(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3758704号
(P3758704)
(45)発行日　平成18年3月22日(2006.3.22)　(24)登録日　平成18年1月13日(2006.1.13)

(51)Int.Cl.　F I
C08L 83/04 (2006.01)　C08L 83/04

請求項の数 4　(全 23 頁)

(21)出願番号　特願平7-111871
(22)出願日　平成7年5月10日(1995.5.10)
(65)公開番号　特開平7-304955
(43)公開日　平成7年11月21日(1995.11.21)
審査請求日　平成14年1月28日(2002.1.28)
(31)優先権主張番号　240409
(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
(72)発明者　テレサ　アイリーン　ジェントル
アメリカ合衆国，ミシガン，ミッドランド，クエイル　ラン　２３１９
(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，ワイス　ストリート　１８１５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接着促進用添加剤及びその添加剤を含む低温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と併用する接着促進用組成物であって、次の（I）、（II）の成分を含んでなる組成物：

（I）

$(R^1O)_aSi(OR^2)_{4-a}$ 又は $R^3[OSi(OR^2)_3]_2$ から選択された式の第１の液体有機ケイ素化合物、及び

（II）

（１）そのケイ素原子が（ａ）少なくとも１つのアルコキシ、エノールオキシ又はシラノール基に結合しているとともに（ｂ）少なくとも１つのケイ素に結合した水素原子又はヒドロシリル化反応に関与することができる炭素を介してケイ素に結合したエチレン的不飽和基に結合しているオルガノシラン、及び

（２）（ａ）式 $R^{11}_dR^{12}_eSiO_{(4-d-e)/2}$ の単位と（ｂ）少なくとも１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単位を含んでなるオルガノシロキサン、から選択された第２の液体有機ケイ素化合物、

ここで

前記アルコキシ基は１～４個の炭素原子を含み、

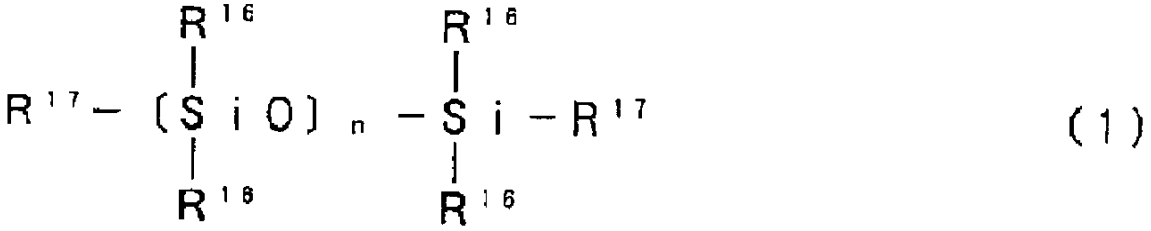
前記エノールオキシ基は３～８個の炭素原子を含み、

R^1 は、

$CH_2=C(R^4)CH_2R^8-$

$CH_2=C(R^4)R^5OR^6-$
$〔CH_2=C(R^4)R^5O〕_bR^9-$
$〔CH_2=C(R^4)〕_bR^9-$
$CH_2=C(R^4)R^8C(O)OR^6-$
$CH_2=C(R^4)R^8OC(O)OR^6-$および
$CH_2=C(R^4)R^5OC(O)R^7-$
から成る群から選ばれる基を表し、
各々のR^2は１～４個の炭素原子を含むアルキル基、１－アルケニル基、１－シクロアルケニル基から独立して選択され、
R^3は、
$CH_2=C(R^4)R^{10}=$
$CH_2=C(R^4)R^5OR^{10}=$
$CH_2=C(R^4)R^8C(O)OR^{10}=$
$CH_2=C(R^4)R^8OC(O)OR^{10}=$および
$CH_2=C(R^4)R^5OC(O)R^{10}=$
から成る群から選ばれる２価の基を表し、
R^4は水素原子又はアルキル基から選択され、
R^5はヒドロカルビレン又は置換ヒドロカルビレン基から選択され、
R^6は少なくとも２つの炭素原子を含むという条件でR^5と同じ群から選択され、
R^7はR^5と同じ群から選択され、
R^8は単結合とR^5からなる群より選択され、
R^9はｂ＋１の原子価を有する未置換又は置換の炭化水素基から選択され、
R^{10}は３価の炭化水素基であり、
R^{11}は水素原子又はヒドロシリル化を受けることができる炭素を介してケイ素に結合した不飽和基から選択され、
R^{12}は１価の未置換又は置換の炭化水素基から選択され、
ａは１、２、又は３であり、
ｂは２又は３であり、
ｄは1、２、又は３であり、
ｅは０、１、又は２であるが、ｄとｅの和は３より大きくないことを条件とする。
【請求項２】
（Ａ）硬化性ポリオルガノシロキサン、
（Ｂ）硬化剤、及び
（Ｃ）硬化用触媒、を含む硬化性オルガノシロキサン組成物において、さらに
（Ｄ）１００℃未満の温度での前記組成物の硬化の際に、前記組成物と接触する基材と前記組成物の間の接着を生じさせるための請求項１に記載の接着促進用組成物、
を含むことを特徴とし、白金族金属又はその化合物で触媒されるヒドロシリル化反応、ケイ素に結合した水素原子とシラノール基との反応、及び光に対して不安定な化合物の分解によって開始するフリーラジカル反応、から選択された反応を用いて硬化される硬化性オルガノシロキサン組成物。
【請求項３】
前記ポリオルガノシロキサンが次式で表される請求項２に記載の組成物：

【化１】



(1)

ここで
各々のR[16]は１価の炭化水素基と１価のハロ炭化水素基から独立して選択され、
R[17]はアルケニル基であり、
ｎは２５℃において０．１～１０Pa・ｓの粘度に相当する重合度を表す。

【請求項４】
少なくとも２個の容器に包装され、前記硬化剤と前記触媒が別々な容器に入れられている請求項３に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】
本発明は、１００℃未満の温度で各種の有機系及び無機系基材、特にガラス、金属、プラスチックへのオルガノシロキサン組成物の接着性を改良する添加剤の組み合わせに関する。この添加剤は、白金族金属触媒のヒドロシリル化反応によって硬化する組成物に特に有効である。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
オルガノシロキサン組成物、特に白金触媒のヒドロシリル化反応によって硬化する組成物、及び得られる硬化材料の特性は、各種の用途、特に電気電子分野に望ましい。これらは、集積回路や他の電子デバイスの保護コーティング、注封材料、封入剤として、またプリント回路板のコーティングとして有用である。

【０００３】
これらオルガノシロキサン組成物の欠点は、多くの材料、特にプラスチックや特定の金属に強く接着できないことである。この欠点を改善する１つの方法は、少なくとも１つの炭素原子を介してケイ素に結合した少なくとも１種の有機官能性置換基とケイ素に結合した複数の加水分解性の基を有する１種以上のオルガノシロキサンとシランを含むプライマー組成物又は接着促進用添加剤を使用することである。硬化性オルガノシロキサン組成物を施す前に、プライマー組成物を接着させようとする基材に施す。接着促進剤は、硬化性オルガノシロキサン組成物の中に存在する。

【０００４】
接着促進剤は典型的に少なくとも２種の官能基を含み、次の公知文献に示されている：米国特許第４１９６２７３号、同４０８２７２６号、同４０８７５８５号、同４７３２９３２号、同４６５９８５１号、同４７１９２６２号、同４９０６６８６号、同４７８６７０１号、欧州特許第０４４９１８１号、特開平４－３１１７６６号、米国特許第４９１２１８８号、同４７２１７６４号、欧州特許第０４５８３５５号、同０４６９８９０号。総じて、接着促進用有機ケイ素化合物において現在知られる加水分解性の基の例は、アルコキシ、アセトキシのようなカルボキシ、メチルエチルケトキシモのようなケトキシモ、及びアミドである。一般に、有機官能基は、接着させようとする基材と反応する基である。適切な有機官能基の例は、ビニルやアリルのようなアルケニル、メルカプトアルキル、（メタ）アクリロキシアルキルである。

【０００５】
接着促進用添加剤として使用されることが多い３種の部類のシランは、３－グリシドキシ

プロピルトリアルコキシシランのようなエポキシ官能性シラン、ビニルトリアルコキシシランのようなアルケニル官能性シラン、テトラエチルオルトシリケートのようなアルキルシリケートである。これらのシランを、それらの加水分解／縮合生成物に少なくとも部分的に置き換えることができる。

【０００６】

【課題を解決するための手段及び作用効果】

本発明は、接着促進用添加剤と、１００℃未満の温度でヒドロシリル化反応によって硬化し、良好な加水分解安定性を備えた接着性を提供する手段としてこれらの添加剤を含むオルガノシロキサン組成物を提供する。この接着促進用添加剤は、（Ｉ）少なくとも１つのアルコキシ又はエノールオキシ基を有し、ケイ素原子（複数でもよい）の残りの原子価は少なくとも１つのH_2 Ｃ＝ＣＲ－基（式中、Ｒは水素原子又は１価の炭化水素基である）を有し、かつ、酸素を介してケイ素に結合した基によって満たされているシラン又はジシロキシアルカンと、（II）（ａ）ヒドロシリル化反応に関与することができる少なくとも１つの基と（ｂ）少なくとも１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少なくとも１種の有機ケイ素化合物を含む。これらの組成物は、所望により、成分（Ｉ）及び／又は成分（II）とヒドロシリル基との反応を触媒することができる化合物を含む。

【０００７】

本発明は、硬化性オルガノシロキサン組成物の接着促進用添加剤を提供し、この添加剤は、（Ｉ）$(R^1O)_aSi(OR^2)_{4-a}$ 又は$R^3[OSi(OR^2)_3]_2$ から選択される式の第１の液体有機ケイ素化合物、及び

（II）（１）そのケイ素原子が（ａ）少なくとも１つのアルコキシ、エノールオキシ又はシラノール基に結合しているとともに（ｂ）ヒドロシリル化反応に関与することができる少なくとも１つの基に結合したオルガノシラン、及び（２）（ａ）式$R^{11}_dR^{12}_eSiO_{(4-d-e)/2}$ の単位と（ｂ）少なくとも１つのケイ素に結合したアルコキシ、エノールオキシ又はシラノール基を含むオルガノシロキサンから選択される第２の液体有機ケイ素化合物を含む。ここで前記アルコキシ基は１～４個の炭素原子を含み、前記エノールオキシ基は３～８個の炭素原子を含み、R^1 は、

式１　$CH_2=C(R^4)CH_2R^8-$

式２　$CH_2=C(R^4)R^5OR^6-$

式３　$[CH_2=C(R^4)R^5O]_bR^9-$

式４　$[CH_2=C(R^4)]_bR^9-$

式５　$CH_2=C(R^4)R^8C(O)OR^6-$

式６　$CH_2=C(R^4)R^8OC(O)OR^6-$および

式７　$CH_2=C(R^4)R^5OC(O)R^7-$

から成る群から選ばれる基を表し、各々のOR^2 は１～４個の炭素原子を含むアルコキシ基又は３～８個の炭素原子を含むエノールオキシ基から独立して選択され、R^3 は、

式８　$CH_2=C(R^4)R^{10}=$

式９　$CH_2=C(R^4)R^5OR^{10}=$

式１０　$CH_2=C(R^4)R^8C(O)OR^{10}=$

式１１　$CH_2=C(R^4)R^8OC(O)OR^{10}=$および

式１２　$CH_2=C(R^4)R^5OC(O)R^{10}=$

から成る群から選ばれる２価の基を表し、R^4 は水素原子又はアルキル基を表し、R^5 はヒドロカルビレン（ｈｙｄｒｏｃａｒｂｙｌｅｎｅ）又は置換ヒドロカルビレン基を表し、R^6 は少なくとも２つの炭素原子を含むという条件でR^5 と同じ群から選択され、R^7 はR^5 と同じ群から選択され、R^8 は単結合とR^5 からなる群より選択され、R^9 はｂ＋１の原子価を有する未置換又は置換炭化水素基から選択され、R^{10}は未置換又は置換の３価の炭化水素基から選択され、R^{11}は水素原子、又は炭素原子を介してケイ素に結合したヒドロシリル化を受けることができる１価の不飽和基から選択され、R^{12}は１価の未置換又は置換炭化水素基から選択され、ａは１、２、又は３であり、ｂは２又は３であり、ｄ

は１、２、又は３であり、ｅは０、１、又は２であるが、ｄとｅの和は３より大きくない。

【０００８】

本発明の接着促進用添加剤は、好ましくは（Ｉ）及び／又は（II）とヒドロキシル基との反応触媒を含む。

また、本発明は、１００℃未満の温度で硬化した後に有機と無機の両方の基材に接着を示す硬化性オルガノシロキサン組成物を提供し、この組成物は、

（Ａ）硬化性ポリオルガノシロキサン、

（Ｂ）この組成物を硬化させるに充分な量の硬化剤、

（Ｃ）この組成物の硬化を促進するに充分な量の硬化用触媒、及び

（Ｄ）１００℃未満の温度でのこの組成物の硬化の際に、この組成物と接触する基材とこの組成物の間の接着を生じさせるに充分な量の接着促進用添加剤、

を含み、白金族金属又はその化合物で触媒されるヒドロシリル化反応、ケイ素に結合した水素原子とシラノール基との反応、及び光に対して不安定な化合物の分解によって開始するフリーラジカル反応から選択される反応を用いて硬化される。

【０００９】

本願において、用語「硬化」は、ポリオルガノシロキサンに結合して存在する基、この組成物の成分Ａ、及び硬化剤の反応によって、液体又は半固体の組成物が、架橋したエラストマー又は樹脂状の物質に変化することを意味する。

これらの接着促進用添加剤は、種々の反応によって硬化するオルガノシロキサン組成物と併用することができる。

【００１０】

１つのタイプは、周期律表の白金族金属又はその金属の化合物で触媒されるヒドロシリル化反応で硬化する。

この他には、１）ヒドロシリル化反応に使用されるものと同じ触媒、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、ポリオルガノシロキサンのシラノール基と硬化剤のケイ素に結合した水素原子との反応、又は２）α－ヒドロキシケトンのような感光性化合物の紫外線による光励起分解によって開始されるポリオルガノシロキサンに結合したフリーラジカルの発生がある。後者のタイプの硬化反応は、一般に硬化用触媒の存在を必要としない。

【００１１】

本発明のオルガノシロキサン組成物の顕著な特徴は、２つの異なる部類の有機ケイ素化合物を含む接着促進用添加剤である。以下でＤ１と称するこれら部類の１つは、この成分の一般式においてＯＲ^{2} で表されるケイ素に結合したアルコキシ又はエノールオキシ基を少なくとも１つ含む。以下でＤ２と称する第２の部類は、同様に少なくとも１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が、これらの基の少なくとも一部をシラノール基で置き換えることができる。

【００１２】

他のタイプのケイ素に結合した加水分解性の基、例えばケトキシモも、そのような加水分解性の基が本発明のオルガノシロキサン組成物の硬化を妨害しなければ、これら好ましい加水分解性の基に代えて存在することができる。

直前の段落に記載した加水分解性の基の他に、化合物Ｄ１は、酸素を介してケイ素に結合した少なくとも１つの基を有し、式CH_2＝Ｃ（R^{4}）－の炭素炭素二重結合を含み、ここでR^{4} は水素原子又は１価の炭化水素基である。

【００１３】

成分Ｄ２は、（１）少なくとも１つの加水分解性の基又はシラノール基、及び（２）少なくとも１つのケイ素に結合した水素原子、又はヒドロシリル化反応に関与することができる炭素を介してケイ素に結合したエチレン的不飽和基を含むシラン又はシロキサンである。

成分Ｄ２のエチレン的不飽和基は、ビニル、又は成分Ｄ１の式中のR^{1} とR^{3} で表される

任意の不飽和基であることができる。

【００１４】

本願において、１価の炭化水素基には、１～２０個の炭素原子を含むアルキル、例えばメチル、エチル、ｎ－ヘキシル、ｎ－ドデシル、シクロアルキル、例えばシクロヘキシル、アリール、例えばフェニルやナフチル、アラルキル、例えばベンジル、アルカリール、例えばトリルやキシリルがある。

ヒドロカルビレン（ｈｙｄｒｏｃａｒｂｙｌｅｎｅ）基は一般に１～２０個の炭素原子を含み、メチレン、エチレン、ウンデシレンのようなアルキレン、フェニレンのようなアリーレンを含む。３価の炭化水素基は、４～２０個又はそれ以上の炭素原子を含む一般に枝分かれした脂肪族基である。

【００１５】

炭化水素基およびヒドロカルビレン基はいずれも未置換であるか、又は本発明の組成物の貯蔵安定性や硬化性及び／又はこれら組成物から調製される硬化部品の特性に悪影響を及ぼさない置換基を含むことができる。適当な置換基には、ハロゲン原子、又は窒素原子が３つの炭素原子に結合した第三アミノ基がある。アミノ基の窒素原子は、脂肪族炭化水素基の直鎖の部分、又は枝分かれの部分に結合して存在することができる。

【００１６】

成分Ｄ１の一般式中のOR^2で表されるアルコキシ基は１～４個の炭素原子を含み、最も好ましくはメトキシ又はエトキシである。OR^2がエノールオキシ（ｅｎｏｌｏｘｙ）基の場合、OR^2は式－ＯＣＲ＝ＣＲ’Ｒ”で表され、Ｒはアルキル基を表し、Ｒ’とＲ”は水素原子、１～４個又はそれ以上の炭素原子を含むアルキル基から独立して選択されるが、エノールオキシ基は３～８個の炭素原子を含むことを条件とする。ＲとＲ’は結合してシクロアルケニル基を形成することができる。好ましくは、Ｒはメチル、Ｒ’とＲ”は水素、エノールオキシ基はイソプロペニルオキシである。

【００１７】

成分Ｄ１は一般式$(R^1O)_aSi(OR^2)_{4-a}$で表されるシラン、又は式$R^3[OSi(OR^2)_3]_2$で表されるα，ω－ビス－シロキシアルカンであることができる。R^1で示される置換基は、酸素原子を介してケイ素に結合し、少なくとも４つの炭素原子を含み、その２つは式$CH_2=C(R^4)-$のエチレン的不飽和末端基を形成する。R^1置換基の残りは炭素、水素、及び所望によりR^1に結合して存在することができるハロゲンや窒素のような任意の置換基と共存する酸素からなることができる。１つの態様において、R^1は２又は３個の不飽和末端基を含む。R^4は好ましくは水素又はメチルである。

【００１８】

成分Ｄ１の後者の式中のR^3で示される置換基は、それが２価であり、酸素を介して２つのケイ素原子に結合していることを除き、R^1と同じである。

前記の式１～１２に規定したR^1とR^3の置換基の５つの態様を、次に詳細に説明する。これらの態様において、R^1は、４つの部類の有機化合物の１つから１つのヒドロキシル基を除いた残りである。R^3は、同じ部類の化合物から２つのヒドロキキシル基を除いた残りである。

【００１９】

R^1とR^3で表される置換基が誘導される有機化合物の５つの部類は、１）末端不飽和のアルコール、２）このタイプのアルコールと飽和多価アルコール又は多価フェノールとの反応から誘導されたエーテル、３）末端不飽和のカルボン酸と飽和多価アルコールの反応から誘導されたエステル、４）末端不飽和アルコールと飽和多価アルコールから誘導されたカルボン酸の混合エステル、及び５）末端不飽和のアルコールと、脂肪族、脂環式、又は芳香族炭化水素基を含む飽和ヒドロキシカルボン酸との反応から誘導されたエステルである。

【００２０】

本発明の組成物の成分Ｄ１は、これら５つの部類の有機化合物の１つと、ケイ素に結合したアルコキシ基又はイソプロペニルオキシのようなエノールオキシ基を含むシランとの反

応によって調製することができる。この反応生成物は、ケイ素原子につき少なくとも１つのアルコキシ又はエノールオキシ基を含む。
典型的に、成分Ｄ１の調製に使用する有機化合物のａモルを、１モルのアルキルオルトシリケートと反応させ、式（R^1O）$_a$ Ｓｉ（OR^2）$_{4-a}$ で表される成分を調製する。ここでａは１、２、又は３である。
【００２１】
２個以上のヒドロキシ基を含む有機化合物が、前記有機ケイ素化合物の１つと１：２のモル比で反応すると、得られる化合物は式R^3〔ＯＳｉ（OR^2）$_3$〕$_2$で表されよう。
成分Ｄ１の態様Ｉにおいて、R^1 はCH_2＝Ｃ（R^4）CH_2 R^8 －で、R^3 はCH_2＝Ｃ（R^4）R^{10}＝である。これらの式において、R^4 は水素原子又はアルキル基、R^8 は単結合又は未置換又は置換のヒドロカルビレン基であり、所望により少なくとも１つのヒドロキシル及び／又はアルコキシ基を含み、R^{10}は３価の炭化水素基である。R^4 は好ましくは水素又はメチルである。
【００２２】
R^8 は、好ましくは１～２０個又はそれ以上の炭素原子を含む未置換アルキレン基、又は未置換シクロヘキシレン基を表す。R^8 がアルキレンの場合、R^8 は、最も好ましくは６～１２個の炭素原子を含む。
態様Ｉにおいて、R^1 とR^3 は、末端不飽和のアルコールからそれぞれ１つと２つのヒドロキシル基を除いた残りを表す。本願において、用語「末端不飽和」とは、末端位置にCH_2＝Ｃ（R^4)－の原子団を含む炭化水素基の存在を意味する。
【００２３】
態様Ｉの成分Ｄ１の調製に有用な末端不飽和の一価アルコールは、３～２０個又はそれ以上の炭素原子を含む。これらは３－ブテン－１－オール、３－ブテン－２－オール、２－メチル－３－ブテン－２－オール、５－ヘキセン－１－オール、９－デシレン－１－オール、１０－ウンデシレン－１－オール、１７－オクタデシレン－１－オール、及びアイソマーのアリル置換シクロヘキサノールを含む。
【００２４】
これらの１価アルコールの代わりに、末端不飽和の多価アルコール又はそれらの部分エーテルを使用できる。式R^3〔ＯＳｉ（OR^2）$_3$〕$_2$に相当する本発明の化合物を調製するためには、少なくとも２つのヒドロキシル基を含む末端不飽和アルコールが使用されなければならないことが理解されるであろう。
以下でIIと称する成分Ｄ１の第２の態様は、前記の一般式のR^1 がCH_2＝Ｃ（R^4）R^5 ＯＲ^6 －で、R^3 がCH_2＝Ｃ（R^4）R^5 ＯＲ^{10}＝であるものである。R^4 とR^{10}で表される基は、先の段落で定義した通りである。R^5 はヒドロカルビレン又は置換ヒドロカルビレン基を表し、R^6 はR^5 と同じ群より選択される。ただしR^6 は少なくとも２つの炭素原子を含む。R^5 は好ましくは１～１２個の炭素原子を含み、R^6 は好ましくは２～２０個の炭素原子を含む。
【００２５】
態様IIにおいて、R^1 とR^3 は、アルコールと少なくとも１つのヒドロキシル基を含む末端不飽和アルコールから誘導されたエーテルの飽和多価アルコール部分からそれぞれ１つと２つのヒドロキシル基を除去した残りを表す。好ましくは、不飽和アルコールは１価である。
飽和多価アルコールは、式ＨＯＲ^6 ＯＨで表すことができる。好ましくは、R^6 は未置換アルキレン、ヒドロキシアルキレン、シクロアルキレン、又はフェニレンを表し、この優先度は対応するアルコールの入手性に基づく。適当な飽和多価アルコールにはエチレングリコール、異性体のプロピレングリコール、グリセロール、１，１，１－トリメチロールプロパン、１，４－シクロヘキサンジオール、及び１分子につき少なくとも２つのヒドロキシル基と２０個まで又はそれ以上の炭素原子を含む他のアルコールがある。
【００２６】
また、３以上のヒドロキシル基を含み、その少なくとも２つは未反応である部分的にエー

テル化された多価アルコールも、態様IIに対応する本発明の化合物のアルコール部分の適当な前駆体である。
適当な末端不飽和アルコールは、アリルアルコールに加え、成分Ｄ１の態様Ｉで説明したものを含む。
【００２７】
態様IIの１つの形態として、１，１，１－トリメチロールプロパンのような３価アルコールの２つのヒドロキシル基を、アリルアルコールのような末端不飽和アルコールと反応させる。態様IIのこの形態において、R^1 は式（CH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^5 Ｏ）$_2$ R^9 －で表される。
成分Ｄ１の第３の態様（III と称する）は、炭素原子の２又は３の末端不飽和の対を含むアルコールから誘導され、式（CH_2 ＝Ｃ（R^4 ））$_b$$R^9$ －で表される。この態様において、ｂは２又は３、R^9 はｂ＋１の原子価を有する未置換又は置換の炭化水素基を表す。この態様の１つの系において、ポリ不飽和アルコールは、アリルグリシジルエーテルのような不飽和エポキシド化合物と、所望によりエチレン的不飽和を含む第１又は第２脂肪族アミンと反応させることにより調製する。
【００２８】
Ｄ１の第４の態様において（IVと称する）、R^1 はCH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^8 Ｃ（Ｏ）ＯR^6 －で表され、R^3 はCH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^8 Ｃ（Ｏ）ＯR^{10}＝で表される。R^6 はR^5 について定義したものと同じヒドロカルビレン基から選択される。ただしR^6 は少なくとも２つの炭素原子を含む。R^8 は同様にR^5 と同じ基から選択されるか、又は単結合であることもできる。R^{10} は３価の炭化水素基を表す。
【００２９】
態様IVについて、R^1 とR^3 は、末端不飽和カルボン酸と、少なくとも２つのヒドロキシル基を含む飽和脂肪族又は飽和脂環式アルコールとの反応から誘導されたエステルのアルコール部分から、それぞれ１つと２つのヒドロキシル基を除去した後の残りを表す。適当な飽和アルコールは、態様IIに関連して議論している。
【００３０】
態様IVを調製するために使用する末端不飽和カルボン酸は、３～２０個又はそれ以上の炭素原子を含む。この部類の代表的な化合物はアクリル酸、３－ブテン酸、９－デセン酸、４－アリル安息香酸がある。
成分Ｄ１の第５の態様（Ｖ）において、R^1 はCH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^8 ＯＣ（Ｏ）ＯR^6 －で表され、R^3 はCH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^8 ＯＣ（Ｏ）ＯR^{10}＝で表される。この態様の式は、等モル量の炭酸、末端不飽和の１価のアルコール、及び多価飽和アルコール又は多価フェノールから誘導される混合カーボネートから、それぞれ１つ又は２つのヒドロキシル基を除いた残りを表す。
【００３１】
式R^3 〔ＯＳｉ（ＯR^2 ）$_3$ 〕$_2$ で表される態様について、その炭化水素部分がR^3 で表される飽和多価アルコールは、少なくとも３つの未反応ヒドロキシル基を含まなければならないと認識すべきである。成分Ｄ１の第６の態様において（VIと称す）、R^1 はCH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^5ＯＣ（Ｏ）R^7 －で表され、R^3 はCH_2 ＝Ｃ（R^4 ）R^5 ＯＣ（Ｏ）R^{10}＝で表される。この態様VIにおいて、R^7 はR^8 について先に限定したと同じ基から選択されたヒドロカルビレン基を表し、R^{10}は３価の炭化水素基を表す。
【００３２】
態様VIのR^1 とR^3 置換基は、態様Ｉ、II、IVの成分Ｄ１について述べた末端不飽和アルコールの少なくとも１つとヒドロキシカルボン酸から誘導されたエステルの飽和又は芳香族のヒドロキシカルボン酸部分からそれぞれ１つと２つのヒドロキシル基を除いた残りを表す。
一般式R^3 （ＯＳｉ（ＯR^2 ）$_3$ ）$_2$ に相当する本発明の化合物を調製するために、このヒドロキシカルボン酸は１分子あたり２個以上のヒドロキシル基を含む必要があることが理解されるであろう。このタイプのヒドロキシカルボン酸には、ジヒドロキシ安息香酸、

ジヒドロキシ桂皮酸がある。

【００３３】

態様VIの化合物を調製するに有用なヒドロキシカルボン酸には、ヒドロキシ酢酸、乳酸、又は異性体のヒドロキシ安息香酸とジヒドロキシ安息香酸がある。

前記の５つの態様の成分Ｄ１のいずれかに対応する有機ケイ素化合物は、一般式（$R^2O)_4$ ＳｉのアルキルオルトシリケートとⅠ、本明細書に前記したこれらの態様の前駆体として記載した末端不飽和ヒドロキシル化有機化合物の１つとを反応させることにより調製することができる。

【００３４】

成分Ｄ１を調製するために使用する有機化合物と有機ケイ素化合物との反応は、アルコキシシランやエノールオキシシランとヒドロキシル化有機化合物との縮合反応に典型的な条件下で行う。これらの反応は、典型的に窒素のような不活性の無水雰囲気下で、室温から２００℃までの温度で行い、触媒を使用することもできる。有用な触媒は、本願で後記するチタン化合物である。

【００３５】

触媒の量は、典型的に全反応体の合計重量の０．１～５％である。

ケイ素に結合したアルコキシやエノールオキシ基の交換を伴う反応は、元のケイ素結合のアルコキシ又はエノールオキシ基に対応するアルコールやケトンを副生物として典型的に発生する。これらの反応は通常は可逆なことが多いため、反応の促進のために蒸留によって副生物のアルコールやケトンを除くことが一般に望ましい。

【００３６】

副生物のアルコールやケトンの発生と除去を伴う交換反応の次に、収集した副生物の量を容易に測定することができる。

メタノールとエタノールは最も沸点の低いアルコールであり、前記の式１～４のOR^2で表される有機ケイ素反応体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。同じ理由により、エノールオキシ基はイソプロペニルオキシが好ましい。

【００３７】

反応体と触媒は、収集した副生物のアルコール又はケトンの量で示される反応の程度が、実質的に完了するに充分な時間まで加熱する。この時間は一般に１～５時間であり、反応混合物を好ましくは５０～２００℃に加熱する。

反応混合物の中に、反応体の溶媒として機能することができる液体希釈剤を混和することが望ましいことがある。適当な希釈剤には、周囲温度で液体で、５０～２５０℃で沸騰する脂肪族および芳香族炭化水素がある。代表的な希釈剤にはヘキサン、ヘプタン、及び液体芳香族炭化水素、例えばトルエン、キシレンがある。

【００３８】

成分Ｄ１の調製に使用するエチレン的不飽和の有機反応体の一部は、有機ケイ素化合物との反応に使用する温度で重合することがある。したがって、反応混合物中に、本発明の成分である化合物の調製の間に有機反応体が重合する傾向を完全に抑える又は少なくとも抑制するヒドロキノンのようなフリーラジカル捕獲剤の有効な量を反応混合物に混和することが望ましいことがある。

【００３９】

大気圧又は減圧下の２００℃未満で沸騰するこれらの態様の成分Ｄ１は、反応混合物から生成物を蒸留することによって分離することができる。高沸点の生成物は、キャリヤとしてガス又は液体を用いた公知のクロマトグラフ技術を用いて分離することができる。

いくつかの場合において、化合物を調製する反応混合物は、単離や精製せずに成分Ｄ１として直接使用することができる。

【００４０】

本発明の接着促進用添加剤の成分Ｄ２と称する第２の成分は、ヒドロシリル化反応に関与する少なくとも１つの基と、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の基を含む有機ケイ素化合物である。

成分Ｄ２は、式$R^{11}_{d}R^{12}_{e}Si(OX)_{4-d-e}$で表すことができるシラン、又はシロキサン単位の少なくとも一部が式$R^{11}_{d}R^{12}_{e}SiO_{(4-d-e)/2}$と$(OX)_{f}R^{12}_{g}SiO_{(4-f-g)/2}$により表されるものであるオルガノシロキサンである。これらの式において、R^{11}は水素原子又はヒドロシリル化反応を受けることができる１価のエチレン的不飽和基であり、R^{12}は１価の未置換又は置換の炭化水素基であり、ｄとｆは１、２、又は３であり、ｅとｇは０、１、又は２であり、ｄ＋ｅとｆ＋ｇはいずれも３より大きくない。

【００４１】

ＯＸはヒドロキシ、１～４個の炭素原子を有するアルコキシ基、又はエノールオキシ基である。成分Ｄ１と同様に、アルコキシ又はエノールオキシ基の代わりに他の加水分解性の基を使用できる。ただしそれらの代わりの基が、本発明の接着促進用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悪化しないことが条件である。

成分Ｄ２がシロキサンの場合、好ましくはR^{11}置換基を含む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又は異なることができる。R^{11}で表されるエチレン的不飽和の置換基は、ビニル、アリル、５－ヘキセニル、１０－ウンデシレニルのような２～２０個の炭素原子を含むエチレン的不飽和の炭化水素基と、成分Ｄ１の式中のR^{1}で表される末端不飽和基を含む。

【００４２】

R^{11}は好ましくは水素、アルケニル、又は３－メタアクリロキシプロピルであり、R^{12}は好ましくは１～４個の炭素原子を含むアルキルである。これらの優先度はコストと、これら成分を調製するに必要な有機ケイ素化合物の入手性に基づく。

シラノール及び／又は加水分解性の基とヒドロシリル化反応に参加することができる置換基の他に、成分Ｄ２は、この成分のケイ素原子に炭素を介して結合した接着促進用反応基、例えばエポキシド基を含むことができる。ただし、これらの接着促進用反応基が、この成分を含む本発明のオルガノシロキサン組成物の硬化や貯蔵安定性を悪化しないことを条件とする。

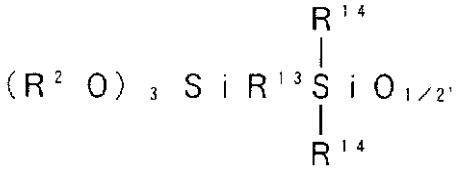
【００４３】

成分Ｄ２に結合して存在するエポキシ置換の炭化水素基には、グリシドキシプロピル又は４－エポキシシクロヘキシルエチルがある。

成分Ｄ２の好ましい態様において、$-OR^{2}$で表されるアルコキシ又はエノールオキシ基を含むケイ素原子は、次式のシロキサン単位の一部であり、

【００４４】

【化２】



【００４５】

ここでR^{13}はアルキレン基を表し、R^{14}は１価の未置換又は置換の炭化水素基を表し、成分Ｄ２の各々の分子は、１～１０個又はそれ以上のケイ素に結合した水素原子を含む。

成分Ｄ２として使用するオルガノシロキサンの分子構造は、直鎖又は枝分かれでよい。必要なシロキサン単位に加え、成分Ｄ２は、一般式$R^{15}_{h}SiO_{(4-h)/2}$で表される付加的な１以上のタイプのシロキサン単位を典型的に含む。ここで各々のR^{15}は１価の未置換又は置換炭化水素基から独立して選択され、ｈは０、１、２、又は３である。

【００４６】

成分Ｄ２の好ましい態様において、R^{15}は好ましくは１～４個の炭素原子を含むアルキ

ル、１～４個の炭素原子を含むハロアルキル、又はフェニルである。より好ましくは、各々のシロキサン単位に結合して存在する炭化水素基の少なくとも１つはメチルであり、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$SiO_{4/2}$のシロキサン単位が存在する場合、これらは成分Ｄ２に存在するシロキサン単位の５０％までを構成することができる。

【００４７】

本発明の組成物の成分Ｄ２として使用するに適当なオルガノシロキサンの調製方法は、当該技術で公知である。１つの方法は、加水分解性の基を含む２種以上のシランの共加水分解である。これらシランの少なくとも１種はエチレン的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、随意のエポキシ基を含むシロキサンを、ジメチルメトキシシラン、１種以上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共加水分解によって調製する。

【００４８】

トリアルコキシシリルアルキル基を含む成分Ｄ２の態様は、ジメチルビニルシロキシと$SiO_{4/2}$単位を含むオルガノシロキサンコポリマーと、ケイ素に結合した水素原子と３つの加水分解性の基を含むトリエトキシシランのようなシランとを反応させることによって調製できる。この反応は、ヒドロシリル化触媒の存在下で行う。

成分Ｄ２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的不飽和の炭化水素基、及び少なくとも１つのケイ素に結合した加水分解性の基又はシラノール基を含む。

【００４９】

適当なエチレン的不飽和の基には、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がある。

好ましいシランには、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がある。

【００５０】

接着促進用添加剤Ｄ１とＤ２の濃度は、水中の浸漬に耐えることができる硬化組成物の接着レベルを提供するに充分な濃度である。これは一般に、硬化性組成物の重さを基準に、成分Ｄ１とＤ２の組み合わせで少なくとも１重量％を必要とする。２．５～１０重量％の濃度が好ましい。

所望の条件下で完全に硬化するオルガノシロキサン組成物の性能及び／又は硬化組成物の特性は、成分Ｄ１とＤ２の合計濃度が硬化性組成物の重さを基準に１０重量％を超えると、悪影響を受けることがある。

【００５１】

成分Ｄ１は、一般に、接着促進用添加剤の全体（本発明の組成物の成分Ｄと称する）の５０～９０重量％、好ましくは６０～８０重量％を構成する。

接着促進用添加剤は、成分Ｄ１とＤ２の他に、有機チタン化合物、又は水分の存在下で成分Ｄ１とＤ２に結合して存在するケイ素に結合した加水分解性の基の加水分解／縮合反応を促進する任意の既知の触媒もまた含むことができる。ただし、それらの触媒が本発明のオルガノシロキサン組成物の硬化を実質的に妨害しないことを条件とする。

【００５２】

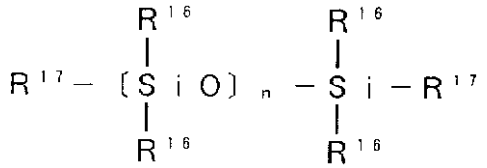
適当な有機チタン化合物は、テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネートのようなテトラアルキルチタネート、２，５－ジイソプロポキシ－ビス－エチルアセトアセテートチタンのようなキレート化有機チタン化合物である。

本発明の接着促進用添加剤は、オルガノシロキサン組成物による各種の基材への接着を、特にオルガノシロキサン組成物を１００℃未満の温度で硬化させた場合に、改良する。

【００５３】

適切な組成物は、ケイ素に結合した水素原子の、アルケニル基又はシラノール基との反応、又はα－ヒドロキシケトンのような光に対して不安定な化合物の分解によって生成した

フリーラジカルとの反応によって硬化する。
本発明の接着促進用添加剤は、白金族金属触媒の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と併用するに特に適切である。
【００５４】
本発明の好ましい硬化性オルガノシロキサン組成物の成分Ａのポリオルガノシロキサンは、これら組成物の主成分である。これは各々の分子あたり少なくとも２つのケイ素に結合したアルケニル基を含む必要がある。適切なアルケニル基は２～１０個の炭素原子を含み、ビニル、アリル、５－ヘキセニルが代表的である。成分Ａ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、典型的に１価の炭化水素基とハロゲン化炭化水素基であり、メチル、エチル、プロピルのようなアルキル基、フェニルのようなアリール基、３，３，３－トリフルオロプロピルのようなハロゲン化アルキル基が代表的である。
【００５５】
成分Ａの分子構造は重要ではなく、得られる硬化組成物に望まれる物理的特性によって決まるであろう。これらの組成物を硬化することによって得られるエラストマーや他の生成物の有用なレベルの引張特性を得るには、この成分の分子量は、２５℃において０．１Pa・s 以上の粘度となるに充分なことが必要である。成分Ａの分子量の上限は特に限定されないが、一般に、その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制限される。このポリオルガノシロキサンは流し込みできる液体から、ウィリアムス可塑値によって一般に評価されるガム状のポリマーまでの範囲がある。
【００５６】
成分Ｄ２が少なくとも２個のアルケニル基を含む場合、この部分の接着促進用添加剤もまた硬化反応に関与し、それによって所与の物理的特性全般を達成するに必要な成分Ａの濃度を下げる。
成分Ａの好ましい態様は、次の一般式で表されるポリジオルガノシロキサンであり、
【００５７】
【化３】



【００５８】
ここで、各々のR^{16}は１価の炭化水素基と１価のハロ炭化水素基から独立して選択され、R^{17}はビニル又は他のアルケニル基を表し、ｎは少なくとも１００センチポイズ（０．１Pa・ｓ）、好ましくは０．１～１０Pa・s の粘度に相当する重合度を表す。式［化３］の各々のケイ素原子に結合した２つのR^{16}置換基は同じ又は異なることができ、１～２０個の炭素原子を含むことができる。対応するモノマーの入手性によると１～１０個の炭素原子が好ましい。最も好ましくは、ケイ素原子に結合した炭化水素基の少なくとも１個はメチル、残りはビニル、フェニル、及び／又は３，３，３－トリフルオロプロピルであり、この優先度は、そのポリジオルガノシロキサンを調製するために典型的に使用する反応体の入手性と、それらポリジオルガノシロキサンから得られる硬化エラストマーの特性による。同じ理由により、R^{17}はビニル又は５－ヘキセニルが好ましい。
【００５９】
末端位置にのみエチレン的不飽和炭化水素基を含む成分Ａの代表的な態様は、ジメチルビニルシロキシ末端化ポリジメチルシロキサン、ジメチルビニルシロキシ末端化ポリメチル－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化ジメチ

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のコポリマー、ジメチルビニルシロキシ末端化ジメチルシロキサン／メチルフェニルシロキサンのコポリマーである。

【００６０】

本発明の組成物の成分Ａの調製方法は、対応するハロシランの加水分解と縮合、又は環状ポリジオルガノシロキサンの縮合による。これらは特許や他の文献に本明細書において詳しい説明を必要としないまでに充分開示されている。

引裂き強度のような物理的特性の高いレベルを必要とする用途に対しては、末端と非末端のケイ素原子の両者に結合したエチレン的不飽和炭化水素基を含む第２のポリジオルガノシロキサンを含めることが望ましいことがある。

【００６１】

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の硬化剤として作用する少なくとも１種のオルガノ水素シロキサンを含む。成分Ｃと称するヒドロシリル化触媒の存在下において、成分Ｂのケイ素に結合した水素原子は、成分Ａのケイ素に結合したアルケニル基とのヒドロシリル化と称する付加反応を受ける。この結果、その組成物の架橋と硬化の両方が起きる。

【００６２】

成分Ｂは、各々の分子の中に少なくとも２つのケイ素に結合した水素原子を有する必要がある。成分Ａが１分子につき２つだけのアルケニル基を含む場合、成分Ｂは、得られる硬化生成物中に架橋構造を形成するために、平均して２以上のケイ素に結合した水素原子を含む必要がある。成分Ｂ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価の炭化水素とハロ炭化水素基の群から選択される。ただし成分Ｂの有機基は、エチレン的又はアセチレン的不飽和を実質的に含んではならない。成分Ｂの分子構造は直鎖、枝分かれを含む直鎖、環状、又は網状でよい。

【００６３】

成分Ｂの分子量は特に限定されるものではないが、２５℃において３～１００００センチポイズ（０．００３～１０Pa・ｓ）の粘度範囲が好ましい。

成分Ｂの濃度は、硬化性組成物中に０．５～２０のケイ素に結合した水素原子とアルケニル基のモル比を提供するに充分な濃度とする。０．５～２の範囲が好ましい。

【００６４】

本発明の硬化性組成物が１モルのアルケニル基あたり０．５モル未満のケイ素に結合した水素原子を含む場合、硬化の後に望ましい物理的特性を得ることができないことがある。また、１モルのアルケニル基につきケイ素に結合した水素原子のモル比が２０を超えると、硬化物の物理的特性が経時的に変化することがある。

成分Ｄ２が、１分子につき少なくとも２つのケイ素に結合した水素原子を含むオルガノシロキサンの場合、この成分の存在は、本発明の組成物から調製される硬化物の所与の物理的特性を達成するに必要な成分Ｂの量を一般に減らすことができる。場合により、成分Ｄ２によって与えられるケイ素に結合した水素原子の濃度は、付加的な硬化剤を全く必要とすることなく組成物を完全に硬化させるに充分なことがある。

【００６５】

本発明の好ましいオルガノシロキサン組成物の硬化は、周期律表の白金族金属又はその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。これらの金属には白金、パラジウム、及びロジウムがある。白金又は白金化合物は、これら触媒のヒドロシリル化反応の高活性レベルにより好ましい。

好ましい硬化触媒の例は、白金黒、種々の固体担体上の白金金属、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンのような液体のエチレン的不飽和化合物やケイ素に結合したエチレン的不飽和炭化水素基を含むオルガノシロキサンとの錯体がある。塩化白金酸と上記のエチレン的不飽和炭化水素基を含むオルガノシロキサンとの錯体は米国特許第３４１９５９３号に開示されており、本願でも参考にして含まれる。

【００６６】

本発明の組成物の成分Ｃの濃度は、成分ＡとＢの合計重量を基準に、白金金属の重量で０．１～５００ppm 、好ましくは１～５０ppm である。
０．１ppm 未満の白金濃度では硬化が充分に進まず、５００ppm 以上を使用すると容易に認められるほどの硬化速度の増加をもたらさず、不経済でもある。
上記の成分Ａ、Ｂ、Ｃの混合物は周囲温度で硬化を始めることができる。長い作業時間又はポットライフを得るため、適当な抑制剤の添加により、周囲条件下での触媒活性を抑える又は遅らすことができる。

【００６７】

公知の白金触媒抑制剤には米国特許第３４４５４２０号に開示のアセチレン系化合物がある。２－メチル－３－ブチン－２－オールのようなアセチレン系アルコールは、２５℃における白金含有触媒の活性を抑えることができる好ましい部類の抑制剤である。これら抑制剤を含む組成物は、実用的な速度で硬化するには、一般に７０℃以上の温度の加熱を必要とする。

【００６８】

周囲条件下での硬化性組成物のポットライフを長くすることが望まれる場合、米国特許第３９８９６６７号に開示のアルケニル置換シロキサンを使用して達成することができる。環状のメチルビニルシロキサンが好ましい。
白金の１モルにつき１モルの抑制剤のような低い抑制剤濃度は、場合により充分な貯蔵安定性と硬化速度を付与することができる。別な場合には、白金の１モルにつき５００モル又はそれ以上の抑制剤濃度が必要である。所与の組成物中の所与の抑制剤についての最適濃度は通常の実験によって容易に決めることができ、本発明の主要部分を構成しない。

【００６９】

本発明の組成物から調製された硬化エラストマーのあるタイプを特徴づける高いレベルの引裂き強度や他の物理的特性を得るため、微細に分割したシリカのような強化用フィラーを混和することが望ましいことがある。シリカや他の強化用フィラーは、硬化性組成物の加工の際の「クレーピング」又は「クレープ硬化」と称される現象を防ぐため、１種以上の既知のフィラー処理剤で処理することが多い。

【００７０】

微細に分割した形態のシリカは強化用フィラーと称される。ヒュームドシリカは、一般に少なくとも５０m^2／ｇと比較的大きい表面積を有するため特に好ましい。少なくとも２００m^2／ｇの表面積を有するフィラーが本発明の方法に使用するに好ましい。
本発明の組成物に使用する微細に分割したシリカ又は他の強化用フィラーの量は、少なくとも一部の理由において硬化エラストマーに望まれる物理的特性によって決められる。液体又はポンプ輸送できる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に一般に１０～６０重量％のシリカを含む。この値は好ましくは３０～５０重量％である。

【００７１】

フィラー処理剤は、加工の際のオルガノシロキサン組成物のクレーピングを防ぐに適切であると当該技術で知られている任意の低分子量有機ケイ素化合物でよい。これらの処理剤には、典型的に、液体で１分子あたり平均で２～２０個の繰り返し単位を有するヒドロキシル末端化ポリジオルガノシロキサン、及びフィラーの処理に使用する条件下で加水分解し縮合するヘキサオルガノジシロキサンやヘキサオルガノジシラザンがある。好ましくは、処理剤に結合して存在するケイ素に結合した炭化水素基の少なくとも一部は、成分ＡとＢに存在する炭化水素基の大部分と同じである。処理助剤として少量の水をシリカ処理剤と共に添加することができる。

【００７２】

処理剤は、シリカ又は他のフィラー粒子の表面に結合して存在するケイ素結合のヒドロキシル基と反応し、これら粒子と硬化性組成物中に存在するポリオルガノシロキサンとの相互作用を減らすことにより作用すると考えられる。
シリカフィラーを使用する場合、フィラーが完全に処理されて均一に分散され、均質な材

料が生成するまで他の成分の少なくとも一部とフィラーを混合することによって、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フィラーを処理することが好ましい。

【００７３】

フィラーの処理の際に存在する成分は、典型的に、シリカ処理剤、及び本願で成分Ａと称するポリジオルガノシロキサン（複数でもよい）の少なくとも一部である。

本発明のオルガノシロキサン組成物は、接着の他に硬化組成物の特定の物理的特性を付与する又は改良する、又は硬化性組成物の加工を容易にするためにこのタイプの硬化性組成物中に通常存在する１種以上の添加剤を含むことができる。

【００７４】

典型的な添加剤は、石英、アルミナ、雲母、炭酸カルシウムのような非強化用フィラー、カーボンブラックや二酸化チタンのような顔料、染料、難燃剤、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理的特性を改良するため、強化用フィラーの代わりに又は１種以上の強化用フィラーと組み合わせて樹脂のオルガノシロキサンコポリマーを使用することもできる。

【００７５】

好ましいタイプの樹脂コポリマーは、一般式$R^{18}_3SiO_{1/2}$のトリオルガノシロキシ単位と、一般式$CH_2=CH(R^{19})_2SiO_{1/2}$のジオルガノビニルシロキシの他に、一般式$SiO_{4/2}$の繰り返し単位を含む。これらの式において、$R^{18}$と$R^{19}$は、成分Ａの$R^{16}$基について先に定義したと同様な、それぞれ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。

【００７６】

樹脂コポリマー中$SiO_{4/2}$に対するトリオルガノシロキシ単位とジオルガノビニルシロキシ単位の組み合わせのモル比は０．７～１．２である。ビニル含有単位はコポリマーの２～８重量％を構成し、好ましくは１分子あたり少なくとも２つのビニル基を含む。コポリマーの好ましい態様において、ジオルガノビニルシロキシ：トリオルガノシロキシ：$SiO_{4/2}$のモル比の範囲は０．０８～０．１：０．０６～１：１である。

【００７７】

樹脂コポリマーは米国特許第２６７６１８２号に開示のようにして調製することができる。これらのコポリマーは２～２３重量％のヒドロキシル基を含み、本発明のコポリマーの前駆体について好ましい約０．８重量％の最大レベルをかなり超えている。この前駆体のヒドロキシル基含有量は、米国特許第２６７６１８２号で教示の濃度より高い濃度のトリオルガノシロキシ単位を単に採用することにより便利に所望のレベルまで減らすことができる。

【００７８】

簡単に言えば、この方法は、酸性条件下のシリカヒドロゾルと適当な量のヘキサメチルジシロキサン又はトリメチルクロロシランとを反応させることを含む。エラストマーを調製するために使用する樹脂コポリマーは、この生成物と、各々のケイ素原子が前記の式中のR^{18}とR^{19}で表される１つのビニル基と２つのメチル又は他の炭化水素基を含む必要量のヘキサオルガノジシラザン又はヘキサオルガノジシロキサンを反応させることにより得ることができる。

【００７９】

本発明の組成物は、周囲温度で全ての成分を混合することにより調製することができる。従来技術で知られる任意の混合方法又は装置をこの目的のために使用するたとができる。使用する特定の装置は、成分と得られる硬化性組成物の粘度によって決めることができる。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、２本又は３本ロールラバーミルである。

【００８０】

混合の際の成分の冷却は、組成物の早過ぎる硬化を避けるために望ましいことがある。

貯蔵安定性を最大限にするため、硬化性組成物は使用するまで密閉容器に保存することが好ましい。高い貯蔵安定性が望まれる場合、組成物を２つ以上の容器に包装し、オルガノ

水素シロキサン（成分Ｂ）と白金族金属触媒は別々な容器に入れることができる。

【００８１】

成分ＡとＢの濃度と種類により、本発明の組成物を用いて調製した硬化オルガノシロキサン材料は、脆い樹脂からエラストマー、さらにはゲルまで特性が変化することがある。これらは、コーティング、成型、押出物品として各種の末端用途への適用に有用である。充填材なしの材料は、接着剤、保護コーティング、さらにはトランジスターや集積回路のようなデリケートな電子デバイスを、そのデバイスの作動に悪影響することがある水分や他の環境物質による損傷から保護するための封入剤や注封剤として特に有用である。本発明の組成物は、個々のデバイス、又は他の電子部品と一緒に装着した多数のこれらデバイスを含む回路板のいずれのコーティングにも使用可能である。

【００８２】

本発明の組成物は、スプレー、浸漬、注入、押出、あるいはブラシやローラーやコーティングバーを使用して基材に施すことができる。特定の適用方法の選択は、硬化性組成物の粘度を少なくとも要因の１つとして決めることができる。組成物の粘度は、当該技術で公知の適当な溶媒又は反応性希釈剤を使用して下げることができる。

【００８３】

本発明の組成物の硬化は、成分Ａ、Ｂ、Ｃを混合したときに開始する。本発明の接着促進用添加剤の１つの長所は、硬化反応の実質的な遅れがないことである。

本発明の接着促進用添加剤を含むオルガノシロキサン組成物は、２５℃のような低い温度で硬化する際に、各種の有機系無機系の基材に強く結合する。このような比較的低温で硬化させたときに接着を形成するといった本発明の組成物の性能は、エポキシド化合物のような従来技術の添加剤を含むオルガノシロキサン組成物を硬化させる必要が多い１００℃又はそれ以上の高温に耐えることができないデリケートな基材への適用を可能にする。

【００８４】

好ましい組成物は、周囲条件下において数時間で硬化する。白金触媒のヒドロシリル化反応で硬化する他の組成物でもそうであるように、加熱によって硬化を速めることができる。加熱による早期硬化には２５～８０℃の温度が好ましい。

また、本発明の接着促進用添加剤は、ヒドロシリル化反応以外で硬化するオルガノシロキサン組成物との組み合わせにおいて、プライマー組成物としても有用である。オルガノシロキサン組成物の一般的な硬化反応の１つは、シラノール含有ポリオルガシロキサンと、１分子あたり少なくとも３つのケイ素に結合したアルコキシ又は他の加水分解性の基を含むシランとの反応である。接着促進用添加剤は、この硬化性オルガノシロキサン組成物中の添加剤として存在することもできる。

【００８５】

従来技術の多くの接着促進用添加剤とは異なり、本発明の好ましい接着促進用添加剤によって付与される初期接着は、本発明の組成物でコーティングされた基材が水分に接触したときでも、何ら実質的な程度で悪影響を及ぼされることがない。このことは、その使用中に水分や他の汚染物によって性能が悪化することがある半導体デバイスや集積回路のような電子デバイスのコーティングやシールに使用するに特に望ましい。

【００８６】

【実施例】

次の例は本発明の好ましい硬化性組成物を開示するものである。特に明記がない限り、例中の部と％は重量基準であり、粘度は２５℃で測定した値である。

成分Ｄ１とＤ２中に存在する加水分解性の基の反応の触媒として使用した有機チタン化合物は、市販のもの、又は磁気攪拌装置を備えたガラス製反応器中でテトライソプロピルチタネートにエチレン的不飽和化合物を３～１８分間にわたって徐々に添加することにより調製したものである。この反応は窒素雰囲気中で行い、典型的に発熱であった。発熱反応の後に反応混合物を加熱し、反応副生物として生成したアルコールを除去した。

【００８７】

チタネート１は、２０ｇ（７０ミリモル）のテトライソプロピルチタネートと２８．２ｇ

（１４１ミリモル）のジエチルアリルマロネートを用いて調製した。８分間の添加の間に反応混合物は３５℃の温度に達し、次いで１７５℃まで加熱し、その間に３．９ｇの留出物を採取し、マロネートの１つだけのエステル基が反応したことが分かった。

【００８８】

チタネート２は、３０ｇ（１０６ミリモル）のテトライソプロピルチタネートと、４．１ｇのジエチルエーテル中に１０．８ｇ（１０６ミリモル）のビニルジメチルシラノールを含む溶液を用いて調製した。反応混合物は５分間の添加の間に３０℃の温度に達し、その添加を完了した後に１０３℃の温度まで加熱し、その間に１０．０ｇの留出物を採取した。

【００８９】

チタネート３は、２２．７ｇ（８０ミリモル）のテトライソプロピルチタネートと２７．２ｇ（１６０ミリモル）の１０－ウンデセン－１－オールを用いて調製した。反応混合物は２４分間の添加の間に３４℃の温度に達し、次いでイソプロピルアルコールを除去するため１０８℃の温度まで加熱した。

チタネート４はテトライソプロピルチタネートであった。

【００９０】

チタネート５はテトラブチルチタネートであった。

接着用添加剤Ｉ（本発明の組成物の成分Ｄ１に相当）は、前記の有機チタン化合物の調製で記載したと同様な方法を用いて調製した。反応器に３１．３６ｇ（１５０ミリモル）のテトラエチルオルトシリケートと０．１１ｇのテトラブチルチタネートを装入した。反応器の内容物を８０℃に加熱し、その間に２５．５８ｇ（１５０ミリモル）の１０－ウンデセン－１－オールを３９分間にわたって添加した。この間に蒸留によってエタノールを回収した。反応混合物を１２９℃まで加熱し、添加を完了した後、全部で８．８ｇの留出物を採取し、気液クロマトグラフィ（ＧＬＣ）分析により８０重量％のエタノールと２０重量％のテトラエチルオルトシリケートを含むことが分かった。

【００９１】

接着用添加剤II（成分Ｄ１に相当）は、接着用添加剤Ｉと同様な方法を用い、５５．０５ｇ（２６４ミリモル）のテトラエチルオルトシリケート、０．１ｇのテトラブチルチタネート、及び４５．０４ｇ（２６５ミリモル）の１０－ウンデセン－１－オールを反応させることにより調製した。周囲温度で１４分間にわたってオルトシリケートとチタネートの溶液にアルコールを添加し、次いで反応混合物を１２６℃の温度まで加熱し、その間に８．３ｇの留出物を採取した。

【００９２】

本発明の組成物の成分Ｄ２に相当する接着用添加剤III とIVは、０．９９重量％の白金濃度になるように充分なトルエンで希釈しておいた塩化白金とｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物の存在中で、オルガノ水素シロキサンとアリルグリシジルエーテル及び５－ヘキセニルトリメトキシシランとの反応によって調製した。

【００９３】

オルガノ水素シロキサンと５０ｇのトルエンを、磁気で動く攪拌棒を備えたガラス反応器中に入れた。窒素と４重量％酸素の混合物を、送出チューブを用いて反応器の全体に循環させた。約１０分後に触媒を添加した。次いで反応混合物を１００℃まで加熱した後、エチレン的不飽和化合物を１～２時間の間隔で添加した。

【００９４】

添加の後、ＧＬＣ分析が少なくとも９５％の反応の完了を示すまで、反応混合物の温度を１００℃に保った。次いで１００℃の１０mmHg未満の圧力（１．３３kPa ）において、反応器から揮発性の液体を除去した。

接着用添加剤III は、１分子あたり平均で５つのメチル水素シロキサン単位と３つのジメチルシロキサン単位を有し、約０．８重量％のケイ素に結合した水素原子含有率のトリメチルシロキシ末端化ポリジオルガノシロキサンと、５．８３ｇのアリルグリシジルエーテル、１０．２４ｇのヘキセニルトリメトキシシラン、２９マイクロリットルの触媒溶液を

用いて調製した。
【００９５】
接着用添加剤IVは、１重量％のケイ素に結合した水素原子を含む３０．７９ｇのジメチル水素シロキサン／$SiO_{4/2}$コポリマー、６．９６ｇのアリルグリシジルエーテル、１２．２５ｇのヘキセニルトリメトキシシラン、２９マイクロリットルの触媒溶液を用いて調製した。
接着用添加剤III とIVを調製するために使用した反応体の量は、利用できるケイ素に結合した水素原子の２０％とエポキシド化合物、及び同じ２０％とヘキセニルトリメトキシシランが反応するに等しかった。
【００９６】
接着用添加剤Ｖは、ナトリウムメトキシドから新たに蒸留したヘキセニルトリメトキシシランであった。
例１
好ましい接着用添加剤によって付与された高いレベルの接着と、水に浸した間に、ガラス、アルミニウム、エポキシ含浸ガラス繊維の各基材へ接着性を保持する、これら添加剤を含む本発明の組成物の性能を次に示す。
【００９７】
硬化性ポリオルガノシロキサン（成分Ａ）は２２００センチポイズ（２．２Pa・ｓ）の粘度を示すジメチルビニルシロキシ末端化ポリジメチルシロキサンであり、オルガノ水素シロキサン（成分Ｂ）は１分子あたり平均で５つのメチル水素シロキサン単位と３つのジメチルシロキサン単位を有し、ケイ素に結合した水素原子含有率が０．８重量％のトリメチルシロキシ末端化ポリジオルガノシロキサンであり、白金触媒は、白金含有率が０．６重量％となるに充分な量の液体ジメチルビニルシロキシ末端化ポリジメチルシロキサンで希釈しておいたヘキサクロロ白金酸とｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物であった。この触媒は全組成物中で０．２５３部の濃度で存在した。
【００９８】
文字Ｃを含む表１のサンプルは、本発明の範囲外の比較用サンプルである。
【００９９】
【表１】

表　1

サンプル	成分（部） A	B	I	III	Ti触媒（タイプ／部）
Ｃ１	141	4.2	4.5	0	１／0.4
1	142	2.4	3.0	3.0	１／0.4
Ｃ２	139	4.6	4.5	0	１／1.5
2	139	2.8	3.0	3.0	１／1.5
Ｃ３	139	4.6	4.5	0	３／1.5
3	139	2.8	3.0	3.0	３／1.5
Ｃ４	141	4.2	4.5	0	４／0.4
4	142	2.4	3.0	3.0	４／0.4
Ｃ５	140	4.6	4.5	0	４／1.5
5	140	2.4	3.0	3.0	４／1.5
Ｃ６	140	4.3	4.5	0	２／0.4
6	142	2.4	3.0	3.0	２／0.4
Ｃ７	139	4.8	4.5	0	２／1.5
7	139	3.0	3.0	3.0	２／1.5

【０１００】
その上で硬化性組成物を評価した基材は、顕微鏡のスライドガラス（ガラス）、Q-Panelから入手のタイプ３００３　Ｈ１４アルミニウム合金（フライス仕上）の７．６×１２．７cmのパネル（アルミニウム）、Almac Plastic 社からＧ－１０として入手の７．６×１２．７cmのエポキシ結合ガラス繊維パネル（エポキシ）であった。
【０１０１】
０．００８インチ（０．２mm）の各々の組成物の皮膜を、引き落としバーを用いて各々の基材に適用した。そのコーティングを外界条件下で１週間そのままにして硬化させ、コーティングの接着性を試験した。次いでコーティングした基材を、７０℃の脱イオン水中に７日間浸漬した。
接着性の試験は、金属スパチュラの刃で硬化したコーティングを引っかき、表面上に残存物を残すことなくコーティングが除去できるか（接着破壊（ａｄｈｅｓｉｖｅ　ｆａｉｌｕｒｅ）＝ＡＦ）、又はコーティング層の内部で破壊が生じ、試験領域のコーティング材料の少なくとも一部が基材に接着しているか（凝集破壊（ｃｏｈｅｓｉｖｅ　ｆａｉｌｕｒｅ）＝ＣＦ）かを評価した。
【０１０２】

凝集破壊を示したコーティングは、さらに、基材上の残存物と付近のコーティング材料が指でこすることによって除去できるかどうかを試験した。このようにしてコーティングが除去できたならば、そのコーティングを除去するに必要な圧力を主観的な尺度で小（ＷＥ）、中（ＷＭ）、大（ＷＤ）とランク付けした。
接着試験の結果を表２にまとめている。
【０１０３】
【表２】

表　２

サンプル	ガラス 乾／湿	アルミニウム 乾／湿	エポキシ 乾／湿
Ｃ１	CF／AF	CF／AF	AF／CF
1	CF／CF	CF／CF	AF／CF
Ｃ２	CF／AF	CF／WM	AF／CF
2	CF／CF	CF／CF	CF／CF
Ｃ３	CF／AF	CF／CF	WD／AF－CF
3	CF／AF	CF／CF	CF／CF
Ｃ４	CF／AF	CF／WM	WE／CF
4	CF／CF	CF／CF	WD／CF
Ｃ５	CF／AF	CF／CF	CF／CF
5	CF／CF	CF／CF	CF／CF
Ｃ６	CF／AF	CF／AF	WM／CF
6	CF／CF	CF／CF	WM／CF
Ｃ７	CF／AF	CF／WE	CF／CF
7	CF／WM	CF／CF	CF／CF

AF－CF＝コーティングの一部は接着破壊を示し、他の部分は凝集破壊

AF　＝　接着破壊

CF　＝　凝集破壊

【０１０４】
例２
この例は、本発明の接着促進用添加剤を含む充填材入りのオルガノシロキサン組成物が、

水中に浸漬した間に各種基材への優れた接着性を維持する性能を例証する。
硬化性オルガノシロキサン組成物は、次の成分を配合することによって調製した。
【０１０５】
成分Ａとして、粘度が０．４５Pa・ｓのジメチルビニルシロキシ末端化ポリジメチルシロキサンを９８部、
フィラーとして、平均粒子サイズが５μｍの石英を９３部、
成分Ｂとして、１分子あたり平均で５つのメチル水素シロキサン単位と３つのジメチルシロキサン単位を有し、ケイ素に結合した水素原子の含有率が０．８重量％のトリメチルシロキシ末端化ポリジオルガノシロキサンを６．０部、
成分Ｃとして、白金含有率が０．６重量％となるに充分な量の液体ジメチルビニルシロキシ末端化ポリジメチルシロキサンで希釈しておいたヘキサクロロ白金酸とｓｙｍ－テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物を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。
【０１０６】
表３に示した硬化性オルガノシロキサン組成物に、表３に示した種類と量の接着促進用添加剤を添加した。また、組成物は表３にＴＢＴと示したテトラブチルチタネート、硬化性組成物に存在すると同じ追加の量のオルガノ水素シロキサン（成分Ｂ）を含んだ。表１と２に同じく、本発明の範囲外の比較用サンプルは、文字Ｃで示した。
【０１０７】
【表３】

表　3

サンプル	硬化性組成物（部）	B	追加の成分（部） TBT	II	IV	V
8	288	1.7	0.315	3.1	3.1	3.1
C 8	296	1.2	0.305	3.1	0	0
9	286	4.6	0.305	6.1	0	2.9
C 9	278	6.2	0.300	14.9	0	0
1 0	291	1.0	0.330	6.1	3.1	0

【０１０８】
これら組成物を基材上にコーティングし、硬化させ、例１と同様にして接着性を試験した。例１に記載の基材への接着性に加え、これら組成物の各々をQ-Panel から入手のタイプ２０２４　Ｔ３の裸アルミニウムのパネルと、銅メッキのエポキシドパネルにコーティングした。アルミニウムと銅メッキパネルはいずれも２．５×７．６cmであった。
【０１０９】
接着性試験の結果を表４にまとめている。
【０１１０】
【表４】

表　4

サンプル	ガラス 乾／湿	アルミニウム合金 乾／湿	裸のアルミニウム 乾／湿	エポキシ－銅 乾／湿	
8	CF／CF	CF／CF	CF／CF	AF／CF	AF／CF
C 8	CF／AF	CF／CF	CF／AF	AF／AF	AF／AF
9	CF／CF	CF／CF	CF／CF	AF／CF	CF／CF
C 9	CF／AF	CF／CF	CF／WM	CF／CF	CF／CF
１０	CF／CF	CF／CF	CF／CF	AF／CF	CF／CF

【０１１１】

表４のデータは、本発明の接着促進用添加剤を含むオルガノシロキサン組成物による改良された接着性を実証している。本発明の組成物のみ（８、９、１０）が、加熱水中に基材を浸漬した後において、全ての基材について凝集破壊を示している。

フロントページの続き

審査官　前田　孝泰

(56)参考文献　特開昭６２－２３４０８８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２５５３４８（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１７４５６３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１５６１６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－００３０２８（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２７１４１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０２８２８０（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０１６９５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０４８５１３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７２４５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１６６０６８（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１９３１９０（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３０５０４６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08L 83/00- 83/16
C09D183/00-183/16
C09J183/00-183/16
CA(STN)
REGISTRY(STN)