５９３に記載されており、これは好ましい触媒を教えている。

【００８１】

本発明組成物における成分Ｃの濃度は、白金金属の重量を基準として、成分Ａ及びＢの合計重量に対して、０．１～５００ppm 、好ましくは１～５０ppm 、である。

【００８２】

硬化は白金０．１ppm 未満では満足に進行せず、一方５００ppm より多くを用いても硬化速度の増加はさほど認められず、不経済である。上記成分Ａ、Ｂ及びＣの混合物は周囲温度で硬化を始めるであろう。比較的長い作業時間、即ち「ポットライフ」を得るために、周囲条件下での触媒の活性を、適当な抑制剤の添加によって遅延させ又は抑制することができる。

【００８３】

公知の白金触媒抑制剤は、米国特許Ｎｏ.３４４５４２０に開示されたアセチレン性化合物を含む。２－メチル－３－ブチン－２－オールのようなアセチレン性アルコールは、２５℃での白金含有触媒の活性を抑制する好ましい種類の抑制剤である。これらの触媒抑制剤を含む組成物は、実用的な速度で硬化させるためには、一般に７０℃又はそれ以上に加熱する必要がある。

【００８４】

周囲条件下での硬化性組成物のポットライフを増すことを望むならば、これは米国特許Ｎｏ.３９８９６６７に記載された種類のアルケニル置換シロキサンを用いて達成することができる。環状メチルビニルシロキサンが好ましい。

【００８５】

白金１モルあたり抑制剤１モルという低い濃度でも、場合によっては貯蔵安定性及び硬化速度を与えるであろう。他の例では、白金１モルあたり抑制剤５００モル又はそれ以上の濃度が必要である。与えられた組成物における与えられた抑制剤の最適濃度は日常的実験によって容易に決定できるので本発明の一部を構成しない。

【００８６】

成分Ａ、Ｂ及びＣとして上に述べたポリオルガノシロキサン、硬化剤及び触媒に代えて、本発明接着促進添加剤に用いるに適した代替オルガノシロキサン組成物の一種は、１分子あたり少なくとも２個のシラノール基を有するポリオルガノシロキサン、硬化剤としてのケイ素に結合した少なくとも３つの加水分解性基を含む有機ケイ素化合物、及び任意の硬化触媒を含む。適当な加水分解性基としてはアルコキシ、エノールオキシ、ケトキシモ及びアセトキシのようなカルボキシが挙げられる。

【００８７】

第２の種類の代替組成物は、公知の種類の化合物が紫外線又は高エネルギー電子のような放射線に曝されたときに発生するラジカル又はカチオンの反応を用いて硬化する。

【００８８】

本発明組成物を用いて調製される前記硬化したエラストマーの高水準の引き裂き強さ及び他の物性を実現するためには、微細に分割したシリカのような強化充填材を加えるのが好ましい。硬化性組成物の加工の間に「クレーピング（ｃｒｅｐｉｎｇ）」又は「クレープ硬化（ｃｒｅｐｅ　ｈａｒｄｅｎｉｎｇ）」と呼ばれる現象を防ぐために、シリカ及び他の強化充填材がしばしば、１又はそれ以上の公知の充填材処理剤で処理される。

【００８９】

微細に分割された形のシリカは好ましい強化充填材である。ヒュームドシリカは特に好ましい。なぜなら、それらは比較的大きい表面積を有し、その面積は典型的には少なくとも５０m^2／ｇであるからである。少なくとも２００m^2／ｇの表面積を有する充填材は、本発明方法に使用するに特に好ましい。

【００９０】
これら組成物に用いられる微細に分割されたシリカ又は他の強化充填材の量は、少なくとも部分的には硬化したエラストマーに望まれる物性によって決定される。液体の、又はポンプ輸送可能なポリオルガノシロキサン組成物は、ポリジオルガノシロキサンの重量を基準として、典型的には１０～６０ｗｔ％のシリカを含む。この値は、好ましくは３０～５０ｗｔ％である。
【００９１】
前記充填材処理剤は、加工の間、オルガノシロキサン組成物のクレーピングを防ぐのに適していることが開示された低分子量有機ケイ素化合物のいずれであってもよい。前記処理剤は、典型的には１分子あたり平均２～２０個の反復単位を有する液体ヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、及び充填材を処理するときに用いられる条件下に加水分解し縮合するヘキサオルガノジシロキサン及びヘキサオルガノジシラザンのような有機ケイ素化合物である。好ましくは、処理剤上にあるケイ素に結合した炭化水素基の一部は、成分Ａ及びＢ中に存在する大部分の炭化水素基と同じである。少量の水が加工助剤としてシリカ処理剤と共に加えられていてもよい。
【００９２】
この処理剤は、シリカ又は他の充填剤の表面上に存在するケイ素に結合した水酸基と反応して、硬化性組成物中に存在するこれら粒子とポリオルガノシロキサンの間の相互作用を減らすように機能する、と考えられる。
【００９３】
シリカ充填材を使用するときは、これは、好ましくは本発明の組成物の他の成分の少なくとも一部の存在下で、この充填材が完全に処理され均一に分散されて均質な材料を形成するまで混合することにより処理する。
【００９４】
この充填材の処理の間に存在する成分は、典型的にはシリカ処理剤と、ここで成分Ａと呼ぶポリジオルガノシロキサンの少なくとも一部を一般には含む。
【００９５】
本発明のオルガノシロキサン組成物は、接着性に加えて硬化された組成物にある種の物性を与えもしくはこれを高めるために、又は硬化性組成物の加工を便ならしめるために、この種の硬化性組成物中に従来存在した１又はそれ以上の添加剤を加えることができる。
【００９６】
典型的な添加剤は、非強化性充填材、例えば石英、アルミナ、マイカ及び炭酸カルシウム；顔料、例えばカーボンブラック及び二酸化チタン；染料；難燃剤並びに熱及び／又は紫外線安定剤である。硬化したオルガノシロキサン組成物の物性を改善するために、１又はそれ以上の強化充填材の代わりに、又はこれとの組み合わせで樹脂状オルガノシロキサンコポリマーを用いることができる。
【００９７】
樹脂状コポリマーの好ましいタイプは、一般式$R^{12}_3\ SiO_{1/2}$で示されるトリオルガノシロキシ単位及び一般式$CH_2=CH(R^{13})_2\ SiO_{1/2}$で示されるジオルガノビニルシロキサン単位に加えて、一般式$SiO_{4/2}$で示される反復単位を含む。R^{12}及びR^{13}は独立に、先に成分ＡのR^9基について定義したような、１価の炭化水素基又は置換された１価の炭化水素基である。
【００９８】
この樹脂状コポリマーにおけるトリオルガノシロキシ単位及びジオルガノビニルシロキサン単位の組み合わせ対$SiO_{4/2}$単位のモル比は０．７～１．２である。前記ビニル含有単位は前記コポリマーの２～８ｗｔ％を占め、このコポリマーは好ましくは１分子あたり少なくとも２個のビニル基を含む。このコポリマーの好ましい具体例において、ジオルガノビニルシロキシ単位対トリオルガノシロキシ単位対$SiO_{4/2}$単位のモル比の範囲は０．０８～０．１対０．０６～１対１．０である。
【００９９】

前記樹脂状コポリマーは米国特許Ｎｏ.２６７６１８２に記載されているようにして調製でき、この特許はこれら樹脂の調製と範囲を教えている。この特許に記載されたコポリマーは、２～２３ｗｔ％の水酸基を含み、これは本発明コポリマーの前駆体についての好ましい最大値約０．８ｗｔ％よりかなり高い。この前駆体の水酸基含量は、米国特許Ｎｏ.２６７６１８２の濃度範囲よりも高い濃度のトリオルガノシロキシ単位を用いることにより望みのレベルに、好都合に減らすことができる。

【０１００】

本発明の組成物は、全ての成分を周囲温度で組み合わせることにより調製することができる。先行技術に述べられたどんな混合方法及び装置もこの目的のために用いることができる。用いられる特定の装置は成分及び最終的な硬化性組成物の粘度によって決定されるであろう。適当なミキサーは、パドル型ミキサー、ニーダー型ミキサー及び２本ロール又は３本ロールミルを含む。

【０１０１】

混合中の成分の冷却は、この組成物の時期尚早の硬化を避けるために望ましいであろう。

【０１０２】

ヒドロシリル化反応によって硬化する硬化性オルガノシロキサン組成物にとって好ましい貯蔵安定性を最大にするために、これらの組成物は好ましくは、使用されるまで閉じた容器中に保持される。もし、比較的大きな貯蔵安定性が望まれるならば、これらの組成物は、２又はそれ以上の容器中に、オルガノハイドロジェンシロキサン（成分Ｂ）及び白金族金属触媒（成分Ｃ）は別々の容器に、詰めることができる。

【０１０３】

成分Ａ及びＢの種類及び濃度に依存して、本発明組成物を用いて調製した硬化したオルガノシロキサン材料は、その性質がもろい樹脂ないしエラストマーないしゲルに変化することができ、皮膜として、成形物として又は押し出し物として、種々の末端用途に有用である。充填材のない材料は、トランジスター及び集積回路のような傷付きやすいエレクトロニクス装置を、この装置を作動に悪影響を与えうる水蒸気及び他の環境物質からの損傷から保護するための接着剤、保護皮膜、カプセル剤及びポッティング組成物として特に有用である。この組成物は個々の装置又は他のエレクトロニクス部品と共にマウントされた（ｍｏｕｎｔｅｄ）多数のこれら装置を含む回路基板を被覆するのに用いうる。

【０１０４】

本発明組成物は、スプレー、浸漬、流し込み、押し出しにより、又ははけ塗り、ローラーもしくは被覆棒を用いることによって、基体に適用できる。個々の適用方法の選択は、少なくとも部分的に硬化性組成物の粘度によって決定されるであろう。この組成物の粘度は、当技術分野で公知の適当な希釈溶媒又は反応性希釈剤を用いて減らすことができる。

【０１０５】

本発明の接着添加剤を含むオルガノシロキサン組成物は、２５℃という低い温度で硬化の間に凝集力で種々の有機又は無機の基体に接合する。比較的低い温度で硬化させるときに接着を発達させる、これら組成物の能力は、中には白金族金属触媒を抑制しうるものもある先行技術の接着添加剤を含む類似のオルガノシロキサン組成物を硬化させる１００℃を超えるような高い温度には耐えられない、傷つきやすい材料へ、これら組成物を適用するに適したものとする。

【０１０６】

好ましい組成物は、周囲条件下で数時間の期間で硬化する。白金で触媒されるヒドロシリル化反応により硬化する他の組成物についてそうであるように、硬化は加熱により促進される。２５℃～８０℃の硬化温度が好ましい。

【０１０７】

【実施例】

以下の例は本発明の好ましい硬化性組成物を述べるものである。特に断らない限り、例中の全ての部及びパーセンテージは重量基準であり、粘度は２５℃で測定した。

【０１０８】

多価アルコールとアルコキシシランの部分エステル交換反応生成物を調製するのに用いられた一般的な方法は、次のようである：

【０１０９】

三つ口丸底ガラス反応器にアルコキシシラン及びテトラアルキルチタネートを装填した。次いで、この反応器に、磁気攪拌機、温度計、添加ロート、蒸留ヘッド（ｄｉｓｔｉｌｌａｔｉｏｎ　ｈｅａｄ）、コンデンサー、ドライアイスで冷却した受器フラスコ、ドライアイスで冷却したフィンガートラップ（ｆｉｎｇｅｒ　ｔｒａｐ）及び窒素を反応器に導入する管を装備した。全てのガラス器は使用の前に１２０℃で乾燥した。多価アルコール及び等重量のエチルアルコールを添加ロートに入れた。

【０１１０】

次いで、反応器を乾燥窒素でフラッシュし、内容物を攪拌し、７５℃に加熱し、このとき多価アルコール溶液をゆっくりと加えた。窒素の流れを反応を通じて維持した。次いで、反応混合物を１０５℃に加熱し、追加の留出物が集まらなくなるまでこの温度に維持した。これには一般に０．５～１．５時間を要し、このとき反応器内部の圧力を４０mmHg（５．３ｋＰａ）に減らし、このレベルで２０分維持した。

【０１１１】

得られた反応混合物を周囲温度に冷却し、大気圧にした。留出物は、真空をかける前は、主にエチルアルコールであった。減圧下では、エチルアルコールとテトラエチルオルトシリケートの混合物が集まった。

【０１１２】

テトラエチルオルトシリケート（８７．０４ｇ，０．４１８モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及びエチレングリコール（１２．９６ｇ，０．２０９モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ１を調製した。一般的な方法に述べられているような同重量のエチルアルコールの代わりに、乾燥テトラヒドロフランで、その多価アルコールを５０mLに希釈した。多価アルコールを５４分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を１０５℃に加熱し、１．５時間大気圧下に保った。この期間に集まった５２．３ｇの留出物は、ガス液クロマトグラフィー（ＧＬＣ）を用いて分析したところ、２８．５％のエチルアルコール、１５．０％のテトラエチルオルトシリケート及び５６．４％のテトラヒドロフランを含んでいた。減圧下にこの反応混合物の加熱を２０分続けた。この期間に集まった１１．４ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、０．２％のエチルアルコール、及び９９．４％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。

【０１１３】

前記反応器は５１．３ｇの不透明な流体を含んでいた。放置すると、少量の白い析出物が沈殿し、この液体は濁った。以下この液体を成分Ｄ１と呼ぶ。

【０１１４】

テトラエチルオルトシリケート（８４．５６ｇ，０．４０６モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及び１，２－プロパンジオール（１５．４４ｇ，０．２０３モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ２を調製した。その多価アルコールを６０分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を沸点に加熱し、２０分大気圧下に保った。この期間に集まった２９．５ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８７．３％のエチルアルコール及び１２．６％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。減圧下に加熱を続け、この期間に集まった１４．５ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、２３．７％のエチルアルコール及び７６．１％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器は６４．２ｇの黄褐色透明な流体を含み、以下これを成分Ｄ２という。

【０１１５】

テトラエチルオルトシリケート（８２．２２ｇ，０．３９５モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及び１，２－ブタンジオール（１７．７８ｇ，０．１９７モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ３を調製した。その多価アルコールを４３分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を大気圧下で沸点で４４分加熱した。この期間に集まった３２．３ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８９．２％のエチルアルコール及び１０．７％のテトラエチ

ルオルトシリケートを含んでいた。次いで、反応混合物を沸点で、減圧下に加熱した。この期間に集まった８．５ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、４５．０％のエチルアルコール及び５４．８％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器は７２．８ｇの黄褐色透明な流体を含み、以下これを成分Ｄ３という。

【０１１６】

テトラエチルオルトシリケート（８２．２２ｇ，０．３９５モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及び１，３－ブタンジオール（１７．７８ｇ，０．１９７モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ４を調製した。その多価アルコールを５２分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を大気圧下で沸点で１０５分加熱した。この期間に集まった３６．２ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８８．１％のエチルアルコール及び１１．２％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。反応混合物の加熱を、減圧下で２０分続けた。この期間に集まった１５．０ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、１．０％のエチルアルコール及び９１．４％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器は５９．６ｇの黄褐色透明な流体を含み、以下これを成分Ｄ４という。

【０１１７】

テトラエチルオルトシリケート（７９．７１ｇ，０．３８２モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及びジエチレングリコール（２０．２９ｇ，０．１９１モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ５を調製した。その多価アルコールを５８分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を大気圧下で沸点で２６分加熱した。この期間に集まった３５．５ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８６．４％のエチルアルコール及び１３．６％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。次いで、反応器の内容物を減圧下で加熱したとき、集まった１８．４ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、３４．９％のエチルアルコール及び６４．２％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器は５９．６ｇの黄褐色透明な流体を含み、以下これを成分Ｄ５という。

【０１１８】

テトラエチルオルトシリケート（７５．６５ｇ，０．３６３モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及び１，２，６－ヘキサントリオール（２４．３５ｇ，０．１９６モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ６を調製した。そのアルコールを４０分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を大気圧下で沸点で３５分加熱した。この期間に集まった４４．１８ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８６．６％のエチルアルコール及び１３．４％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応混合物を減圧下で加熱したとき、３．９ｇの留出物が集まり、これは、ＧＬＣ分析で、６９．４％のエチルアルコール及び３０．６％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この時点で、液体の表面にフィルムが現れ始めた。次いで、この反応器中の圧力を大気圧に戻し、加熱を停止した。この反応器は９３．８ｇの輝黄色の流体を含み、これは周囲温度に冷却すると透明な黄色の固体になった。以下これを成分Ｄ６という。

【０１１９】

テトラエチルオルトシリケート（８７．１７ｇ，０．４１８モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及びグリセロール（１２．８３ｇ，０．１３９モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ７を調製した。その多価アルコールを１３３分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を大気圧下で沸騰させながら４５分加熱した。この期間に集まった３１．２ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８６．６％のエチルアルコール及び１３．４％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。減圧下での蒸留はこの生成物については行わなかった。この反応器は７８．２ｇの透明な流体を含んでおり、この流体は少量の懸濁した固体を含み、これは放置すると沈殿した。この物質を以下成分Ｄ７という。

【０１２０】

テトラエチルオルトシリケート（８７．０４ｇ，０．４１８モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及び無水エチレングリコール（１２．９６ｇ，０．２０９モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ８を調製した。その多価アルコールを５５分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を大気圧下で沸騰させつつ８０分加熱した。この期間に集まった３０

．２ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、９２．６％のエチルアルコール及び７．４％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この時点で、反応混合物の加熱を、減圧下で継続した。この期間に集まった１３．１ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、３１．９％のエチルアルコール及び６７．２％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器は６７．８ｇの黄褐色の流体を含み、以下これを成分Ｄ８という。

【０１２１】

テトラエチルオルトシリケート（８２．３４ｇ，０．３９５モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及びトリメチロールプロパン（１７．６６ｇ，０．１３２モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ９を調製した。その多価アルコールを８２分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を沸騰させつつ３２分加熱した。この期間に集まった４４．４ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８８．８％のエチルアルコール及び１１．１％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。反応混合物の加熱を、減圧下で継続した。この期間に集まった１８．６ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、１４．６％のエチルアルコール及び８５．１％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器は６０ｇの黄色透明な流体を含み、以下これを成分Ｄ９という。

【０１２２】

テトラエチルオルトシリケート（８２．２２ｇ，０．３９５モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及び１，４－ブタンジオール（１７．７８ｇ，０．１９７モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ１０を調製した。その多価アルコールはエチルアルコールで希釈せず、この反応混合物に４分の期間かけて加えた。この時点で反応器内容物を大気圧下で沸騰させつつ７６分加熱した。この期間に集まった１９．８ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８４．０％のエチルアルコール及び１４．６％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。次いで、反応混合物の加熱を、減圧下で継続した。この期間に１３．１ｇの留出物が集まり、ＧＬＣ分析で、１．８％のエチルアルコール及び９４．９％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。この反応器中に残った６８．９ｇの透明な淡黄色の流体を以下成分Ｄ１０という。

【０１２３】

テトラエチルオルトシリケート（８１．９１ｇ，０．３９３モル）、テトラブチルチタネート（０．１ｇ）及びグリセロール（１８．０９ｇ，０．１９６モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ１１を調製した。エチルアルコールを用いてこの多価アルコールを希釈して５０mLとし、同重量を用いることはしなかった。このアルコールを１３５分の期間かけて加え、この時点で反応混合物を沸点で８０分加熱した。この期間に集まった５２．８ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８９．４％のエチルアルコール及び１０．６％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。反応器内の圧力を減らして、追加の液体を除いたとき、反応器内の液体の表面に個体フィルムが形成された。この時点で、この反応器中の圧力を大気圧に戻し、反応混合物の加熱を停止した。

【０１２４】

この反応器は７１．４ｇの液体を含み、これは冷却すると固化し、やや濁った。７０℃に温めると、この生成物は流体となり、これは冷却すると再び固化した。以下この反応生成物を成分Ｄ１１という。

【０１２５】

接着添加剤Ｄ１１（４２．５３ｇ）を、その融点より高い温度に温め、テトラエチルオルトシリケート（１０．６０ｇ）と混合することにより接着添加剤Ｄ１２を調製した。

【０１２６】

テトラエチルオルトシリケート（ＴＥＯＳ）及びエチルポリシリケート（ＥＰＳ）を、比較の目的で接着添加剤として用いた。接着の発達の速度を増すための触媒としてテトラブチルチタネート（ＴＢＴ）を用いた。

【０１２７】

テトラエチルオルトシリケート（１２６．３３ｇ，０．６１モル）、２，５－ジイソプロポキシ－ビスエチルアセトアセテートチタン（０．１５ｇ）及びエチレングリコール（２

３．６７ｇ，０．３８モル）を反応させて、接着添加剤Ｄ１３を調製した。そのエチレングリコールを２３．６７ｇのエチルアルコールを用いて希釈し、次いでこれを反応器内容物に１００分かけて加え、その間反応器温度を８０～８５℃に維持した。多価アルコール溶液の添加が終了したとき、この反応混合物を１３５分かけて大気圧下で１３０℃に加熱した。この期間に集まった６５．８３ｇの留出物は、ＧＬＣ分析で、８６．０％のエチルアルコール及び１３．９％のテトラエチルオルトシリケートを含んでいた。反応器中の残留物は１０３．３３ｇの黄褐色不透明な流体であった。放置すると、沈殿が生じ、この液体は濁っていた。この液相を以下成分Ｄ１３という。

【０１２８】

トルエンで希釈して白金含量０．９９ｗｔ％とした塩化第二白金とｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンの反応生成物の存在下で、オルガノハイドロジェンシロキサンをアリルグリシジルエーテル及びヘキセニルトリメトキシシランを反応させることによって接着添加剤Ｄ１４を調製した。磁気で運転された攪拌棒、温度計、添加ロート、蒸留ヘッド（ｄｉｓｔｉｌｌａｔｉｏｎ　ｈｅａｄ）、コンデンサー、ドライアイスで冷却した受器フラスコ、ドライアイスで冷却したフィンガートラップ（ｆｉｎｇｅｒ　ｔｒａｐ）及び窒素と４ｗｔ％の酸素の混合物を導入するための管を備えた３つ口丸底ガラス反応器に、ケイ素に結合した水素原子を１ｗｔ％含むジメチルハイドロジェンシロキサン／$SiO_{4/2}$　３０．８０ｇ、トルエン５０．０５ｇ、及び上記白金触媒溶液３滴を入れた。このガス混合物をこの反応器を通して循環させた。次いで、この反応混合物を１００℃に加熱し、この時点で６．９４ｇのアリルグリシジルエーテル及び１２．２９ｇのヘキセニルメトキシシランをトルエンで全体積が５０mLとなるように希釈したものの添加を開始した。エチレン性不飽和化合物の添加は４時間１５分を要した。この時点でＧＬＣ分析は、少なくとも９５％の反応が起こっていることを示した。次いで、揮発性液体を１００℃、圧力１５mmHg（２．０ｋＰａ）で反応器から除いた。この反応器中に残っている液体を集めた。以下、これを成分Ｄ１４という。

【０１２９】

接着添加剤Ｄ１５は、ナトリウムメトキサイドから蒸留したヘキセニルトリメトキシシランであった。

【０１３０】

上記サンプルを室温で１～３日、又は強制空気循環路中７０℃で３０分硬化させ、同じ日に接着性について試験し、次いで室温で１日硬化させた。

【０１３１】

この接着試験は、硬化した皮膜を金属製へらの刃ではぎ取り、皮膜を表面に残すことなく除く（接着破壊、ＡＦ）ことができるか、又は皮膜内に破壊が起こって、試験領域中に皮膜材料の少なくとも一部が基体に接着している（凝集破壊、ＣＦ）かを測定した。サンプルによっては、皮膜はある領域では接着破壊を示し、他の領域では凝集破壊を示した（ＡＦ／ＣＦ）。

【０１３２】

凝集破壊を示す皮膜を更に試験して基体上の残渣及び隣接する被覆物質が指でこすって取り除けるかどうかを測定した。もし皮膜がこのようにして除くことができれば、皮膜を取り除くに必要な圧力を主観的な尺度で、低（ＷＥ）、中（ＷＭ）又は高（ＷＤ）で評価した。

【０１３３】

（例１）

以下の成分を混合することにより、硬化性オルガノシロキサン組成物を調製した：

【０１３４】

成分Ａとして、粘度０．４５Ｐａ・ｓのジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン９８部；

【０１３５】

充填剤として、平均粒径５μｍ の石英９３部；

【０１３６】
成分Ｂとして、１分子あたり平均５つのメチルハイドロジェンシロキサン単位及び３つのジメチルシロキサン単位を持ち、ケイ素に結合した水素原子含量約０．８ｗｔ％のトリメチルシロキシ末端ポリジオルガノシロキサン６．０部；
【０１３７】
成分Ｃとして、六塩化白金酸と、白金含量０．６ｗｔ％となるに充分な量の液体ジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンで希釈したｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物０．２部；
０．９部の酸化亜鉛；
０．５部のカーボンブラック；
０．１部の環状メチルビニルシロキサン。
【０１３８】
１５重量部のこの硬化性オルガノシロキサン組成物に、表１中に掲げた種類及び量の接着促進成分を加えることによって、試験サンプルを調製した。この組成物はまた、０．０１５部のテトラブチルチタネートも含んでいた。本発明の範囲外の比較サンプルは、番号の前に文字「Ｃ」を付けて区別した。
【０１３９】
〔表１〕

	Ｃ１	Ｃ２	Ｃ３	Ｃ４	Ｃ５	Ｃ６
添加剤	ＥＰＳ	ＥＰＳ	ＴＥＯＳ	ＴＥＯＳ	Ｄ１	Ｄ１
部	０．３８	０．７５	０．３１	０．７５	０．３８	０．７５

【０１４０】
閉じ込められた気泡を除くために減圧下に置いた後、基体上に０．００８インチ（０．２㎜）の厚さとなるように、各サンプルの部分をドローダウンした（ｂｅ　ｄｒａｗｎ　ｄｏｗｎ）。
【０１４１】
それについて、硬化性組成物を評価した基体は、ガラス顕微鏡スライド（ガラス）、寸法７．６×１２．７㎝のパネルで、タイプ３００３　Ｈ１４合金から形成される艶出し面（ｍｉｌｌ　ｆｉｎｉｓｈ）アルミニウム（Ｑ－Ｐａｎｅｌから入手可能）（艶出しＡｌ）、寸法２．５×７．６㎝のタイプ２０２４　Ｔ３剥き出しの（ｂａｒｅ）アルミニウムパネル（剥き出しＡｌ）、寸法２．５×７．６㎝のエポキシ結合したファイバーグラスパネル（Ｇ－１０としてＡｌｍａｃ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ，　Ｉｎｃ．から入手可能）エポキシ、及び寸法２．５×７．６㎝の銅メッキしたエポキシサイドパネル（銅）であった。
【０１４２】
室温での硬化の後の結果は、表２に要約し、炉硬化の後の結果を表３に示す。
【０１４３】

〔表２〕

サンプル	ガラス		剥き出しＡｌ		艶出しＡｌ		銅		エポキシ	
	１日	３日	１日	３日	１日	３日	１日	３日	１日	３日
Ｃ１	CF	CF	AF	AF	AF/CF	CF	AF	AF	AF	AF
Ｃ２	CF	CF	AF	AF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
Ｃ３	AF	AF	AF	AF	AF	AF/CF	AF	AF	AF	AF
Ｃ４	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
Ｃ５	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	WM	CF
Ｃ６	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

【０１４４】

〔表３〕

サンプル	ガラス		剥き出しＡｌ		艶出しＡｌ		銅		エポキシ	
	１日	３日	１日	３日	１日	３日	１日	３日	１日	３日
Ｃ１	CF	CF	AF	AF	AF/CF	CF	AF	AF	AF	AF
Ｃ２	CF	CF	AF	AF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
Ｃ３	AF	AF	AF	AF	AF	AF/CF	AF	AF	AF	AF
Ｃ４	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
Ｃ５	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	WM	CF
Ｃ６	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

【０１４５】

表２及び３のデータは、室温であれ、低温での短時間の硬化であれ、Ｃ１～Ｃ４に対するＣ５及びＣ６の組成物の、多数の基体への優れた接着力を証明している。

【０１４６】

（例２）

成分Ｄ１～Ｄ９を用いて例１に記載したようにして、硬化性組成物を調製した。各サンプルは０．０１部のＴＢＴを有していた。接着促進成分の濃度を表４に示す。

【０１４７】

〔表４〕

サンプル	C21	C22	C23	C24	C25	C26	C27	C28	C29	C30
硬化性組成物、部	9.8	9.5	9.8	9.5	9.8	9.5	9.8	9.6	9.8	9.5
添加剤	Ｄ１	Ｄ１	Ｄ２	Ｄ２	Ｄ３	Ｄ３	Ｄ４	Ｄ４	Ｄ５	Ｄ５
部	0.28	0.51	0.26	0.50	0.25	0.51	0.26	0.51	0.25	0.52
サンプル	C31	C32	C33	C34	C35	C36	C37	C38		
硬化性組成物、部	9.8	9.5	9.8	9.5	9.8	9.56	4.87	4.75		
添加剤	Ｄ６	Ｄ６	Ｄ７	Ｄ７	Ｄ８	Ｄ８	Ｄ９	Ｄ９		
部	0.29	0.49	0.26	0.52	0.24	0.51	0.25	0.52		

【０１４８】

固体成分Ｄ６を用いるサンプルＣ３１及びＣ３２を調製するために、接着添加剤を前記硬化性組成物の一部と混合し、攪拌しながら温めて溶解させた。しかしながら、得られた混合物は塊だらけであったので、良好な分散は明らかに得られなかった。それにも拘わらずそれを配合し、評価した。

【０１４９】

これらのサンプルを評価し、その結果を、室温硬化については表５に、炉硬化については表６に報告する。

【０１５０】

〔表５〕

室　温　接　着

サンプル	ガラス		剥き出しＡ１		艶出しＡ１		銅		エポキシ	
	１日	３日	１日	３日	１日	３日	１日	３日	１日	３日
C21	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	WM	WM
C22	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C23	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C24	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C25[1]	WE	WM	WD	CF	CF	CF	CF	CF	WD	CF
C26[1]	WM	WM	WM	CF	WM	WM	CF	CF	CF	CF
C27	CF	CF	CF	CF	CF	CF	WM	WM	CF	CF
C28	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C29[2]	WE	WE	WE	WE	CF	CF	WD	CF	CF	CF
C30[2]	WE	WE	CF	CF	WD	CF	WD	CF	CF	CF
C31[2]	WE	WE	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C32[2]	WE	WE	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C33[2]	CF	CF	WM	WM	WM	CF	CF	CF	CF	CF
C34[2]	WD	WM	WE	WM	WM	WM	WM	WM	CF	WM
C35	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	WE	AF
C36	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C37[1]	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
C38[1]	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

１）組成物は、室温で１日硬化後に粘着性又は付着性（ｓｍｅａｒａｂｌｅ）であり、この組成物が完全に硬化していなかった印である。

２）組成物は、室温で１日硬化後に粘着性又は付着性（ｓｍｅａｒａｂｌｅ）であった。

【０１５１】

〔表６〕

炉 硬 化 接 着

サンプル	ガラス		剥き出しＡ１		艶出しＡ１		銅		エポキシ	
	同日	１日	同日	１日	同日	１日	同日	１日	同日	１日
C21	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	CF
C22	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	CF
C23	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	AF	AF
C24	CF	CF	AF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	CF
C25	CF	CF	AF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
C26	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	CF
C27	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF	AF
C28	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	WD	AF	CF
C29	CF	CF	AF	CF	WE	CF	AF	CF	AF	CF
C30	CF	CF	AF	CF	WE	CF	AF	AF	AF	AF
C31	AF	CF	AF	AF	AF	WE	AF	AF	AF	AF
C32	WD	CF	AF	AF	AF	WE	AF	AF	AF	AF
C33	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	CF
C34	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	CF	CF
C35	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	AF	AF
C36	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	CF	AF	AF
C37	AF	CF	AF	CF	AF	CF	AF	AF	AF	AF
C38	WE	CF	AF	CF	AF	CF	AF	WM	AF	CF

【０１５２】

（例３）

１５部の硬化性組成物、０．０１５部のＴＢＴ、及びそれぞれ組成物Ｃ４１及びＣ４２のための０．３８部又は０．７５部の接着添加剤Ｄ１０を混合することにより、硬化性組成物を調製した。これらの組成物を０．００８インチ（０．２㎜）の皮膜として、５つの異なる基体に塗布し、室温で１日又は７日硬化させ、接着性を試験した。その結果を表７に報告する。

【０１５３】

〔表７〕

室 温 接 着

サンプル	ガラス		剥き出しＡ１		艶出しＡ１		銅		エポキシ	
	１日	７日	１日	７日	１日	７日	１日	７日	１日	７日
C41	CF	CF	AF	CF	AF/CF	CF	AF	CF	AF	AF
C42	CF	CF	AF	WD	AF	CF	AF	AF	AF	AF

【０１５４】

（例４）
１５部の硬化性組成物、０．０１５部のＴＢＴ及び０．７５部の成分Ｄ１１又はＤ１２を混合することによって、２つの追加のサンプルを調製した。成分Ｄ１１は使用の前に温めて液化した。先の例に述べた５つの異なる基体上に湿潤厚さ０．００８インチ（０．２㎜）で堆積し、７０℃で３０分硬化させた。全てのフィルムは周囲温度に加熱の後、凝集破壊を示した。

【０１５５】

（例５）
この例に述べる組成物は、水蒸気にさらした後接着性を改善するために多価アルコールのアルコキシシランによる部分エステル交換反応生成物に加えて第２の接着添加剤を加えるという思想を証明するために調製した。接着添加剤Ｄ１３～Ｄ１５を用いて例１に記載したようにして硬化性組成物を調製した。各サンプルは０．０４部のテトラブチルチタネートを含んでいた。接着促進成分の濃度を表８に示す。

【０１５６】

〔表８〕

組成物	C43	４４	４５	４６	C47	C48	C49	５０	５１
硬化性組成物、部	19.5	19.5	19.5	19.5	21.4	19.5	19.8	20.3	19.5
添加剤Ｄ１３、部	0.50	0.25	0.26	0.17	－	－	0.26	0.42	0.40
添加剤Ｄ１４、部	－	0.25	－	0.17	0.51	－	－	0.10	－
添加剤Ｄ１５、部	－	－	0.26	0.17	－	0.50	－	－	0.10

組成物番号の前のＣは、これら組成物が比較の目的で作られたことを示す。

【０１５７】

エポキシで結合したファイバーグラスパネルをＡｌｍａｃ　Ｐｌａｓｔｉｃｓ　Ｉｎｃ．から得たグレードＦＲ－４とした他は例１に記載したのと同じ基体に、ドローダウン棒（ｄｒａｗ－ｄｏｗｎ　ｂａｒ）を用いて厚さ０．００８インチ（０．２㎜）の上記組成物のフィルムを塗布した。これら組成物を、室温で、及び７０℃で３０分硬化させ、次いで更に周囲条件下に１週間硬化させた。この硬化性組成物を、例１に述べたように１週間後に評価し、その結果を表９及び１０に乾燥接着性として示す。次いで、サンプルを７０℃に加熱された脱イオン水に１１日浸漬した。このサンプルを水から取り出し拭き取ることによって乾燥させ（ｂｌｏｔｔｉｎｇ　ｄｒｙ）、水に浸漬する前と同様にして接着力を試験し、その結果を表９及び１０に、湿潤接着性として示す。

【０１５８】

〔表９〕

室　温　硬　化

組成物	ガラス	アルミニウム	アルミニウム ムキダシ、ツヤダシ	銅	エポキシ
	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤
Ｃ４３	ＷＭ／Ａ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／ＷＭ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
４４	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
４５	Ａ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
４６	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
Ｃ４７	Ｃ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ａ／Ａ	Ａ／Ａ
Ｃ４８	Ｃ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ａ／Ｃ－Ａ
Ｃ４９	Ｃ／Ａ	Ｃ／ＷＥ	Ｃ／ＷＥ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／ＷＭ
５０	Ｃ／ＷＭ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
５１	Ａ／Ａ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ

Ｃ－Ａは、基体上のある領域では凝集破壊がおこり、他の領域では接着破壊が起こっている。

【０１５９】

〔表１０〕

炉　硬　化

組成物	ガラス	アルミニウム	アルミニウム ムキダシ、ツヤダシ	銅	エポキシ
	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤	乾燥／湿潤
Ｃ４３	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／ＷＥ
４４	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
４５	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ｃ
４６	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ
Ｃ４７	Ｃ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ａ／Ｃ
Ｃ４８	Ｃ／Ｃ	Ａ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ａ／Ａ	Ａ／Ｃ－Ａ
Ｃ４９	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ａ／Ａ
５０	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ａ
５１	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ｃ	Ｃ／Ａ	Ｃ／Ａ

Ｃ－Ａは、基体上のある領域では凝集破壊がおこり、他の領域では接着破壊が起こっている。

【０１６０】

表９及び１０に示すデータは、接着添加剤Ｄ１３が組成物Ｃ４３及びＣ４９中に単独で存在し、周囲条件下に７日経つと（これを「乾燥接着」と呼ぶ）、これは水蒸気にさらした

とき更に悪くなった。第２の、Ｄ１４及びＤ１５のような、より加水分解に対して安定な添加剤を含む組成物（４４、４５及び４６）は水に浸漬した後、均等な又は改善された接着性を示した。Ｄ１４又はＤ１５が、唯一の接着促進剤であるときは、周囲条件下でそして水に浸漬した後の接着性は、これら接着剤と本発明の接着促進剤との組み合わせによって示される接着性よりも劣っていた。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898
弁理士 西山 雅也
(72)発明者 テレサ アイリーン ジェントル
アメリカ合衆国, ペンシルバニア, ヨーク, カイムス ロード １９５３
(72)発明者 マイケル アンドリュー ラッツ
アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, ワイリス ストリート １８１５

審査官 橋本 栄和

(56)参考文献 特開昭６２－１５６１６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０６０９８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－１９４９３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１２６４５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１８１３５７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－２１９２５９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１８９３８３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－１３５８４４（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０２８２８０（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４３２９２７３（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０２６３０４４６（ＵＳ，Ａ）
特開平０６－０４１５０８（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１０３２６４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０３０２９２６９（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C09J 4/00 -201/10
C08L 83/00 -101/16