

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4727775号
(P4727775)

(45) 発行日 平成23年7月20日 (2011.7.20)

(24) 登録日 平成23年4月22日 (2011.4.22)

(51) Int.Cl.

F I

CO8L	83/07	(2006.01)	CO8L	83/07
CO8L	83/05	(2006.01)	CO8L	83/05
CO8L	83/06	(2006.01)	CO8L	83/06
CO8L	83/14	(2006.01)	CO8L	83/14
CO8K	3/36	(2006.01)	CO8K	3/36

請求項の数 9 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-42453
 (22) 出願日 平成11年2月22日 (1999.2.22)
 (65) 公開番号 特開平11-323134
 (43) 公開日 平成11年11月26日 (1999.11.26)
 審査請求日 平成18年2月17日 (2006.2.17)
 (31) 優先権主張番号 09/032461
 (32) 優先日 平成10年2月26日 (1998.2.26)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 506390498
 モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
 アメリカ合衆国 ニューヨーク州 アルバニー コーポレート ウッズ ブールヴァード 22
 (74) 代理人 100116872
 弁理士 藤田 和子
 (72) 発明者 フランク・スティーブン・パークス, ザ・セカンド
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、トロイ、2エヌディ・アヴェニュー、190番

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プライマーなしで接着が可能な液体射出成形シリコンエラストマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液体射出成形用シリコンエラストマー組成物であって、(A) 粘度が10,000~100,000センチポアズの範囲でビニル含量が0.05~0.15重量%の範囲であるビニルで停止したポリジメチルシロキサン 35~75重量部、(B) 粘度が50~5,000センチポアズの範囲でビニル含量が1.5重量%である末端と連鎖上にビニルをもつ低分子量のポリオルガノシロキサン 10重量部以下、(C) 粘度が50~10,000センチポアズであるモノビニルで停止したポリオルガノシロキサン 10重量部以下、(D) 表面積が150~450m²/gの範囲であるヒュームドシリカまたは熱分解法シリカ充填材 5~30重量部、(E) Ptヒドロシリル化触媒 2~50重量部、(F) 抑制剤化合物 0.01~0.50重量部、(G) 水素化シリル 100~500重量ppm、(H) 追加量の水素化シリル(これにより、水素化物基は、存在するオレフィン性不飽和の全量と少なくともモル当量で存在する)、(I) シラノール含量が2~11重量%で粘度が5~100センチポアズのヒドロキシで停止したポリオルガノシロキサンまたはシラノール含量が1~5重量%で粘度が100~15,000センチポアズのシラノール含有樹脂であるシラノール流体0.1~6.

0 重量部、

(J) (A) ~ (C) に記載のシロキサン成分と、(G) および (H) に記載の水素化シリルとの硬化性反応産物、

(K) カチオン性有機窒素化合物の塩 1 ~ 10 , 000 重量 ppm、

(L) ビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレート 0 . 10 ~ 5 . 00 重量 %、

(M) 次式のシラノール末端停止ポリマー 0 . 10 ~ 5 . 00 重量 %

$$(\text{HO} (\text{R}^{\text{A}1})_2 \text{SiO}_{1/2})_2 (\text{R}^{\text{A}2} \text{R}^{\text{A}3} \text{SiO}_{2/2})_x (\text{R}^{\text{A}4} \text{R}^{\text{A}5} \text{SiO}_{2/2})_y$$

(式中、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 、 $\text{R}^{\text{A}2}$ 、 $\text{R}^{\text{A}3}$ 及び $\text{R}^{\text{A}4}$ は各々独立に炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基であり、 $\text{R}^{\text{A}5}$ は炭素原子数 2 ~ 40 の一価オレフィン性有機基であり、 y は 0 ~ 50 の範囲内にあり、 x は 0 又は 1 ~ 100 の範囲内にあり、アルケニル含量は y が 0 のときの 0 から y が 0 より大きいときの 25 重量 % までの範囲内にある。)、ならびに

(N) 25 で 1 ~ 10000 センチポアズの粘度を有する 0 . 5 ~ 10 重量部のシリコーンであって、当該エラストマー組成物に可溶性であるが、当該エラストマー組成物が硬化したときのシリコーンエラストマーに対する溶解性が低く、そのためシリコーンエラストマーから当該シリコーンがブリードし、シリコーンエラストマーの圧縮永久歪が上記窒素化合物を含まないシリコーンエラストマーの圧縮永久歪よりも小さいシリコーン、を含むシリコーンエラストマー組成物。

【請求項 2】

上記シリコーンエラストマーが、

1) アルケニルオルガノポリシロキサンと、

2) 水素含有シラン及び水素含有オルガノポリシロキサンからなる群から選択される水素含有ケイ素化合物とを含む、請求項 1 記載のシリコーンエラストマー組成物。

【請求項 3】

前記塩が、以下のカチオン性窒素カチオン：

1) 次式の一価カチオン

$$\text{R}^{\text{N}1}_a \text{R}^{\text{N}2}_b \text{R}^{\text{N}3}_c \text{R}^{\text{N}4}_d \text{N}^+$$

(式中、 $\text{R}^{\text{N}1}$ は水素及び炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基からなる群から選択され、 $\text{R}^{\text{N}2}$ 、 $\text{R}^{\text{N}3}$ 及び $\text{R}^{\text{N}4}$ は各々独立に炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基からなる群から選択され、 $a + b + c + d$ は常に 4 に等しいことを条件として、 a は 0 ~ 3 の範囲内の値を有し、 b 、 c 及び d は各々独立に 0 ~ 4 の範囲内の値を有する。)、

2) 次式の環式脂肪族窒素複素環のカチオン

$$(\text{CH}_{2-e} \text{Q}_e)_f \text{N}^+ \text{R}^{\text{N}5}_g \text{H}_{2-g}$$

(式中、 e は 0、1 又は 2 であり、 Q は炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基であり、 f は 4 以上の整数であり、 $\text{R}^{\text{N}5}$ は炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基であり、 g は 0、1 又は 2 である。)、

3) 次式の環式芳香族窒素複素環式化合物のカチオン

$$(\text{CH}_{1-h} \text{Q}_h)_i \text{N}^+ \text{R}^{\text{N}6}_j \text{H}_{1-j}$$

(式中、 h は 0 又は 1 であり、 Q は炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基であり、 i は 5 以上の整数であり、 $\text{R}^{\text{N}6}$ は炭素原子数 1 ~ 40 の一価有機基であり、 j は 0 又は 1 である。)、及び

4) 炭素原子に二重結合した窒素を含有する窒素化合物のカチオン

を含む塩の群から選択される、請求項 1 又は請求項 2 記載のシリコーンエラストマー組成物。

【請求項 4】

前記カチオンがドデシルトリメチルアンモニウムイオンである、請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

前記カチオンがピペリジニウムイオンである、請求項 3 記載のシリコーンエラストマー組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

前記カチオンがピリジニウムイオンである、請求項 3 記載のシリコーンエラストマー組成物。

【請求項 7】

前記カチオンがグアニジニウムイオンである、請求項 3 記載のシリコーンエラストマー組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項記載のシリコーンエラストマー組成物が硬化してポリマー基材に接着した硬化シリコーンエラストマー。

【請求項 9】

前記ポリマー基材が熱硬化性ポリマー及び熱可塑性ポリマーからなる群から選択される、請求項 8 記載の硬化シリコーンエラストマー。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、硬化したシリコーンエラストマーの圧縮永久歪を改良する方法と、窒素を含有する有機カチオンの塩の添加により改良された圧縮永久歪という特性を示す硬化したシリコーンゴム製品を製造するのに有用な硬化性（および硬化した）半透明の高強度オルガノポリシロキサン液体射出成形用組成物との両方に係る。

【0002】**【従来の技術】**

液体射出成形可能なオルガノポリシロキサン組成物は公知であり、使用されている。そのような組成物すべてにおける問題は、硬さ、引張り強さ、伸び、引裂き強さおよび硬化速度が相互に依存しており、また未硬化の液体前駆体の粘度とも関連しているため、他の特性に悪影響を及ぼすことなくひとつの特性を改良するのが困難であることである。また、液体射出成形プロセスの動力学と熱化学およびそれに使用する組成物は、液体前駆体が金型に射出された時に硬化する速度が速いため液体射出成形の技術によって製造することができるのは小さい軽量の製品のみであるというようなものであった。

【0003】

液体射出成形用オルガノポリシロキサン組成物は、使用の直前に混合する 2 つの成分として提供されるのが典型的である。どちらの成分もアルケニルポリマー、充填材および場合によって樹脂を含有している。第一の成分は白金触媒を含有しており、第二の成分は水素化物架橋剤と硬化抑制剤を含有している。これら 2 つの成分は射出成形装置内で使用する直前に混合される。抑制剤は、いわゆる配合ポットライフを提供することに加えて、金型が完全に充填されるまで硬化性組成物の硬化を防止しなければならない。また抑制剤は、金型が完全に充填された後は、サイクル時間を短くするために硬化性または重合性組成物の迅速な硬化が可能になるようなものでなければならない。

【0004】

米国特許第 3, 884, 866 号および同第 3, 957, 713 号には低圧液体射出成形に適した高強度付加硬化型組成物が記載されている。これらの組成物は、ビニルで末端が停止した高粘度のオルガノポリシロキサン、低粘度のビニル含有オルガノポリシロキサン、充填材および白金触媒を含有する第一の成分と、水素シリコーン組成物を含有し、第一の成分と混合されると第一の成分を硬化させる第二の成分とからなる。この組成物はデュロメーター硬度が低く、ショアー A が約 20 ~ 35 であり、さらに他の特性に悪影響を与えることなくデュロメーター硬度を増大するのが困難である。

【0005】

米国特許第 4, 162, 243 号には上記組成物と似た組成物が開示されているが、最も重要な違いとして、（米国特許第 3, 884, 866 号に開示されている）ヘキサメチルジシラザンに加えてテトラメチルジビニルジシラザンで処理されたヒュームドシリカを含有している。この米国特許の組成物は、未硬化の状態での低粘度を有することに加えて、硬

10

20

30

40

50

化したときに強度、伸びおよび引裂き強さを始めとする他の特性を良好に保持しつつ高い硬さを示すエラストマーになる。

【0006】

米国特許第4,427,801号は、ビニル含有処理ヒュームドシリカに加えて $MM^{Vi}Q$ 樹脂を配合することによって米国特許第4,162,243号の教示を拡張している。これにより、さらに高い硬さと引裂き強さを有するエラストマーが生成するが、圧縮永久歪が高めでありバショア(Bashore) レジリエンスが低めであるという欠点がある。最近になって、米国特許第5,674,966号では、式 $M_y M^{Vi}_z D_a D^{Vi}_b T_c T^{Vi}_d Q$ および $M_y M^{Vi}_z D_a D^{Vi}_b T_c T^{Vi}_d$ を有し、好ましくは式 $M^{Vi}_x Q$ で表される樹脂の群から選択される高アルケニル含量のシリコン樹脂を配合して、硬化速度がより速く、デュロメーター硬度が高く、レジリエンスが高く、圧縮永久歪が良好で、熱老化安定性が改良された硬化したゴムを生成することによって $MM^{Vi}Q$ 樹脂技術がさらに改良された。

10

【0007】

従来、液体射出成形の製造技術は小さい部品、通常は約5～約50グラム以下のものに限られるのが典型的であった。技術の進歩により、液体射出成形できる部品が大きくなりつつある。大きい部品には大きい金型が必要である。金型が大きいとその金型を樹脂で充填するのに時間が多くかかり、したがって硬化が始まってしまう前に金型を充填することができるように長い時間硬化を抑制しなければならない。

【0008】

シリコン系液体射出成形材料は、通常25で200,000～3,500,000センチポアズ(cps)の範囲の粘度を有するシリコンオリゴマーとポリマーのポンパビリティのあるブレンドである。現在利用されているこれらの材料は2つの成分から構成されており、これらの成分は1:1の比で混合され、触媒されると加熱の際に硬化(架橋)してゴムまたはエラストマーになる。第一の成分、すなわち「A」成分は通常シロキサンポリマー、充填材、各種添加剤および触媒を含有している。一般に第二の成分、すなわち「B」成分は同様にシロキサンポリマー、添加剤および充填材を含有しているが、水素シロキサンと硬化抑制剤も含有している。硬化した材料と未硬化の材料の物理的性質は「A」成分と「B」成分を生成するのに利用した組成物に大きく依存している。

20

【0009】

「A」成分と「B」成分から構成される典型的な液体射出成形用組成物は一般に以下の成分から成る。

30

1) 粘度が10,000～100,000センチポアズの範囲で、ビニル含量が約0.05～0.15重量%の範囲である、ビニルで停止したポリジメチルシロキサン50～75重量部、

2) 粘度が200～1500センチポアズの範囲で、ビニル含量が約1.5重量%である、連鎖上と末端にビニルを有する低分子量のポリオルガノシロキサン10重量部以下、

3) 粘度が500～2,000センチポアズの範囲である、モノビニルで末端が停止した低分子量のポリオルガノシロキサン10重量部以下、

4) 表面積が150～450 m^2/g である、ヒュームドシリカまたは熱分解法シリカ20～30重量部、

40

5) Ptヒドロシリル化触媒2～50重量ppm、

6) 抑制剤化合物0.01～0.50重量部、および

7) 水素化シリル100～1,000重量ppm。追加の成分としては、増量用充填材、着色剤、および、耐油性、加熱老化、紫外線安定性などのようなある種の物理的性質に関して増大した性能を付与する添加剤が包含され得る。

【0010】

硬化した液体射出成形物の特に望ましい属性のひとつは、高いデュロメーターを有する硬化ゴムである。デュロメーターの高いゴムを得るべくこの問題に対するひとつの典型的な解決策は、最終的に硬化したゴムまたはエラストマーの25～70重量%という大量の充填材を添加することである。前駆体混合物を調製するのに使用されるポリマーのような適

50

度な粘性の流体に大量の充填材を用いると、その混合物の粘度を大幅に増大する懸濁した固形分を高レベルで有する流体が生成する。硬化したゴムで高いデュロメーターを達成するために強化用充填材としてヒュームドシリカが日常的に用いられているが、ヒュームドシリカが25重量%以上のレベルになると液体射出成形用組成物はポンパビリティを失い、液体射出成形の目的を挫折してしまう。その結果増量用充填材が添加され、そうすると通常最終製品に色がつく。これは多くの用途にとって望ましくない結果とはいえないまでも、しばしば欠点となることがある。

【0011】

高いデュロメーターを達成するための別のアプローチは、硬化したゴムの架橋密度を増大することである。ビニル基が存在するため過酸化物硬化が必ずしも禁止されないことに注意すべきである。このような配合では、オレフィン性不飽和と水素（化物）で末端が停止したシロキサン化学種とが別途存在する必要がある、また触媒として貴金属触媒を用いる。この結果硬化したゴムで高い架橋密度が得られるが、これらの配合に伴う欠点は、所望の高いデュロメーターが達成されるとはいっても、得られた硬化したゴムのモジュラスが非常に高く、伸びが非常に小さいということである。

10

【0012】

製造されるゴムの特性は、成分の化学的性質のみならず、充填材の性質、添加剤および硬化用触媒のタイプにも依存する。したがって、熱硬化または液体射出成形した所与のシリコーンゴムで得られる特性プロフィールはさまざまな構成成分の化学的性質およびこれら成分の相対割合に大きく依存する。たとえば、充填材含量が高いと、得られるゴムの硬さと耐溶剤性は増大する。しかし、そのように硬さと耐溶剤性が増大する反面、充填材に応じて伸びや引裂き強さのような物理的性質が低下する。

20

【0013】

熱硬化した（すなわち、高コンシステンシー（稠度）またはロール練り可能なゴム）または液体射出成形したシリコーンゴムの特性はシリコーン成分の性質および各種添加剤ならびにこれらのそれぞれの割合と共に変化するばかりでなく、それら特性はまたそのゴムをコンパウンディングするのに使用した各種手法の結果としても変化する。すなわち、熱硬化したゴムの特性は、混合の完全性と成分による充填材の濡れ程度の関数として変化し得る。液体射出成形したシリコーンゴムの特性は、エラストマーの網状構造の基礎を形成するアルケニルおよび水素化物成分の性質、使用した触媒、充填材および反応抑制剤に依存する。他の要因がすべて同等であれば、親水性充填材は疎水性充填材とは異なり最終の仕上ゴムに大きく異なった特性を付与することになる。

30

【0014】

さらに、熱硬化または液体射出成形したゴムの特性は経時的に変化し、硬化反応の初期には特に変化が激しい。シリコーンゴムは複雑な化学的混合物であるので、硬化反応とそれに伴う副反応は初期硬化の後かなり遅くなるが完全に停止することはない。したがって、熱硬化または液体射出成形したゴムの特性は時間と共にゆっくり変化し、できる限りゆっくり変化するのが好ましい。

【0015】

シリコーンゴムは、次の3つの汎用硬化技術のひとつによって硬化することができる。すなわち、1) ヒドロシリル化、2) 遊離基開始、および、3) 高エネルギー放射線開始である。ヒドロシリル化硬化の場合、通常、ビニル官能性を有する高分子量ポリマーを低分子量の水素官能性架橋剤と反応させる。触媒として機能する安定な白金錯体は、加熱前の硬化の開始を防止するために抑制剤と共に加えられる。反応は室温で進行し、温度の上昇と共に反応速度が増大して架橋した付加ポリマーを形成する。

40

【0016】

シリコーンゴムの遊離基硬化は、ベンゾイルペルオキシドのような遊離基開始剤の存在下でゴム前駆体を加熱することによって行なわれる。関与する主要なメカニズムは、ジメチルシロキサン部分のメチル基からの水素の引抜きと、それに続く別のメチル基へのラジカル攻撃であり、架橋性エチレン架橋が生成する。小割合のビニル基が存在すると、前記メ

50

チル基はそのビニル性二重結合に付加することができる。遊離基硬化開始剤として、ベンゾイルペルオキシドの他に、ビス(2,4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、ジクミルペルオキシド、2,5-ジメチルジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、および1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)トリメチルシクロヘキサンがある。2,5-ジメチルジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサンおよび1,1-ジ(tert-ブチルペルオキシ)トリメチルシクロヘキサンはいずれも、ビニルシリコン系熱硬化ゴムに対する遊離基硬化開始剤として特に有用であり特異的である。

【0017】

ガンマ線または電子ビームの高エネルギー放射線も硬化を達成することができる。このタイプの硬化では広範囲の結合が破壊され、こうして高エネルギーによって生成したラジカルが再結合して新たな化学結合を形成するにつれてさまざまに異なる原子中心間で架橋が起こる。

熱硬化または液体射出成形ゴム組成物を用いてガasketのような製品を製造する場合、特定の最終用途およびその最終用途の環境により、この材料をどのように配合し加工するかが決まる。ガasketの場合、圧縮永久歪、封止力、および封止力の保持が性能の重要な尺度である。圧縮永久歪は長年にわたり熱硬化または液体射出成形ゴム技術で重要な要因である。

【0018】

米国特許第2,803,619号には、充填材としてヒュームドシリカとケイ藻土を添加した圧縮永久歪の小さいポリジメチルシロキサンゴムが開示されている。米国特許第2,803,619号の熱硬化ゴムは、過酸化物により開始させ、150で5分間、次いで250で24時間硬化させる加硫によって硬化させたものである。圧縮永久歪は、150で22時間最初の厚さの75%に圧縮した後ASTMのD-395に従って測定した。この米国特許第2,803,619号の後、ポストバーク硬化時間はシリコンの熱分解を回避する条件にまで大幅に短縮され、たとえば、米国特許第4,774,281号に教示されているように200で4時間となった。このような圧縮永久歪を調節するための製造後の仕上工程により、その物質の価格は大きく上昇する。

【0019】

熱硬化または液体射出成形したゴムの硬化は、成形プロセス中に硬化を開始させた時に始まる。この硬化は、製品を変形させることなく金型から取り出すことができる程度に充分速くなければならない。しかし、仕上がった最終製品がある程度エラストマー特性をもっているという要請は、最初エラストマー性の熱硬化または液体射出成形ゴムがもはや変形できない程度まで硬化が進行することはできないということを意味している。すなわち、硬化反応の動力学は急速な初期硬化と注意してバランスをとらなければならない。

【0020】

その後の開発は次の3つの技術に集中した。すなわち、1)その場における充填材処理、2)反応後の触媒抑制、および、3)添加剤である。その場における充填材処理は大きく次の2つのグループに分けることができる。すなわち、1)充填材のヘキサメチルジシラザンおよびビニルシラザン処理、ならびに、2)ヘキサメチルジシラザンおよびビニルアルコキシラン処理である。

【0021】

遊離基硬化の場合、通常過酸化物で開始されるが、この開始剤は消費される。ガンマ線や高エネルギー電子ビームを用いた場合も、ゴム中に反応性の残基が残ることはない。ビニル水素化合物ゴムで硬化を達成するのにヒドロシリル化触媒を使用する場合、この触媒は硬化反応によって破壊されないのこの硬化は制御しなければならない。それ故、非常に広範囲の抑制剤が使われている。たとえば、アルカリ土類金属ケイ酸塩(米国特許第3,817,910号)、金属硫化物(米国特許第5,219,922号)、ホウ素化合物(米国特許第4,690,967号)、および各種有機化合物(米国特許第5,153,244号)がある。熱硬化または液体射出成形したゴム中に残留する触媒残渣は触媒とし

10

20

30

40

50

て機能し続け得、低レベルの連続した架橋反応が進行し、これが圧縮永久歪に悪影響を及ぼし得る。

【 0 0 2 2 】

従来、熱硬化または液体射出成形ゴムに圧縮永久歪を制御するための添加剤として置換シリコーン樹脂を添加することが最も多かった。対照的に、近年、圧縮永久歪を制御するのに尖晶石（スピネル）が用いられている（米国特許第 5 , 2 6 0 , 3 6 4 号）。圧縮永久歪の制御のために熱硬化または液体射出成形ゴム配合物に添加されるシリコーン樹脂は高度に分枝したシリコーン樹脂であるから、これらの樹脂が添加される時期によっては、これらの物質が熱硬化または液体射出成形ゴムのエラストマー性マトリックスの一部を形成するという結論に至ることがある。

10

【 0 0 2 3 】

業界で未だに充分解決されていない現在の問題は、現在用いられている各種シリカ充填材の不完全に反応した表面シラノール基に関するものである。シリカ中に反応性、すなわち未反応の表面ヒドロキシルまたはシラノール基が存在すると、縮合反応およびシリカ成分の構造化が起こる。現在使用されているひとつの解決策は、シラノールまたはメトキシで停止したシリコーン流体をブレンド剤として使用して、充填材をシリコーン成分中に分散させる際の補助とすると共に充填材の構造化に至らない反応中心を提供することである。ある意味で、これらのブレンド剤は反応性の希釈剤である。すなわち、これらのブレンド剤は充填材表面のヒドロキシル基またはシラノール基と反応し、充填材粒子間または充填材とガム分子との間で起こるエラストマー特性の損失および脆化に至る縮合反応を防止するからである。

20

【 0 0 2 4 】

米国特許第 5 , 5 6 9 , 6 8 8 号には、アンモニアを発生する添加剤を用いて、液体射出成形または熱硬化ゴムの圧縮永久歪を制御することが開示されている。すなわち、熱分解によりアンモニアを生成することができるアンモニア水、尿素その他の化合物または化学的分解によりアンモニアを生成する化合物（たとえば、ヘキサメチルジシラザン）を用いて、硬化した液体射出成形シリコーンゴムの圧縮永久歪の値を低下させる。米国特許第 5 , 4 8 6 , 5 5 1 号には、炭酸アンモニウムやギ酸アンモニウムを、熱的に分解してアンモニアを放出する圧縮永久歪添加剤化合物として使用することが開示されている。他の技術では熱硬化性または液体射出成形シリコーンゴム系に強化用充填材としてヒュームドシリカを用いることが推奨されているのとは対照的に、上記米国特許第 5 , 5 6 9 , 6 8 8 号と同第 5 , 4 8 6 , 5 5 1 号はいずれも充填材として沈降シリカを使用している。

30

【 0 0 2 5 】

液体射出成形したシリコーン材料は多くの工業用途向けの材料として有用ないくつかの特性をもっている。そのようなシリコーンの特徴のひとつは、これらシリコーンの表面エネルギーが低いということである。これは、材料としてのシリコーンが他の材料と接触した際に容易に離れるということを意味している。この特性は利点となることもあるが、二成分成形、トランスファー成形またはオーバー成形(overmolding) の場合のように基材に対する接着が望まれるときには、この容易に離れるという特性は接着促進剤によって修正しなければならない。接着促進剤はポストベーキングといわれる工程によってその効力が高められることが多い。しかし、ポストベーキングは生産性の点で大きなマイナスとなる。

40

【 0 0 2 6 】

シリコーン材料を電気コネクタの場合のようにシールの一部として用いる場合、そのシリコーンはコネクタの組合せ相手の一方に接着しなければならないが、それでもなお他方からは容易に離れることができなければならない。すなわち、シリコーンの潤滑性と剥離性を増大する添加剤を添加するということは接着促進剤の機能に抗して作用することになる。このように、ある種の基材には接着するが他のものには接着しない液体射出成形可能なシリコーンを調製することは、この材料に求められる相反する性能のために、シリコーン調合分野で常に問題となっているのである。

【 0 0 2 7 】

50

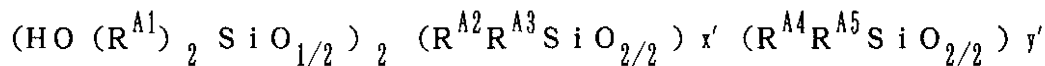
【発明の要約】

本発明は、

- 1) シリコンエラストマー、
- 2) カチオン性有機窒素化合物の塩、
- 3) ビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレート、および
- 4) 式

【0028】

【化4】



10

【0029】

[式中、 $\text{R}^{\text{A}1}$ 、 $\text{R}^{\text{A}2}$ 、 $\text{R}^{\text{A}3}$ および $\text{R}^{\text{A}4}$ は各々が独立して炭素原子1～40個の一価の有機基であり、 $\text{R}^{\text{A}5}$ は炭素原子2～40個の一価のオレフィン性有機基であり、 y は0～約50の範囲であり得、 x は0または1～約100の範囲であり得、アルケニル含量は y が0のときの0から y が0より大きいときの約25重量%までの範囲である]を有するシラノールで末端が停止したポリマーを含むシリコンエラストマー組成物であって、当該組成物が、さらに5)当該エラストマー組成物に可溶であり、当該組成物が硬化したときの方が当該エラストマー組成物に対する溶解性が低く、そのため当該硬化した組成物からにじみ出る(ブリードする)シリコンを含んでおり、かつ、硬化したシリコンエラストマーの圧縮永久歪が前記窒素化合物を含まない硬化したシリコンエラストマーの圧縮永久歪より小さく、プライマーなしで接着を示し剥離が容易な、前記シリコンエラストマー組成物を提供する。また、本発明では、低圧縮永久歪塩が好ましくは以下のカチオン性窒素カチオン1)～4)を含む塩の群の中から選択される。

20

1) 次式を有する一価のカチオン。

$\text{R}^{\text{N}1}_a\text{R}^{\text{N}2}_b\text{R}^{\text{N}3}_c\text{R}^{\text{N}4}_d\text{N}^+$ ここで、 $\text{R}^{\text{N}1}$ は水素および炭素原子1～40個の一価の有機基より成る群の中から選択され、 $\text{R}^{\text{N}2}$ 、 $\text{R}^{\text{N}3}$ および $\text{R}^{\text{N}4}$ は各々が独立して、炭素原子1～40個の一価の有機基より成る群の中から選択され、 a は0～3の範囲の値を有し、 b 、 c および d はそれぞれ独立して0～4の範囲の値を有する。ただし、 $a+b+c+d$ は常に4に等しい。

30

2) 次式を有する環式脂肪族窒素複素環のカチオン。

$(\text{CH}_{2-e}\text{Q}_e)_f\text{N}^+\text{R}^{\text{N}5}_g\text{H}_{2-g}$ ここで、 e は0、1または2であり、 Q は炭素原子1～40個の一価の有機基であり、 f は4以上の整数であり、 $\text{R}^{\text{N}5}$ は炭素原子1～40個の一価の有機基であり、 g は0、1または2である。

3) 次式を有する環式芳香族窒素複素環式化合物のカチオン。

$(\text{CH}_{1-h}\text{Q}_h)_i\text{N}^+\text{R}^{\text{N}6}_j\text{H}_{1-j}$ ここで、 h は0または1であり、 Q は炭素原子1～40個の一価の有機基であり、 i は5以上の整数であり、 $\text{R}^{\text{N}6}$ は炭素原子1～40個の一価の有機基であり、 j は0または1である。

4) 炭素原子に二重結合した窒素を含有する窒素化合物のカチオン。

40

【0030】

また、本発明は、

1) アルケニルオルガノポリシロキサン、ならびに

2) 水素含有シランおよび水素含有オルガノポリシロキサンより成る群の中から選択される水素含有ケイ素化合物

を含む硬化性シリコンエラストマーも提供する。本発明では、本発明の硬化性シリコン組成物が基材に接着する。その基材は熱硬化性でも熱可塑性でもよい。熱硬化性または熱可塑性の基材はポリマーであることができる。本発明により提供されるシリコン組成物は、オーバー成形、トランスファー成形または二成分成形された後に基材からの剥離が容易である。さらに本発明は、硬化したシリコンの表面を潤滑にしつつ、同時に、オー

50

バー成形、トランスファー成形または二成分成形された基材と接着することができる、接着促進剤と自己ブリード添加剤の配合を提供する。

【 0 0 3 1 】

【 発明の詳細な記述 】

本発明においては、カチオン性有機窒素化合物の塩を添加することを開示し、ここで、前記窒素化合物は以下の窒素化合物より成る群の中から選択されるものが好ましい。

1) 次式を有する一価のカチオンを含有する窒素化合物。

$R^{N1}{}_a R^{N2}{}_b R^{N3}{}_c R^{N4}{}_d N^+$ ここで、 R^{N1} は水素および炭素原子 1 ~ 40 個の一価の有機基より成る群の中から選択され、 R^{N2} 、 R^{N3} および R^{N4} は各々が独立して、炭素原子 1 ~ 40 個の一価の有機基より成る群の中から選択され、 a は 0 ~ 3 の範囲の値を有し、 b 、 c および d はそれぞれ独立して 0 ~ 4 の範囲の値を有する。ただし、 $a + b + c + d$ は常に 4 に等しい。

2) 単環または多環の複素環式化合物のカチオンであり得る、典型的には次式を有する環式脂肪族窒素複素環のカチオンを含有する窒素化合物。

$(CH_{2-e}Q_e)_f N^+ R^{N5}{}_g H_{2-g}$ ここで、 e は 0、1 または 2 であり、 Q は炭素原子 1 ~ 40 個の一価の有機基であり、 f は 4 以上の整数であり、 R^{N5} は炭素原子 1 ~ 40 個の一価の有機基であり、 g は 0、1 または 2 である。

3) 単環または多環の複素環式化合物のカチオンであり得る、典型的には次式を有する環式芳香族窒素複素環式化合物。

$(CH_{1-h}Q_h)_i N^+ R^{N6}{}_j H_{1-j}$ ここで、 h は 0 か 1 であり、 Q は炭素原子 1 ~ 40 個の一価の有機基であり、 i は 5 以上の整数であり、 R^{N6} は炭素原子 1 ~ 40 個の一価の有機基であり、 j は 0 か 1 である。

4) グアニジニウムのような二重結合した窒素カチオンを含有する窒素化合物、等々。本出願人は、カチオンは通常アニオンが存在しないと存在しないということを認識している。しかし、中和する対イオンの機能を果たすために選択されるアニオンは、本発明のカチオン性窒素イオンの分解を触媒しない公知のいかなるアニオンでもよい。ただし、得られる塩は、低い圧縮永久歪の効果が望まれるシリコンエラストマーを分解してはならない。適したアニオンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、硫酸基、重硫酸基、亜硫酸基、重亜硫酸基、炭酸基、重炭酸基、カルボン酸基（たとえば、酢酸基、プロピオン酸基など）、硝酸基、亜硝酸基、リン酸基、亜リン酸基、ホウ酸基、テトラフルオロホウ酸基、アンチモン酸基、ヒ酸基、塩素酸基、臭素酸基、ヨウ素酸基、次亜塩素酸基、次亜臭素酸基、および次亜ヨウ素酸基があるが、これらに限定されることはない。

【 0 0 3 2 】

本発明で有用な液体射出成形用配合物は以下の成分 (A) ~ (F) を含む。

(A) 以下の (1) ~ (3) を含む、アルケニル、好ましくはビニルを含有するポリオルガノシロキサン成分 100 重量部。

(1) 25 モル%までのフェニル基を有し、粘度が 25 で約 2,000 ~ 約 1,000,000 センチポアズである、線状で高粘度のアルケニルまたはビニルで末端が停止したオルガノポリシロキサン 70 ~ 98 重量部。

(2) 1 分子当たり少なくとも 1 個の末端アルケニル基をもち、アルケニルまたはビニル含量が 0.01 ~ 60 モル%で変化し得、粘度が 25 で 50 ~ 約 5,000 センチポアズであり、25 モル%までのフェニル基を有する、線状で低粘度のオルガノポリシロキサン 1 ~ 15 重量部。

(3) 約 0.1 ~ 約 25 モル%のアルケニルまたはビニルをもち、粘度が 25 で約 50 ~ 10,000 センチポアズであり、約 25 モル%までのフェニル基を有する、連鎖上にアルケニルまたはビニルをもつオルガノポリシロキサン 1 ~ 15 重量部。

(B) 充填材 約 5 ~ 約 70 重量部。

(C) オルガノポリシロキサン組成物全体の約 0.1 ~ 50 ppm の白金触媒。

(D) 水素含有シランおよび水素含有オルガノポリシロキサンより成る群の中から選択された SiH 成分 約 0.1 ~ 10 重量部。

(E) 任意成分として、粘度が25 で約5～約100センチポアズであるヒドロキシ含有オルガノポリシロキサン流体または粘度が25 で約100～約15,000センチポアズであるヒドロキシ含有オルガノポリシロキサン樹脂約0.1～約6.0重量部。

(F) 液体射出成形用流体全体の約0.001～約1.0重量部の射出成形抑制剤化合物の1種以上。

【0033】

この組成物は、室温で数時間硬化させてエラストマーとすることができ、あるいは、高温で、たとえば150～200 で10秒間硬化させることができる。ひとつの態様の場合、上記組成物は、第一の成分が少なくとも成分(C)のすべてを含有し、第二の成分が成分(D)のすべてと抑制剤化合物(F)を含有する二成分組成物である。

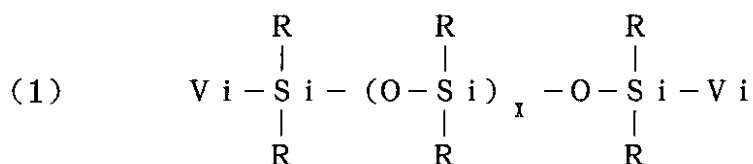
10

【0034】

線状で高粘度のアルケニルまたはビニルが末端が停止したオルガノポリシロキサンA(1)は25モル%までのフェニル基を有しており、25 の粘度が約2,000～約1,000,000センチポアズ、好ましくは約10,000～約500,000である。これらの高粘度オルガノポリシロキサンは次の一般式(1)で表すことができる。

【0035】

【化5】



20

【0036】

ここで、Viはアルケニルまたはビニルを表し、Rは約20個までの炭素原子を有する一価の炭化水素基およびハロゲン化された一価の炭化水素基より成る群の中から選択され、xは約100～約10,000以上の範囲、好ましくは約500～約2,000の範囲であり得る。適切な高粘度オルガノポリシロキサンは米国特許第3,884,866号(引用により本明細書に含まれているものとする)に開示されている。

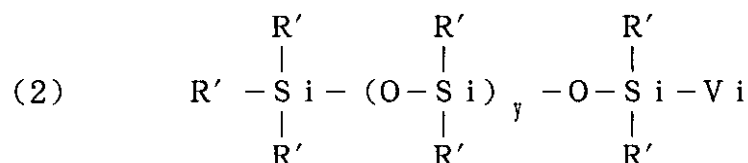
30

【0037】

線状の低粘度オルガノポリシロキサンA(2)は1分子当たり少なくとも1個の末端アルケニルまたはビニル基を有しており、アルケニルまたはビニルの含量が約0.01～約60モル%、好ましくは約0.05～約10モル%の範囲であり、25 の粘度が約50～約5,000センチポアズ、好ましくは約50～1,000センチポアズであり、約25モル%までのフェニル基をもっている。これらの低粘度オルガノポリシロキサンは次の一般式(2)で表すことができる。

【0038】

【化6】



40

【0039】

ここで、R は約20個までの炭素原子を有する一価の炭化水素基、約20個までの炭素原子を有するハロゲン化された一価の炭化水素基、およびアルケニルまたはビニルより成る群の中から選択され、Viはアルケニルまたはビニルであり、yは約1～約750であ

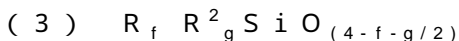
50

る。適切な低粘度オルガノポリシロキサンは米国特許第3,884,886号(引用により本明細書に含まれているものとする)に開示されている。

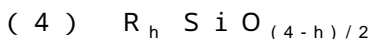
【0040】

アルケニルまたはビニルを連鎖上にもつオルガノポリシロキサンA(3)は所望の特性を得るために重要である。連鎖上にアルケニルまたはビニルをもつ適切なオルガノポリシロキサンは約0.1~約25モル%、好ましくは約0.2~約5モル%のアルケニルまたはビニルを有しており、25の粘度が約50~約100,000センチポアズ、好ましくは約100~約10,000センチポアズであり、約25モル%までのフェニル基をもっている。これらのオルガノポリシロキサンは下記式(3)を有するオルガノシロキサン単位(I)と下記構造式(4)を有するオルガノポリシロキサン単位(II)のコポリマーとして特徴付けることができる。

10



ここで、Rは約20個までの炭素原子を有する一価の炭化水素基およびハロゲン化された一価の炭化水素基より成る群の中から選択され、 R^2 はC-Si結合によってケイ素に結合しているオレフィン性炭化水素基であり、一般に1~約20個の脂肪族炭素を含有しており、直鎖でも分枝鎖でもよく、好ましくは多重結合によって結合した炭素原子を1~約12個もっており、fは0~約2の範囲の値であり、fとgの和は約0.8~約3.0の範囲である。



ここで、Rは約20個までの炭素原子を有する一価の炭化水素基およびハロゲン化された一価の炭化水素基より成る群の中から選択され、hは約0.85~約2.5の範囲の値である。 R^2 は、たとえば、アリル、メタリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、エテニルなどでもよいが、ビニルが好ましい。(I)と(II)のコポリマーは通常、上記式(3)の化合物を約0.5~99.5モル%、および上記式(4)の化合物を約0.5~99.5モル%含有している。これらのコポリマーの製造は、米国特許第3,436,366号および同第3,344,111号(引用により本明細書に含まれているものとする)に教示されているように業界でよく知られている。

20

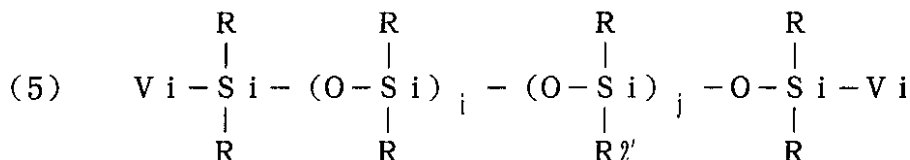
【0041】

連鎖上にアルケニルまたはビニルをもつ好ましいオルガノポリシロキサンは線状であり、次の一般式(5)を有する。

30

【0042】

【化7】



【0043】

40

ここで、Rは約20個までの炭素原子を有する一価の炭化水素基およびハロゲン化された一価の炭化水素基より成る群の中から選択され、 R^2 はC-Si結合によってケイ素に結合しているオレフィン性炭化水素基であり、一般に1~約20個の脂肪族炭素を含有しており、直鎖でも分枝鎖でもよく、好ましくは多重結合によって結合した炭素原子を1~約12個もっており、iとjは、ポリマーが約20モル%までの $R^{2'}$ を含有するような正の整数である。Viはアルケニルまたはビニルである。好ましくは $R^{2'}$ はビニルであるがアルケニルであってもよく、その場合ポリマーは0.05~10モル%の $R^{2'}$ を含有し、25の粘度は約300~約1000センチポアズの範囲である。

【0044】

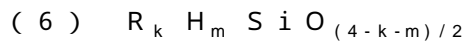
すでに述べたように、Rは約20個までの炭素原子を有する一価の炭化水素基およびハロ

50

ゲン化された一価の炭化水素基、すなわちオルガノポリシロキサン置換基として通常使われる基より成る群の中から選択される。したがって、基 R は、単核または二核のアリール基（たとえば、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、ナフチル、アルキルナフチルなど）、ハロゲン化された単核または二核のアリール基（たとえば、クロロフェニル、クロロナフチルなど）、アルキル基 1 個当たり 0 ~ 8 個の炭素原子を有する単核アリール低級アルキル基（たとえば、ベンジル、フェニルなど）、直鎖または分枝鎖のアルキル置換基としての、1 ~ 8 個の炭素原子を有する低級アルキル基（たとえば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチルなど）、2 ~ 8 個の炭素原子を有する低級アルケニル基（たとえば、ビニル、アリル、および 1 プロペニル）、1 ~ 8 個の炭素原子を有するハロ低級アルキル基（たとえば、クロロプロピル、トリフルオロプロピル）、およびシクロアルキル基（たとえば、シクロブチル、シクロペンチルおよびシクロヘキシル）より成る群の中から選択され得る。R は上記のいずれでもよいが、当業者には容易に認識できるように、すべての R が高分子量の基であることができるわけではなく、また R はビニル基反応に悪影響を及ぼさないように選択すべきである。R は炭素原子 1 ~ 8 個の低級アルキル基、たとえばメチル、エチル、およびフェニル、トリフルオロプロピルであるのが好ましく、また（置換基の数として）少なくとも 70 % がメチルであるとさらに好ましい。

【0045】

SiH 成分 (D) は架橋剤として機能し、水素含有シランおよび水素含有オルガノポリシロキサンより成る群の中から選択することができる。水素含有オルガノポリシロキサンは次式 (6) を有する単位を 1 分子当たり少なくとも 1 個含有するコポリマーとして特徴付けることができる。



ここで、このオルガノポリシロキサン中の残りのシロキサン単位は前記式 (4) の範囲に入るものであるが、式 (4) の R と式 (6) の R は飽和でなければならない。また、k は 0 ~ 約 2 の範囲の値をもち、k と m の和は約 0.8 ~ 約 3.0 の範囲である。この水素含有オルガノポリシロキサンの粘度は 25 で約 5 ~ 約 100 センチポアズの範囲であるべきである。

【0046】

上記水素含有オルガノポリシロキサンには、たとえば $M(R)_2 SiO_{1/2}$ および SiO_2 の単位を有する MQ 樹脂が包含される。また、水素置換を有する MDQ 樹脂、MTQ 樹脂、MDT 樹脂、MTQ 樹脂および MDTQ 樹脂も包含される。一般にコポリマーは式 (6) の単位を 0.5 ~ 99.5 モル%、式 (4) の単位を 99.5 ~ 0.5 モル% 含有する。

【0047】

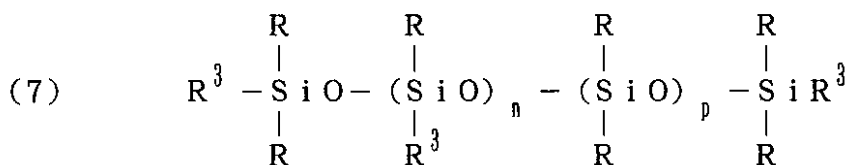
MQ、MDQ、MTQ、MDT、MDTQ および MT と指称される化合物、オリゴマー、樹脂または流体は、ニューヨークのジョン・ウィリー・アンド・サンズ (John Wiley and Sons) のウィリー インターサイエンス部門 (Wiley-Interscience division) により 1978 年に発行されたリープハフスキー (H.A. Liebhafsky) による研究論文「モノグラムによるシリコン (Silicones Under the Monogram)」の第 99 頁以降に説明されている命名法に従っている。本発明においては、M のような置換異性体は M とは異なるが、ポリマー構築ブロックの点では「M」として機能する。D と D、T と T、Q と Q も同様である。各々の構築ブロックのタイプには多くの変種があり、上記文献に記載されている簡単な略称によって表されるすべてがそれぞれの M、D、T および Q 官能性を保持しつつ組成に関しては同一の可変性種であるものとする。

【0048】

好ましい水素含有オルガノポリシロキサンは次式 (7) の線状オルガノポリシロキサンである。

【0049】

【化 8】



【0050】

ここで、Rは前に定義したもののうち不飽和化合物を除いたものであり、R³は不飽和化合物を除いたRと同じであるが水素が追加されており、nは1～約1000の範囲であり、pは5～約200の範囲である。nが10～約500であり、pが5～約200の範囲であるとさらに好ましい。

水素含有オルガノポリシロキサン(D)は、(A)の100重量部当たり約0.5～25重量部の濃度で、好ましくは(A)の100重量部当たり約0.5～約10重量部の濃度で使用する。(A)内のビニル基1個当たり少なくとも1個の水素原子がSiH材料内にあるのが望ましく、ビニル基毎に約1.1～約2.5個の水素原子があると好ましい。

【0051】

このSiHオレフィン付加反応に対する白金触媒として多くのタイプのものが知られており、そのような白金触媒は本発明における反応で利用できる。光学的透明性が必要とされる場合、好ましい白金触媒は反応混合物に可溶な白金化合物触媒である。白金化合物は、米国特許第3,159,601号(引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されているように式(PtCl₂オレフィン)またはH(PtCl₃オレフィン)を有するものの中から選択することができる。これら2つの式に示されているオレフィンとはほとんどいかなるタイプのオレフィンとすることができるが、2～8個の炭素原子を有するアルケニレン、5～7個の炭素原子を有するシクロアルケニレン、またはスチレンが好ましい。上記式に使用できる特定のオレフィンはエチレン、プロピレン、ブチレンの各種異性体、オクチレン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘブテンなどである。

【0052】

本発明の組成物に使用できる別の白金含有材料は米国特許第3,159,662号(引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されている塩化白金のシクロプロパン錯体である。

さらに、白金含有材料は、米国特許第3,220,972号(引用により本明細書に含まれているものとする)に記載されている、塩化白金酸と、白金1g当たり2モルまでのアルコール、エーテル、アルデヒドおよびこれらの混合物より成る群の中から選択されたものから形成された錯体とすることができる。

【0053】

液体射出成形用組成物に使用するのに好ましい触媒はカールシュテット(Karstedt)の米国特許第3,715,334号、同第3,775,452号および同第3,814,730号に記載されている。この技術に関する追加の背景については、1979年ニューヨークのアカデミック・プレス(Academic Press)によって発行されたストーン(F.G.A. Stone)およびウェスト(R. West)編、「有機金属化学における進歩(Advances in Organometallic Chemistry)」第17巻、第407～447頁のスパイヤー(J.L. Spier)著「遷移金属によるヒドロシリル化の均一触媒(Homogeneous Catalysis of Hydrosilation by Transition Metals)」を参照されたい。当業者は白金触媒の有効量を容易に決定することができる。一般に、有効量はオルガノポリシロキサン組成物全体の約0.1～50ppmの範囲である。

【0054】

本発明の組成物において高い引張り強さを得るためには組成物中に充填材(B)を配合するのが望ましい。選択できる多くの充填材の例は、二酸化チタン、リトポン、酸化亜鉛、ケイ酸ジルコニウム、シリカエーロゲル、酸化鉄、ケイ藻土、炭酸カルシウム、ヒューム

10

20

30

40

50

ドシリカ、シラザン処理シリカ、沈降シリカ、ガラス繊維、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、石英、焼成クレー、アスベスト、炭素、黒鉛、コルク、綿、合成繊維などである。

【 0 0 5 5 】

本発明の組成物に利用される好ましい充填材は表面処理してあってもよいヒュームドシリカまたは沈降シリカである。表面処理のひとつの方法では、ヒュームドシリカまたは沈降シリカを加熱加圧下で環状オルガノポリシロキサンに曝露する。充填材を処理する別の方法は、アミン化合物の存在下でシリカをシロキサンまたはシランに曝露するものである。

【 0 0 5 6 】

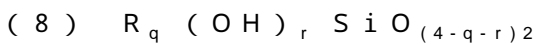
シリカ充填材を表面処理する特に好ましい方法ではメチルシランまたはシラザン表面処理剤を使用する。メチルシランまたはシラザンで表面処理したヒュームドシリカまたは沈降シリカ充填材は容易に流動する特性を示し、また未硬化の液体前駆体シリコーン組成物の低い粘度をあまり増大させない。硬化後、シラザンで処理したシリカは硬化したエラストマーに対して改良された引裂き強さを付与する。その場での処理としてシラザン処理と成分 (A) を組合せると物理的性質の改良が最大になるようである。シラザン処理は米国特許第 3 , 6 3 5 , 7 4 3 号および同第 3 , 8 4 7 , 8 4 8 号 (引用により本明細書に含まれているものとする) に開示されている。

【 0 0 5 7 】

充填材 (B) は、通常、(A) の 1 0 0 重量部につき約 5 ~ 約 7 0 重量部、好ましくは 1 5 ~ 5 0 重量部の濃度で使用する。好ましい充填材は、シラザンでその場で処理したヒュームドシリカまたはシラザンで処理したヒュームドシリカとシラザンで処理した沈降シリカの混合物である。後者の混合物の特に好ましいものは、ヒュームドシリカ対沈降シリカの重量比が約 2 5 / 1 ~ 約 1 / 1、好ましくは約 1 0 / 1 ~ 約 5 / 1 のものである。

【 0 0 5 8 】

離型性を改良し、液体射出成形用オルガノポリシロキサン組成物の保存寿命を伸ばすためにヒドロキシ含有オルガノポリシロキサン流体または樹脂 (E) を添加してもよい。シラザンで処理した沈降シリカ充填材が組成物中に存在する場合、沈降シリカ充填材と共にヒドロキシ含有オルガノポリシロキサン流体または樹脂を添加して増大した保存寿命と離型性を得ることができる。適切なヒドロキシ含有オルガノポリシロキサン流体は 2 5 の粘度が約 5 ~ 約 1 0 0 センチポアズ、好ましくは約 2 0 ~ 5 0 センチポアズである。これらの流体または樹脂は次式 (8) で表すことができる。



ここで、R はすでに定義した通りであり、q は 0 ~ 約 3、好ましくは 0 . 5 ~ 約 2 . 0 の範囲であり、r は 0 . 0 0 5 ~ 約 2 であり、q と r の和は約 0 . 8 ~ 約 3 . 0 の範囲である。このオルガノポリシロキサン流体または樹脂のヒドロキシ置換は主として末端のヒドロキシ置換である。適切なヒドロキシ含有オルガノポリシロキサン樹脂は 2 5 の粘度が約 1 0 0 ~ 約 1 5 , 0 0 0 センチポアズ、好ましくは約 1 , 0 0 0 ~ 8 , 0 0 0 センチポアズである。

【 0 0 5 9 】

成分 (A)、(B)、(E) および添加剤は、液体射出成形用組成物を形成するために混合される 2 つの組成物の両方に分割される。このようにして貯蔵および輸送中の早期の反応を回避する。硬化したシリコーンゴム組成物を形成したいときには、2 つの成分を互いに混合し、組成物を硬化させる。ごく一般的には、硬化性の組成物が貯蔵中に硬化しないで週末のような短期間の間液体射出成形用装置内に樹脂を貯蔵しておける硬化速度となるように抑制剤を配合する。

【 0 0 6 0 】

伝統的に液体射出成形系は 2 つの組成物、すなわち白金含有触媒を含有する第一の組成物と水素化物および抑制剤を含有する第二の組成物とをもっている。これら 2 つの組成物は、射出成形に使用する直前に静的ミキサー中で混合する。射出成形用キャビティー温度は通常 3 0 0 ° F 以上である。液体射出成形用抑制剤の主たる機能は、金型が充填されるま

10

20

30

40

50

でその成形用組成物の硬化を防止し、その後金型が充填されたら迅速に硬化させて短いサイクル時間を確保することである。2つの組成物は直接射出成形してもよいし、またはフィルムやコーティングのような用途では溶剤に溶解してもよい。

【0061】

射出成形の際、早期硬化を防止するために混合バレルと射出チャンバは冷たくなければならない。金型温度は一般に約150～約500°Fで変化する。顔料、チキソトロップ剤、熱安定剤などは業界における教示に従って添加すればよい。触媒含有材料において適当な可使用時間を得るためには、抑制剤を添加するのが特に望ましい。適切な抑制剤は米国特許第4,256,870号(引用により本明細書に含まれているものとする)に教示されている。現存する技術で存在する最も重大な問題のひとつは、触媒反応の動力学および射出成形プロセスの熱化学によって製品の大きさと重量が制限されることである。これら2つのパラメータは現在相互に関連して液体射出成形されるシリコンゴム製品の大きさを制限している。

10

【0062】

米国特許第3,445,420号(その教示内容はここで引用したことにより本明細書に含まれているものとする)には、オルガノポリシロキサンと沸点が25以上のアセチレン系化合物とを含む硬化性組成物が開示されている。そのアセチレン系化合物は分子の構造骨格中に少なくとも1個のアセチレン部分を含んでいる。この米国特許第3,445,420号に開示されているアセチレン系化合物を使用することは業界でよく知られているが、米国特許第3,445,420号によって示されている発明および関連する発明を実施しても、本発明とは対照的に、より大きな成形品を液体射出成形することはできなかった。

20

【0063】

したがって、本発明の低圧縮永久歪添加剤化合物と共に使用する液体射出成形用組成物は、以下の1)～10)の成分を含む。

1) 粘度が10,000～100,000センチポアズの範囲でビニル含量が約0.05～約0.15重量%の範囲であるビニルで停止したポリジメチルシロキサンA(1)35～75重量部。

2) 粘度が50～5,000センチポアズの範囲でビニル含量がおよそ1.5重量%である末端と連鎖上にビニルをもつ低分子量のポリオルガノシロキサンA(2)10重量部以下。

30

3) 粘度が50～10,000センチポアズであるモノビニルで停止したポリオルガノシロキサンA(3)10重量部以下。

4) 表面積が150～450m²/gの範囲であるヒュームドシリカまたは熱分解法シリカ充填材(B)5～30重量部。

5) Ptヒドロシリル化触媒(C)2～50重量部。

6) 抑制剤化合物(F)0.01～0.50重量部。

7) 水素化シリル(D)100～500重量ppm。

8) 必要に応じて、追加量の水素化シリル(これにより、水素化物基は、存在するオレフィン性不飽和の全量と少なくともモル当量で存在する)。

40

9) 離型剤、典型的にはシラノール含量が約2～約11重量%で粘度が約5～約100センチポアズのヒドロキシで停止したポリオルガノシロキサンまたはシラノール含量が約1～約5重量%で粘度が約100～約15,000センチポアズのシラノール含有樹脂であるシラノール流体0.1～6.0重量部。

10) 本発明の低圧縮永久歪添加剤化合物約1～約10,000重量ppm、好ましくは約5～約5,000重量ppm、より好ましくは約10～約1,000重量ppm、最も好ましくは約20～約600重量ppm。

【0064】

化学量論を検討すると、アルケニル基と水素化物基の間の1対1のモル基準によると、架橋に対して必要な1対1の当量が確立されるということが示されるが、拡散の制限と架橋

50

反応が起こりそのためさらに拡散が減少するという事実とのために、アルケニルに対して水素化物がモル過剰の場合、所与の配合物の物理的性質は、これら2つの反応体が厳密にモル当量で存在する配合物と比べて改良される傾向がある。このモル過剰は、液体射出成形用組成物中でアルケニルに対して水素化物が約20～40%、好ましくは25～35%、最も好ましくは30%モル過剰な範囲である。

【0065】

本発明において液体射出成形用配合物に対して使用できる高アルケニル含量の樹脂を添加した場合、デュロメーターのようなある種の物理的性質が改良され、液体射出成形用ベース配合物が標準的な量であるとき、高アルケニル樹脂またはその混合物を次第に量を増大させて添加するとその性質が次第に改善される。この物理的性質の制御可能な改良を達成するために液体射出成形用配合物に添加される高アルケニル含量樹脂の増大に伴ない、水素化シリル種とアルケニル種の所望のモル比1～1.6を維持するためには、液体射出成形用配合物に添加される水素化物含有材料の量も比例して増大しなければならない。

10

【0066】

液体射出成形用組成物を用いる場合、本発明のプロセスと組成物により、ピーク硬化速度に影響を及ぼすことなく圧縮永久歪を低減することができる。低圧縮永久歪添加剤によって影響されないピーク硬化速度とは、ベースのピーク速度の約80%以上で、かつベースのピーク速度の約120%以下であるピーク硬化速度と定義される。ここで、ベースのピーク速度とは、本発明の低圧縮永久歪添加剤が存在しない場合の液体射出成形用組成物に対して測定したピーク速度と定義される。したがって、プラスマイナスほぼ20%以内で変動するピーク硬化速度は影響されていないピーク硬化速度である。

20

【0067】

各種の流体、樹脂およびガムを指称するのに、Mで停止したポリジオルガノシロキサンの場合にMDMと略記するようなやり方はシリコン化学の分野では標準的である。この略記法では、繰返し単位Dの重合度は得られるポリマーの粘度以外特定されない。たとえば、MD_xMというようにさらに詳細に記載することもあるが、この場合のxは重合度を示す化学量論的係数であり、この値が低いと注入できる流体が生成し、中間的な値であるときより粘稠な流体が得られ、高い値になるとガムが生成する。xが増大すると粘度も増大する。表記法および等価の点で、MD^{vi}DMは化学略記法の一例であり、このポリマーの構造はより正確には化学量論的添字を有し、すなわち、MD^{vi}_xD_yMで表され、これらの添字は直接重合度および粘度と関係している。これらの化学量論的添字の存在は使用した化学的略記から推定しなければならないとしても、それらの添字は所与のポリマー性シリコンの粘度を規定することによって定義される。

30

【0068】

各種形態の未処理および処理した熱分解法シリカまたはヒュームドシリカ充填材が使用されている。選択される処理は、オクタメチルシクロテトラシロキサンのような低分子量の環状オリゴマー性シリコンまたはヘキサメチルジシラザンのようなシラザン類による処理であることが多い。そのような処理された充填材の技術では、さらに、そのような材料を最初にシラザンで処理し、次いで低分子量の環状オリゴマーで仕上処理する、またはこの逆といった二重処理をすることもある。通常これらの処理はその場で、または別途特別に行なわれる。二つの機能を果たし得る能力、すなわち、ガムブレンドの粘度を低下させると同時にヒュームドシリカ強化用充填材の表面を処理するという能力によって加工助剤を選択するような技術であることが多い。

40

【0069】

配合物を他の材料に接合するのが望ましいことが多い。したがって、液体射出成形可能なシリコン組成物またはロール練り可能な熱硬化性ゴム組成物は、その材料と各種基材との接着力を増大させる添加剤を含有していてもよい。これらの材料を接合させられる基材としては熱硬化性のポリマーと熱可塑性のポリマーとがある。熱硬化性のポリマーの例として、アルキド樹脂、たとえば無水フタル酸グリセロール樹脂、マレイン酸グリセロール樹脂、アジピン酸グリセロール樹脂および無水フタル酸ペンタエリトリール樹

50

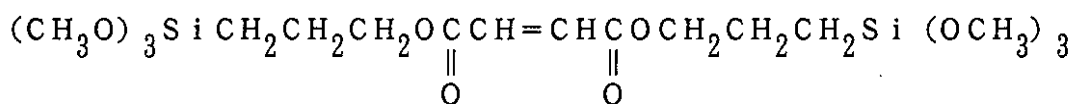
脂；フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、マレイン酸ジアリルおよびクロレンド酸ジアリルのようなモノマーがポリエステル化合物中で非揮発性の架橋剤として機能するアリル樹脂；アミノ樹脂、たとえばアニリンホルムアルデヒド樹脂、エチレン尿素ホルムアルデヒド樹脂、ジシアンジアミドホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、スルホンアミドホルムアルデヒド樹脂および尿素ホルムアルデヒド樹脂；エポキシ樹脂、たとえば架橋エピクロロヒドリンビスフェノールA樹脂；フェノール樹脂、たとえばフェノールホルムアルデヒド樹脂、たとえばノボラック(Novolac)およびレゾール；ならびに熱硬化性のポリエステル、シリコンおよびウレタンがある。熱可塑性ポリマーの例として、末端がキャッピングされたポリアセタール、たとえばポリ(オキシメチレン)またはポリホルムアルデヒド、ポリ(トリクロロアセトアルデヒド)、ポリ(n-バレアルデヒド)、ポリ(アセトアルデヒド)、ポリ(プロピオンアルデヒド)など；アクリルポリマー、たとえばポリアクリルアミド、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メタクリル酸)、ポリ(エチルアクリレート)、ポリ(メチルメタクリレート)など；フルオロカーボンポリマー、たとえばポリ(テトラフルオロエチレン)、過フッ化エチレンプロピレンコポリマー、エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー、ポリ(クロロトリフルオロエチレン)、エチレンクロロトリフルオロエチレンコポリマー、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(フッ化ビニル)など；ポリアミド、たとえばポリ(6-アミノカプロン酸)またはポリ(ε-カプロラクタム)、ポリ(ヘキサメチレンアジパミド)、ポリ(ヘキサメチレンセバカミド)、ポリ(11-アミノウンデカン酸)など；ポリアラミド、たとえばポリ(イミノ-1,3-フェニレンイミノイソフタロイル)またはポリ(m-フェニレンイソフタルアミド)など；パリレン、たとえばポリ(p-キシリレン)、ポリ(クロロ-p-キシリレン)など；ポリアリールエーテル、たとえばポリ(オキシ-2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)またはポリ(p-フェニレンオキシド)など；ポリアリールスルホン、たとえばポリ(オキシ-1,4-フェニレンスルホニル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンイソプロピリデン-1,4-フェニレン)、ポリ(スルホニル-1,4-フェニレンオキシ-1,4-フェニレンスルホニル-4,4'-ビフェニレン)など；ポリカーボネート、たとえばポリ(ビスフェノールA)またはポリ(カルボニルジオキシ-1,4-フェニレンイソプロピリデン-1,4-フェニレン)など；ポリエステル、たとえばポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(テトラメチレンテレフタレート)、ポリ(シクロヘキシレン-1,4-ジメチレンテレフタレート)またはポリ(オキシメチレン-1,4-シクロヘキシレンメチレンオキシテレフタロイル)など；ポリアリールスルフィド、たとえばポリ(p-フェニレンスルフィド)またはポリ(チオ-1,4-フェニレン)など；ポリイミド、たとえばポリ(ピロメリットイミド-1,4-フェニレン)など；ポリオレフィン、たとえばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ(1-ブテン)、ポリ(2-ブテン)、ポリ(1-ペンテン)、ポリ(2-ペンテン)、ポリ(3-メチル-1-ペンテン)、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)、1,2-ポリ-1,3-ブタジエン、1,4-ポリ-1,3-ブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン、ポリアクリロニトリル、ポリ(酢酸ビニル)、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリスチレンなど；以上のもののコポリマー、たとえばアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン(ABS)コポリマーなど、等がある。

【0070】

液体射出成形可能な組成物の場合、成形された部分を液体組成物が射出される金型の一部とすることができ、添加剤は接合が望まれる表面に対して接着力を付与する。これは、別のところで、すなわち、液体射出成形可能なシリコン組成物が成形される金型の外で部品を成形する場合にも、または液体射出成形可能なシリコン組成物が成形される金型の中で部品を成形する、すなわち共射出の場合にも起こり得る。本発明の組成物では、二成分型の自己接着性接着促進剤系が最もうまく働くようである。この二成分系は、連鎖上にビニルをもっているよいシラノールで末端が停止した線状シリコンと、次式を有するビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレートとで構成される。

【0071】

【化 9】



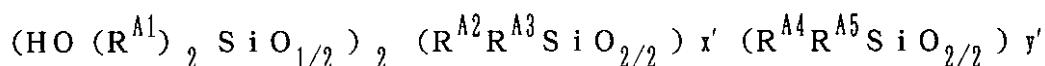
【0072】

この化合物はトランス異性体である（トランス異性体がフマレートであり、シス異性体はマレエートである）。

連鎖上にビニルをもっているよいシラノールで末端が停止したポリマーの式は次の通りである。

【0073】

【化10】



【0074】

ここで、 R^{A1} 、 R^{A2} 、 R^{A3} 、 R^{A4} は各々独立して炭素原子1～40個の一価の有機基であり、 R^{A5} は炭素原子2～40個の一価のオレフィン性有機基であり、 y は0～約50の範囲であり、 x は0または1～約100の範囲であり、アルケニル基が存在する場合、すなわち y が0でない場合、ビニル含量は約0.10～約25.00重量%の範囲である。

【0075】

シラノールで停止したシリコーン成分は、液体射出成形用配合物中で、組成物の総重量を基準にして約0.10～約5.00重量%、好ましくは約0.15～約2.00重量%、さらに好ましくは約0.20～約2.00重量%、最も好ましくは約0.25～約1.00重量%のレベルで使用する。また、ビス（トリメトキシシリルプロピル）フマレート成分は、液体射出成形用配合物中で、組成物の総重量を基準にして約0.10～約5.00重量%、好ましくは約0.15～約2.00重量%、さらに好ましくは約0.20～約2.00重量%、最も好ましくは約0.25～約1.00重量%のレベルで使用する。ロール練り可能な熱硬化性ゴム配合物中にこの接着促進剤系を使用する場合、重量範囲は液体射出成形可能なシリコーン組成物に対して理想的なものから変動する。

【0076】

本出願で「炭素原子1～40個の一価の有機基」という場合には、限定されることはないが次式： $\text{CH}_3\text{CH}(\text{R}^{\text{N1}}_{\text{a}}\text{R}^{\text{N2}}_{\text{b}}\text{R}^{\text{N3}}_{\text{c}}\text{N}^+)\text{CO}_2\text{H}$ 、 $\text{CH}_2(\text{R}^{\text{N1}}_{\text{a}}\text{R}^{\text{N2}}_{\text{b}}\text{R}^{\text{N3}}_{\text{c}}\text{N}^+)\text{CO}_2\text{H}$ など、すなわち、アミノ酸のアンモニウムカチオン（ここで、 R^{N1} 、 R^{N2} 、 R^{N3} はすでに定義した通りである）またはアミノ酸の双性イオン形態、アミノ酸自身ならびにアミノ酸エステルおよびアミドのアンモニウムカチオンによって例示される組成物およびイオンが包含されるものとする。単純なアンモニウムイオン塩、すなわち NH_4^+ の塩を除いたあらゆるカチオン性窒素化合物が本発明の低圧縮永久歪添加剤化合物として考えられる。

【0077】

シリコーン組成物と基材の接着力を増大させることが望ましいが、シリコーンをその基材から剥離できるという性能を増大させるのが望ましいことが多い。これらの2つの特性は、シリコーンとある特定の基材との接着が望まれるがデバイスが機能するには別の基材からは容易に剥離される必要があるようなコネクタの製造において互いに相入れないものである。

10

20

30

40

50

【0078】

シリコーン組成物の容易な剥離または潤滑性を改良するかなり典型的な手段は、シリコーンに対する溶解性が限られており、そのため経時的ににじみ出る（ブリードする）液体状化合物を配合物に単に添加することである。このような物質の理想的なものは潤滑性も備える。これらの化合物は、ジオルガノシロキサン、たとえばポリジメチルシロキサン、フェニル含有シロキサン、たとえばジフェニルシロキサンとジオルガノシロキサンとのコポリマーおよびメチルフェニルシロキサンとジオルガノシロキサンとのコポリマー、フルオロシリコーン、たとえばトリフルオロプロピルで置換されたシロキサンを含有するシリコーン、ポリジメチルシロキサン、脂肪族および芳香族炭化水素より成る化合物群の中から選択するのが普通である。これらの化合物は基材に対する組成物の接着力に悪影響を与えることなく0～100で液体である。これらの化合物を用いることに伴う重大な欠点は、一般に基材に対する接着力が低下することである。本発明の調合物により驚くべきことに、そして予想に反して立証されたことは、接着促進剤と潤滑性または容易な剥離のための自己ブリード添加剤とを両方とも含有する組成物が、二成分成形、オーバー成形またはトランスファー成形で使用されるある基材に対する接着と、接着促進剤の作用およびオーバー成形、トランスファー成形または二成分成形の同時成形プロセスによりシリコーンが基材に接合されない第二の同等な基材からの剥離、という相矛盾する目的を同時に達成することができるということである。これら2つの相反する、または矛盾する特性を同時に達成できると、シリコーンがシールとして機能し、製品の一方向の組合せ相手または表面と接合しているがそのシリコーンが他方の組合せ相手または表面からは容易に剥離するような、コネクターおよびこれに類似する物品の組立てが可能になる。本発明のシリコーン組成物にこのユニークな組合せの特性を与えると共に本発明の組成物中に使用する接着促進剤と相溶性である自己ブリード添加剤は、25の粘度が1～約10000センチポアズ、好ましくは約5～約5000センチポアズ、より好ましくは約100～約3000センチポアズ、最も好ましくは約500～約2000センチポアズである、ジオルガノシロキサン、たとえばポリジメチルシロキサン、フェニル含有シロキサン、たとえばジフェニルシロキサンとジオルガノシロキサンとのコポリマーおよびメチルフェニルシロキサンとジオルガノシロキサンとのコポリマー、フルオロシリコーン、たとえばトリフルオロプロピルで置換されたシロキサンを含有するシリコーン、ポリジメチルシロキサンおよびシリコーン、並びに同様な粘度範囲を有する0～100で液体である脂肪族および芳香族の炭化水素より成る群の中から選択される。自己ブリード添加剤の使用を左右する要件により、添加剤は、硬化した液体射出成形シリコーンエラストマー材料には部分的なまたは低い溶解性をもつが未硬化の液体射出成形可能なシリコーンエラストマーの成分中では均一な混合物または真の溶液が得られる程十分な溶解性をもつ特定の種類に限られる。この自己ブリード添加剤は硬化したシリコーンエラストマーの表面に移行し、したがって潤滑面を提供するのが好ましい。典型的な場合、これらの自己ブリード添加剤の使用量は、シリコーン組成物全体（A部とB部の合計）の100重量部を基準にして、約0.5～約10重量部、好ましくは約1～約7重量部、より好ましくは約1～約5重量部、最も好ましくは約1～約4重量部の範囲の重量%レベルである。

【0079】

これらの添加剤を組成物に配合するには、液体射出成形可能なシリコーン組成物の成分と自己ブリード添加剤との間で化学反応が起こらない限り、通常のいかなる方法でも使用できる。

【0080】

【実施例】

モンサント(Monsanto)製MDR（変調ディスクレオメーターModulating Disk Rheometer）2000レオメーターで硬化性能を評価した。このような試験は次のように実施する。すなわち、未硬化の液体射出成形サンプルを所望の硬化温度に維持したサンプルチャンバに入れる。次いで、クランプを閉め、トッププレートを振動させ始める。時間と共に材料が固化するにつれて完全に硬化するまではトルク（S）が増大する。本発明を例示する

目的からみて、これらの実験で得られる最も重要なデータは次のものである。

- 1) 最大の S 値は硬化した材料の物理的性質に関連する。
- 2) トルク曲線の積分から時間に対する硬化レベルを決定することができる。反応の進行度の 2 % と 9 0 % における時間 (T 0 2 および T 9 0) は硬化反応が始まった時間と終わった時間に関する情報が得られるので特に重要である。
- 3) ピーク速度値を用いて硬化が始まった後の硬化速度を評価することができる。ピーク速度値は高温でのトルクの経時変化であり、硬化が始まった後の硬化の速度を評価するのに使用することができる。

【 0 0 8 1 】

液体射出成形用組成物が大きい部品の配合および成形に有用であるためには、250 ° F と 350 ° F での硬化時間に観察できる有為な差異がなければならない。金型の充填を可能にするためには 250 ° F での硬化が遅く、短いサイクル時間を達成するためには 350 ° F での硬化が非常に速くなければならない。

標準的圧縮永久歪試験

これらの実験を通じて使用した標準的圧縮永久歪試験では、ASTM の D 3 9 5 に詳述されているように、直径 1 、厚さ 1 / 2 の液体射出成形用シリコンエラストマープラグを成形し、その最初の厚さの 7 5 % まで治具で圧縮するか、または層状の 1 / 8 シートを重ねて必要な 1 / 2 の厚さにした積層体を用い、177 の空気循環式オーブンで 22 時間加熱する。加熱サイクルが完了したら、サンプルを含有している治具をオーブンから取出し、その中のプラグも取出し、非圧縮状態で冷却しつつ「緩和」させる。プラグが標準の室温 (2 5) と平衡に達したら数時間そこに保持し、プラグの厚さを最初の非圧縮状態の厚さと比較して圧縮永久歪の程度を測定する。典型的な圧縮永久歪の計算式は次の通り。

$$\text{圧縮永久歪 (\%)} = C = [(Y_0 - Y_1) / (Y_0 - Y_S)] \times 100$$

ここで、Y₀ は最初の厚さであり、Y₁ は最終の厚さであり、Y_S は最初の厚さの 7 5 % である。

表 1 : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロファイル決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤なし (対照)

実験	1	
添加剤の量	なし	30
<u>250 ° F での MDR</u>		
T 0 2 (秒)	6 8	
T 9 0 (秒)	1 2 6	
最大トルク (inch-lbs)	1 8 . 5 4	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	5 5 . 2	
<u>350 ° F での MDR</u>		
T 0 2 (秒)	0 4	
T 9 0 (秒)	1 5	
最大トルク (inch-lbs)	1 8 . 7 2	40
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 6 3 . 5	
<u>物理的性質</u>		
ショアー A	5 0 . 7	
引張り (psi)	1 1 7 3	
伸び (%)	4 7 0	
1 0 0 % モジュラス (psi)	2 9 6	
引裂き (ダイ B) (ppi)	2 3 0	
1 7 7 ° C、22 時間の圧縮永久歪 (%)	4 6	

表 2 a : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 20 重量% K O H

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
添加剤の量 p p m	100	200	300	400	500
<u>250° FでのMDR</u>					
T O 2 (秒)	8.8	15	75	66	71
T 9 0 (秒)	143	70	120	122	132
最大トルク (inch-lbs)	19.59	14.14	19.29	19.46	19.30
ピーク速度 (inch-lbs/分)	59.3	30.2	58.6	40.4	56.3
<u>350° FでのMDR</u>					
T O 2 (秒)	04	04	05	04	04
T 9 0 (秒)	15	14	14	14	14
最大トルク (inch-lbs)	20.54	20.46	20.14	19.79	19.49
ピーク速度 (inch-lbs/分)	181.2	183.4	180.5	179.7	176.9
<u>物理的性質</u>					
ショアーA	52.6	52.0	52.9	53.0	52.8
引張り (psi)	1212	1244	1275	1134	1089
伸び (%)	503	478	495	437	421
100%モジュラス (psi)	316	318	321	313	321
引裂き (ダイ B) (ppi)	232	204	223	224	227
圧縮永久歪 (%)	55.3	55.7	55.3	56.6	51.7
177°C、22時間					

10

20

表 2 b : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - カリウムシラノレート

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
添加剤の量 p p m	100	200	300	400	500
<u>250° FでのMDR</u>					
T O 2 (秒)	47	72	69	49	67
T 9 0 (秒)	98	123	130	111	140
最大トルク (inch-lbs)	18.54	19.96	18.83	18.73	18.75
ピーク速度 (inch-lbs/分)	65.4	49.5	61.1	36.4	59.0
<u>350° FでのMDR</u>					
T O 2 (秒)	03	04	05	05	04
T 9 0 (秒)	12	13	15	14	14
最大トルク (inch-lbs)	18.65	18.31	19.14	18.86	18.18
ピーク速度 (inch-lbs/分)	182.6	173.7	169.2	168.7	166.7
<u>物理的性質</u>					
ショアーA	52.9	52.8	52.3	52.4	51.4
引張り (psi)	1154	1119	1147	1074	1074
伸び (%)	446	432	444	417	424
100%モジュラス (psi)	327	317	319	315	304
引裂き (ダイ B) (ppi)	224	231	210	235	233
圧縮永久歪 (%)	47.7	50.2	50.0	50.2	65.5
177°C、22時間					

30

40

50

表 2 c : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 水中 30 重量%水酸化アンモニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
添加剤の量 <u>ppm</u>	80	200	400	
<u>250°FでのMDR</u>				
T02 (秒)	66	52	51	
T90 (秒)	113	90	105	
最大トルク (inch-lbs)	16.64	16.15	15.93	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	65.6	65.8	47.2	10
<u>350°FでのMDR</u>				
T02 (秒)	4	4	4	
T90 (秒)	17	14	16	
最大トルク (inch-lbs)	15.91	16.73	16.35	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	137.1	138.1	131.4	
<u>物理的性質</u>				
ショアーA	50.4	50.2	48.8	
引張り (psi)	1168	1189	1111	
伸び (%)	454	467	464	
100%モジュラス (psi)	314	306	278	20
引裂き (ダイB) (ppi)	228	231	222	
圧縮永久歪 (%)	63.5	61.6	35.3	
177°C、22時間				

表 2 c (続き) : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 水中 30 重量%水酸化アンモニウム

実験	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	600	800	1,000	4,500	
<u>250° FでのMDR</u>					
T02 (秒)	29	27	30	34	
T90 (秒)	175	124	119	127	
最大トルク (inch-lbs)	14.28	14.7	17.57	10.57	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	27.2	27.9	32.3	14.8	
<u>350° FでのMDR</u>					
T02 (秒)	04	04	05	05	10
T90 (秒)	23	20	19	23	
最大トルク (inch-lbs)	17.08	14.68	16.78	13.4	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	114	101.6	118	90.1	
<u>物理的性質</u>					
ショアーA	47.7	43.4	48	46.1	
引張り (psi)	1103	1096	1203	1117	
伸び (%)	496	536	518	493	
100%モジュラス (psi)	250	226	260	248	
引裂き (ダイB) (ppi)	216	232	209	234	
圧縮永久歪 (%)	36.9	41.3	36.9	54.3	20
177°C、22時間					

表3a：変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中15重量%ギ酸アンモニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	80	200	400	
<u>250° FでのMDR</u>				
T02 (秒)	66	62	79	30
T90 (秒)	122	108	167	
最大トルク (inch-lbs)	16.13	15.32	15.12	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	64.7	56.2	24.1	
<u>350° FでのMDR</u>				
T02 (秒)	4	4	5	
T90 (秒)	20	17	20	
最大トルク (inch-lbs)	17.46	16.38	15.86	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	131.0	130.6	117.8	
<u>物理的性質</u>				
ショアーA	49.9	49.5	50.1	40
引張り (psi)	1078	1130	1018	
伸び (%)	459	463	442	
100%モジュラス (psi)	289	287	267	
引裂き (ダイB) (ppi)	232	220	219	
圧縮永久歪 (%)	50.0	36.2	24.8	
177°C、22時間				

表3b：変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 炭酸アンモニウム

実験	4	5	6	
添加剤の量 p p m	1 0 0	2 0 0	4 0 0	
<u>2 5 0° FでのMD R</u>				
T 0 2 (秒)	3 9	4 8	3 7	
T 9 0 (秒)	9 5	8 2	8 2	
最大トルク (inch-lbs)	1 8 . 7 9	1 5 . 9 9	1 8 . 8 9	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	5 5 . 4	5 6 . 6	4 9 . 9	
<u>3 5 0° FでのMD R</u>				
T 0 2 (秒)	0 4	0 4	0 3	10
T 9 0 (秒)	1 6	1 5	1 7	
最大トルク (inch-lbs)	1 9 . 0 2	2 0 . 1 9	1 9 . 6 2	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 5 4 . 1	1 7 3 . 3	1 5 9 . 5	
<u>物理的性質</u>				
ショアーA	5 3 . 9	5 2 . 1	5 2 . 7	
引張り (psi)	1 0 6 1	1 0 5 7	1 1 4 2	
伸び (%)	3 8 4	3 8 8	4 2 3	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 2 1	3 1 9	3 1 3	
引裂き (ダイ B) (ppi)	2 0 4	2 3 1	2 1 7	
圧縮永久歪 (%)	2 7 . 7	4 2 . 4	3 4 . 2	20
1 7 7 °C、2 2 時間				

表 3 c (続き) : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロファイル決定および物理的性質 - 炭酸アンモニウム

実験	1	2	3	
添加剤の量 p p m	5 0 0 0	5 0 0 0	5 0 0 0	
HMD Z に対する添加時点	前	中間	後	
<u>2 5 0° FでのMD R</u>				
T 0 2 (秒)	6 5	6 8	7 4	30
T 9 0 (秒)	1 0 7	1 0 7	1 1 2	
最大トルク (inch-lbs)	1 9 . 1 1	1 8 . 8 2	1 8 . 0 6	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	6 7 . 3	5 6 . 2	4 9 . 9	
<u>3 5 0° FでのMD R</u>				
T 0 2 (秒)	4	4	3	
T 9 0 (秒)	1 5	1 4	1 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 9 . 2 8	2 0 . 8 1	2 0 . 2 1	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 6 8 . 4	1 8 7 . 8	1 7 7 . 3	
<u>物理的性質</u>				
ショアーA	5 3 . 5	5 3 . 3	5 3 . 1	40
引張り (psi)	1 1 0 6	1 2 5 1	1 1 0 0	
伸び (%)	4 7 3	4 2 0	3 7 1	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 3 0	3 5 7	3 4 2	
引裂き (ダイ B) (ppi)	2 2 2	2 2 3	2 1 8	
圧縮永久歪 (%)	6 1 . 8	3 2 . 9	5 1 . 9	
1 7 7 °C、2 2 時間				

従来技術ではヘキサメチルジシラザンを添加し、プロセス中に炭酸アンモニウムを添加する時期について教示していないが、これらのデータは、プロセスサイクルで炭酸アンモニ

ウムを添加する時期により差が生じることを明らかに示している。

表 4 a : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 20 重量% 水酸化テトラメチルアンモニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
添加剤の量 <u>p p m</u>	100	200	300	400	500
<u>250° FでのMDR</u>					
T02 (秒)	74	70	70	70	94
T90 (秒)	122	127	121	121	155
最大トルク (inch-lbs)	18.61	18.73	18.06	18.01	18.33
ピーク速度 (inch-lbs/分)	61.2	54.9	49.1	43.7	43.3
<u>350° FでのMDR</u>					
T02 (秒)	04	04	04	03	04
T90 (秒)	15	14	14	14	17
最大トルク (inch-lbs)	19.93	19.78	17.83	17.90	19.82
ピーク速度 (inch-lbs/分)	167.8	174.5	158.1	158.6	153.5
<u>物理的性質</u>					
ショアーA	52.8	52.3	52.4	52.5	51.2
引張り (psi)	1207	1228	1190	1155	1079
伸び (%)	463	472	452	446	425
100%モジュラス (psi)	332	324	325	324	304
引裂き (ダイ B) (ppi)	260	230	219	233	205
圧縮永久歪 (%)	42.3	30.8	20.9	19.0	18.9
177°C、22時間					

10

20

表 4 b : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 20 重量% 水酸化テトラブチルアンモニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>
添加剤の量 <u>p p m</u>	200	400
<u>250° FでのMDR</u>		
T02 (秒)		
T90 (秒)		
最大トルク (inch-lbs)		
ピーク速度 (inch-lbs/分)	27.3	14.7
<u>350° FでのMDR</u>		
T02 (秒)		
T90 (秒)		
最大トルク (inch-lbs)		
ピーク速度 (inch-lbs/分)	103.3	46.1
<u>物理的性質</u>		
ショアーA		
引張り (psi)		
伸び (%)		
100%モジュラス (psi)		
引裂き (ダイ B) (ppi)		
177°C、22時間の圧縮永久歪 (%)	27.5	19.3

30

40

50

表 5 a : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 20 重量% 臭化ドデシルトリメチルアンモニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	50	75	100	
<u>250° FでのMDR</u>				
T02 (秒)		47		
T90 (秒)		92		
最大トルク (inch-lbs)		14.93		
ピーク速度 (inch-lbs/分)		38.5		10
<u>350° FでのMDR</u>				
T02 (秒)		05		
T90 (秒)		21		
最大トルク (inch-lbs)		17.33		
ピーク速度 (inch-lbs/分)	139.1	134.0	130.2	
<u>物理的性質</u>				
ショアーA		49.9		
引張り (psi)		1130		
伸び (%)		482		
100%モジュラス (psi)		296		20
引裂き (ダイB) (ppi)		261		
圧縮永久歪 (%)	16.8	15.1	18.1	
177°C、22時間				

表 5 b : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - イソプロパノール中 50 重量% 塩化ドデシルトリメチルアンモニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	50	100	200	300	400	30
<u>250° FでのMDR</u>						
T02 (秒)	50	41	45	36	37	
T90 (秒)	88	79	79	90	109	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	65.2	53.5	66.3	46.7	29.3	
<u>350° FでのMDR</u>						
T02 (秒)	04	03	03	04	05	
T90 (秒)	14	13	14	16	17	
最大トルク (inch-lbs)	19.73	19.55	18.92	18.87	18.92	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	180.5	177.1	166.4	156.7	148.0	40
<u>物理的性質</u>						
ショアーA	51.2	52.2	51.3	52.4	51.9	
引張り (psi)	984	1062	1031	1153	1004	
伸び (%)	413	446	433	484	405	
100%モジュラス (psi)	310	310	308	311	310	
引裂き (ダイB) (ppi)	224	229	237	236	210	
圧縮永久歪 (%)	41.6	26.9	20.0	13.5	14.4	
177°C、22時間						

表 5 c : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は第三級置換塩化アンモニウムの混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	なし	
<u>250° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	3 9	
T 9 0 (秒)	3 4 4	
最大トルク (inch-lbs)	2. 9 6	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1. 2	10
<u>350° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	1 8	
T 9 0 (秒)	5 9	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 3	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	3 6. 8 0	
<u>物理的性質</u>		
ショアーA	5 1. 0	
引張り (psi)	1 1 1 9	
伸び (%)	4 0 6	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 1 8	20
引裂き (ダイB) (ppi)	2 3 9	
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	1 2. 3	

表 5 d : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤はハロゲン置換アルキルアンモニウム塩化物の混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>250° FでのMDR</u>		30
T 0 2 (秒)	5 8	
T 9 0 (秒)	1 9 2	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 3	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 1. 8	
<u>350° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	
T 9 0 (秒)	1 8	
最大トルク (inch-lbs)	2 0. 3 6	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 5 9. 2	40
<u>物理的性質</u>		
ショアーA	5 3. 3	
引張り (psi)	1 0 8 5	
伸び (%)	4 0 3	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 5 8	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 3 1	
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	1 2. 5	

表 5 e : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール

ル決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は塩化アルキルヒドロキシアンモニウムの混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° F でのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	4 1	
T 9 0 (秒)	7 9	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	4 6. 8	10
<u>3 5 0 ° F でのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 4	
T 9 0 (秒)	1 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 6	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 7 5. 7	
物理的性質		
ショアーA	5 3. 5	
引張り (psi)	1 1 9 7	
伸び (%)	3 8 6	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 5 6	20
引裂き (ダイB) (ppi)	2 4 8	
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	1 4. 4	

表 5 f : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は第一級アルキルアンモニウム塩化物の混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° F でのMD R</u>		30
T 0 2 (秒)	6 7	
T 9 0 (秒)	1 5 7	
最大トルク (inch-lbs)	1 7. 5 1	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 4. 1	
<u>3 5 0 ° F でのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 4	
T 9 0 (秒)	1 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 9 1	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 6 5. 0	40
物理的性質		
ショアーA	5 3. 7	
引張り (psi)	1 2 1 4	
伸び (%)	4 3 5	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 4 2	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 4 0	
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	1 1. 3	

表 5 g : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール

ル決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は第三級アルキルアンモニウム塩化物の混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	4 1	
T 9 0 (秒)	9 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 0 4	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	4 1. 8	10
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	
T 9 0 (秒)	1 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 6 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 7 4. 4	
物理的性質		
ショアーA	5 3. 7	
引張り (psi)	1 1 6 0	
伸び (%)	4 1 5	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 4 3	20
引裂き (ダイB) (ppi)	2 3 9	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 1. 3	

表 5 h : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は酢酸 t ブチルアンモニウム

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	2 7 3	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	5 6	30
T 9 0 (秒)	1 8 7	
最大トルク (inch-lbs)	1 6. 7 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 5. 4	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 8	
T 9 0 (秒)	5 6	
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 2 9	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	3 4. 9	
物理的性質		40
ショアーA	5 3	
引張り (psi)	1 0 1 2	
伸び (%)	3 4 7	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 1 8	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 1 9	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	2 3	

表 6 a : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 2 0 重量%臭化ヘキサメチルグアニジニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	5 0	1 0 0	2 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>				
T 0 2 (秒)	6 0	1 2 2		
T 9 0 (秒)	1 3 9	3 3 2		
最大トルク (inch-lbs)	1 8 . 0 7	1 1 . 3 2		
ピーク速度 (inch-lbs/分)	3 7 . 1	3 . 4 0		
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>				
T 0 2 (秒)	0 4	1 4	5 4	10
T 9 0 (秒)	1 7	4 2	1 8 9	
最大トルク (inch-lbs)	2 0 . 5 4	1 9 . 1 0	1 7 . 8 7	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 6 3 . 5	5 2 . 0	1 2 . 6	
<u>物理的性質</u>				
ショアーA	5 1 . 9	5 0 . 7	4 9 . 7	
引張り (psi)	1 0 3 2	1 0 5 4	1 1 1 9	
伸び (%)	4 1 5	4 4 2	5 0 4	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 1 4	2 9 3	2 7 0	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 1 3	2 3 2	2 0 3	
圧縮永久歪 (%)	1 8 . 4	1 2 . 3	1 2 . 0	20
1 7 7 °C、2 2時間				

表 6 b : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 2 0 重量%テトラフルオロホウ酸ヘキサメチルグアニジニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	2 0 0	4 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>			
T 0 2 (秒)	6 5	7 5	30
T 9 0 (秒)	1 2 9	1 3 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 8 . 2 2	1 6 . 1 9	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	5 4 . 4	3 5 . 8	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>			
T 0 2 (秒)	0 4	0 4	
T 9 0 (秒)	1 4	1 5	
最大トルク (inch-lbs)	1 7 . 7 6	1 6 . 9 8	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 5 3 . 8	1 4 9 . 4	
<u>物理的性質</u>			40
ショアーA			
引張り (psi)			
伸び (%)			
1 0 0 %モジュラス (psi)			
引裂き (ダイB) (ppi)			
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	2 2 . 3	2 6 . 6	

表 6 c : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - メタノール中 2 0 重量%塩化ヘキサメチルグアニジニウム

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	5 0	1 0 0	
<u>2 5 0 ° F でのMD R</u>			
T 0 2 (秒)			
T 9 0 (秒)			
最大トルク (inch-lbs)			
ピーク速度 (inch-lbs/分)	4 9. 9	1 7. 1	
<u>3 5 0 ° F でのMD R</u>			
T 0 2 (秒)	0 3	0 5	10
T 9 0 (秒)	1 4	2 9	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 5 6	1 7. 0 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 5 9. 7	1 0 8. 8	
<u>物理的性質</u>			
ショアーA			
引張り (psi)			
伸び (%)			
1 0 0 %モジュラス (psi)			
引裂き (ダイB) (ppi)			
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	3 8. 0	2 1. 4	20

表 6 d : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は塩化アルキルグアニジニウム

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° F でのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	7 5	
T 9 0 (秒)	1 4 1	30
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 7	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	4 1. 6	
<u>3 5 0 ° F でのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	
T 9 0 (秒)	1 6	
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 2	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 5 8. 3	
<u>物理的性質</u>		
ショアーA	5 2. 0	
引張り (psi)	1 2 1 1	40
伸び (%)	4 4 5	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 3 3	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 4 1	
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	2 0. 5	

表 6 e : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤はアルキルグアニジニウム塩の混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	8 9	
T 9 0 (秒)	2 0 0	
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 1	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	2 2. 9	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 6	10
T 9 0 (秒)	1 9	
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 2	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 4 1. 1	
物理的性質		
ショアーA	5 2. 5	
引張り (psi)	1 0 8 2	
伸び (%)	3 8 6	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 4 5	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 2 9	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 6. 8	20

表 6 f : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は第一級塩化グアニジニウムの混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	7 0	
T 9 0 (秒)	1 4 7	30
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	4 9. 9	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 4	
T 9 0 (秒)	1 5	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 9 0	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 7 0. 2	
物理的性質		
ショアーA	5 2. 6	
引張り (psi)	1 2 1 5	40
伸び (%)	3 7 7	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 3 7	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 3 7	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 6. 4	

表 7 a : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤はピリジン N - オキシド

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	1 1 1	
T 9 0 (秒)	2 7 9	
最大トルク (inch-lbs)	1 7. 4	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	9. 0	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 6	10
T 9 0 (秒)	2 1	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 9	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 2 6. 8	
物理的性質		
ショアーA	5 3. 1	
引張り (psi)	1 1 2 9	
伸び (%)	3 3 8	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 3 1	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 3 0	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	2 1. 5	20

表 7 b : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は塩化ピリジニウム

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	6 2	
T 9 0 (秒)	1 0 0	30
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 3	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	2 2. 4	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	
T 9 0 (秒)	1 7	
最大トルク (inch-lbs)	1 8. 7	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 4 3. 0	
物理的性質		
ショアーA	5 1. 7	
引張り (psi)	1 2 0 6	40
伸び (%)	4 4 0	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 3 4	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 4 7	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 4. 7	

表 7 c : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は塩化ピペリジニウムの混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	5 9	
T 9 0 (秒)	1 7 4	
最大トルク (inch-lbs)	1 8 . 6	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 9 . 6	
<u>3 5 0 ° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	10
T 9 0 (秒)	1 8	
最大トルク (inch-lbs)	1 9 . 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 4 8	
物理的性質		
ショアーA	5 3 . 5	
引張り (psi)	1 1 3 3	
伸び (%)	4 2 0	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 4 5	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 2 0	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 4 . 7	20

表 7 d : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤はグリシン

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	6 6	
T 9 0 (秒)	1 9 2	
最大トルク (inch-lbs)	1 3 . 9 7	30
ピーク速度 (inch-lbs/分)	2 1 . 7	
<u>3 5 0 ° FでのMDR</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	
T 9 0 (秒)	1 8	
最大トルク (inch-lbs)	1 7 . 9 9	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 2 7 . 5	
物理的性質		
ショアーA	5 1 . 6	
引張り (psi)	1 1 8 5	40
伸び (%)	4 5 5	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 1 0	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 2 8	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 5	

表 7 e : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤はアルキルグリシニウム塩の混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	1 0 9	
T 9 0 (秒)	2 6 1	
最大トルク (inch-lbs)	1 6 . 7	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 0 . 2	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 7	10
T 9 0 (秒)	2 0	
最大トルク (inch-lbs)	1 7 . 7 0	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 3 3 . 1	
物理的性質		
ショアーA	5 0 . 5	
引張り (psi)	1 2 5 0	
伸び (%)	4 4 8	
1 0 0 %モジュラス (psi)	2 9 8	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 4 1	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 6 . 0	20

表 7 f : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤は塩化グリシニウムエチルエステルの混合物

実験	<u>1</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0	
<u>2 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	6 5	30
T 9 0 (秒)	1 8 3	
最大トルク (inch-lbs)	1 5 . 9	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 1 . 8	
<u>3 5 0 ° FでのMD R</u>		
T 0 2 (秒)	0 5	
T 9 0 (秒)	1 8	
最大トルク (inch-lbs)	1 9 . 0 3	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 4 8 . 3	
物理的性質		
ショアーA	5 2 . 7	40
引張り (psi)	1 1 4 0	
伸び (%)	4 2 5	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 3 3	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 3 7	
1 7 7 °C、2 2時間の圧縮永久歪 (%)	1 5 . 2	

表 7 g : 変調ディスクレオメーターによる標準的液体射出成形用配合物の硬化プロフィール決定および物理的性質 - 低圧縮永久歪添加剤はシロキサン結合アンモニウム塩化物の混

合物

<u>実験</u>	<u>1</u>
添加剤の量 <u>p p m</u>	3 0 0
<u>2 5 0 ° F でのMD R</u>	
T 0 2 (秒)	5 4
T 9 0 (秒)	8 1
最大トルク (inch-lbs)	1 7. 0
ピーク速度 (inch-lbs/分)	5 7. 4
<u>3 5 0 ° F でのMD R</u>	
T 0 2 (秒)	0 3
T 9 0 (秒)	1 4
最大トルク (inch-lbs)	1 9. 2 3
ピーク速度 (inch-lbs/分)	1 6 7. 4
<u>物理的性質</u>	
ショアーA	5 3. 8
引張り (psi)	1 0 9 9
伸び (%)	3 7 8
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 4 7
引裂き (ダイB) (ppi)	2 4 8
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	2 1

10

20

表 8 : 低圧縮永久歪は自己ブリード添加剤の影響を受けない。

【 0 0 8 2 】

実 験	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	
添加剤の量 g ¹	200	200	200	200	200	
<u>250° FでのMDR</u>						
T02 (秒)	43	39	48	44	48	
T90 (秒)	87	101	122	111	128	
最大トルク (inch-lbs)	7.11	7.77	11.56	11.88	12.82	
ピーク速度 (inch-lbs /分)	14.1	12.6	16.2	17.5	16.2	10
<u>350° FでのMDR</u>						
T02 (秒)	5	5	5	5	5	
T90 (秒)	23	30	24	24	25	
最大トルク (inch-lbs)	17.23	16.96	16.20	16.06	15.48	
ピーク速度 (inch-lbs /分)	134.4	131.5	123.2	120.5	110.1	
<u>物理的性質</u>						
ショアーA	51.8	50.7	47.4	46.3	44.4	20
引張り (psi)	1085	1089	1046	1047	1037	
伸び (%)	384	382	367	376	398	
100%モジュラス (psi)	301	211	242	264	236	
引裂き (ダイB) (ppi)	202	211	242	264	236	
圧縮永久歪 (%)	15		16			
177℃、22時間						
自己ブリード添加剤	0	1.0	2.0	3.0	4.0	30
(重量%) ²						
接着 (psi) /破壊モード ³	360/C	360/P	350/P	350/P	400/A	

注)

1. イソプロピルアルコール中50重量%溶液としての塩化ドデシルトリメチルアンモニウム。

【0083】

2. フェニルメチルシロキサン。

3. P = 一部凝集破壊、C = 凝集破壊、A = 接着破壊。

表9: 変調ディスクレオメーターによる標準的ロール練り可能なゴム配合物の硬化プロファイル決定および物理的性質 - イソプロパノール中50重量%塩化ドデシルトリメチルアンモニウム

10

20

30

40

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	
添加剤の量 <u>p p m</u>	対照	3 0 0	
<u>2 5 0 ° F でのMD R</u>			
T 0 2 (秒)	1 2 2	6 0	
T 9 0 (秒)	3 0 2	3 3 8	
最大トルク (inch-lbs)	1 2 . 8 5	7 . 1 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	9 . 8	1 . 6	
<u>3 5 0 ° F でのMD R</u>			
T 0 2 (秒)	0 9	1 1	10
T 9 0 (秒)	2 4	6 1	
最大トルク (inch-lbs)	1 4 . 3 9	1 5 . 5 5	
ピーク速度 (inch-lbs/分)	8 1 . 9	5 1 . 1	
<u>物理的性質</u>			
ショアーA	5 2 . 5	5 5 . 8	
引張り (psi)	1 3 7 4	1 3 3 1	
伸び (%)	7 4 2	7 7 7	
1 0 0 %モジュラス (psi)	3 2 0	3 0 7	
引裂き (ダイB) (ppi)	2 9 0	2 8 9	
1 7 7 °C、2 2 時間の圧縮永久歪 (%)	6 7	3 4 . 5	20

表 1 0 : 接着制御測定

実験	<u>1</u>	<u>2</u>	
接着促進剤の量	0 . 2 5 %	0 . 0 0 %	
L C S A (量)	なし	なし	
接着向上剤HOD ₃ D ^{vi} ₃ OH、量	0 %	0 . 5 0 %	
MDR (2 5 0 ° F)			
T 0 2	0 : 2 9		30
T 9 0	0 : 5 8		
最大トルク	1 3 . 5 5		
ピーク速度	5 5 . 2		
MDR (3 5 0 ° F)			
T 0 2	0 : 0 4		
T 9 0	0 : 1 5		
最大トルク	1 5		
ピーク速度	1 3 4 . 2		
<u>物理的性質</u>			
ショアーA	5 2		40
引張り	1 1 0 0		
伸び (%)	4 8 0		
1 0 0 %モジュラス	2 7 0		
引裂き (ダイB)	2 4 1		
圧縮永久歪 (%) (1 7 7 °C、2 2 時間)	4 6		
接着 (破壊モード、AまたはC) (ラップ剪断)	2 8 6 A	< 1 0 0 A	

* * 接着促進剤はビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレート

表 1 1 a : H O D ₃ D ^{v i} ₃ O H により高められた接着

実験番号	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	
接着促進剤の量	0.25%	0.25%	0.25%	0.25%	
LCSA (量)	DTMAB (65ppm)	なし	DTMAB (65ppm)	DTMAC (300ppm)	
接着向上剤、量	0.13%	0.50%	0.50%	0.50%	
MDR (250°F)					
T02	1:00	0:28	0:58	0:29	
T90	2:42	0:56	3:27	1:20	10
最大トルク	13.8	15.99	16.04	----	
ピーク速度	11.8	69.8	8.9	28.4	
MDR (350°F)					
T02	0:05	0:04	0:07	0:04	
T90	0:27	0:25	0:24	1:03	
最大トルク	17.53	17.47	18.16	16.97	
ピーク速度	135.4	154.4	128.4	119.1	
物理的性質					
ショアーA		53	54.7	55.2	
引張り		1166	1124	1110	
伸び (%)		478	419	409	20
100%モジュラス		290	325	329	
引裂き (ダイB)		269	225	217	
圧縮永久歪 (%) (177°C、22時間)	19.9	42.7	22.3	21.2	
接着 (破壊モード、AまたはC) (ラップ剪断)	>314C	>350C	>283C	479C	

**接着促進剤はビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレート

表11b: HOD₂SD^viOHにより高められた接着

実験	<u>1</u>	
接着促進剤の量	0. 2 5 %	
L C S A (量)	DTMAC	
	(3 0 0 p p m)	
接着向上剤の量	0. 5 0 %	
MDR (2 5 0° F)		
T 0 2	0 : 3 6	
T 9 0	1 : 3 9	
最大トルク	1 0. 0 8	
ピーク速度	1 9. 6	10
MDR (3 5 0° F)		
T 0 2	0 : 0 4	
T 9 0	0 : 2 4	
最大トルク	1 6. 1 4	
ピーク速度	1 2 8. 8	
物理的性質		
ショアーA	5 3	
引張り	1 0 9 0	
伸び (%)	3 9 2	20
1 0 0 %モジュラス	3 1 2	
引裂き (ダイB)	1 9 4	
圧縮永久歪 (%) (1 7 7℃、2 2時間)	2 4. 3	
接着 (破壊モード、AまたはC) (ラップ剪断)	4 3 0 C	

** 接着促進剤はビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレート
表 1 1 c : H O D₁₀ D^vi O H により高められた接着

実験	1	
接着促進剤の量	0. 2 5 %	
L C S A (量)	DTMAC	
	(3 0 0 p p m)	
接着向上剤の量	0. 5 0 %	
MDR (2 5 0° F)		
T 0 2	4 3	
T 9 0	1 2 3	
最大トルク	5. 4 9	
ピーク速度	7. 5	10
MDR (3 5 0° F)		
T 0 2	5	
T 9 0	7 8	
最大トルク	1 7. 5 1	
ピーク速度	1 1 5. 6	
物理的性質		
ショアーA	5 2. 8	
引張り	1 2 8 7	
伸び (%)	4 4 6	20
1 0 0 %モジュラス	3 1 8	
引裂き (ダイB)	2 1 3	
圧縮永久歪 (%) (1 7 7℃、2 2時間)	2 4. 1	
接着 (破壊モード、AまたはC) (ラップ剪断)	> 2 5 0 C	

** 接着促進剤はビス(トリメトキシメチルシリルプロピル)フマレート

表10～12に示したデータは、30重量%のガラスを充填したポリブチレンテレフタレートからなる基材に対して接合した液体射出成形用組成物の接着および凝集破壊の尺度である。ビス(トリメチルシリルプロピル)フマレートは接着強さを増大させるが、凝集破壊となるまでには接着強さを増大しなかった(接着破壊は破壊モードA、凝集破壊は破壊モードC)。表10は、接着向上剤が液体射出成形用組成物に対して大きな接着または凝集力を付与しないことを示している。表11aは、本発明の低圧縮永久歪添加剤化合物(LCSA)が接着または凝集破壊に影響しないが、接着促進剤または向上剤の存在とは関係なく組成物の圧縮永久歪を改良し続けることを示している。残りの表は本発明のさまざまな接着向上剤化合物の例である。表10～12で使用した略号は、1)DTMACが塩化ドデシルトリメチルアンモニウム、2)DTMABが臭化ドデシルトリメチルアンモニウムである。

表12: HOD₆ OHにより高められた接着

実験	1	
接着促進剤の量	0. 2 5 %	
L C S A (量)	DTMAC	
	(3 0 0 p p m)	
接着向上剤の量	0. 5 0 %	
MDR (2 5 0° F)		
T 0 2	0 : 3 6	
T 9 0	1 : 3 2	
最大トルク	1 0. 6 2	
ピーク速度	2 1. 1	10
MDR (3 5 0° F)		
T 0 2	0 : 0 4	
T 9 0	0 : 2 7	
最大トルク	1 6. 6 6	
ピーク速度	1 3 3. 1	
物理的性質		
ショアーA	5 3. 2	
引張り	1 2 7 5	
伸び (%)	4 4 8	20
1 0 0 %モジュラス	3 0 7	
引裂き (ダイB)	1 9 7	
圧縮永久歪 (%) (1 7 7°C、2 2時間)	2 7. 3	
接着 (破壊モード、AまたはC) (ラップ剪断)	> 4 1 3 C	

** 接着促進剤はビス(トリメトキシシリルプロピル)フマレート

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 0 8 K 5/19 (2006.01) C 0 8 K 5/19
 C 0 8 K 5/5419 (2006.01) C 0 8 K 5/5419

(72)発明者 エドワード・マシュー・ジェラム
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、バート・ヒルズ、コウニファー・ドライブ、11番
 (72)発明者 スラヴォミール・ルビンスタイン
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカユナ、ハイランド・パーク・ロード、1105番

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平11-246765(JP,A)
 特開平09-143368(JP,A)
 特開平10-036671(JP,A)
 特開平04-339863(JP,A)
 特開平08-157726(JP,A)
 特開平02-242854(JP,A)
 特開平07-053873(JP,A)
 特開平07-166069(JP,A)
 特開平08-176446(JP,A)
 特開平07-179762(JP,A)
 特開平08-073595(JP,A)
 特開平09-235334(JP,A)
 特開昭61-181863(JP,A)
 特開昭62-197453(JP,A)
 特開平11-246766(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C08L 1/00-101/16
 C08K 3/00- 13/08