

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5276789号  
(P5276789)

(45) 発行日 平成25年8月28日(2013.8.28)

(24) 登録日 平成25年5月24日(2013.5.24)

(51) Int.Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

F 1

C08L 101/00

請求項の数 10 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2006-551321 (P2006-551321)  
 (86) (22) 出願日 平成17年1月21日 (2005.1.21)  
 (65) 公表番号 特表2007-518869 (P2007-518869A)  
 (43) 公表日 平成19年7月12日 (2007.7.12)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2005/002030  
 (87) 國際公開番号 WO2005/071006  
 (87) 國際公開日 平成17年8月4日 (2005.8.4)  
 審査請求日 平成20年1月18日 (2008.1.18)  
 (31) 優先権主張番号 60/538,186  
 (32) 優先日 平成16年1月22日 (2004.1.22)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596012272  
 ダウ・コーニング・コーポレイション  
 アメリカ合衆国48686ミシガン州ミド  
 ランド、ウェスト・サルツバーグ・ロード  
 2200  
 (74) 代理人 100082005  
 弁理士 熊倉 賢男  
 (74) 代理人 100084009  
 弁理士 小川 信夫  
 (74) 代理人 100084663  
 弁理士 箱田 篤  
 (74) 代理人 100093300  
 弁理士 浅井 賢治  
 (74) 代理人 100114007  
 弁理士 平山 孝二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】付加硬化性物質との付着性が向上した組成物及びその組成物を含む複合材料製品

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

付加硬化性物質との付着性が向上した組成物であって、  
 有機のポリマーであって、エチレン性不飽和及び水素化珪素官能基を含まない樹脂成分  
 及び  
 前記樹脂成分に配合される、フッ素置換オルガノポリシロキサンを含有する添加剤であ  
 って、付加硬化性物質と反応するためのヒドロシリル化反応性基を含む添加剤、  
を含み、

前記フッ素置換オルガノポリシロキサンが、ポリアミドブロック、ポリエステルブロッ  
 ク、ポリオレフィンブロック、フッ素置換有機ポリマーブロック、ポリ尿素ブロック、ポ  
 リ(フェニレンエーテル)ブロック、シンジオタクチックポリスチレンブロック、及びそれ  
 らの組み合わせからなる群から選択される有機ブロックと共に重合されている、  
ことを特徴とする組成物。

## 【請求項2】

前記添加剤のヒドロシリル化反応性基が、付加硬化性物質と反応するためのエチレン性  
 不飽和官能基を含む請求項1記載の組成物。

## 【請求項3】

前記フッ素置換オルガノポリシロキサンが、オルガノシロキサンのコポリマーを含む請  
 求項1又は2に記載の組成物。

## 【請求項4】

前記フッ素置換オルガノポリシロキサンが、フッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンを含む請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記フッ素置換オルガノポリシロキサンが、オルガノ水素ポリシロキサン及びオルガノポリシロキサンのコポリマーを含む請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記添加剤のヒドロシリル化反応性基が、付加硬化性物質と反応するための水素化珪素官能基を含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記フッ素置換オルガノポリシロキサンが、3,3,3-トリフルオロプロピル、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素化炭化水素基を含む請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。 10

【請求項 8】

前記添加剤が、前記樹脂成分 100 質量部に対して 0.001 乃至 30 質量部存在する請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 9】

前記樹脂成分が、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ステレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンオキシド、ハロゲン置換有機ポリマー、ポリフタルアミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリシクロヘキサンテレフタレート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるポリマーであると更に定義される請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の組成物。 20

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の組成物から形成された 1 以上の基板、及び前記 1 以上の基板上に配置されている付加硬化性物質、を含むことを特徴とする、複合材料製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には付加硬化性物質との付着性が向上した組成物に関する。本発明はまた、一般的には、付加硬化性物質及び組成物から形成される 1 種以上の基板を含む複合材料製品に関する。組成物は、樹脂成分及び付加硬化性物質と反応するための添加剤を含む。 30

【背景技術】

【0002】

付加硬化性物質及びそれらの使用は当業者には公知である。付加硬化性物質を硬化する反応中には揮発性副生成物が発生しないので、これらの物質を使用することは望ましい。付加硬化性物質の一例は、硬化時にヒドロシリル化により架橋するシリコーンを基剤とするエラストマーである。そのような物質は、例えば、自動車部品業界において種々の構成部品をシール又は付着させるために使用される。硬化中に、シリコーンを基剤とするエラストマーも種々の構成部品の化学的構成と物理的及び/又は化学的に相互作用して構成部品を付着又は結合する。しばしば、種々の構成部品は典型的には高分子組成物から形成される。シリコーンを基剤とするエラストマー及び構成部品を構成する高分子組成物間の相互作用が弱いことは公知である。その結果、エラストマー及び高分子組成物間の適切な相互作用を確保するのに必要な時間及び温度は、シリコーンを基剤とするエラストマーを硬化するのに必要なそれより有意に高い。しばしば、結合した複合材料の耐久性を確保するために主要な相互作用は化学的であることが好ましい。しかしながら、非常に長い硬化時間及び/又は非常に高い硬化温度であっても、シリコーンを基剤とするエラストマー及びある種の高分子組成物間の化学的相互作用は、これらの特定の高分子組成物中に付加硬化性物質、すなわちシリコーンを基剤とするエラストマーが反応するための反応性の化学的 40

官能基が存在しないために十分ではない。特定の高分子組成物中に反応性の化学的官能基が存在しないために、構成部品の表面には反応性の化学的官能基が存在しない。その結果、シリコーンを基剤とするエラストマー及び構成部品間の付着性は不十分である。

更に、付加硬化性物質との付着を発現するのに必要な高温のために、高分子組成物からの水のような連行された揮発性物質の気体放出がシリコーンを基剤とするエラストマー及び1種以上の基板間に結合中に望ましくない空隙又は気泡を形成する。この問題は、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、及びエポキシ樹脂のような吸湿性の極性高分子組成物の場合には特に重大である。この限界を克服するためには、構成部品はしばしば予備乾燥させる必要があり、製造工程中に追加の処理工程及び乾燥装置を必要とする。

業界においては、下塗剤の塗布又はプラズマ、コロナ、又は紫外線のような高エネルギー源への暴露のような構成部品の表面の外部処理方法の多くの例がある。しかしながら、そのような処理方法は製造工程において追加の処理時間及び/又は高価な装置を必要とする。

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0003】

先行技術のシリコーンを基剤とするエラストマー及び高分子物質に伴う前述の事柄を含む欠陥のために、構成部品の表面の予備乾燥及び外部処理方法の必要性を除去しつつ、シリコーンを基剤とするエラストマーのような付加硬化性物質との付着性の向上した組成物を提供することが望ましいであろう。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0004】

組成物及び組成物を含む複合材料製品が開示される。組成物は、シリコーンを基剤とするエラストマーのような付加硬化性物質との付着性が改良された。組成物は、樹脂成分及び樹脂成分に添加される添加剤を含む。添加剤は、付加硬化性物質と反応するためのヒドロシリル化反応性基を含む。

複合材料製品は1以上の基板を含む。複合材料製品は更に付加硬化性物質を含む。複合材料製品においては、付加硬化性物質は基板上に配置されている。基板は、樹脂成分及び添加剤を含む組成物から形成される。添加剤のヒドロシリル化反応性基は、基板の付加硬化性物質との付着性を向上させるために基板の表面に存在する。

したがって、本発明は、シリコーンを基剤とするエラストマーのような付加硬化性物質との付着性が向上した組成物を提供する。付加硬化性物質の化学的組成を変更することなく向上した付着性が得られることは特に有利である。この組成物を付加硬化性物質に付着させて、実質的に低温及び/又は短時間で調製されうる十分に結合した複合材料製品を製造する場合には、エネルギーの節約及びサイクル時間の減少が実現しうる。更に、基板の予備乾燥の必要性及び/又は硬化オーブンの必要性は、本発明の組成物を考慮すると除去されうる。添加剤はまた、組成物の製造及び/又は加工の際に使用される押出機及び射出成形装置のような装置の表面からの組成物の放出特性を改良しうる。

#### 【0005】

本発明による組成物は、付加硬化性物質との付着性が改良された。更に以下に記載するように、組成物は、付加硬化性物質と組み合わせて1以上の基板を含む複合材料製品に組み込まれる。1以上の基板は組成物から形成され、シリコーンを基剤とするエラストマーのような付加硬化性物質は1以上の基板上に配置されている。付加硬化性物質を1以上の基板上に配置せると、付加硬化性物質及び1以上の基板は有意により低い温度で一緒に硬化して結合し、複合材料製品を形成する。

好みの一実施態様においては、1以上の基板は、第一の基板及び第二の基板を含み、以下の記載ではこの好みの態様を言及してもよい。第一又は第二の基板のいずれか、又は第一及び第二の基板の両方が組成物から形成され、シリコーンを基剤とするエラストマーのような付加硬化性物質は、界面においてこれらの基板と一緒に付着するために第一及び第二の基板間に配置される。別の好みの一実施態様においては、1以上の基板は第一の

10

20

30

40

50

基板のみを含み、付加硬化性物質は第一の基板上に配置され保護塗膜を形成する。あるいは、例えば付加硬化性シリコーンゲルによりカプセル化された電子回路ボードのように、1以上の基板が、基板上に他の基板及び/又は成分(必ずしも本発明の組成物から形成される必要はない)が支持されている又は取り付けられている組成物から形成される1つの基板であり、付加硬化性物質がすべての基板及び/又は成分上に配置され、保護塗膜を形成する。

組成物は、樹脂成分及び樹脂成分に添加される添加剤を含む。添加剤は、樹脂成分を調製する重合反応中に樹脂成分に添加してもよい。あるいは、添加剤は、樹脂成分を調製する重合反応の最終工程中に樹脂成分に添加してもよい。あるいは、添加剤は、後重合配合作業中に樹脂成分に添加される。添加剤については、さらに以下に記載する。

10

#### 【0006】

樹脂成分は、複合材料製品の用途に依存して選択され、一般的には熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、及びそれらの混合物からなる群から選択される。樹脂成分は、モノマーでも、オリゴマーでも、ポリマーでもよく、モノマー及び/又はオリゴマー及び/又はポリマーの混合物を含んでもよい。適するモノマー又はオリゴマーは、付加重合体又は縮合重合体の調製に使用されるいずれのモノマー又はオリゴマーでも、いずれかのその他のタイプの重合反応において使用されるモノマーでもよい。樹脂成分のモノマー又はオリゴマーの例には、限定するわけではないが、テレフタル酸、アクリル酸、単及び多官能性アクリレート及びメタクリレート、スチレン、すべての種類の置換スチレン、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、シロキサン、シラン、エポキシ、及びウレタンが含まれる。モノマー及びオリゴマーは、モノマー及びオリゴマーから形成される樹脂成分が実質的にエチレン性不飽和官能基及び水素化珪素官能基を含まないように組成物の処理中に重合又は共重合するか、又は反応すると理解される。例えば、シロキサン及びシランは、増粘剤又はカップリング剤又はその他の目的の樹脂成分の一部であるが、樹脂成分にはエチレン性不飽和官能基も水素化珪素官能基も含まないという点で添加剤とは明らかに区別される。

20

前述のように、樹脂成分はエチレン性不飽和及び水素化珪素官能基を含まない。更に、好ましい実施態様においては、樹脂成分は高分子であり、熱硬化性又は熱可塑性である。樹脂成分に適する高分子熱硬化性樹脂の例には、限定するわけではないが、天然ゴム、ポリイソプレン、ポリブタジエン、ネオプレン、アクリル、シリコーン及びエステルゴムのような架橋合成ゴム、ヘキサフルオロプロピレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンのようなビニル化合物のポリマー、及びこれらのコポリマー(例えば、Viton(登録商標)という商標名で製造されているものの架橋、又はヘキサフルオロブチルメタクリレート及びヘキサフルオロブチルアクリレートのようなアルキルアクリレート及び/又はアルキルメタクリレート(以下では“アルキルアクリレート”モノマー又は単に“アルキルアクリレート”と呼ぶ)のポリマーの架橋により製造されるもののような熱硬化性フルオロエラストマーのような当業者に一般的に知られているものが含まれる。適する高分子熱硬化性樹脂のその他の例には、ポリウレタン、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、シアネットエステル、ポリイミド、フェノール樹脂、ポリフェノール-ホルムアルデヒド、ポリメラミン-ホルムアルデヒド、ポリ尿素-ホルムアルデヒド、ビス-マレイミドトリアジン、及びポリ(*n*-アルキルアクリレート)、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ビニルエステル及びポリアミドの架橋物が含まれる。

30

#### 【0007】

樹脂成分に適する高分子熱可塑性樹脂の例には、限定するわけではないが、ポリスチレン(アタクチック、シンジオタクチック及びアイソタクチックポリスチレンを含む)、ハロゲン置換スチレンポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)樹脂、スチレン-ブタジエンコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ブロックコポリマー、スチレン-アクリロニトリルコポリマーとエチレン-スチレンインターポリマーのブレンド、ポリカーボネート/アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンインターポリマー、及びSEBS樹脂のようなスチレンを基剤とするポリマー、

40

50

ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリアリーレート等、ポリカーボネート(強化ポリカーボネートを含む)を含むポリエステルのような縮合ポリマー、ポリフェニレンオキシド、無水マレイン酸グラフトポリフェニレンオキシド、無水マレイン酸グラフトオレフィンエラストマー及びプラスチマー、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリールスルホン、ポリフェニレンエーテル等のようなポリエーテル、ポリアミド(6、6/6、6/10、6/12、11又は12等)及びポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルフィド(PPS)のような縮合ポリマー、ポリアクリル酸、ポリ(n-ブチルメタクリレート)、ポリ(n-ブチルアクリレート)、及びポリメチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレート及びヘキサフルオロブチルアクリレートのようなハロゲン置換アクリレート、ポリアクリルアミドのようなアクリル系ポリマー、ポリエチレン(低密度ポリエチレン(LDPE)、中及び高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)等)、ポリプロピレン(アイソタクチックポリプロピレン及びアイソタクチックポリプロピレンとシンジオタクチックポリプロピレンのブレンドを含む)、アイソタクチックポリプロピレンとポリエチレンとのブレンド、ポリブテン、ポリ(4-メチルペンテン-1)、エチレン-プロピレンコポリマー、ポリ(エチレン/1-ブチレン)、ポリ(プロピレン/1-ブチレン)、ポリ(エチレン/プロピレン/1-ブチレン)、ポリ(エチレンブチレート)、及びポリ(ポリエチレンナフタレート)のようなポリオレフィン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリニ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、塩化ビニリデン-メタクリレートコポリマー等のようなハロゲン置換ビニルポリマー、ポリビニルメチルエーテル、エチレン-ビニルアルコールポリマー、及びポリビニルアルコール、エチレン酢酸ビニルのようなその他の含ビニル化合物、及びグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキルアクリレート(メタクリレート)のグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールアクリレート(メタクリレート)のグリシジルエーテル、及びグリシジルイタコネートのようなエポキシ基を有するその他の含ビニル化合物(とりわけグリシジルメタクリレートが特に好ましい)が含まれる。例えば、スチレンと置換スチレンのコポリマー(例えば、スチレン/p-メチルスチレンコポリマー)も含まれる。これらのコポリマーは、アタクチックでもアイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

## 【0008】

可能な熱可塑性樹脂の更なる例には、ポリアセタール、ポリアミド-イミド、ポリタルアミド、ポリエーテルイミド、Delrin(登録商標)のようなポリホルムアルデヒド、ポリエチレンイミン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレンプロピレン、ペルフルオロアルコキシ、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレンテトラフルオロエチレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンエーテルケトン、ポリオキシメチレン(アセタール)、ホモポリマー、ポリエステルウレタン、ポリエーテルウレタン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー、エチレン又はプロピレンとその他の-オレフィンのコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンのコポリマー(ABS)、エチレン-プロピレンゴム又はエチレン/プロピレン/-オレフィンゴム又はブチルアクリレートゴムで強化したアクリロニトリルとスチレンのコポリマー、ABSとポリカーボネートのブレンド、ABSとポリ塩化ビニル(PVC)のブレンド、PVC、スチレンとブタジエンのコポリマー、これもまたエチレン-プロピレンゴム又はエチレン/プロピレン/-オレフィンゴム又はブチルアクリレートゴムを含むスチレンとブタジエンのコポリマー、熱可塑性エラストマー又は熱可塑性加硫ゴム、ポリアクチド(polyactide)、ポリフェニレンオキシド、好ましくは酢酸セルロースの非晶質ガラス状ポリマー、Ticona製のTopaz(登録商標)のようなシクロオレフィンコポリマー、ポリメチルメタクリレート、グリコール変性ポリエステル、グリコール変性ポリエステルのブレンド、任意に非晶質のコポリエステル、無水マレイン酸グラフトエチレン-メチルアクリレートコポリマー、エチレン-メチルアクリレート-グリシジルメタクリレートコポリマー、無水マレイン酸官能化スチレン-エチレン-ブテンブロックコポリマー、スチレン-イソプレ

10

20

30

40

50

ン-スチレンブロックコポリマー、ガラス転移温度( $T_g$ )が50より高い非晶質熱可塑性ポリエステル樹脂、 $T_g$ が約120より高い非晶質ポリアミド又はコポリマー-ポリアミド、グリコール変性ポリエステル、非晶質ポリウレタン又は60質量%以上のグリコール変性ポリエステルとのそのブレンド、及び強化ポリ(メチルメタクリレート)が含まれる。

#### 【0009】

可能な熱可塑性樹脂の更なる例には、a-bタイプのブロックコポリマー、a-b-aタイプのブロックコポリマー、b-a-bタイプのブロックコポリマー、aグラフトbコポリマー及びbグラフトaコポリマー(但し、aは弾性bブロックのガラス転移温度又は融解転移温度より高いその非反応性ブロックである)から選択される1種以上のコポリマーが含まれる。業界においては、多くのそのようなブロックコポリマー及びそのブレンドは熱可塑性エラストマーとして公知である。a-b、a-b-a又はb-a-bタイプのブロックコポリマーの部分aとしては、例えばアタクチックポリスチレン、ポリメチルメタクリレートが含まれる。部分bとしては、共役ジエン、共役ジエンの水素化生成物、酸無水物で変性した共役ジエン、酸無水物で変性した共役ジエンの水素化生成物、オルガノポリシロキサン及びポリアルキルアクリレートから選択される1種以上のポリマー又はコポリマーがそれらのハロゲン化及び部分ハロゲン化同族体とともに考えられる。部分bの例には、イソブレン、ブタジエン、水素化ブタジエン、水素化イソブレン、ジメチルシロキサン、無水マレイン酸で変性したブタジエン、無水マレイン酸で変性したブタジエンの水素化生成物、無水マレイン酸で変性したイソブレン、無水マレイン酸で変性したイソブレンの水素化生成物、フェニルメチルシロキサン、メチル-3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサン、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシリルアクリレート、2-エチルヘキシリルメタクリレート、及び1H,1H,3H-テトラフルオロプロピルアクリレートのポリマー及びコポリマーが含まれる。

#### 【0010】

使用しうるグラフトコポリマーは、aグラフトbコポリマー及びbグラフトaコポリマーにより表される。例には、スチレン-ブタジエンブロックコポリマーゴム(SB、SBS、BSB)、スチレン-ブタジエンブロックコポリマーのブタジエン部分を部分的又は完全に水素化することにより得られるゴム(SEBS、SEB)、スチレン-イソブレンブロックコポリマーゴム(SI、SIS、ISI)、スチレン-イソブレンブロックコポリマーのイソブレン部分を部分的又は完全に水素化することにより得られるゴム(SEP、SEPS)、無水マレイン酸で変性したSBS、無水マレイン酸で変性したSEBS、無水マレイン酸で変性したSEP及び無水マレイン酸で変性したSISがある。

その他のエラストマーには、ブタジエン及びアルキルアクリレートを共重合することにより得られるゴムラテックスにアクリロニトリル及びスチレンを添加し、次いでそれらをグラフト重合することにより得られるAABSエラストマー、及びポリブタジエンにスチレンをグラフト重合することにより得られるSBRエラストマー(三菱レイヨン株式会社製、商標名Metablen IP-2)が含まれる。これらのゴム状ポリマーはコアシェルタイプのゴムである。

樹脂成分には、2種以上の混和性又は部分的混和性のポリマーであると定義されるその他のコポリマー又はポリマーアロイ、及び不連続の不混和性相を有すると定義されているポリマーブレンドも含まれる。アロイブレンドの特定例には、ABS/ポリアミド、ポリスチレン/ポリフェニレンオキシド、ポリカーボネート/ABS、ABS/ポリ塩化ビニル、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル/ポリアミド、シンジオタクチックポリスチレン/ポリアミド、ポリスルホン/ABS、ポリカーボネート/熱可塑性ウレタン、ポリカーボネート/ポリエチレンテレフタレート、熱可塑性エラストマーアロイ、ポリアミド/エラストマー、ポリエステル/エラストマー、ポリエチレンテレフタレート/ポリブチレンテレフタレート、アセタール/エラストマー/スチレン-無水マレイン酸/ABS、ポリエーテルエーテルケトン/ポリエーテルスルホン、ポリエチレン/ポリアミド、及びポリエチレン/アセタールが含まれる。限定するわけではないが、Kevlar(登録商標)を含む液晶ポリマーも樹脂成分として使用されうる。

#### 【0011】

10

20

30

40

50

2種以上の前述の成分のいずれかのコポリマーも樹脂成分として有用でありうる。徹底的であろうとして、成分によっては繰り返されて記載されたかもしれない。つまり、熱硬化又は熱可塑性樹脂はいずれも樹脂成分として十分であると理解されるべきである。

樹脂成分を構成する1種以上の熱硬化性又は熱可塑性樹脂は、限定するわけではないが、酸化防止剤、顔料及び染料のような着色剤、難燃剤、加工助剤、帯電防止剤、衝撃改質剤、核剤、流動助剤、耐発火剤、カップリング剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、離型剤、可塑剤、紫外線抑制剤、熱安定剤を含む補助的な添加剤で変性しうる。

樹脂成分を構成する1種以上の熱硬化性又は熱可塑性樹脂はまた、充填剤又は強化剤を含みうる。そのような充填剤及び強化剤は纖維状、顆粒状又は粉末状であり、限定するわけではないが、ガラス纖維、炭素纖維、アルミナ纖維のような纖維状成分、及びシリカ、粘土、タルク、カーボンブラック、黒鉛、二酸化チタン、雲母、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸硫化物、酸化錫、アルミナ、カオリン、炭化珪素、及び金属粉末のような顆粒又は粉末成分を含む。

ガラス纖維の形状は、布状、マット状、ストランド状、短纖維状、及び長纖維状である。これらの纖維のうち、長さが0.05乃至13mm及び纖維直径が5乃至15μmのストランド状ガラス纖維が好ましい。シラン処理を受けたストランド状ガラス纖維が最も好ましい。

炭素纖維としては、ポリアクリロニトリル(PAN)を基剤とする纖維が好ましい。長さが約3mm及び直径が7乃至15μmのチョップトPAN纖維の束が更に好ましい。

#### 【0012】

前述の種々の充填剤及び強化剤の中では、ガラス粉末、ガラスフレーク、ガラスピーズ、ガラスフィラメント、ガラス纖維、ガラスロービング、及びガラスマットのようなガラス纖維が特に好ましい。シランを基剤とするカップリング剤又はチタンを基剤とするカップリング剤のようなカップリング剤が、前述の充填剤及び強化剤の表面処理に使用されうる。

シランを基剤とするカップリング剤の例は、特に、トリエトキシシラン、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(1,1-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N- -(アミノエチル)- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- -(アミノエチル)- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、-クロロプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピル-トリス(2-メトキシ-エトキシ)シラン、N-メチル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ビニルベンジル- -アミノプロピルトリエトキシシラン、トリアミノプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-(4,5-ジヒドロイミダゾール)プロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、N,O-(ビストリメチルシリル)アミド、N,N-ビス(トリメチルシリル)尿素等である。

#### 【0013】

チタンを基剤とするカップリング剤の例は、特に、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルピロホスフェート)チタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスフェート)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスフィット)チタネート、テトラ(1,1-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスフィットチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルピロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロ

10

20

30

40

50

ピルトリクミルフェニルチタネート、イソプロピルトリ( N-アミドエチル、アミノエチル)チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネート、及びジイソステアロイルエチレンチタネートである。

組成物はまた添加剤も含む。添加剤は、付加硬化性物質と反応するためのヒドロシリル化反応性基を含む。ヒドロシリル化反応性基は、エチレン性不飽和官能基でも水素化珪素反応性基でもよい。どちらの官能基も付加硬化性物質と反応する。

ヒドロシリル化反応性基がエチレン性不飽和官能基である場合には、添加剤は、オルガノポリシロキサン、有機化合物、オルガノポリシロキサンと有機化合物のコポリマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、添加剤はオルガノポリシロキサンを含む。したがって、添加剤がオルガノポリシロキサンと有機化合物のコポリマーを含む場合には、添加剤は必然的にオルガノポリシロキサンを含むと理解されるべきである。好ましいオルガノポリシロキサンの一は、ポリジオルガノシロキサン又は部分的にフッ素化されたポリジオルガノシロキサンである。あるいは、添加剤は有機化合物である。有機化合物には、オリゴマー、ポリマー、及び主鎖として3個以上の炭素原子を有する単分散炭化水素連鎖を含む。樹脂成分と混合するのに十分な長さを有するいずれかの-オレフィンが含まれる。有機化合物は、エチレン性不飽和及び、カルボン酸及びその金属塩、酸無水物、スクシネート、酸塩化物、アルコール、アミン、エポキシド、イソシアネート及びエステルから選択される反応性官能基を含む分子からなる群から選択される。そのような有機化合物の例には、10-ウンデセン酸、10-ウンデセン-1-オール、10-ウンデセノイルクロライド、ウンデシレン酸亜鉛、連鎖の第一炭素原子に不飽和を有する官能化ドデセン、連鎖の第一炭素原子に不飽和を有する官能化ステアレート、連鎖の第一炭素原子に不飽和を有する官能化モンタネート、及びそれらの混合物が含まれる。

[ 0 0 1 4 ]

耐久性のために、添加剤は、前述の樹脂成分の一部と反応しうる、又は樹脂成分と絡み合うか共結晶化するのに十分な分子量及び相溶性を有する追加の部分含むことが好ましい。追加の部分及び樹脂成分の一部間の反応は、共有結合、イオン結合、水素結合、キレート、配位、酸-塩基相互作用又はファン・デル・ワールス力によりおこる。この追加の部分は添加剤自体の一部であり、以下に記載する相溶化剤のような別の成分ではない。あるいは、添加剤は、樹脂成分の別の成分と反応しうる、又は樹脂成分と絡み合うか共結晶化しうるホモポリマー又はコポリマーを形成する過程中に反応する追加の官能基を含む。

ヒドロシリル化反応性基がエチレン性不飽和官能基であるこの実施態様においては、添加剤は直鎖状でも、分岐状でも、樹脂状構造でもよい。添加剤はホモポリマーでもコポリマーでもよい。不飽和有機基は、2乃至12個の炭素原子を有するアルケニル基でもよく、限定するわけではないが、例えば、ビニル、アリル、ブテニル、及びヘキセニルである。不飽和有機基は、2乃至12個の炭素原子を有するアルキニル基でもよく、限定するわけではないが、例えば、エチニル、プロピニル、及びブチニルである。あるいは、不飽和有機基はアクリレート官能基又はメタクリレート官能基を含んでもよく、限定するわけではないが、例えば、アクリロイルオキシプロピルのようなアクリロイルオキシアルキル及びメタクリロイルオキシプロピルのようなメタクリロイルオキシアルキルである。不飽和有機基は末端、側基、又は末端及び側基の両方に位置してもよい。

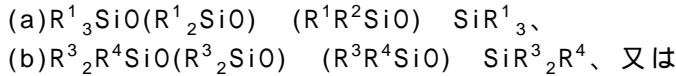
〔 0 0 1 5 〕

いずれかの残存する珪素に結合した有機基は、脂肪族不飽和を含まない一価の有機基でもよい。これらの一価の有機基は1乃至20個、あるいは1乃至10個の炭素原子を有してもよく、限定するわけではないが、例えば、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、及びオクタデシルのようなアルキル、シクロヘキシリのようなシクロアルキル、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、及び2-フェニルエチルのようなアリール、シアノアルキル(例えばシアノエチル及びシアノプロピル)のようなシアノ官能基、及び3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、及び6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシリのようなハロゲン化炭化水素基である。

添加剤の粘度は、2.5%において0.001乃至5.00 Pa·s、あるいは2.5%において

て0.005乃至200Pa·sでもよい。添加剤はまた、ポリマーの加工に使用される温度のような高温において流動性となる固体でもよい。

この実施態様においては、添加剤は、式



それらの組み合わせ

のオルガノポリシロキサン流体を含みうる。

#### 【0016】

式(a)においては、 $R^1$ は0乃至2000の平均値を有し、 $R^2$ は1乃至2000の平均値を有する。各 $R^1$ は独立して一価の有機基である。適する一価の有機基には、限定するわけではないが、アクリロイルオキシプロピル及びメタクリロイルオキシプロピルのようなアクリル官能基、メチル、エチル、プロピル、及びブチルのようなアルキル基、ビニル、アリル、及びブテニルのようなアルケニル基、エチニル及びプロピニルのようなアルキニル基、フェニル、トリル、及びキシリルのような芳香族基、シアノエチル及びシアノプロピルのようなシアノアルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、及び6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基、プロピルオキシポリ(オキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)及びプロピルオキシポリ(オキシプロピレン)-co-ポリ(オキシエチレン)のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ及びエチルヘキシロキシのようなアルコキシ、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、及び3-プロピルピロールのようなアミノアルキル基、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、及び5,6-エポキシヘキシルのようなエポキシアルキル基、アセトキシメチル及びベンゾイルオキシプロピルのようなエステル官能基、ヒドロキシ及び2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシル官能基、3-イソシアナートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、及びプロピルエチルカルバメートのようなイソシアネート及びマスクドイソシアネート官能基、ウンデカナール及びブチルアルデヒドのようなアルデヒド官能基、3-プロピルコハク酸無水物及び3-プロピルマレイン酸無水物のような酸無水物官能基、3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのようなカルボン酸官能基、及び3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのZn、Na又はK塩のようなカルボン酸の金属塩が含まれる。各 $R^2$ は独立して不飽和の一価の有機基である。 $R^2$ は、例えば、ビニル、アリル、及びブテニルのようなアルケニル基、エチニル及びプロピニルのようなアルキニル基、及びアクリロイルオキシプロピル及びメタクリロイルオキシプロピルのようなアクリル官能基である。

#### 【0017】

式(b)においては、 $R^1$ は0乃至2000の平均値を有し、 $R^2$ は0乃至2000の平均値を有する。各 $R^3$ は独立して一価の有機基である。適する一価の有機基には、限定するわけではないが、アクリロイルオキシプロピル及びメタクリロイルオキシプロピルのようなアクリル官能基、メチル、エチル、プロピル、及びブチルのようなアルキル基、ビニル、アリル、及びブテニルのようなアルケニル基、エチニル及びプロピニルのようなアルキニル基、フェニル、トリル、及びキシリルのような芳香族基、シアノエチル及びシアノプロピルのようなシアノアルキル基、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、及び6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基、プロピルオキシポリ(オキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)及びプロピルオキシポリ(オキシプロピレン)-co-ポリ(オキシエチレン)のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ及びエチルヘキシロキシのようなアルコキシ、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、及び3-プロピルピロールのようなアミノアルキル基、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、及び5,6-エポキシヘキシルのようなエポキシアルキル基、アセトキシメチル及びベンゾイルオキシプロピルのようなエステル官能基、ヒドロキシ及び2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシル官能基、3-イソシアナートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、及びプロピルエチルカルバメートのようなイソシアネート及びマスクドイソシアネート官能基、ウンデカナール及びブチルアルデヒドのようなアルデヒド官能基、3-プロピルコハク酸無水物及び3-プロピルマレイン酸無水物のような酸無水物官能基、3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのようなカルボン酸官能基、及び3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのZn、Na又はK塩のようなカルボン酸の金属塩が含まれる。

リジン、及び3-プロピルピロールのようなアミノアルキル基、テトラメチルピペリジニルオキシプロピルのようなヒンダードアミノアルキル基、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、及び5,6-エポキシヘキシルのようなエポキシアルキル基、アセトキシメチル及びベンゾイルオキシプロピルのようなエステル官能基、ヒドロキシ及び2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシル官能基、3-イソシアナートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、及びプロピルエチルカルバメートのようなイソシアネート及びマスクドイソシアネート官能基、ウンデカナール及びブチルアルデヒドのようなアルデヒド官能基、3-プロピルコハク酸無水物及び3-プロピルマレイン酸無水物のような酸無水物官能基、3-カルボキシプロピル、2-カルボキシエチル及び10-カルボキシデシルのようなカルボン酸官能基、及び3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのZn、Na又はK塩のようなカルボン酸の金属塩が含まれる。各R<sup>4</sup>は独立して不飽和の有機炭化水素基である。R<sup>4</sup>は、例えば、ビニル、アリル、及びブテニルのようなアルケニル基、エチニル及びプロピニルのようなアルキニル基、及びアクリロイルオキシプロピル及びメタクリロイルオキシプロピルのようなアクリル官能基である。  
10。

#### 【0018】

説明のための、この実施態様において添加剤として使用するのに適するオルガノポリシロキサン流体の特定例には、ポリジメチルシロキサン(PDMS)及びポリメチルビニルシロキサン(PMVS)のアミノプロピルジメチルシロキシ末端ランダムコポリマー、PDMS、ポリ(メチル-6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルシロキサン)(PMNFHS)及びPMVSの、-アミノプロピルジメチルシロキシ末端ランダムコポリマー、3-グリシドキシルプロピルジメチルシロキシ末端ランダムPDMS-PMVSコポリマー、及び3-グリシドキシルプロピルジメチルシロキシ末端ランダムPDMS-PMNFHS-PMVSコポリマーが含まれる。  
20

対応するオルガノハロシランの加水分解及び縮合又は環状ポリジオルガノシロキサンの平衡化のような、添加剤として使用するのに適するオルガノポリシロキサン流体を調製する方法は当業者には公知である。

添加剤は更に、実質的にR<sup>5</sup><sub>3</sub>SiO<sub>11/2</sub>単位及びSiO<sub>41/2</sub>単位からなるMQ樹脂、実質的にR<sup>5</sup>SiO<sub>3/2</sub>単位及びR<sup>5</sup><sub>2</sub>SiO<sub>21/2</sub>単位からなるTD樹脂、実質的にR<sup>5</sup><sub>3</sub>SiO<sub>11/2</sub>単位及びR<sup>5</sup>SiO<sub>31/2</sub>単位からなるMT樹脂、実質的にR<sup>5</sup><sub>3</sub>SiO<sub>11/2</sub>単位、R<sup>5</sup>SiO<sub>31/2</sub>単位、及びR<sup>5</sup><sub>2</sub>SiO<sub>21/2</sub>単位からなるMTD樹脂、又はその組み合わせのようなオルガノシロキサン樹脂を含みうる。本明細書において使用されるオルガノシロキサン樹脂という術語は、オルガノポリシロキサン樹脂という術語と置換可能であると理解されるべきである。  
30

#### 【0019】

各R<sup>5</sup>は一価の有機基である。R<sup>5</sup>により表される一価の有機基は、1乃至20個の炭素原子、あるいは1乃至10個の炭素原子を有しうる。一価の有機基の例には、限定するわけではないが、アクリロイルオキシアルキル基のようなアクリレート官能基、メタクリロイルオキシアルキル基のようなメタクリレート官能基、シアノ官能基、及び一価の炭化水素基が含まれる。一価の炭化水素基には、限定するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、及びオクタデシルのようなアルキル、シクロヘキシルのようなシクロアルキル、ビニル、アリル、ブチニル、及びヘキセニルのようなアルケニル、エチニル、プロピニル、及びブチニルのようなアルキニル、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、及び2-フェニルエチルのようなアリール、3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、及び6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基が含まれる。シアノ官能基には、限定するわけではないが、シアノエチル及びシアノプロピルのようなシアノアルキル基が含まれる。プロピルオキシポリ(オキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)及びプロピルオキシポリ(オキシプロピレン)-co-ポリ(オキシエチレン)のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ及びエチルヘキシロキシのようなアルコキシ基、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N  
40

- (2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、及び3-プロピルピロールのようなアミノアルキル基、テトラメチルピペリジニルオキシプロピルのようなヒンダードアミノアルキル基、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、及び5,6-エポキシヘキシルのようなエポキシアルキル基、アセトキシメチル及びベンゾイルオキシプロピルのようなエステル官能基、ヒドロキシ及び2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシル官能基、3-イソシアナートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、及びプロピルエチルカルバメートのようなイソシアネート及びマスクドイソシアネート官能基、ウンデカナール及びブチルアルデヒドのようなアルデヒド官能基、3-プロピルコハク酸無水物及び3-プロピルマレイン酸無水物のような酸無水物官能基、3-カルボキシプロピル、2-カルボキシエチル及び10-カルボキシデシルのようなカルボン酸官能基、及び3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのZn、Na又はK塩のようなカルボン酸の金属塩も含まれる。

#### 【0020】

オルガノシロキサン樹脂は、平均1乃至40モル%の不飽和有機基を含みうる。不飽和有機基は、アルケニル基でも、アルキニル基でも、アクリレート官能基でも、メタクリレート官能基でも、それらの組み合わせでもよい。樹脂中の不飽和官能基のモル%は、樹脂中のシロキサン単位の総モル数に対する樹脂中の不飽和基を含むシロキサン単位のモル数の比に100をかけたものである。

エチレン性不飽和添加剤として有用なオルガノシロキサン樹脂の特定例は、米国特許第6,509,423号及び本明細書に引用されている参考文献に明記されているM(ビニル)T(フェニル)樹脂である。

これらのオルガノシロキサン樹脂を調製する方法は当業者には公知である。例えば、Daudtらのシリカヒドロゾルカップリング法により製造される樹脂コポリマーを少なくともアルケニルを含む末端プロッキング試薬を用いて処理することにより樹脂を調製しうる。Daudtらの方法は、米国特許第2,676,182号に開示されている。簡単に言えば、Daudtらの方法は、酸性条件下でシリカヒドロゾルを、トリメチルクロロシランのような加水分解性トリオルガノシラン、ヘキサメチルジシロキサンのようなシロキサン、又はそれらの混合物と反応させ、M及びQ単位を有するコポリマーを回収することを含む。得られるコポリマーは、一般的には2乃至5質量%のヒドロキシル基を含む。

典型的には2質量%未満の珪素と結合したヒドロキシル基を含むオルガノシロキサン樹脂は、最終生成物において3乃至30モル%の不飽和有機基を提供するのに十分な量の不飽和有機基を含む末端プロッキング剤及び脂肪族不飽和を含まない末端プロッキング剤と、Daudtらの生成物を反応させることにより調製しうる。末端プロッキング剤の例には、限定するわけではないが、シラザン、シロキサン、及びシランが含まれる。適する末端プロッキング剤は当業者には公知であり、米国特許第4,584,355号、同第4,591,622号及び同第4,585,836号に例示されている。樹脂の調製には、单一の末端プロッキング剤又は末端プロッキング剤の混合物を使用しうる。

#### 【0021】

1分子あたり平均1個以上のエチレン性不飽和基が導入されている特定実施態様の高分子主鎖を有する有機化合物の例には、限定するわけではないが、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリエチレン-ポリブロピレンコポリマーのようなポリオレフィン、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、ポリアクリレート、ポリエチレンオキシド又はポリブロピレンオキシドのようなポリエーテル、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリ尿素、ポリメタクリレート及びポリテトラフルオロエチレン、フッ素化ゴムのような部分的フッ素化又は完全フッ素化ポリマー、末端不飽和炭化水素、オレフィン、及びポリオレフィンのような炭化水素を基剤とするポリマーが含まれる。化合物はまた、複数の有機官能基、複数のオルガノポリシロキサン官能基又はオルガノポリシロキサンと有機化合物の組み合わせからなるポリマーを含む前述のポリマーのいずれ

10

20

30

40

50

かのコポリマーでもよい。コポリマー構造は、繰り返し単位の配置がランダムでもグラフトでもブロックでもよい。本明細書において使用されている“組み合わせ”という用語は、いずれかの手段によりひとまとめにされる2種以上の成分を意味する。

#### 【0022】

添加剤がオルガノポリシロキサンと前述のポリマーのコポリマーであるエチレン性不飽和の結合した添加剤の例には、マトリクスと相溶性である第二のポリマーと共に重合した不飽和オルガノポリシロキサンが含まれる。例には、YilgorらによりPolymer Preprints(1998), 39(2), 1171-1172に記載されているPDMS-尿素ブロックコポリマーの類似物又はNylo n 6-PDMSブロックコポリマー(Macosko, Polym. Eng. Sci. (2001), 41(4), 631-642及びArgon and Cohen, Polymer Engineering and Science (1996), 36(6), 895-7)が含まれるが、物質は、オルガノポリシロキサン内にエチレン性不飽和が包含されていることにより本発明のこの実施態様においては区別される。前述のようにして変性した、本発明において添加剤として有用なブロックコポリマーの特別な例には、PDMS-PMVS-尿素、PDMS-PMVS-ポリアミド、及びPDMS-PMVS-ポリブチレンテレフタレート(PBT)ブロックコポリマーが含まれ、これらにおいては、有機ポリマー繰り返し単位が1以上の別のブロックとして一緒に配列している限り、PDMS及びPMVSを含むモノマーセグメントはランダムに結合してもよい。Yilgorは、出版物において、本発明により有用であるとされるエチレン性不飽和の包含により変性に基づいて作用する多くのその他のPDMS-有機ブロックコポリマーを挙げる。更に、追加として、又はPDMSセグメントの代わりとしてそのようなコポリマー中にフッ素化又は部分的フッ素化オルガノポリシロキサンセグメントを含むことが有利かもしれない。この後者のタイプの類似例の一には、PDMS-PMVS及びPMNFHSモノマーセグメントがランダムに配列しているが、ポリアミドポリマーセグメントは別のブロックとして一緒に配列しているPDMS-PMVS-PMNFHS-ポリアミドコポリマーが含まれる。これらのブロックコポリマーは、マトリクスピリマーとブレンドする前に予め形成するか、マトリクスピリマーとのブレンド中に形成しうる。

#### 【0023】

特別な種類のエチレン性不飽和ブロックコポリマーの一は、エチレン性不飽和基で官能化した第一アミン官能化オルガノポリシロキサンと、酸無水物、カルボン酸又はイソシアネート官能化ポリマーとの反応により形成される。酸無水物と第一アミンは容易に反応して強いイミド結合を形成する。イソシアネートと第一アミンは反応して尿素結合を形成する。イミドはまたジカルボン酸と第一アミンとの反応によっても形成される。第一アミンとカルボン酸はアミド結合を形成する。第一アミンは、シロキサンコポリマーの末端基に又は側基として導入されうる。酸無水物又は酸は、他のブロックに末端基、側基として、又は主鎖中に導入されうる。この種類の一例は、アミノプロピルジメチルシロキシ末端PDMS-PMVSランダムコポリマーとマレイン酸無水物官能化ポリ(フェニレンエーテル)ポリマーとの反応生成物である。同様に、アミン官能化シロキサンはその他の酸無水物官能化ポリマーと反応して、エチレン性不飽和オルガノポリシロキサンと、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリブタジエン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミドのようなポリマーとのブロックコポリマーを形成しうる。これらのポリマーも、反応押出によるような処理中に現場で形成されうるか現場以外で合成されうる。

#### 【0024】

ヒドロシリル化反応性基が水素化珪素官能基である場合には、添加剤は、オルガノ水素ポリシロキサン、有機化合物、オルガノ水素ポリシロキサンと有機化合物のコポリマー、及びそれらの混合物からなる群から選択される。この実施態様においては、添加剤は、好みしくは、1分子あたり平均1個以上の珪素に結合した水素原子を有する。

ヒドロシリル化反応性基が水素化珪素官能基であるこの実施態様においては、添加剤はホモポリマーでもコポリマーでもよく、直鎖状でも、分岐状でも、樹脂状構造でもよい。珪素に結合した水素原子は、末端、側基、又は末端及び側基の両方に位置しうる。

10

20

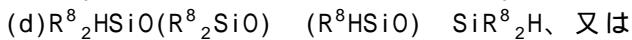
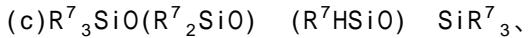
30

40

50

この実施態様の添加剤は、限定するわけではないが、 $\text{HR}^6_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{R}^6_3\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HR}^6\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^6_2\text{SiO}_{2/2}$ 、 $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ 、及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含むシロキサン単位を含みうる。前記の式において、各 $\text{R}^6$ は、独立して脂肪族不飽和を含まない一価の有機基から選択される。

この実施態様においては、添加剤は、式



それらの組み合わせ

の化合物を含みうる。

### 【0025】

式(c)においては、 $\text{R}^7$ は0乃至2000の平均値を有し、 $\text{R}^8$ は1乃至2000の平均値を有する。各 $\text{R}^7$ は独立して脂肪族不飽和を含まない一価の有機基である。適する脂肪族不飽和を含まない一価の有機基には、メチル、エチル、プロピル、及びブチルのようなアルキル基、フェニル、トリル、及びキシリルのような芳香族基、シアノエチル及びシアノブロピルのようなシアノアルキル基により例示されるシアン官能基、3,3,3-トリフルオロブロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、及び6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基、プロピルオキシポリ(オキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)及びプロピルオキシ-ポリ(オキシプロピレン)-co-ポリ(オキシエチレン)のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ及びエチルヘキシロキシのようなアルコキシ基、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、及び3-プロピルピロールのようなアミノアルキル基、テトラメチルペリジニルオキシプロピルのようなヒンダードアミノアルキル基、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、及び5,6-エポキシヘキシルのようなエポキシアルキル基、アセトキシメチル及びベンゾイルオキシプロピルのようなエステル官能基、ヒドロキシ及び2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシル官能基、3-イソシアートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、及びプロピルエチルカルバメートのようなイソシアネート及びマスクドイソシアネート官能基、ウンデカナール及びブチルアルデヒドのようなアルデヒド官能基、3-プロピルコハク酸無水物及び3-プロピルマレイン酸無水物のような酸無水物官能基、3-カルボキシプロピル、2-カルボキシエチル、及び10-カルボキシデシルのようなカルボン酸官能基、及び3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのZn、Na又はK塩のようなカルボン酸の金属塩が含まれる。

### 【0026】

式(d)においては、 $\text{R}^7$ は0乃至2000の平均値を有し、 $\text{R}^8$ は0乃至2000の平均値を有する。各 $\text{R}^8$ は独立して脂肪族不飽和を含まない一価の有機基である。適する脂肪族不飽和を含まない一価の有機基には、メチル、エチル、プロピル、及びブチルのようなアルキル基、フェニル、トリル、及びキシリルのような芳香族基、3,3,3-トリフルオロブロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、及び6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基、プロピルオキシポリ(オキシエチレン)、プロピルオキシポリ(オキシプロピレン)及びプロピルオキシ-ポリ(オキシプロピレン)-co-ポリ(オキシエチレン)のようなアルキルオキシポリ(オキシアルキレン)基、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ及びエチルヘキシロキシのようなアルコキシ基、シアノエチル及びシアノプロピルのようなシアノアルキル基により例示されるシアン官能基が含まれる。3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、及び3-プロピルピロールのようなアミノアルキル基、テトラメチルペリジニルオキシプロピルのようなヒンダードアミノアルキル基、3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、及び5,6-エポキシヘキシルのようなエポキシアルキル基、アセトキシメチル及びベンゾイル

10

20

30

40

50

オキシプロピルのようなエステル官能基、ヒドロキシ及び2-ヒドロキシエチルのようなヒドロキシリル官能基、3-イソシアナートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、及びプロピルエチルカルバメートのようなイソシアネート及びマスクドイソシアネート官能基、ウンデカナール及びブチルアルデヒドのようなアルデヒド官能基、3-プロピルコハク酸無水物及び3-プロピルマレイン酸無水物のような酸無水物官能基、3-カルボキシプロピル、2-カルボキシエチル、及び10-カルボキシデシルのようなカルボン酸官能基、及び3-カルボキシプロピル及び2-カルボキシエチルのZn、Na又はK塩のようなカルボン酸の金属塩も含まれる。

## 【0027】

説明のための、この実施態様において添加剤として使用するのに適するオルガノポリシリコサン流体の特定例には、PDMS及びポリメチル水素シリコサン(PMHS)のアミノプロピルジメチルシリコキシ末端ランダムコポリマー、PDMS、PMNFHS及びPMHSの、-アミノプロピルジメチルシリコキシ末端ランダムコポリマー、3-グリシドキシルプロピルジメチルシリコキシ末端ランダムPDMS-PMHSコポリマー、及び3-グリシドキシルプロピルジメチルシリコキシ末端ランダムPDMS-PMNFHS-PMHSコポリマーが含まれる。

1分子あたり平均1個以上の珪素に結合した水素原子が導入されている特定実施態様の有機主鎖の例には、限定するわけではないが、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリエチレン-ポリプロピレンコポリマーのようなポリオレフィン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリスチレン、スチレン-ブタジエンコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、及びポリテトラフルオロエチレン、及びフッ化ゴムのような部分的フッ素化又は完全フッ素化ポリマーのような炭化水素を基剤とするポリマーが含まれる。添加剤はまた、複数の有機官能基、複数のオルガノポリシリコサン官能基、複数のオルガノ水素ポリシリコサン官能基又はオルガノポリシリコサン及びオルガノ水素ポリシリコサンと有機化合物の組み合わせからなるポリマーを含む前述のポリマーのいずれかのコポリマーでもよい。コポリマー構造は、繰り返し単位の配置がランダムでもグラフトでもブロックでもよい。

## 【0028】

添加剤がオルガノポリシリコサンと前述のポリマーのコポリマーである水素化珪素官能基の結合した添加剤の例には、マトリクスと相溶性である第二のポリマーと共に重合した水素化珪素官能性オルガノポリシリコサンが含まれる。例には、YilgorらによりPolymer Preprints(1998), 39(2), 1171-1172に記載されているPDMS-尿素ブロックコポリマーの類似物又はNylon 6-PDMSブロックコポリマー(Macosko, Polym. Eng. Sci. (2001), 41(4), 631-642及びArgon and Cohen, Polymer Engineering and Science (1996), 36(6), 895-7)が含まれるが、物質は、オルガノポリシリコサン内に1個以上の水素化珪素基が含まれていることにより本発明のこの実施態様においては区別される。前述のようにして変性した、本発明において添加剤として有用なブロックコポリマーの特別な例には、PDMS-PMHS-尿素、PDMS-PMHS-ポリアミド、及びPDMS-PMHS-PBTブロックコポリマーが含まれ、これらにおいては、有機ポリマー繰り返し単位が1以上の別のブロックとして一緒に配列している限り、PDMS及びPMHSを含むモノマーセグメントはランダムに結合していくてもよい。Yilgorは、出版物において、本発明により有用であるとされる水素化珪素部分の包含により変性に基づいて作用する多くのその他のPDMS-有機ブロックコポリマーを挙げる。更に、追加として、又はPDMSセグメントの代わりとしてそのようなコポリマー中にフッ素化又は部分的フッ素化オルガノポリシリコサンセグメントを含むことが有利かもしれない。この後者のタイプの類似例の一には、PDMS-PMHS及びPMNFHSモノマーセグメントがランダムに配列しているが、ポリアミドポリマーセグメントは別のブロックとして一緒に配列しているPDMS-PMHS-PMNFHS-ポリアミドコポリマーが含まれる。これらのブロックコポリマーは、マトリクスピリマーとブレンドする前に予め形成するか、マトリクスピリマーとのブレンド中に形成しうる。

10

20

30

40

50

## 【0029】

特別な種類の水素化珪素官能性プロックコポリマーの一は、水素化珪素基で官能化した第一アミン官能化オルガノポリシロキサンと、酸無水物、カルボン酸又はイソシアネート官能化ポリマーとの反応により形成される。酸無水物と第一アミンは容易に反応して強いイミド結合を形成する。イソシアネートと第一アミンは反応して尿素結合を形成する。イミドはまたジカルボン酸と第一アミンとの反応によっても形成される。第一アミンとカルボン酸はアミド結合を形成する。第一アミンは、シロキサンコポリマーの末端基に又は側基として導入されうる。酸無水物又は酸は、他のプロックに末端基、側基として、又は主鎖中に導入されうる。この種類の一例は、アミノプロピルジメチルシロキシ末端PDMS-PMH Sランダムコポリマーとマレイン酸無水物官能化ポリ(フェニレンエーテル)ポリマーとの反応生成物である。同様に、アミン官能化シロキサンはその他の酸無水物官能化ポリマーと反応して、水素化珪素官能化オルガノポリシロキサンと、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリブタジエン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミドのようなポリマーとのプロックコポリマーを形成しうる。これらのポリマーも、反応押出によるような処理中に現場で形成されうるか現場以外で合成されうる。

オルガノハロシランの加水分解及び縮合のような、添加剤として使用するのに適する直鎖状、分岐状、及び環状オルガノ水素ポリシロキサンを調製する方法は当業者に公知である。添加剤として使用するのに適する直鎖状、分岐状、及び環状オルガノ水素ポリシロキサン樹脂を調製する方法もまた、米国特許第5,310,843号、同第4,370,358号及び同第4,707,531号に例示されるように公知である。

## 【0030】

添加剤におけるヒドロシリル化反応性基には、エチレン性不飽和官能基及び水素化珪素官能基のブレンドが含まれることは理解されるべきである。もちろん、この特定の場合には、以下に更に記載するように、組成物はヒドロシリル化触媒を含まないことが好ましい。

いずれの実施態様においても、添加剤は単一のポリマー(コポリマーを含むと定義される)でも、単一の有機化合物でも、少なくとも1以上の以下の性質、構造、平均分子量、粘度、シロキサン単位、及びシーケンスが異なる2種以上のポリマー、2種以上の有機化合物、又は1種以上のポリマー及び1種以上の有機化合物を含む組み合わせでもよい。

いずれの実施態様においても、必要ではないが、添加剤は樹脂成分100質量部あたり0.001乃至30質量部、更に好ましくは0.01乃至5.0質量部存在することが好ましい。

組成物は更に触媒を含みうる。含まれる場合には、触媒は、好ましくはヒドロシリル化触媒及びラジカル開始剤の活性剤からなる群から選択される。

例えば、ヒドロシリル化触媒は、組成物の質量に対して、0.1乃至1000ppm、あるいは1乃至500ppm、あるいは2乃至200ppm、あるいは5乃至150ppm組成物に添加されうる。適する触媒は当業者には公知であり、市販されている。触媒には、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム又はイリジウム金属から選択される白金族金属又はそれらの有機金属化合物、又はそれらの組み合わせが含まれうる。触媒は、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、二塩化白金のような化合物、及び前記化合物と低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体又はマトリクス内にマイクロカプセル化された又はコアシェル構造物の白金化合物である。白金と低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体には、1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの白金との錯体及びハロゲン置換オルガノシロキサンの白金との錯体が含まれる。これらの錯体は樹脂マトリクス中にマイクロカプセル化しうる。

## 【0031】

適するヒドロシリル化触媒は、例えば、米国特許第3,159,601号、同第3,220,972号、同第3,296,291号、同第3,419,593号、同第3,516,946号、同第3,814,730号、同第3,989,668

10

20

30

40

50

号、同第4,784,879号、同第5,036,117号、同第5,175,325号及び第EP 0 347 895 B号に記載されている。マイクロカプセル化ヒドロシリル化触媒もまた適合し、それらの調製方法は、米国特許第4,766,176号及びそこに引用された参考文献、及び米国特許第5,017,654号に例示されているように公知である。

ラジカル開始剤の活性剤の例には、コバルト(II)ナフテネット、コバルト(II)2-エチルヘキサノエート、及び鉄オクトエートのような有機ペルオキシドのための遷移金属活性剤、N,N-ジメチル-p-トルイジン、及び2,6-ジエチルアニリンのようなペルオキシドのための有機活性剤、及びアクリル酸、メタクリル酸、イソシアネート-、酸無水物-、及びカルボン酸-官能化オルガノシロキサン、イソホロンジイソシアネート、及びイソシアナートプロピルトリエトキシシランのようなアミン反応性基を有するアルキルボラン-アミン錯体のための錯体分解剤が含まれる。10

組成物はまた、樹脂成分及び添加剤を相溶化させるための相溶化剤を含みうる。好ましくは、相溶化剤は、少なくとも部分的に樹脂成分の化学的組成と相溶化しうる、添加剤とともに配合されている有機セグメントである。含まれている場合には、相溶化剤には、限定するわけではないが、トルエン、キシレン、テトラヒドロフラン、及びヘプタンのような溶剤、20 cP未満のシクロシロキサン又はジメチルシロキサン流体、ポリプロピレングリコール及びポリエチレングリコールのような非イオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、及びシラン又はチタネートカップリング剤が含まれうる。

### 【0032】

好ましい実施態様の一においては、樹脂が第一の界面エネルギーを有し、添加剤が第二の界面エネルギーを有する。第二の界面エネルギー、すなわち、添加剤の界面エネルギーは第一の界面エネルギーより小さい。その結果、添加剤が、組成物から形成される基板の表面に移動して、基板と、接着剤、ガスケット、塗料等である付加硬化性物質との付着性を向上させる。この現象は、界面濃縮とも呼ばれる。樹脂成分又は添加剤の一方が固体である場合には、界面エネルギーは、一層適切には業界では界面自由エネルギーと呼ばれる。他方、樹脂成分又は添加剤の一方が液体である場合には、界面エネルギーは、一層適切には業界では液体界面張力と呼ばれる。20

あるいは、相対的界面エネルギーのほかに、添加剤は、添加剤のヒドロシリル化反応性基を複合材料製品の1種以上の基板の表面に存在させうる物理的な性質を有しうる。特に添加剤は、添加剤を1種以上の基板の表面に移動させてそれにより表面の濃度を高めて基板と付加硬化性物質との付着性を向上させるある種の物理的性質を有しうる。樹脂成分及び添加剤の物理的性質の相対的な違いがこの移動を強めうる。添加剤の物理的性質には、限定するわけではないが、密度、溶解パラメータ、分子構造、分子量、粘度、及びそれらの組み合わせが含まれうる。30

樹脂成分及び添加剤はまた、添加剤の界面への移動が有利な条件下で処理されうる。例えば、押出又は射出成形においては、押出又は射出速度、融解温度、成形温度、及びサイクル時間は、所望の移動が得られるように変化させうる。添加剤及びそのヒドロシリル化基の界面への移動は、レオロジー流線及び熱的勾配を移動するような効果を用い、複合材料製品の基板を形成するのに使用される方法により更に強化しうる。

### 【0033】

本発明の別の面は、添加剤を界面に移動させるアニール又は他の二次的な作業の遂行である。別の可能な処理は、抽出溶剤又は溶剤蒸気への暴露である。

添加剤は界面に移動するけれども、化学的又は物理的手段のいずれかにより永久に樹脂成分に“固定”されなければならない。この固定は、ポリマーの絡み合い、共結晶化、イオン相互作用、水素結合、酸-塩基又はその他の二成分系相互作用、又は添加剤の樹脂成分の一部への共有結合により得られる。

特に添加剤が樹脂成分以上の界面エネルギーを有する場合には、通常、添加剤が樹脂成分より $1 - 2 \text{ (MPa)}^{0.5}$ 以上大きい溶解パラメータを有する、及び/又は樹脂成分より低い粘度、密度及び/又は分子量を有することが好ましい。

一般的には、本発明の組成物は樹脂成分及び添加剤と一緒に配合することにより製造さ40

10

20

30

40

50

れ、組成物を製造する種々の方法をすぐ次に記載する。樹脂成分及び添加剤を含む組成物は、当業者に公知のバッチ式、半連續式、又は連續的のポリマー処理装置により製造しうる。好ましくは、組成物は、二軸スクリュー押出機又は射出成形装置で製造される。その結果、最も好ましい実施態様においては、添加剤は樹脂成分との共押出により樹脂成分に導入され、それらは固体ペレットの形で二軸スクリュー押出機に添加される。しかしながら、添加剤は、樹脂成分が二軸スクリュー押出機で押し出された後に樹脂成分に導入されうることも理解されるべきである。

#### 【0034】

更に特に、本発明の組成物は、典型的には押出機のような混合装置中ですべての成分を配合することにより製造される。押出機、リボンブレンダー、溶液ブレンド、コニーダー、二本ローターミキサー、バンバリータイプのミキサー又はいずれかのその他の適する装置又は技術のような機械的混合装置を使用しうる。すべての成分、すなわち樹脂成分及び添加剤(及びいずれかの充填剤、強化剤、核剤、安定剤、相溶化剤等)は、押出機中で一緒に配合されうる。添加剤は、混合装置の異なる位置で添加してもよいし、マスター・バッチとして包含されてもよい。液体成分は混合装置に注入してもよいし、乾燥成分と混合して混合装置に供給してもよい。すべての混合は、すべての成分が良好な融解及び混合を許容しうる温度であるが、分解を引き起こすほど高くない温度でなされるべきである。

組成物が、樹脂成分の量と比較して添加剤の量において非常に濃縮されている組成物で固体ペレットを製造することも可能である。添加剤は、添加剤の効率的な送達を容易にするために、プロセスのいかなる点においても添加しうる。そのような方法の一は、通常プラスチックにおける着色料に関して使用される“塩胡椒”方法と呼ばれる。

本発明の組成物は、とりわけ典型的な熱可塑性又は熱硬化性方法を用いる有用な製品に製造しうる。本発明の一面は、組成物から製造されるフィルムに関する。フィルムは、単層又は多層フィルムならびに一軸、二軸及び多軸配向フィルムでもよい。フィルムの厚さは、典型的には0.05cm(20ミル)未満である。そのようなフィルムには、限定するわけではないが、コンデンサーフィルム、キーパッド、一軸配向フィルム、耐候性フィルム、ラベル、レリースライナー、窓付き封筒のフィルム、窓付き箱/カートンのフィルム、医療包装フィルム、フィルムシート、トレイ、グラフィックアートフィルム、薄膜スイッチ、食品及び医薬品のためのプリスター包装及びUV保護フィルムのようなキャストフィルム、二軸配向フィルム及び溶剤キャストフィルムのようなプロンフィルムが含まれる。

#### 【0035】

本発明の組成物のような組成物からフィルムを製造する方法は当業者には公知であり、Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 156, 174, 180 and 183に記載されている。

本発明の別の面は、組成物から製造されるシートに関する。シートの厚さは、典型的には0.05cm(20ミル)以上である。シートは、限定するわけではないが、自動車の窓ガラス、建築物の窓ガラス、店頭ディスプレイ、機械のガード、シーリングライトのパネル、太陽光集光装置、フラットパネルディスプレイ、バスケットボールのバックボード、ウインドスクリーン、隠しマイクそらせ板、サンルーフ、標識、保護シート(ホッケーリングで使用されるボードのような)等を含む製品の製造に使用されうる。更にシートは容器等のような製品を製造するのに熱成形しうる。

本発明の組成物のような組成物からシートを製造する方法は当業者には公知であり、押出及びカレンダー掛けが含まれ、そのすべてはPlastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 183, 348, and 357に記載されている。

フィルム及びシートの更なる用途には、剛性回路基板に使用されるような電子デバイス用の基板及び可撓性及び半可撓性電子回路用テープ、電子レンジ加熱しうるシート及び包装、熱成形カップ/容器、サンルーフ、食品用容器及びトレイ、液晶ディスプレイ基板、リアプロジェクションテレビスクリーン、飲料機械カバー、ラベル、建築物及び温室の窓ガラス、隠しマイクそらせ板及び横風スクリーン、電子レンジ又は電気製品のドア、向上

10

20

30

40

50

した表面硬度、引っかき抵抗性又は耐摩耗性、表面光沢及び透明性のある塗膜、フィルム又は保護キャップ層、グラフィックアートフィルム、レーザーで読み取れるパーセル窓フィルム、索引のつまみ、医薬品の包装、太陽電池カバー、ヒートシールしるフィルム、感光性フィルム、耐候性フィルム又はシート、電気的及びコンデンサーフィルム、透明フィルム、バリヤーフィルム、窓フィルム、蒸気消毒フィルム、RV車外装品、透明な床窓のようなポート/航海外装構成部品、キャンピングカーの最高部及び屋外標識が含まれる。

#### 【0036】

フィルム及びシートの構造は単層でも多層でもよい。追加の層はその他の高分子物質でもよい。前述のシートは、公知の方法により製品に熱成形しる。

本発明の別の面は、組成物から製造される押出形材に関する。そのような形材には、限定するわけではないが、窓用のブラインド及び棒形材、屋根製品、外装品、窓枠、管類、導管、棒、蛍光灯、包装、プラスチック製材等が含まれる。10

本発明の組成物のような組成物から形材を製造する方法は当業者には公知であり、Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 191に記載されている。

本発明の別の面は、組成物から製造される纖維に関する。そのような纖維には、限定するわけではないが、電子工学の光ファイバー、ガラス纖維用途、纖維強化材、纖維媒体、織物、不織布、糸等が含まれる。

本発明の組成物のような組成物から纖維を製造する方法は当業者には公知であり、米国特許第4,340,563号、同第4,663,220号、同第4,668,566号又は同第4,322,027号に開示されているようなスパンボンド纖維又は溶融プロン纖維、米国特許第4,413,110号に開示されているようなゲル紡糸纖維、及び米国特許第3,485,706号に開示されている纖維から製造される纖維が含まれ、これらの特許はすべて参考として本明細書に導入されている。20

#### 【0037】

本発明の別の面は、組成物から製造される塗膜付き製品に関する。塗膜付き製品には、押出塗布製品及び水性分散液塗布製品、塗膜付き布製品、コンクリート、ガラス等のような塗膜付き無機物質、コート紙又は厚紙、塗膜付き木材製品、及び塗膜付き金属製品が含まれる。その例には、カーペット裏地、天幕、遮光性の布、屋内及び屋外の日よけ幕、壁装材、食品包装材料、多孔性防水性織布、テント布、及びトレーラハウスの延長、庭の備品の装い、安全及び保護布、フィルム、纖維、衣服、包帯等が含まれる。あるいは、塗布製品は、光媒体ディスクの回転塗布又は光媒体ディスク上への回転塗布のような、組成物を型の上に回転塗布して製品を製造する回転塗布法を用いて製造しる。更に、浸漬した製品も組成物の塗布を用いて製造しる。特に、浸漬した商品は、組成物又はそのブレンドの水性分散液を用いて製造されうる。30

本発明の組成物のような組成物を用いて塗布する方法は当業者には公知であり、そのすべてがPlastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 185に記載されている押出、溶剤キャスティング、及び水性分散液/懸濁液からの塗布、及び参考として本明細書に導入されている米国特許第5,635,114号、同第5,468,324号、及び同第5,663,016号に記載されているような回転塗布が含まれる。40

本発明の別の面は、組成物から製造される射出成形品に関する。射出成形品には、限定するわけではないが、家庭電気器具部品、レクリエーション製品、バルブカバー、吸気マニホールドカバー、フード下の保護ハウジング、コネクター、センサー、配電センター、及びその他の自動車電子及び電気部品のような自動車用途、工業部品、芝生と庭園用の機械、情報技術部品、コンピューター装置、通信部品、及び道具部品が含まれる。

#### 【0038】

本発明の組成物のような組成物を用いて射出成形する方法は当業者には公知であり、Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 83に記載されている。

本発明の別の面は回転成形品に関し、それらには、玩具(木馬、人形、砂箱、小さな水

50

泳プール、及び競技用ボール)、容器、光源球、貯蔵タンク、家具、カーボイ、びん、運送用コンテナ、仕事用及び娯楽用家具、プランター、ごみ容器、渦巻き浴槽、ポート、カヌー、キャンピングカーの最高部、看板サイン、棚、マネキン人形等のような大きな製品が含まれる。

本発明の組成物のような組成物を用いて回転成形及び回転/スラッシュ成形する方法は、Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 348に記載されている。

本発明の別の面は、組成物から製造されるブロー成形品に関する。ブロー成形品には、限定するわけではないが、押出びん、哺乳瓶及び医学的用途のびんのような射出成形びん、水タンク、空気ダクト、中空の工業用部品、シートバック、液だめ、スタジアム式の座席、事務機器用の構造物カバー等が含まれる。10

本発明の組成物のような組成物を用いてブロー成形する方法は当業者には公知であり、Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 326に記載されている。

#### 【0039】

本発明の別の面は、組成物から製造される引抜成形品に関する。引抜成形品は、ポリマー融液及び連続纖維を同時に同一の形状ダイから押し出すことにより製造される連続した輪切りにされた複合押出形材であり、構造的角材、強化棒材、バリケード、複合パイプ、自動車のバンパー成形品、コンクリート強化材、窓/ドア線状物、木材強化材、積層材(積層結合部)等が含まれる。20

本発明の組成物のような組成物を用いて引抜成形する方法は当業者には公知であり、Plastics Engineering Handbook of the Society of the Plastics Industry, Inc., Fourth Edition, 1976, page 47に記載されている。

本発明の別の面は、組成物を発泡させ、次いで前述の加工技術の一を遂行することにより組成物から製造される発泡製品に関する。組成物の発泡及び発泡製品の創製には、樹脂に有効であることが知られている発泡剤及び発泡技術を使用しうる。

本発明の別の面は、キャスチング、又は圧縮成形により組成物から製造される製品に関する。

本発明の別の面は、引抜、レイアップ、反応射出成形、シート成形化合物、及びキャスチングのような典型的な熱硬化性加工技術により組成物から製造される製品に関する。30

すべての最終用途の適用は、いずれかの層が本明細書に記載したような組成物を含む単層又は多層製品として提供されうる。

#### 【0040】

付加硬化性物質は当業者には公知であり、複合材料構造物に使用する付加硬化性物質は、付加反応により硬化しうるいずれかの化学的成分である。それらの特定の組成に依存して、付加硬化性物質は室温において硬化しうるか、熱又は放射線の適用により硬化が促進されうる。付加硬化性物質の組成を2以上の成分に分割して、分割された成分が混合されていない貯蔵状態で安定性を保持しつつ、混合により迅速に硬化する物質を提供する場合もある。典型的には、付加硬化性組成物は、付加硬化性組成物が硬化する前に基板に塗布される。しかしながら、付加硬化性物質は、部分的に硬化した、又は十分に硬化した状態(例えは、予め形成されたシート)で1以上の基板に塗布され、次いで更なる熱、放射線又は時間の適用により後硬化させてもよい。好ましくは、付加硬化性物質は、ヒドロシリル化、ラジカル硬化、アニオン、又はカチオン硬化により硬化しうる有機珪素含有物質である。更に好ましくは、付加硬化性物質は、ヒドロシリル化により硬化しうるシリコーン接着剤、エラストマー、ゲル、又は樹脂、すなわち、当業者に広く知られているようなヒドロシリル化硬化性物質である。付加硬化性物質は、充填剤が添加されていてもされていなくてもよいことは理解されるべきである。例としては、硬化調整剤、強化剤、增量剤、熱伝導剤、接着促進剤、顔料、染料、ボイド低減剤、酸受容体、酸化防止剤、安定剤、熱安定剤、紫外線安定剤、難燃剤、シリル化剤、乾燥剤、及び発泡剤のような当業者に公知の添加剤で変性されているシロキサン接着剤、エラストマー、ゲル及び樹脂が含まれる。組4050

成物が樹脂成分とエチレン性不飽和基を有する添加剤により具体化される場合には、エラストマー中にエチレン性不飽和基に対して過度のモル濃度の水素化珪素官能基(SiH:Vi比>1)を有する及び/又はエラストマー中に界面活性水素化珪素官能基成分を含むヒドロシリル化硬化性エラストマーを使用することが特に有利かもしれない。組成物が樹脂成分と水素化珪素官能基を有する添加剤により具体化される場合には、エラストマー中に水素化珪素基に対して過度のモル濃度のエチレン性不飽和基(SiH:Vi比<1)を有する及び/又はエラストマー中に界面活性エチレン性不飽和成分を含むヒドロシリル化硬化性エラストマーを使用することが特に有利かもしれない。

#### 【0041】

いずれにしても、付加硬化性物質は、基板上又は複数の基板(1以上の基板が本発明の組成物を含む)間に配置、すなわち塗布される。残りの基板は前記組成物製でもよいし、例えば、金属又は無機基板のように、完全に異なっていてもよい。付加硬化性物質が配置されている1以上の層が本発明の組成物を含む限り、基板自体が多層でもよい。すべてでなくとも、1以上の基板が組成物から形成され、組成物が付加硬化性物質と反応するためのヒドロシリル化反応性基を有するので、複合材料製品の付加硬化性物質及び1以上の基板間の付着性は改良される。

本発明はまた、複合材料製品を製造する改良方法に関する。この方法においては、付加硬化性物質が、組成物から形成される複合材料製品の1以上の基板に結合している。この方法は一般的には、複合材料製品を製造するのに、付加硬化性物質を150未満の温度、特に室温で硬化させ、十分付着させることを含む。この方法及びこの温度の種々の可能な範囲について更に以下に記載する。

改良方法は、付加硬化性物質、好ましくは接着剤を1以上の基板上に配置させ、次いですでに使用されている温度より低温で、そうでなければ、複合材料製品を製造するのに比較的低温で基板及び付加硬化性物質が結合しうるような温度で付加硬化性物質を硬化させることを含む。本発明の方法にしたがって付加硬化性物質を硬化させる場合には、基板及び付加硬化性物質は、そうでない場合に可能な温度より低温で結合する。すなわち、本発明の組成物、すなわち樹脂成分及び添加剤から形成される基板を用いると、複合材料製品は、先行技術の複合材料製品を製造する場合に使用される温度より低い温度で製造される。付加硬化性物質が硬化して基板及び付加硬化性物質が結合する温度は、基板を形成する組成物の特定の樹脂成分に依存して変化しうるということは理解されるべきである。

#### 【0042】

一般的には、この温度範囲は-100乃至300である。しかしながら、特定の樹脂成分に依存して、この幅広い範囲内の温度は変化しうる。ついでに言えば、-100乃至300の範囲は、-100より低い最低温度及び300より高い最高温度にも変化しうる。例えば、樹脂成分が未変性シンジオタクチックポリスチレン、PTFE、又はポリオレフィン(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等)のような非極性プラスチックである場合には、付加硬化性物質が硬化して基板及び付加硬化性物質が結合する最高温度は、特に<300である。しかしながら、そのような例において最大の利点を得るために、-40乃至150、更に好ましくは0乃至100、最も好ましくは15乃至35の温度範囲であることが好ましい。更なる非限定例として、樹脂成分がガラス強化PBTのような何かである場合には、付加硬化性物質が硬化して基板及び付加硬化性物質が結合する最高温度は、特に<80である。そのような例において最大の利点を得るために、-40乃至80、更に好ましくは0乃至60、最も好ましくは15乃至35の温度範囲であることが好ましい。付加硬化性物質が硬化して基板及び付加硬化性物質が結合する工程は、5秒乃至24時間、更に好ましくは30秒乃至2時間である。この方法は、十分に硬化して十分に付着している複合材料製品を製造する。付加硬化性物質は、計量混合、押出によるよう、及び/又はロボット利用又は手動塗布を用いるような当業者に公知の多くの方法で基板上に配置させうる。

#### 【0043】

方法の一実施態様においては、付加硬化性物質を組成物から形成される1以上の基板に

10

20

30

40

50

水の沸点(100)より低い温度で配置させ、次いで、同時に付加硬化性物質を硬化してそれを1以上の基板に結合させ、それにより基板の予備乾燥の必要性を除去することにより十分に結合した複合材料製品が製造される。方法の別の実施態様においては、複合材料製品は室温において同様にして硬化及び結合し、硬化オーブンを除去しうる。

前述のように、いずれかの付加硬化性物質が本発明の組成物とともに使用されることは理解されるべきである。好ましい付加硬化性物質は、ヒドロシリル化により硬化しうるシリコーン接着剤、エラストマー又は樹脂であるけれども、限定するわけではないが、化学的にエチレン性不飽和又は水素化珪素と反応するラジカル硬化性物質及びカチオン硬化性物質を含むその他の付加硬化性物質も使用しうる。本発明の利点は、所望であれば本発明の組成物への付着を失うことなく、費用が更にかかったり、性能に悪影響を及ぼしうる接着促進化合物を付加硬化性物質から省略しうるということである。しかしながら、金属及び無機ガラス表面を有する基板のような樹脂組成物で保護されていないその他の基板への接着の場合には、付加硬化性物質は、硬化又は樹脂組成物への付着を妨げない、当業者に公知のシランカップリング剤のような接着促進剤を含むほうが有利かもしえない。10

#### 【0044】

一実施態様においては、組成物は特定の樹脂成分及び特定の添加剤を含む。特にこの実施態様においては、樹脂成分は有機及びポリマーであり、エチレン性不飽和及び水素化珪素官能基を含まない。前述のように、特定の樹脂成分は、一般的には複合材料製品の用途に依存して選択される。この実施態様において適する樹脂成分の例には、限定するわけではないが、スチレン、置換スチレン、ジアミン、二酸、ラクタム、ジオール、オレフィン、置換オレフィン、ジエン、ジイソシアネート、エポキシド、フェノール、置換フェノール、ケトン、置換ケトン、アルデヒド、置換アルデヒド、アクリレート、メタクリレート、アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、炭素、二酸化炭素、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される1以上のモノマーから誘導されるポリマー、又は高分子量の樹脂成分が含まれる。あるいは、樹脂成分は、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンコポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリフェニレンオキシド、ハロゲン置換有機ポリマー、ポリフタルアミド、ポリフェニレンスルフィド、液晶ポリマー、ポリシクロヘキサンテレフタレート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるポリマーであると更に定義されうる。適する樹脂成分の更に特定の例には、限定するわけではないが、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ナイロン6、ナイロン6,6、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、シアネットエステル、ビスマレイミドトリアジン、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される樹脂成分が含まれる。2030

#### 【0045】

前述の幅広い種類の適する樹脂成分と同様に、この実施態様における樹脂成分は、限定するわけではないが、酸化防止剤、顔料及び染料のような着色剤、難燃剤、加工助剤、帯電防止剤、強化剤、核剤、流動助剤、耐発火剤、カップリング剤、潤滑剤、ブロッキング防止剤、離型剤、可塑剤、紫外線抑制剤、熱安定剤を含む補足的な添加剤で変性しうる。これらの特定の樹脂成分は、前述のものと同様な充填剤又は強化剤を含みうる。更に、前述の充填剤及び強化剤の界面処理には、シランを基剤とするカップリング剤又はチタンを基剤とするカップリング剤のようなカップリング剤を使用しうる。前述のカップリング剤が適する。40

この実施態様における特定の樹脂成分に添加される特定の添加剤は、フッ素置換オルガノポリシロキサン、アミノ官能化オルガノポリシロキサン、不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。本発明においては、ここに記載されている実施態様及び前述の実施態様の場合に、フッ素置換、アミノ官能化、又はどちらでもなくともオルガノポリシロキサンという術語にはコポリマーが含まれる。すなわち、有機ブロック及び/又はその他の化合物と共に重合したオルガノポリシロキサンが含50

まれる。この術語はまた、以下に記載するようにオルガノ水素ポリシロキサンも含む。

必要ではないけれども、この実施態様における添加剤は、ヒドロキシル官能基、アルコキシ官能基、及び/又はエポキシ官能基を含まないことが可能である。前述のように、添加剤は、好ましくは、100質量部の樹脂成分に対して0.001乃至30質量部、更に好ましくは0.01乃至5.0質量部存在し、添加剤は付加硬化性物質との反応のためにヒドロシリル化反応性基を含む。前述の添加剤と同様に、ヒドロシリル化反応性基はエチレン性不飽和官能基でも水素化珪素官能基でもよい。どちらの官能基も付加硬化性物質と反応する。

#### 【0046】

添加剤がフッ素置換オルガノポリシロキサンを含み、ヒドロシリル化反応性基がエチレン性不飽和官能基を含む場合には、フッ素置換オルガノポリシロキサンにはフッ素置換オルガノポリシロキサン樹脂又はオルガノシロキサンのコポリマーが含まれうる。本発明において可能な多くの異なるオルガノポリシロキサンにおいて、オルガノポリシロキサン“樹脂”という術語は、一般的には、当業者に公知の命名及び式にしたがって、オルガノポリシロキサン樹脂がT構造単位、Q構造単位、又はT及びQ構造単位の両方のいずれかを含む限り、M、D、T、及びQ構造単位の組み合わせを示す。したがって、オルガノポリシロキサン樹脂の可能な組み合わせには、限定するわけではないが、DT、MDT、DTQ、MQ、MDQ、MDT Q、MT、及びDQ樹脂が含まれる。あるいは、フッ素置換オルガノポリシロキサンは、ポリアミドブロック、ポリエステルブロック、ポリオレフィンブロック、フッ素置換有機ポリマーブロック、ポリ尿素ブロック、ポリ(フェニレンエーテル)ブロック、シンジオタクチックポリスチレンブロック、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機ブロックと共に重合されうる。添加剤がエチレン性不飽和官能基を有するフッ素置換オルガノポリシロキサンは、3,3,3-トリフルオロプロピル、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素化炭化水素基を含むのが好ましい。特に、フッ素置換オルガノポリシロキサンは、ジメチルビニルシロキシ末端メチル3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサンを含む。

#### 【0047】

添加剤がアミノ官能化オルガノポリシロキサンを含み、ヒドロシリル化反応性基がエチレン性不飽和官能基を含む場合には、アミノ官能化オルガノポリシロキサンにはアミノ官能化オルガノポリシロキサン樹脂又はオルガノシロキサンのコポリマーが含まれうる。あるいは、アミノ官能化オルガノポリシロキサンは、ポリアミドブロック、ポリエステルブロック、ポリオレフィンブロック、フッ素置換有機ポリマーブロック、ポリ尿素ブロック、ポリ(フェニレンエーテル)ブロック、シンジオタクチックポリスチレンブロック、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機ブロックと共に重合されうる。添加剤がエチレン性不飽和官能基を有するアミノ官能化オルガノポリシロキサンを含む場合には、この実施態様においては、アミノ官能化オルガノポリシロキサンは、ジメチルシロキサン及びメチルビニルシロキサンのアミノ末端ランダムコポリマーを含むのが好ましい。

添加剤が不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩を含み、ヒドロシリル化反応性基がエチレン性不飽和官能基を含む場合には、不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩は、ポリアミドブロック、ポリエステルブロック、ポリシロキサンブロック、ポリオレフィンブロック、フッ素置換有機ポリマーブロック、ポリ尿素ブロック、ポリ(フェニレンエーテル)ブロック、シンジオタクチックポリスチレンブロック、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される不飽和有機ブロックと共に重合、又はグラフトされうる。不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩が有機ブロックと共に重合、又はグラフト重合される場合には、有機ブロックの不飽和が重要である。添加剤がエチレン性不飽和官能基を有する不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩を含む場合には、この実施態様においては、不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩は、10-ウンデセン酸、ウンデシレン酸亜鉛、ウンデシレン酸ナトリウム、ウンデシレン酸マグネシウム、ウンデシレン酸カルシウム、ウンデシレン酸リチウム、ウンデシレン酸カリウム、ウンデシレン酸鉛、連鎖の第一炭素原子に不飽和を有する官能化ステアレー

10

20

30

40

50

ト、連鎖の第一炭素原子に不飽和を有する官能化モンタネート、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるのが好ましい。理論に縛られるつもりはないが、添加剤としての不飽和カルボン酸又はカルボン酸塩の場合には、酸又は酸塩が添加剤を効果的に樹脂成分に固定すると考えられる。

#### 【0048】

添加剤がフッ素置換オルガノポリシロキサンを含み、ヒドロシリル化反応性基が水素化珪素官能基を含む場合には、フッ素置換オルガノポリシロキサンは、好ましくはフッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンを含む。フッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンには、フッ素置換オルガノ水素ポリシロキサン樹脂又はオルガノ水素ポリシロキサンとオルガノポリシロキサンのコポリマーが含まれうる。あるいは、フッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンは、ポリアミドブロック、ポリエステルブロック、ポリオレフィンブロック、フッ素置換有機ポリマーブロック、ポリ尿素ブロック、ポリ(フェニレンエーテル)ブロック、シンジオタクチックポリスチレンブロック、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される有機ブロックと共に重合されうる。添加剤が水素化珪素官能基を有するフッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンを含む場合には、この実施態様においては、フッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンは、3,3,3-トリフルオロプロピル、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるフッ素化炭化水素基を含むのが好ましい。特に、フッ素置換オルガノ水素ポリシロキサンは、トリメチルシロキシ末端ポリ(メチル水素シロキサン/メチル-6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルシロキサン)を含む。10

#### 【0049】

前述の種々の組成物と同様に、この実施例における組成物も樹脂成分及び添加剤を相溶化させるための相溶化剤を含みうる。好ましくは、相溶化剤は、少なくとも部分的に樹脂成分の化学的組成と相溶化しうる、添加剤とともに配合されている有機セグメントである。前述の相溶化剤は、この実施態様の組成物に添加するのに適する。同様に、組成物は前述のような触媒も含みうる。一般的には、適する触媒には、限定するわけではないが、ヒドロシリル化触媒及びラジカル開始剤の活性剤からなる群から選択される触媒が含まれる。20

特定の樹脂成分及び特定の添加剤を含むこの実施態様の組成物は、好ましくは、付加硬化性物質、好ましくはヒドロシリル化硬化性物質と組み合わせて、1以上の基板を含む複合材料製品に導入される。1以上の基板は、この組成物から形成され、シリコーンを基剤とするエラストマーのような付加硬化性物質は1以上の基板上に配置される。添加剤のヒドロシリル化反応性基は付加硬化性物質との反応のために1以上の基板の表面上に存在して、この組成物から形成される1以上の基板の付加硬化性物質との付着性を向上させる。付加硬化性物質が1以上の基板に配置されると、付加硬化性物質及び1以上の基板は有意に低温で硬化して結合し、複合材料製品を製造する。30

本明細書に記載されている本発明の組成物及び複合材料製品の製造を説明する以下の実施例は、本発明を説明することを目的とし、限定することを目的としない。

#### 【実施例】

##### 【0050】

###### 組成物の実施例

##### 【0051】

## 【表1】

実施例1～23の組成物

実施例	樹脂成分	量(質量部)	添加剤	量(質量部)
対照	sPS / PA	100	無	0
1	sPS / PA	99	A-1	1
2	sPS / PA	99	A-2	1
3	sPS / PA	99	A-3	1
4	sPS / PA	98	A-3	2
5	sPS / PA	99	A-4	1
6	sPS / PA	98	A-4	2
7	sPS / PA	97	A-4	3
8	sPS / PA	99.5	A-2	0.5
9	PC	99	A-2	1
10	PBT	99	A-2	1
11	PP	99.5	A-2	0.5
12	PP / GF	99.5	A-2	0.5
13	PP / GF	99	A-2	1
14	sPS	99.5	A-2	0.5
15	sPS	99	A-2	1
16	PC / ABS	99	A-4	1
17	sPS	99	A-4	1
18	PC	97	A-3	3
19	PC / ABS	97	A-3	3
20	PBT	97	A-3	3
21	PP	97	A-3	3
22	PP / GF	97	A-3	3
23	sPS	97	A-3	3

## 【0052】

樹脂成分“sPS/PA”は、30%のガラス繊維が充填され、The Dow Chemical CompanyからQuesta(登録商標)NWA 7030として市販されている、30%のシンジオタクチックポリスチレンと70%のポリアミド(特に、ナイロン6,6)のブレンドである。

樹脂成分“PC”は、The Dow Chemical CompanyからCalibre(登録商標)200-10として市販されているポリカーボネート樹脂である。

樹脂成分“PBT”は、GE PlasticsからValox(登録商標)420として市販されているポリブチレンテレフタレートである。

樹脂成分“PP”は、The Dow Chemical CompanyからDow H701-12として市販されているポリプロピレン樹脂である。

樹脂成分“PP/GF”は、The Dow Chemical CompanyからDGF4400.00として市販されているガラス繊維が充填されているポリプロピレン樹脂である。

樹脂成分“sPS”は、30%のガラス繊維が充填されている、The Dow Chemical CompanyからQuesta(登録商標)WA 212 blackとして市販されている、95%のシンジオタクチックポリスチレンと5%のSEBS(スチレン エチルブチレン スチレン)のブレンドである。

樹脂成分“PC/ABS”は、The Dow Chemical CompanyからEmerge(登録商標)PC/ABS 7100として市販されている、ポリカーボネート樹脂とABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂のブレンドである。

## 【0053】

添加剤A-1は、平均1.3%のビニル基を含み、平均粘度が2.5において1200cStのジメチルビニルシロキシ末端メチル3,3,3-トリフルオロプロピルシロキサンである。

添加剤A-2は、1分子あたり平均28個のメチル水素シロキサン単位及び12個のメチ

10

20

30

40

50

ル-6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルシリコサン単位を有するトリメチルシリコキシ末端ポリ(メチル水素シリコサン/メチル-6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシルシリコサン)である。

添加剤A-3は、ウンデシレン酸亜鉛である。

添加剤A-4は、平均分子量が6400g/モルでジメチルシリコサン単位のメチルビニルシリコサンに対する比が1.6のジメチルシリコサン及びメチルビニルシリコサンのアミン末端ランダムコポリマーである。

実施例1～23の組成物は以下のようにして配合した。添加剤を樹脂成分とともに二軸スクリュー押出機で同時押出した。特に、添加剤及び樹脂成分の粉末プレミックスをまず調製した。各試料の粉末プレミックスは、組成物の総質量に対して約10質量%含まれ、特定の実施態様において使用されるすべての添加剤を含む。例として実施例4を用い、8部の樹脂成分及び2部の添加剤を含むプレミックスを調製した。更なる例として実施例7を用い、7部の樹脂成分及び3部の添加剤を含むプレミックスを調製した。調製した後、プレミックスを、重量計量供給装置を用いて30mmのWerner & Pfleider完全かみ合い共回転二軸スクリュー押出機に供給した。次いで残りの樹脂成分を第二の重量計量供給装置により押出機に添加した。組成物の配合に必要な場合には、下流の補助的な導入口でガラス纖維を添加した。Werner & Pfleider押出機の配合条件は、各樹脂成分の融点により決定され、樹脂成分間で変化する。これらの配合条件は、一般的には以下の表2に提供される。最終的な形で、組成物は押出物として押出機から製造される。押出物をストランドの形で冷却し、ペレットとして細分する。各実施例の組成物のペレットを気流オープンで乾燥させた。

10

20

30

### 【0054】

#### 【表2】

樹脂成分の種類に基づく配合条件

	sPS/ PA	PC	PBT	PP	PP/ GF	sPS	PC/ ABS
バレル温度 (°C)	258-295	231-285	230-287	182-220	180-225	260-292	230-269
スクリュー速度(回/分)	300	200	300	300	300	300	300
トルク(%)	61-65	72-80	61-65	53-57	54-59	67-70	69-75

40

### 【0055】

#### 成形による基板の調製及び複合材料製品の実施例

樹脂成分及び添加剤を含む組成物を前述のように適切に配合した後、90トンのToyo射出成形機を用いて組成物を15cm×15cm×0.3cm(6×6×1/8)の試験ブラックに成形することにより試験ブラックを調製した。これらの試験ブラックは組成物から形成され、複合材料製品の基板と同じである。ここでは樹脂成分がsPS/PAである対照実施例及び実施例1～7の試験ブラックに焦点を合わせる。工程及び乾燥の条件を以下の表3にまとめる。

### 【0056】

50

【表3】

組成物の基板への成形の工程及び乾燥条件	
	sPS / PA
バレル温度(℃)	299-315
成形温度(℃)	82
射出時間(秒)	2.5
冷却時間(秒)	25
機械保持圧力(バール)	55.2
背圧(バール)	6.9
スクリュー速度(回/分)	120
乾燥時間(時間)	4
乾燥温度(℃)	93

10

## 【0057】

次いで、対照実施例及び実施例1～7の試験ブラック、すなわち基板を以下に記載する3種類の付加硬化性物質と組み合わせて複合材料製品を形成する。その後複合材料製品について種々の試験(剥離接着力試験、ラップ剪断接着力試験、及び接着力耐久性試験)を実施した。これらの種々の試験及びその結果も、種々の付加硬化性物質の記載後に記載する。

付加硬化性物質No.1

基板と付加硬化性物質の接着性を試験するために、二液型ヒドロシリル化硬化性試験接着剤を調製した。付加硬化性物質No.1は、SiH:Vi比が実質的に1.0に等しい。以下の成分と一緒に混合して付加硬化性物質No.1のA液を形成した。

(i) 12.6質量部の、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含むオルガノポリシロキサン樹脂。 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と併せた $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比は0.7であった。オルガノポリシロキサン樹脂の質量平均分子量は22,000、多分散性は5であり、1.8質量%のビニル基を含有した。

(ii) 44.6質量部の、25において55Pa·sの粘度を有するジメチルビニルシリキシ末端PDMS。

(iii) 32.2質量部の、5μmの平均粒度を有する粉末石英。

20

(iv) 4.0質量部の、トリメチルシリル化剤で処理したヒュームドシリカ。

(v) 0.3質量部の、140～190センチストークス(cSt)の粘度を有するトリメチルシリキシ末端ジメチルメチル(プロピル(ポリ(プロピレンオキシド)ヒドロキシ)シリコサンコポリマー。

## 【0058】

(vi) 0.80質量部の、1質量%の1,1-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの白金(IV)錯体、92質量%の25において0.5Pa·sの粘度を有するジメチルビニルシリキシ末端PDMS、及び7質量%のテトラメチルジビニルジシロキサンを含む触媒。

(vii) 22部の式(HO)M-D-D(Vi)-M(OH)のシリコサンジオール(式中、Mは式 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ の単位を表し、Dは式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ の単位を表し、かつD(Vi)は式 $(\text{CH}_3)(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ の単位を表す。)。

40

(viii) 0.3質量部のアセチルアセトンアルミニウム。

(ix) 0.4質量部の、炭素上に支持された5%パラジウム。

(x) 2.8質量部の、12%の酸化亜鉛、6%のカーボンブラック、及び82%のジメチルビニルシリキシ末端ジメチルシリコサンの混合物。混合物は20～60Pa·sの粘度を有する。

以下の成分と一緒に混合して付加硬化性物質No.1のB液を形成した。

(i) 12.6質量部の、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含むオルガノポリシロキサン樹脂。 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と併せた $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比は0.7であった。オルガノポリシロキサン樹脂の質量平均分

50

子量は22,000、多分散性は5であり、1.8質量%(5.5モル%)のビニル基を含有した。

(ii) 44.6質量部の、25において55Pa·sの粘度を有するジメチルビニルシリキシ末端PDMS。

(iii) 32.2質量部の、5μmの平均粒度を有する粉末石英。

(iv) 4.0質量部の、トリメチルシリル化剤で処理したヒュームドシリカ。

(v) 0.3質量部の、140~190センチストークス(cSt)の粘度を有するトリメチルシリキシ末端ジメチル,メチル(プロピル(ポリ(プロピレンオキシド)ヒドロキシ)シリキサンコポリマー。

(vi) 4.1質量部の、SiH含量が0.81質量%のジメチル,メチル水素シリキサンとメチルシリセスキオキサンの組み合わせ。 10

(vii) 2.2部の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

#### 【0059】

##### 付加硬化性物質No.2(SiHに富む試験接着剤)

基板と付加硬化性物質の接着性を試験するために、二液型ヒドロシリル化硬化性試験接着剤を調製した。付加硬化性物質No.2は、B液以外は付加硬化性物質No.1に関して前述したようにして調製した。付加硬化性物質No.2については、B液において、SiHに富む接着剤を調製するために、97.8部のB液に、1分子あたり平均28個のメチル水素シリキサン単位及び12個のメチル-6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシリシリキサン単位を有するポリ(メチル水素シリキサン/メチル-6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシリシリキサン)2.2部を添加した。 20

##### 付加硬化性物質No.3(ビニルに富む試験接着剤)

基板と付加硬化性物質の接着性を試験するために、二液型ヒドロシリル化硬化性試験接着剤を調製した。付加硬化性物質No.3は、A液以外は付加硬化性物質No.1に関して前述したようにして調製した。付加硬化性物質No.3については、A液において、ビニルに富む接着剤を調製するために、99部のA液に1.0部のネオペンチルグリコールジメタクリレートを添加した。

当業者には一般的に公知であるように、前述の3種の付加硬化性物質はすべて別々に貯蔵し、基板に塗布する直前に混合する。

#### 【0060】

##### 剥離接着力試験

複合材料製品を調製してその接着力を試験するために、各々の一方の端部にカートリッジヒーターが、他方の端部にラインを冷却する冷水が埋め込まれた2つのアルミニウムプレートを含むホットプレス装置を使用した。上方のプレートには、吹き付け接着剤(3M Shipping Mate(登録商標)ラベリング接着剤)が貼り付けられている厚さ0.005cm(0.002)のアルミニウム箔がライニングされている。この装置は、熱い端部及び冷たい端部の温度を制御することにより範囲を調整しうる温度の直線的勾配を提供する。この温度勾配の制御及び測定には上方及び下方の両方のプレートに埋め込まれた熱電対を使用した。定常状態の温度勾配は、例えば、長さ7.6cm(3)の接着剤剥離試験片に沿って90乃至170であった。 40

接着剤剥離試験片は、試験ブラック、すなわち基板、及び装置の上方プレートの間に試験接着剤(付加硬化性物質No.1~No.3の一)の層をはさむことにより構築した。特に、試験接着剤のA及びB液を一緒に混合し、次いで試験接着剤をまず267Pa(2mmHg)の減圧で20分間脱気して試験接着剤中の連行空気を除去した。次いで、試験接着剤を試験ブラック上にキャストした。試験ブラックの寸法は7.6cm×2.5cm×0.3cm(3×1×0.125)であり、剥離接着力試験に使用した試験ブラックは、対照実施例及び実施例1~7にしたがって変化した。この構築方法は、対照実施例、実施例1~7の組成物及び基板、及び付加硬化性物質No.1~No.3に関連する複合材料製品を効果的に製造した。試験ブラックの各端部において、厚さ0.1cm(0.041)の銅線を試験接着剤中に埋め込み、接着剤の厚さを固定した。複合材料製品を60分間装置中で硬化させ、次いで自由 50

対流により室温で15分間冷却させた。

**【0061】**

冷却時に、上方のプレートからアルミニウム箔を穩やかに引き離すことにより試料の複合材料製品をホットプレス装置から取り出した。次いで試験接着剤にアルミニウム箔を通して基板の表面まで切込みを入れ、基板の長さに沿って1.3cm(0.5")幅の剥離帯片を創製した。次いで、接着剤を経て基板の表面まで約45°の角度で切ることにより基板の冷端部の接着剤 - 基板界面にクラックが発生した。試料の複合材料試験片を金属枠により支持しつつ、アルミニウム箔で支持された剥離試験片に1500gの荷重を加えて、この荷重を15分間つるすことにより接着力を試験した。これは、1176N/mの剥離力の90°の剥離試験であった。この力は、不成功の様式が接着剤の不成功から十分な結合力の不成功へ転移する場合に、クラックが阻まれるような力である。基板の対照端部からクラック停止点までの距離を測定し、定常状態におけるデジタル処理で記録された熱電対の読みの線形回帰適合により対応する温度に変換した。この温度は、結合力不成功開始の限界硬化温度( $T_{CF}$ )と定義される。この方法は、 $T_{CF}$ において±2°の不確実性を提供する。 $T_{CF}$ の結果は以下の表4に示す。

表4の結果は、前述の剥離接着力試験にしたがって $T_{CF}$ により定義されたように、試験接着剤(付加硬化性物質No.1~No.3)及び対照実施例及び実施例1~7の組成物により形成された基板の種々の組み合わせである複合材料製品において接着力を得るために必要な最低温度(単位 °)を示す。

10

20

**【0062】**

30

**【表4】**

種々の複合材料製品の $T_{CF}$

組成物	付加硬化性物質 No. 1	付加硬化性物質 No. 2	付加硬化性物質 No. 3
対照実施例 (sPS / PA + 添加剤無)	無	無	無
実施例 1 (sPS / PA + 添加剤 A-1)	無	122.1	N/A
実施例 2 (sPS / PA + 添加剤 A-2)	無	無	128.2
実施例 3 (sPS / PA + 添加剤 A-3)	145	124	N/A
実施例 4 (sPS / PA + 添加剤 A-3)	109	100	N/A
実施例 5 (sPS / PA + 添加剤 A-4)	無	無	N/A
実施例 6 (sPS / PA + 添加剤 A-4)	133	114	N/A
実施例 7 (sPS / PA + 添加剤 A-4)	115	116	N/A

40

50

## 【0063】

前記表4においては、 $T_{CF}$ の温度の数字の単位は であり、“無”という術語は、170 未満のいずれの温度でも接着力が検出されなかったことを示し、“N/A”という術語は、その特定試料については剥離接着力試験が実施されなかったことを示す。 $T_{CF}$ の温度の数字は、基板及び付加硬化性物質間に接着力を得るために通常170 以上の温度が必要とされる従来の複合材料製品より著しく改良されたことを示す。実施例5～7において例示されるように、本発明のある種の添加剤は、添加剤が組成物において一定量(質量部)以上になると、より低い温度、すなわち $T_{CF}$ で接着力を最適に増大させることが認められる。

明らかに、前述の教示の見地から多くの本発明の多くの改良及び変化が可能である。本明細書において特に説明されている本発明の実施態様は単に例示であって、特許請求の範囲で限定されなければ範囲を限定することを意図しない。更に、本発明は、特許請求の範囲内に特に記載されている以外にも実施しうる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 アーン ドンチャン  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド ウィルミントン ドライヴ 2115  
(72)発明者 シェパード ニック エヴァン  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド ペリン ロード 2333  
(72)発明者 ファウラー ハロルド ク里斯チャン  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド フォックスボロー コート 6005  
(72)発明者 ニコルス ケヴィン ルイス  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48623 フリークランド ウィスパー リッジ ドライヴ 12  
629  
(72)発明者 ワラコムスキー ジョン マシュー  
アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド マウント ヴァーノン ドライヴ 2  
701

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特開平08-224833(JP,A)  
特公平02-034311(JP,B2)  
特開平06-271773(JP,A)  
特開平09-165516(JP,A)  
特開平09-165517(JP,A)  
特開平09-324152(JP,A)  
特開2001-293786(JP,A)  
特開2003-013007(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08J 5/00 - 5/02  
5/12 - 5/22  
C08K 3/00 - 13/18  
C08L 1/00 - 101/14  
C09J 1/00 - 5/10  
9/00 - 201/10  
DB名 CAPplus(STN)  
REGISTRY(STN)