



(21)申請案號：104141736 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(51)Int. Cl. : C09D183/14 (2006.01) C09D183/05 (2006.01)
 C09D7/12 (2006.01) C09D183/04 (2006.01)
 C09D5/16 (2006.01) D06N3/12 (2006.01)

(30)優先權：2014/12/12 日本 2014-251465

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
 日本
 台灣信越矽利光股份有限公司(中華民國) SHIN-ETSU SILICONE TAIWAN CO., LTD. (TW)
 臺北市松山區敦化北路 167 號 11 樓 D 室

(72)發明人：洪西宗 HUNG, SHI TSUNG (TW)；黃伯正 HUANG, PO CHENG (TW)；高名志 KAO, MING CHIH (TW)；五十嵐実 IGARASHI, MINORU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 42 頁

(54)名稱

以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法及人工皮革狀片材成形物

(57)摘要

本發明係提供使所得之硬化塗膜具有表面滑性，以防止附著灰塵、成型時粗糙邊緣及異物，且使所得之硬化塗膜具有延伸性，於布基材變形時不會破裂、龜裂之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物的製造方法。

該以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法為，特徵係藉由布基材之至少一方表面上，形成由液狀矽氧橡膠組成物之硬化物所形成之第一被覆層後，於該第一被覆層之外表面上，形成由矽氧橡膠組成物之硬化物所形成的第二被覆層，而以第一被覆層及第二被覆層被覆布基材表面之方法中，第一被覆層為，含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物之硬化物，第二被覆層為，含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之硬化物。

發明摘要

※申請案號：104141736

※申請日：104年12月11日

※IPC分類：

<i>C09D183/14(2006.01)</i>
<i>C09D183/05(2006.01)</i>
<i>C09D7/12(2006.01)</i>
<i>C09D183/04(2006.01)</i>
<i>C09D5/16(2006.01)</i>
<i>D06N3/12(2006.01)</i>

【發明名稱】(中文/英文)

以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法及人工皮革狀片材成形物

【中文】

本發明係提供使所得之硬化塗膜具有表面滑性，以防止附著灰塵、成型時粗糙邊緣及異物，且使所得之硬化塗膜具有延伸性，於布基材變形時不會破裂、龜裂之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物的製造方法。

該以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法為，特徵係藉由布基材之至少一方表面上，形成由液狀矽氧橡膠組成物之硬化物所形成之第一被覆層後，於該第一被覆層之外表面上，形成由矽氧橡膠組成物之硬化物所形成的第二被覆層，而以第一被覆層及第二被覆層被覆布基材表面之方法中，

第一被覆層為，含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物之硬化物，

第二被覆層為，含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之硬化物。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法及人工皮革狀片材成形物

【技術領域】

[0001] 本發明係有關適用於人工皮革狀片材成形物等之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，特別是布基材之表面上塗佈矽氧橡膠被覆層可賦予防止附著灰塵、異物之滑性，且賦予成型品變形時具有良好追蹤性，表面不會破裂、龜裂，且具有良好接著性之硬化塗膜的以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，及布基材之表面上層合矽氧橡膠被覆層之人工皮革狀片材成形物。

【先前技術】

[0002] 改善成型品表面發黏之方法如塗佈矽氧漆，但賦予塗膜表面之光澤外觀用的滑性尚不足。又，矽氧漆幾乎不具有延伸性，故無法追蹤成型品、墊圈、襯墊變形及延伸，而使表面發生破裂、龜裂等。日本特開 2010-100667 號公報(專利文獻 1)曾提案，苯基嵌段聚合物添加少量二甲基聚矽氧烷而具有表面滑性之塗膜，但同樣地會發生破裂、龜裂。

[0003] 日本特開平 6-248186 號公報(專利文獻 2)曾

提案，苯基嵌段聚合物添加有機鈦化合物而形成表面具有突起之硬化物，賦予具有防靜電性之塗膜，但同樣地會發生破裂、龜裂。

[0004] 日本特開 2004-143331 號公報(專利文獻 3)曾提案，以由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代之碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成之有機矽氧烷，與含有官能基之矽烷基封鎖分子鏈末端之二有機聚矽氧烷縮合物為基本之縮合硬化型組成物。但未發現可得高強度、高延伸性之塗膜用的表面滑性、添加具有苯基或聚烷氧化物結構般不溶於二甲基矽氧烷之流液性的矽氧烷，雖可得防止生物附著能，但反而易附著灰塵、成型時粗糙邊緣或異物。

[0005] 又，日本特開 2004-143331 號公報之組成物中曾檢討，藉由添加取代流液成分之濕式二氧化矽、乾式二氧化矽等之填充劑而賦予表面凹凸，藉由添加苯基嵌段聚合物而使表面硬質化，及藉由添加鈦酸酯而使表面凹凸化等，但均無法得到表面滑性，相反地會發生表面發黏、龜裂等不良情形。

先前技術文獻

專利文獻

[0006]

專利文獻 1：日本特開 2010-100667 號公報

專利文獻 2：日本特開平 6-248186 號公報

專利文獻 3：日本特開 2004-143331 號公報

【發明內容】

發明之概要

發明所欲解決之課題

[0007] 有鑑於上述事情，本發明之目的為，為了使所得硬化塗膜(矽氧橡膠被覆層)具有表面滑性，以防止附著灰塵、成型時粗糙邊緣及異物，且使所得硬化塗膜具有延伸性，係提供布基材變形時不會發生破裂、龜裂之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，及布基材表面層合矽氧橡膠被覆層之人工皮革狀片材成形物。

解決課題之方法

[0008] 為了達成上述目的經本發明者們專心檢討後發現，藉由布基材之至少一方表面上，形成提升接著性用的由含有賦予予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物之硬化物所形成的第一被覆層，又，於該第一被覆層之外表面上，層合賦予滑性用的由含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之硬化物所形成的第二被覆層，可飛躍式提升硬化塗膜之表面滑性，與布基材也可具有良好接著性，且可使硬化塗膜具有延伸性而不會發生破裂、龜裂，而完成本發明。

[0009] 因此本發明係提供下面所示之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物的製造方法及藉由該製造方法所製造之布基材表面層合矽氧橡膠被覆層之人工皮革狀片材成形物。

[1]

一種布基材成形物之製造方法，其特徵為，布基材之至少一方表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第一被覆層後，於該第一被覆層之外表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第二被覆層。

[2]

一種布基材成形物之製造方法，其特徵為，剝離紙表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第二被覆層後，於該第二被覆層之外表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，再於其上方層合布基材，硬化前述液狀矽氧橡膠組成物形成第一被覆層。

[3]

一種布基材成形物之製造方法，其特徵為，布基材之至少一方表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第一被覆層，又，於剝離紙表面上塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，將上述含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之塗佈面貼合於上述第一被覆層上，其次硬化該矽氧橡膠組成物於第一被覆層上形成第二被覆層。

[4]

如[1]~[3]中任一項所記載之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，其中第一被覆層所使用之液狀矽氧

橡膠組成物為，含有

(1-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基，
23°C 之黏度為 0.1~2,000Pa·s 之有機聚矽氧烷 100 質量份，

(1-B)一分子中具有至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，且
具有至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2
個氫原子的 3~4 價之基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物
0.1~30 質量份，

(1-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子，不
含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3
~4 價之基之有機氫化聚矽氧烷 0~20 質量份，

(1-D)補強性二氧化矽微粉末 0~100 質量份，

(1-E)附加反應觸媒 觸媒量，

第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物為，含有

(2-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有
機聚矽氧烷 100 質量份，

(2-B)由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代
之碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成，相對
於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位之莫耳數為 0.5~1.5
莫耳，且相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳可具有各自為 0~1.0
莫耳之 $R_2SiO_{2/2}$ 單位及 $RSiO_{3/2}$ 單位(前述各式中，R 同前
述)之矽氧樹脂 1~300 質量份，

(2-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有
機氫化聚矽氧烷 0.1~50 質量份，

(2-D)附加反應觸媒 觸媒量

所形成之物。

[5]

如[4]所記載之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，其中(1-B)成分為，含有一分子中至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，與一分子中至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基，與由環氧基、烷氧基矽烷基、酯基、丙烯酸基、甲氧丙烯酸基、羧酐基、異氰酸酯基、胺基及醯胺基中所選出之 1 種或 2 種以上之官能基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物。

[6]

如[1]~[5]中任一項所記載之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，其中第一被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

[7]

如[1]~[6]中任一項所記載之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

[8]

一種人工皮革狀片材成形物，其特徵為，布基材之表面上形成作為矽氧橡膠被覆層用之第一被覆層，於該第一

被覆層上層合第二被覆層所得之人工皮革狀片材成形物中，

第一被覆層為，含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物之硬化物，

第二被覆層為，含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之硬化物。

[9]

如[8]所記載之人工皮革狀片材成形物，其中第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物為，含有(1-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基， 23°C 之黏度為 $0.1 \sim 2,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ 之有機聚矽氧烷 100 質量份，

(1-B)一分子中具有至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，且具有至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物 0.1~30 質量份，

(1-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子，不含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基之有機氫化聚矽氧烷 0~20 質量份，

(1-D)補強性二氧化矽微粉末 0~100 質量份，

(1-E)附加反應觸媒 觸媒量，

所得之物，

第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物為，含有

(2-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有

機聚矽氧烷 100 質量份，

(2-B)由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代之碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成，相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位之莫耳數為 0.5~1.5 莫耳，又，相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳可含有各自為 0~1.0 莫耳之 $R_2SiO_{2/2}$ 單位及 $RSiO_{3/2}$ 單位(前述各式中，R 同前述)之矽氧樹脂 1~300 質量份，

(2-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有機氫化聚矽氧烷 0.1~50 質量份，

(2-D)附加反應觸媒 觸媒量
所形成之物。

[10]

如[9]所記載之人工皮革狀片材成形物，其中(1-B)成分為，含有一分子中至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，與一分子中至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基，與由環氧基、烷氧基矽烷基、酯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、羧酐基、異氰酸酯基、胺基及醯胺基中所選出之 1 種或 2 種以上之官能基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物。

[11]

如[8]~[10]中任一項所記載之人工皮革狀片材成形物，其中第一被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

[12]

[8]~[11]中任一項所記載之人工皮革狀片材成形物，其中第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

發明之效果

[0010] 藉由本發明之製造方法可得，所得之硬化塗膜與布基材具有良好接著性，且所得之硬化塗膜具有表面滑性，可防止附著灰塵、成型時粗糙邊緣及異物，又所得之硬化塗膜具有延伸性，既使塗佈、硬化於成型品、墊圈、襯墊等之物品表面，物品變形時也不會發生破裂、龜裂之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物，其適用為人工皮革狀片材成形物等。

實施發明之形態

[0011] 下面將詳細說明本發明。

本發明之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法為，特徵係布基材之至少一方表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，將該組成物硬化形成第一被覆層後，於該第一被覆層之外表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，將該組成物硬化形成第二被覆層，或剝離紙表面上塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，將該組成物硬化形成第二被覆層後，於該第二被覆層之外表

面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，再於其上方層合布基材，將前述液狀矽氧橡膠組成物硬化形成第一被覆層。

又，此時可為布基材之至少一方表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，將該組成物硬化形成第一被覆層的同時，於剝離紙表面上塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，將上述含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之塗佈面貼合於上述第一被覆層上，其次將該矽氧橡膠組成物硬化於第一被覆層上形成第二被覆層。

[0012] 第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物為，接著布基材與第二被覆層之矽氧橡膠組成物之硬化物用，含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物。第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物可為，含有下述(1-A)、(1-B)及(1-E)成分，及必要時之(1-C)及/或(1-D)成分之液狀矽氧橡膠組成物。特別是賦予接著性成分較佳為，使用下述(1-B)成分。

(1-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有機聚矽氧烷，

(1-B)一分子中具有至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，且具有至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物，

(1-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子，不含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原

子的 3~4 價之基之有機氫化聚矽氧烷，

(1-D)補強性二氧化矽微粉末，

(1-E)附加反應觸媒。

[0013]

[(1-A)成分]

(1-A)成分為，一分子中具有至少平均 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有機聚矽氧烷，其具有作為液狀矽氧橡膠組成物之主劑(基本聚合物)用之作用，可使用下述平均組成式(I)所示之物。



(式中， R^1 為相同或相異之碳原子數 1~10，較佳為 1~8 之非取代或取代之單價烴基， a 為 1.5~2.8，較佳為 1.8~2.5，更佳為 1.95~2.05 之範圍內的正數)。

[0014] 上述 R^1 所示之鍵結於矽原子之非取代或取代之單價烴基如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、辛基、壬基、癸基等之烷基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基、苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等之鏈烯基，或該等基之部分或全部氫原子被氟、溴、氯等之鹵原子、氰基等取代之物，例如氟甲基、氯丙基、溴乙基、三氟丙基、氰基乙基等，但以全部 R^1 之 90 莫耳%以上為甲基較佳。

[0015] 又， R^1 之至少 2 個需為鏈烯基(較佳為碳原子 5

數 2~8 之物，更佳為 2~6，特佳為乙烯基)。

鏈烯基之含量較佳為，有機聚矽氧烷中 $1.0 \times 10^{-6} \sim 10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ ，特佳為 $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 。鏈烯基之量少於 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/g}$ 時會使橡膠硬度過低而形成凝膠狀，又多於 $10.0 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$ 時會過度提升交聯密度，而形成硬度較高之橡膠，該鏈烯基可鍵結於分子鏈末端之矽原子，或鍵結於分子鏈中之矽原子，或鍵結於兩者。

[0016] 該有機聚矽氧烷之結構基本上為，具有分子鏈兩末端以三有機矽氧烷 ($\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$) 封鏈，且主鏈由重覆之二有機矽氧烷單位 ($\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$) 所形成之直鏈狀結構，但可部分為支鏈狀結構、環狀結構等。

[0017] 分子量中平均聚合度(數平均聚合度，以下相同)為 1,500 以下，一般為 100~1,500，較佳為 150~1,000、未達 100 時無法得到充分之橡膠感，高於 1,500 時會提高黏度，而難成型。又，數平均聚合度及數平均分子量例如可由，以甲苯為展開溶劑藉由凝膠滲透色譜(GPC)分析由聚苯乙烯換算值計算求取(以下相同)。

又，23°C 之黏度較佳為 0.1~2,000 Pa·s，特佳為 0.5~500 Pa·s。本發明中黏度係藉由回轉黏度計(BL 型、BH 型、BS 型、錐板型、電流計等)測定(以下相同)。

[0018]

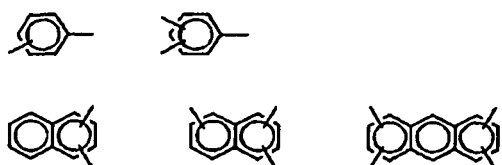
[(1-B)成分]

(1-B)成分為賦予接著性成分中，一分子中具有至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子(即 SiH 基)，且具有至少 1 個伸

芳基骨架或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基(一般為 2~4 價之芳香族環骨架)的矽原子數 1~100, 較佳為 2~30 之有機矽化合物。

[0019] 該伸芳基骨架或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基的具體例如下所述。

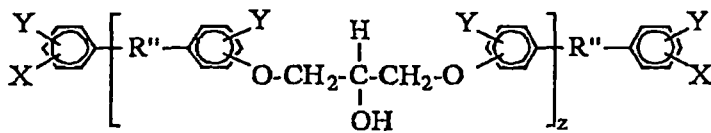
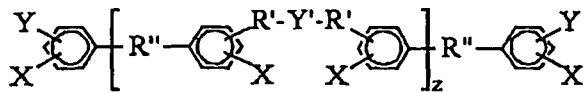
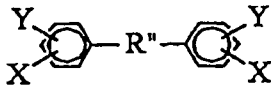
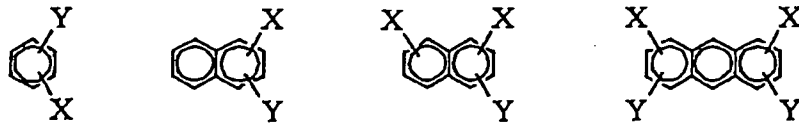
[化1]



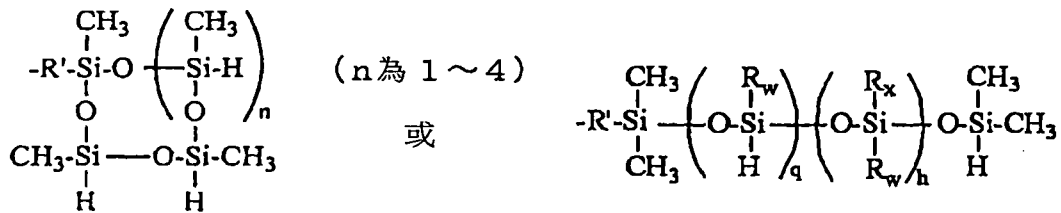
[0020] 上述賦予接著性成分較佳為使用, 一分子中具有至少 1 個, 一般為 1~100 個, 較佳為 2~50 個, 更佳為 2~30 個 SiH 基, 與一分子中具有至少 1 個, 較佳為 1~4 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價基, 與可任意含有之由環氧丙氧基等之環氧基、三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基、甲基二甲氧基矽烷基等之烷氧基矽烷基、酯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、羧酐基、異氰酸酯基、胺基、醯胺基等所選出之 1 種或 2 種以上官能基的矽原子數 1~100, 較佳為 2~50, 特佳為 4~30 之直鏈狀或環狀有機矽氧烷低聚物或有機烷氧基矽烷等之有機矽化合物。

[0021] 具體例如下述化合物。

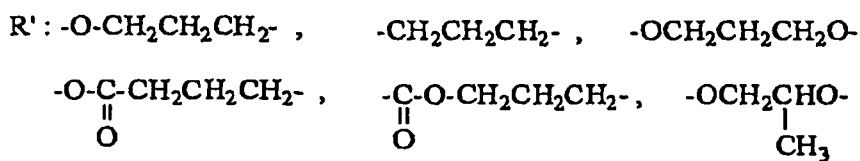
[化3]



[式中，X為 $\text{-O-CH}_2\text{-CH-CH}_2$ ，Y為下述

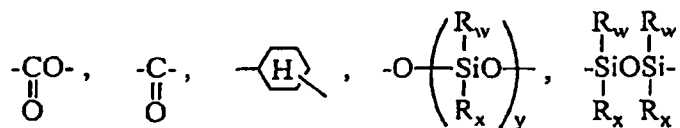
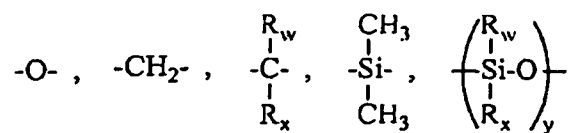


(R' 為由下述



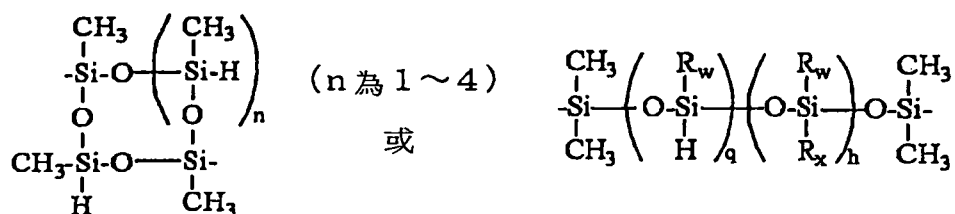
中所選出之基， R_w 、 R_x 為非取代或取代之單價烴基， $q=1 \sim 50$ ， $h=0 \sim 100$ ，較佳為 $q=1 \sim 20$ ， $h=1 \sim 50$) 所表示之基， R'' 為由

[化4]



(R_w 、 R_x 與上述相同， $y=0 \sim 100$)中所選出之基， Y' 為

[化5]



(R_w 、 R_x 、 q 、 h 與上述相同)， $z=1 \sim 10$]。

[0023] 又，上述化合物可使用含有三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基、甲基二甲氧基矽烷基等之烷氧基矽烷基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、酯基、羧酐基、異氰酸酯基、胺基、醯胺基等之有機矽化合物。

[0024] 上述 R_w 、 R_x 之非取代或取代之單價烴基較佳為碳原子數 1~12，特佳為 1~8 之物，例如烷基、芳基、芳烷基、鏈烯基等與 R^1 所列舉之物相同之物，又，取代單價烴基如，被烷氧基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、胺基、烷基胺基等取代之物。

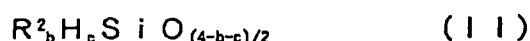
[0025] 又，SiH 基之含量較佳為有機矽化合物中 0.001~0.02mol/g，特佳為 0.002~0.01mol/g。SiH 基量太少時或太多時會降低接著力。

[0026] (1-B)成分之添加量相對於(1-A)成分 100 質量份為 0.1~30 質量份，較佳為 0.2~20 質量份，更佳為 0.3~10 質量份。添加量未達 0.1 質量份時將無法得到充分之接著性，超過 30 質量份時可能降低物性。

[0027]

[(1-C)成分]

(1-C)成分為，一分子中含有至少 2 個，較佳為 3 個以上與矽原子鍵結之氫原子(SiH 基)，及不含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基(即不同於(1-B)成分)之有機氫化聚矽氧烷，適用下述平均組成式(II)所示先前已知之有機氫化聚矽氧烷。



[0028] 式中， R^2 為碳原子數 1~8 之非取代或取代之單價烴基，較佳為不含脂肪族不飽和鍵之物。具體例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、己基等之烷基、環己基等之環烷基、苯基等之芳基、苜基等之芳烷基等非取代之單價烴基、3,3,3-三氟丙基、氟基甲基等之上述單價烴基中至少部分氫原子被鹵原子或氟基等取代之取代烷基等取代之單價烴基。

b 為 0.7~2.1，c 為 0.01~1.0，且 b+c 為 0.8~3.0，較佳之 b 為 0.8~2.0，c 為 0.10~1.0，又以 0.18~1.0 為佳，更佳為 0.2~1.0，且 b+c 符合 1.0~2.5 之正數。

[0029] 又，有機氫化聚矽氧烷之分子結構可為直鏈狀、環狀、支鏈狀、三次元網目狀中任何一種之結構。此

時適用一分子中之矽原子數(或聚合度)為 2~300 個，特別是 4~200 個之室溫下為液狀之物。又，係使用鍵結於矽原子之氫原子(SiH 基)可位於分子鏈末端或支鏈(分子鏈中)，或雙方上，一分子中含有至少 2 個(一般為 2~300 個)，較佳為 3 個以上(例如 3~200 個)，更佳為 4~150 個之物。

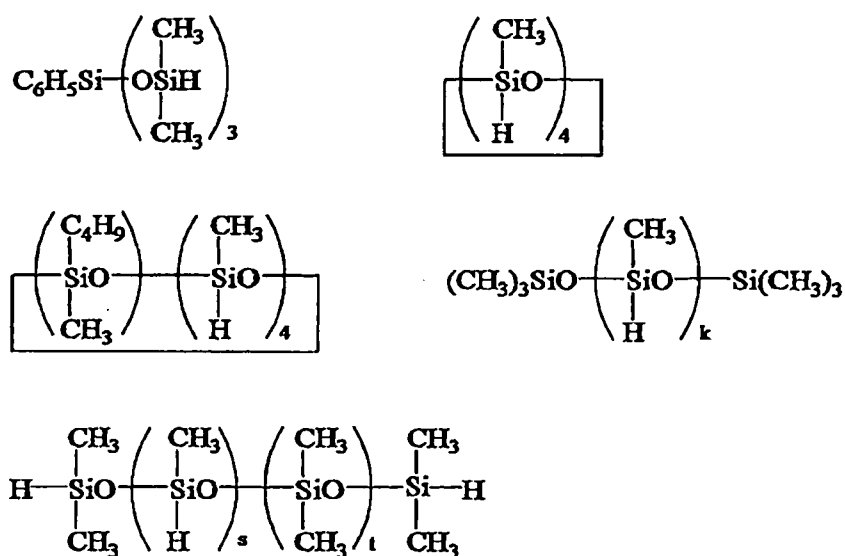
[0030] SiH 基之含量較佳為有機氫化聚矽氧烷中 0.001~0.020mol/g，特佳為 0.002~0.017 mol/g。SiH 基量太少時交聯將不足，太多時物性將不安定。

[0031] 該有機氫化聚矽氧烷如，1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、甲基氫化環聚矽氧烷、甲基氫化矽氧烷-二甲基矽氧烷環狀共聚物、三(二甲基氫化矽氧烷基)甲基矽烷、三(二甲基氫化矽氧烷基)苯基矽烷、兩末端三甲基矽氧烷基封鏈之甲基氫化聚矽氧烷、兩末端三甲基矽氧烷基封鏈之二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物、兩末端二甲基氫化矽氧烷基封鏈之二甲基聚矽氧烷、兩末端二甲基氫化矽氧烷基封鏈之二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧烷基封鏈之甲基氫化矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端三甲基矽氧烷基封鏈之甲基氫化矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、環狀甲基氫化聚矽氧烷、環狀甲基氫化矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、環狀甲基氫化矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所形成之共聚物、由 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位

與 $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 單位所形成之共聚物等，或上述各化合物中部分或全部甲基被乙基、丙基等其他烷基或苯基等芳基取代之物等。

[0032] 又，該類有機氫化聚矽氧烷具體如，下述結構式之化合物。

[化6]



(式中，k 為 2~10 之整數，s 及 t 為 0~10 之整數)。

[0033] 該有機氫化聚矽氧烷較佳為，23°C 之黏度為 0.5~10,000 mPa·s，特佳為 1~300 mPa·s。黏度太低時會降低所得組成物之黏度，太高時難加入。

[0034] (1-C)成分之有機氫化聚矽氧烷之添加量相對於(1-A)成分之有機聚矽氧烷 100 質量份為 0~20 質量份，較佳為 0.1~20 質量份，又以 0.2~10 質量份為佳，更佳為 0.3~10 質量份。又，添加該(1-C)成分之有機氫化聚矽氧烷時較佳為添加，相對於(1-A)成分中鍵結於矽原子之鏈烯基的(1-B)成分與(1-C)成分中鍵結於矽原子之氫

原子(SiH 基)之合計莫耳比為 0.5~10 莫耳/莫耳，又以 0.8~6 莫耳/莫耳為佳，更佳為 1~5 莫耳/莫耳之量。未達 0.5 莫耳/莫耳時交聯將不足，無法得到充分之機械強度，又超過 10 莫耳/莫耳時會降低硬化後之物理特性，特別是會使耐熱性及壓縮永久應變性明顯惡化。

[0035]

[(1-D)成分]

(1-D)成分為補強性二氧化矽微粉末，該補強性二氧化矽微粉末之二氧化矽種類無特別限定，可為作為一般橡膠之補強物用之物。該補強性二氧化矽微粉末可使用先前矽氧橡膠組成物所使用之物，特別是使用藉由 BET 法之比表面積為 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上之補強性二氧化矽微粉末。特佳為使用藉由 BET 法之比表面積為 $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 之沈澱二氧化矽、氣相二氧化矽、焙燒二氧化矽等。為了提升橡膠強度較佳為氣相二氧化矽。

[0036] 又，上述補強性二氧化矽微粉末可為，經表面處理之二氧化矽微粉末。此時該等二氧化矽微粉末可為，預先以粉體狀態直接處理後之物。一般處理法可為，藉由一般周知之技術處理，例如常壓下將上述未處理之二氧化矽微粉末與處理劑放入密閉式機械混練裝置或流動層中，必要時於不活性氣體存在下以室溫或熱處理進行混合處理。依情形可使用觸媒促進處理。混練後乾燥，可得處理二氧化矽微粉末。

又，上述補強性二氧化矽微粉末(1-D)之表面排水化

處理可為，於調製液狀矽氧橡膠組成物之過程中，藉由加熱下同時均勻混合(1-A)成分之含有鏈烯基之有機聚矽氧烷(基本聚合物)、表面未處理之補強性二氧化矽微粉末與表面處理劑，於調製該組成物的同時(in situ)進行表面排水化處理。

[0037] 處理劑之具體例如，六甲基二矽氮烷等之矽氮烷類、甲基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、丙基三甲氧基矽烷、丁基三甲氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二乙基二甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三乙基甲氧基矽烷、乙烯基三(甲氧基乙氧基)矽烷、三甲基氯矽烷、二甲基二氯矽烷、二乙烯基二甲氧基矽烷及氯丙基三甲氧基矽烷等之矽烷偶合劑、聚甲基矽氧烷、有機氫化聚矽氧烷等之有機矽化合物，經該等表面處理後，作為排水性二氧化矽微粉末用。處理劑特佳為矽烷系偶合劑或矽氮烷類。

處理劑之添加量可為，由該處理劑之被覆面積計算所得之量以上。

[0038] (1-D)成分之添加量相對於(1-A)成分 100 質量份為 0~100 質量份，較佳為 5~80 質量份，更佳為 10~50 質量份，本成分可不添加，但此時會因硬化橡膠之機械強度較弱而使被膜強度產生問題。超過 100 質量份時難填充，會使作業性、加工性變差。

[0039]

[(1-E)成分]

(1-E)成分為附加反應觸媒，該附加反應觸媒如，鉑黑、氯化鉑(IV)、氯鉑(IV)酸與單價醇之反應物、氯鉑(IV)酸與烯烴類之錯合物、鉑雙乙醯乙酸鹽等之鉑系觸媒、鈦系觸媒、銻系觸媒等之鉑族金屬觸媒。

該附加反應觸媒之添加量為觸媒量，一般相對於(1-A)成分之鉑、鈦或銻金屬等之鉑族金屬之質量換算為 0.1 ~ 1,000ppm，特別是 1 ~ 200ppm。

[0040] 本發明之第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物中，除了上述成分以外，可因應目的添加各種添加劑，例如氧化鈦、氧化鐵、氧化鈾、氧化釩、氧化鈷、氧化鉻、氧化錳等之金屬氧化物及其複合物、石英粉末、矽藻土、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鋁、碳、中空玻璃、中空樹脂、金、銀、銅等之具有導電性之無機粉末、電鍍粉末等之無機填充劑，又無損目的之特性下，可添加顏料、耐熱劑、難燃劑、可塑劑、反應控制劑等。又，該等任意成分之添加量於不妨礙本發明之效果範圍內可為一般量。

[0041] 本發明之第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物可由常溫下僅均勻混合上述(1-A)、(1-B)及(1-E)，以及必要時之(1-C)、(1-D)或任意成分所得，一般適用 23℃ 之黏度為 50 ~ 20,000Pa · s，特別是 100 ~ 5,000Pa · s 之物。

[0042] 又，第一被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物較佳為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬化計測定之硬度為 50 以上(一般為 50 ~ 80)，特佳為 50 ~ 60。

硬度太低時會減弱所得皮革之支撐力。為了得到上述硬度範圍，可藉由適當調整上述第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物中(1-A)成分之鏈烯基含量及添加量、(1-B)成分及(1-C)成分之 SiH 含量及添加量、補強性二氧化矽微粉末之比表面積及添加量等而達成。

[0043]

(第二被覆層)

第二被覆層係塗佈於已塗佈形成於布基材表面上之第一被覆層之外表面上的成分，該第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物為，含有矽氧樹脂成分(三次元網狀結構之矽氧樹脂成分)之矽氧橡膠組成物。第二被覆層之目的為，使表面不發黏可將滑性賦予表面。第二被覆層可使用含有下述(2-A)~(2-D)成分之矽氧橡膠組成物。

(2-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有機聚矽氧烷，

(2-B)由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代的碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成，相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位之莫耳數為 0.5~1.5 莫耳，且相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳可各自含有 0~1.0 莫耳之 $R_2SiO_{2/2}$ 單位及 $RSiO_{3/2}$ 單位(前述各式中，R 同上述)之矽氧樹脂，

(2-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有機氫化聚矽氧烷，

(2-D)附加反應觸媒。

[0044]

[(2-A)成分]

(2-A)成分為，一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有機聚矽氧烷，可與第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物之(1-A)成分相同之有機聚矽氧烷。

[0045]

[(2-B)成分]

(2-B)成分為由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代的碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成，相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位之莫耳數為 0.5~1.5 莫耳，且相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳可各自含有 0~1.0 莫耳，較佳為 0~0.5 莫耳，更佳為 0~0.3 莫耳之 $R_2SiO_{2/2}$ 單位及/或 $RSiO_{3/2}$ 單位(前述各式中，R 同上述)之矽氧樹脂(三次元網狀(樹脂狀)結構之有機聚矽氧烷)。

[0046] 相對於 $SiO_{4/2}$ 單位(Q 單位)之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(M 單位)之莫耳比小於 0.5 時，會使與第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物中之其他成分之相溶性變差，大於 1.5 時會降低第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物(第二矽氧被覆層)之硬度。因此相對於 Q 單位的 M 單位之莫耳比為 0.5~1.5，較佳為 0.7~1.2 之範圍。

[0047] 上述 R 為獨立之非取代或取代之碳原子數 1~8，特別是 1~6 之單價烴基，例如甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、己基等之烷基、環戊基、環己基等之環烷基、乙烯基、烯丙基、

異丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等之鏈烯基；苯基；氯甲基、3-氯丙基、1-氯-2-甲基丙基、3,3,3-三氟丙基等之鹵素取代烷基等，其中較佳為甲基、乙烯基、苯基、特佳為甲基。

[0048] 上述(2-B)成分之有機聚矽氧烷之數平均分子量較佳為 500~100,000，特佳為 1,000~50,000。數平均分子量太小時會降低第二矽氧被覆層表面之滑性，太大時會提升黏度而使溶解性變差。

[0049] 又，上述有機聚矽氧烷中含有鏈烯基時，該鏈烯基之含量較佳為，有機聚矽氧烷中 0.0001~0.05 mol/g，特佳為 0.001~0.01mol/g。鏈烯基量太少時會降低第二矽氧被覆層之硬度，而降低表面之滑性，又太多時會使表面層脆化。

[0050] 上述(2-B)成分之有機聚矽氧烷本身可藉由已知之方法，於有機溶劑中使對應上述各單位之含有烷氧基之矽烷化合物共水解、縮合而得。例如於有機溶劑中使 R_3SiOMe 與 $Si(OMe)_4$ ，及依所希望之 $R_2Si(OMe)_2$ 及/或 $RSi(OMe)_3$ 共水解、縮合(又，前述各式中，R 為獨立與上述相同，Me 表示甲基)。

上述有機溶劑較佳為，可溶解藉由水解、縮合反應所生成之有機聚矽氧烷之物，典型如甲苯、二甲苯、粗氣油礦質醇等。上述(2-B)成分中各單位之含有莫耳比例如，可藉由調整對應各單位之矽烷化合物之添加量(莫耳比)而適當設定。

[0051] (2-B)成分之添加量相對於(2-A)成分 100 質量份為 1~300 質量份，較佳為 10~200 質量份，更佳為 20~150 質量份。(2-B)成分之添加量太少時，將無法減少第二被覆層之表面黏著性，(2-B)成分之添加量太多時會使組成物發黏而難均勻添加，及使作業性變差而難均勻塗佈。

[0052]

[(2-C)成分]

(2-C)成分為，一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有機氫化聚矽氧烷，可與第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物之(1-C)成分相同(即，分子中不含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基)有機氫化聚矽氧烷。

[0053] (2-C)成分之添加量相對於(2-A)成分 100 質量份為 0.1~50 質量份，較佳為 0.1~20 質量份，更佳為 0.2~15 質量份。又，相對於(2-A)及(2-B)成分中鍵結於矽原子之鏈烯基合計量較佳為添加使(2-C)成分中鍵結於矽原子之氫原子(SiH 基)之莫耳比為 0.5~10 莫耳/莫耳，較佳為 0.8~6 莫耳/莫耳，更佳為 1~5 莫耳/莫耳之量。未達 0.5 莫耳/莫耳時將無法充分交聯，而無法得到充分之機械強度，及無法充分抑制表面發黏性，又，超過 10 莫耳/莫耳時會降低硬化後之物理特性，特別是會使耐熱性與壓縮永久應變性明顯變差。

[0054]

[(2-D)成分]

(2-D)成分為附加反應觸媒，可為與第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物之(1-E)成分相關之附加反應觸媒。

(2-D)成分之添加量為觸媒量，一般相對於(2-A)成分之鉑、鈀或銠金屬等之鉑族金屬之質量換算為 0.1~1,000 ppm，特別是 1~200ppm。

[0055] 本發明之第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物中，除了上述成分外，可因應目的添加各種添加劑，例如氧化鈦、氧化鐵、氧化銻、氧化釩、氧化鈷、氧化鉻、氧化錳等之金屬氧化物及其複合物、石英粉末、矽藻土、碳酸鈣、碳酸鎂、氧化鋁、碳、中空玻璃、中空樹脂、金、銀、銅等之具有導電性之無機粉末、電鍍粉末等之無機填充劑，又無損目的之特性下可添加顏料、耐熱劑、難燃劑、可塑劑、反應控制劑等。又，該等任意成分之添加量於不妨礙本發明之效果之範圍內可為一般量。

[0056] 本發明之第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物可由常溫下僅均勻混合上述(2-A)~(2-D)成分，及必要時之任意成分所得，一般適用 23℃之黏度為 10~1,000 Pa·s，特別是 20~500Pa·s 之物。

[0057] 又，第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物較佳為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上(一般為 50~90)，特佳為 60~85。硬度太低時會降低表面之滑性。又，為了得到上述硬度範

圍，可藉由矽氧橡膠組成物中含有一定量之矽氧樹脂成分(三次元網狀結構之矽氧樹脂成分)而達成。

[0058] 本發明之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之第一製造方法為，藉由布基材之至少一方表面上，為了提升接著性而塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，硬化形成由該組成物之硬化物所形成之第一被覆層後，為了賦予滑性，於該第一被覆層之外表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，硬化形成由該組成物之硬化物所形成之第二被覆層，而使第一被覆層及第二被覆層層合於布基材表面之方法。

又，可採用第二製造方法，其為剝離紙表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第二被覆層後，於該第二被覆層之外表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，再於其上方層合布基材，硬化前述液狀矽氧橡膠組成物，形成第一被覆層之方法。

藉此可飛躍式提升硬化塗膜之表面滑性，與布基材也具有良好接著性，且硬化塗膜具有延伸性，故可得不會發生破裂、龜裂之層合而得之布基材成形物。藉由上述方法製造之布基材成形物適用為，表面層合矽氧橡膠被覆層之人工皮革狀片材成形物等。

[0059] 第一被覆層所使用之含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物為，第一製造方法中係塗佈於布基材上，硬化後使用。又，第二製造方法中係塗佈於第二被覆

層後，其上方載置布基材，層合後硬化再使用。

該液狀矽氧橡膠組成物之塗佈方法可為，以刷毛塗佈、噴霧、浸漬等業者已知之塗佈方法進行。塗佈所得之塗佈層厚可任意，但一般係塗佈為厚 $1\sim 1,000\mu\text{m}$ 程度。

[0060] 塗佈後之硬化條件為，以 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 加熱 $1\sim 20$ 分鐘之方式進行。硬化溫度為較低之溫度時需耗時硬化，溫度過高時布基材會因熱而變質，因此較佳為 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 。

[0061] 第二被覆層所使用之含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物為，表面發現滑性之物，其係層合於第一被覆層上。

此時矽氧橡膠組成物之塗佈、層合方法可任意，又可適用第三製造方法，其為剝離紙上塗佈第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物後，將其貼合於層合第一被覆層之布上方再硬化之方法等。

[0062] 第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之塗佈厚度可任意，一般係塗佈為厚 $1\sim 1,000\mu\text{m}$ 。

貼合後之硬化條件可任意，又可選擇與第一被覆層之硬化條件，以 $50\sim 200^\circ\text{C}$ ，特別是 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 加熱 $1\sim 20$ 分鐘之方式進行。

[0063] 本發明所使用之布基材可為，由聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)等之聚酯、尼龍、聚醯胺、聚烯烴等之合成纖維、纖維素等之天然纖維所形成之物。

又，剝離紙可使用紙與聚丙稀、聚四氟乙稀、聚對苯

二甲酸乙二醇酯等。又，剝離紙於使用時係剝離去除。

【實施方式】

[0064] 下面將舉實施例及比較例更詳述本發明，但本發明非限定於此。又，各成分之聚合度、分子量為，GPC 分析所得之聚苯乙烯換算之重量平均值，黏度係藉由回轉黏度計測定之值。又，下述例中，份係指質量份。

[0065]

[實施例 1]

將下述含有賦予接著性成分之第一液狀矽氧橡膠組成物塗佈於由 PET 纖維所形成之布基材表面上使其厚度為 100 μm 後，於 120 $^{\circ}\text{C}$ / 5 分鐘之乾燥機中加熱硬化。

其次將下述含有矽氧樹脂之第二矽氧橡膠組成物塗佈於離模紙上使厚度為 50 μm 後，貼合塗佈於該離模紙之第二矽氧橡膠組成物層，與前述布基材上塗佈第一液狀矽氧橡膠組成物後加熱硬化所得之面。乾燥機中以 120 $^{\circ}\text{C}$ / 5 分鐘硬化貼合所得之物，得層合矽氧橡膠之 PET 纖維布基材。

[0066]

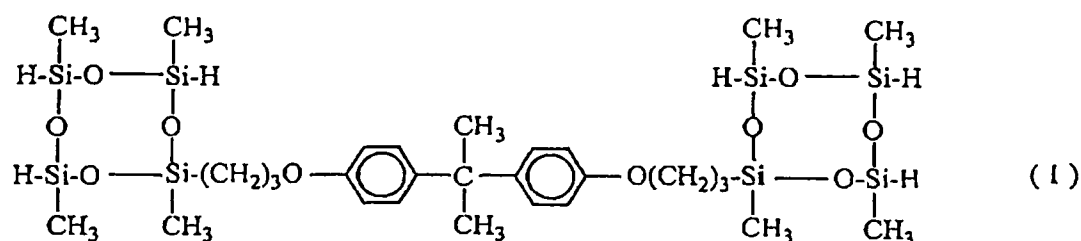
[第一液狀矽氧橡膠組成物]

室溫(25 $^{\circ}\text{C}$)下以 30 分鐘混合分子鏈兩末端被二甲基乙炔基矽氧烷基封鏈的 23 $^{\circ}\text{C}$ 之黏度為 30Pa \cdot s(平均聚合度約 750)之二甲基聚矽氧烷(1-A1)[乙炔基含量 3×10^{-5} mol/g] 84 份、分子鏈兩末端被三甲基矽氧烷基封鏈之平均

聚合度約為 230 的支鏈(分子鏈中)含有 5 莫耳%之乙烯基甲基矽氧烷單位之二甲基聚矽氧烷(1-A2)[乙烯基含量 6.5×10^{-4} mol/g]5 份、BET 比表面積為 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 之表面未處理之氣相二氧化矽(1-D1)(日本艾耶洛(股)製，艾耶洛 300)40 份、表面排水化處理劑之六甲基二矽氮烷 8 份，及水 2 份後，升溫至 150°C ，持續攪拌 3 小時後冷卻，進行氣相二氧化矽之表面排水化處理的同時得矽氧橡膠基底。

均勻混合該矽氧橡膠基底 129 份、分子鏈兩末端被二甲基乙烯基矽氧烷基封鏈的 23°C 之黏度為 $30 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (平均聚合度約 750)之二甲基聚矽氧烷(1-A1)[乙烯基含量 3×10^{-5} mol/g]40 份、交聯劑之支鏈具有 SiH 基之甲基氫化聚矽氧烷(1-C1)[25°C 之黏度 $0.010 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ ，每一分子之 SiH 基數 34 個(SiH 基量 0.0050 mol/g)之兩末端三甲基矽氧烷基封鏈之二甲基矽氧烷-甲基氫化矽氧烷共聚物]2.4 份、具有下述式(1)所表示之伸苯基骨架之賦予接著性成分(1-B1)(SiH 基量 0.0066 mol/g)2.0 份 [(1-C1)及(1-B1)中之合計 SiH 基/(1-A1)及(1-A2)中之合計乙烯基 = 2.8 莫耳/莫耳]、反應控制劑之乙炔基環己醇 0.10 份，及鉑觸媒(1-E1)(Pt 濃度 1 質量%)0.2 份，約 30 分鐘後得液狀矽氧橡膠組成物(23°C 之黏度 $400 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)。

[化7]



[0067]

[第二矽氧橡膠組成物]

均勻混合分子鏈兩末端被二甲基乙炔基矽氧烷基封鏈的 23°C 之黏度為 30Pa·s(平均聚合度約 750)之二甲基聚矽氧烷(2-A1)[乙炔基含量 3×10^{-5} mol/g]84 份、由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單位及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所形成的莫耳比： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}/(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}/\text{SiO}_{4/2}$ 為 40/10/50 的乙炔基含量為 0.00054 mol/g 之三次元網狀結構之有機聚矽氧烷樹脂(數平均分子量 30,000)(2-B1)84 份、交聯劑之支鏈具有 SiH 基之甲基氫化聚矽氧烷(2-C1)[23°C 之黏度 20 mPa·s，每一分子之 SiH 基數 40 個(SiH 基含量 0.016 mol/g)之兩末端三甲基矽氧烷基封鏈甲基氫化聚矽氧烷]14.5 份[(2-C1)中之 SiH 基/(2-A1)及(2-B1)中之合計乙炔基=3.5 莫耳/莫耳]、反應控制劑之乙炔基環己醇 0.10 份，及鉑觸媒(Pt 濃度 1 質量%)0.2 份，約 30 分鐘後得矽氧橡膠組成物(23°C 之黏度 35Pa·s)。

[0068]

[實施例 2]

除了第二矽氧橡膠組成物中，以由 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單位、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 單位及 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位所形成的莫耳比： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}/(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}/\text{SiO}_{4/2}$ 為 40/5/55 之三次元網狀結構之有機聚矽氧烷樹脂(2-B2)[數平均分子量 5,000，乙炔基含量 0.00027 mol/g]100 份[(2-C1)中之 SiH 基/(2-A1)及(2-B2)中之合計乙炔基=6.9 莫耳/莫耳]，取代

有機聚矽氧烷樹脂(2-B1)外，藉由與實施例 1 相同之方法，得層合矽氧橡膠之 PET 纖維布基材。

[0069]

[比較例 1]

除了第一液狀矽氧橡膠組成物中不含具有伸苯基骨架之賦予接著性成分(1-B1)[(1-C1)中之 SiH 基/(1-A1)及(1-A2)中之合計乙烯基=1.8 莫耳/莫耳]外，藉由與實施例 1 相同之方法，得層合矽氧橡膠之 PET 纖維布基材。

[0070]

[比較例 2]

除了第二矽氧橡膠組成物中，以分子鏈兩末端被二甲基乙烯基矽氧烷基封鏈的 23℃ 之黏度為 30Pa·s(平均聚合度約 750)之二甲基聚矽氧烷(2-A1)[乙烯基含量 3×10^{-5} mol/g]再 84 份(合計 168 份)、交聯劑之支鏈具有 SiH 基之甲基氫化聚矽氧烷(2-C1)[23℃ 之黏度 20 mPa·s，每一分子之 SiH 基數 40 個(SiH 基含量 0.016 mol/g)之兩末端三甲基矽氧烷基封鏈甲基氫化聚矽氧烷]0.56 份[(2-C1)中之 SiH 基/(2-A1)中之乙烯基=3.0 莫耳/莫耳]、取代有機聚矽氧烷樹脂(2-B1)外，藉由與實施例 1 相同之方法，得層合矽氧橡膠之 PET 纖維布基材。

[0071] 基於 JIS K6249 測定上述含有矽氧樹脂之第二矽氧橡膠組成物之硬化物的硬化物性(硬度、拉伸強度、切斷時延伸性)。又，矽氧橡膠組成物之硬化物係藉由 120℃/10 分鐘之加壓成型所得。

又，藉由下述評估方法測定所得之 PET 纖維布基材的與布基材之接著性及表面滑性，再藉由下述評估基準進行評估。結果併記於表 1。

又，第一矽氧橡膠組成物之硬化物之硬度為，實施例及比較例於 Durometer 型 A 均為 52。

[與布基材之接著性]

接著性試驗係使用斯克特搓揉試驗機以下述條件進行。即，以下壓壓力 5kgf 對上述橡膠塗佈後之布基材進行 10 次搓揉試驗後，以目視確認塗佈部分之破壞狀況，將矽氧橡膠塗佈層未由布基材剝離者評估為合格(○：接著)，將剝離者評估為不合格(×：剝離)。

<評估>

○：接著

×：剝離(矽氧層與基布間剝離)

[0072]

[表面滑性]

表面滑性係藉由以下述條件測定動摩擦係數進行評估。即，依據 ASTM D1894 使用表面性測定機 TYPE：14FW(新東科學(股)製)，以荷重 100gf、拉伸速度 500mm/分之條件測定動摩擦係數，將動摩擦係數為 0.5 以下之物評估為滑性良好(○)，動摩擦係數超過 0.5 時評估為滑性不良(×)。

<評估>

○：表面滑性良好

×：表面滑性不良

[0073]

[表 1]

	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2
第二矽氧橡膠組成物之硬化物性				
硬度Durometer型A	79	70	79	40
拉伸強度(MPa)	5.8	5.5	5.8	0.8
切斷時延伸性(%)	50	210	50	250
PET纖維布基材評估				
與布基材之接著性	○	○	×	×
表面滑性	○	○	○	×

申請專利範圍

1.一種布基材成形物之製造方法，其特徵為，布基材之至少一方表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第一被覆層後，於該第一被覆層之外表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第二被覆層。

2.一種布基材成形物之製造方法，其特徵為，剝離紙表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第二被覆層後，於該第二被覆層之外表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，再於其上方層合布基材，硬化前述液狀矽氧橡膠組成物形成第一被覆層。

3.一種布基材成形物之製造方法，其特徵為，布基材之至少一方表面上，塗佈含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物，硬化該組成物形成第一被覆層的同時，於剝離紙表面上，塗佈含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物，再將上述含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之塗佈面貼合於上述第一被覆層上，其次硬化該矽氧橡膠組成物於第一被覆層上形成第二被覆層。

4.如請求項 1~3 中任一項之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，其中第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物為，含有

(1-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基，
23℃之黏度為 0.1~2,000Pa·s 之有機聚矽氧烷 100 質

量份，

(1-B)一分子中含有至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，且具有至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子之 3~4 價之基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物 0.1~30 質量份，

(1-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子，不含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子之 3~4 價之基的有機氫化聚矽氧烷 0~20 質量份，

(1-D)補強性二氧化矽微粉末 0~100 質量份，

(1-E)附加反應觸媒 觸媒量，

第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物為，含有

(2-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有機聚矽氧烷 100 質量份，

(2-B)由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代之碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成，相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位之莫耳數為 0.5~1.5 莫耳，且相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳可各自含有 0~1.0 莫耳之 $R_2SiO_{2/2}$ 單位及 $RSiO_{3/2}$ 單位(前述各式中，R 與前述相同)之矽氧樹脂 1~300 質量份，

(2-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有機氫化聚矽氧烷 0.1~50 質量份，

(2-D)附加反應觸媒 觸媒量

所形成之物。

5.如請求項 4 之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製

造方法，其中(1-B)成分為，含有一分子中至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，與一分子中至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子的 3~4 價之基，與由環氧基、烷氧基矽烷基、酯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、羧酐基、異氰酸酯基、胺基及醯胺基中所選出之 1 種或 2 種以上之官能基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物。

6.如請求項 1~5 中任一項之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，其中第一被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

7.如請求項 1~6 中任一項之以矽氧橡膠被覆之布基材成形物之製造方法，其中第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

8.一種人工皮革狀片材成形物，其特徵為，布基材表面上形成作為矽氧橡膠被覆層用之第一被覆層後，於該第一被覆層上層合第二被覆層之人工皮革狀片材成形物中，第一被覆層為，含有賦予接著性成分之液狀矽氧橡膠組成物之硬化物，第二被覆層為，含有矽氧樹脂之矽氧橡膠組成物之硬化物。

9.如請求項 8 之人工皮革狀片材成形物，其中第一被覆層所使用之液狀矽氧橡膠組成物為，含有

(1-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基，
23°C 之黏度為 0.1~2,000Pa·s 之有機聚矽氧烷 100 質
量份，

(1-B)一分子中含有至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，且
含有至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2
個氫原子之 3~4 價之基的矽原子數 1~100 之有機矽化
物 0.1~30 質量份，

(1-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子，不
含伸芳基骨架及由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子之 3
~4 價之基的有機氫化聚矽氧烷 0~20 質量份，

(1-D)補強性二氧化矽微粉末 0~100 質量份，

(1-E)附加反應觸媒 觸媒量，

第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物為，含有

(2-A)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之鏈烯基之有
機聚矽氧烷 100 質量份，

(2-B)由 $R_3SiO_{1/2}$ 單位(式中，R 表示獨立之非取代或取代
之碳原子數 1~6 之單價烴基)及 $SiO_{4/2}$ 單位所形成，相對
於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳之 $R_3SiO_{1/2}$ 單位之莫耳數為 0.5~1.5
莫耳，又相對於 $SiO_{4/2}$ 單位 1 莫耳可各自含有 0~1.0 莫
耳之 $R_2SiO_{2/2}$ 單位及 $RSiO_{3/2}$ 單位(前述各式中，R 與前述
相同)之矽氧樹脂 1~300 質量份，

(2-C)一分子中含有至少 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有
機氫化聚矽氧烷 0.1~50 質量份，

(2-D)附加反應觸媒 觸媒量

所形成之物。

10.如請求項 9 之人工皮革狀片材成形物，其中(1-B)成分為，含有一分子中至少 1 個與矽原子鍵結之氫原子，與一分子中至少 1 個伸芳基骨架及/或由該伸芳基骨架脫離 1~2 個氫原子之 3~4 價之基，與由環氧基、烷氧基矽烷基、酯基、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、羧酐基、異氰酸酯基、胺基及醯胺基中所選出之 1 種或 2 種以上之官能基的矽原子數 1~100 之有機矽化合物。

11.如請求項 8~10 中任一項之人工皮革狀片材成形物，其中第一被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。

12.如請求項 8~11 中任一項之人工皮革狀片材成形物，其中第二被覆層所使用之矽氧橡膠組成物之硬化物為，基於 JIS K6249 藉由 Durometer A 硬度計測定之硬度為 50 以上。