

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4954090号
(P4954090)

(45) 発行日 平成24年6月13日(2012.6.13)

(24) 登録日 平成24年3月23日(2012.3.23)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 83/07 (2006.01)

C O 8 L 83/07

C O 8 K 5/5435 (2006.01)

C O 8 K 5/5435

C O 8 L 83/05 (2006.01)

C O 8 L 83/05

D O 6 M 15/643 (2006.01)

D O 6 M 15/643

D O 6 M 13/513 (2006.01)

D O 6 M 13/513

請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-554072 (P2007-554072)
 (86) (22) 出願日 平成17年11月7日(2005.11.7)
 (65) 公表番号 特表2008-528788 (P2008-528788A)
 (43) 公表日 平成20年7月31日(2008.7.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/040200
 (87) 国際公開番号 W02006/083339
 (87) 国際公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)
 審査請求日 平成20年7月4日(2008.7.4)
 (31) 優先権主張番号 60/649,051
 (32) 優先日 平成17年2月1日(2005.2.1)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 596012272
 ダウ・コーニング・コーポレーション
 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
 (73) 特許権者 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着促進添加剤組成物、硬化性被覆組成物、合成繊維材料及び合成繊維材料の被覆方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) アクリロキシ官能性アルコキシシラン又はメタクリロキシ官能性アルコキシシラン、(ii) 式 $Ti(OR'')_4$ (式中、 R'' はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基又はそれらの組み合わせである) により表される有機チタン化合物、(iii) アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン、(iv) アルミニウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト及び鉄アセチルアセトナトからなる群より選択される金属キレート化合物、並びに(v) エポキシ官能性アルコキシシランを含む接着促進添加剤組成物。

【請求項2】

前記(i) アクリロキシ官能性アルコキシシランが、3-アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、及びメタクリロキシプロピルトリスメトキシエトキシシランからなる群より選択される請求項1に記載の接着促進添加剤組成物。

10

20

【請求項 3】

前記 (i i i) アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサンが、式 $H - (OSiR^2)_m(OSiR^2R')_n - OH$ (式中、 R^2 は、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基又は 6 ~ 8 個の炭素原子を有するアリール基であり； R' は、2 ~ 8 個の炭素原子を有する一価の不飽和炭化水素基であり； m 及び n はそれぞれ 1 ~ 6 である) を有する請求項 1 又は 2 に記載の接着促進添加剤組成物。

【請求項 4】

前記 (v) エポキシ官能性アルコキシシランが、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラン、2 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、5 , 6 - エポキシヘキシルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、及び 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランからなる群より選択される請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の接着促進添加剤組成物。

【請求項 5】

- (A) ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物、
- (B) 前記ヒドロシリル化反応の抑制剤、
- (C) シリコーン樹脂、
- (D) 請求項 1 に記載の接着促進添加剤組成物
- (E) フィラー、及び
- (F) 環状アルケニル基含有ポリシロキサン

を含む硬化性被覆組成物。

【請求項 6】

前記環状アルケニル基含有ポリシロキサンが、1 , 3 , 5 - トリビニル - 1 , 3 , 5 - トリメチルシクロトリシロキサン、1 , 3 , 5 , 7 - テトラビニル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン、ペンタビニルペンタメチルシクロペンタシロキサン、及び 1 , 3 , 5 , 7 - テトラ - アリル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンからなる群より選択される請求項 5 に記載の硬化性被覆組成物。

【請求項 7】

前記組成物の総重量を基準として、0 . 0 1 ~ 2 . 0 0 重量 % の前記アクリロキシ官能性アルコキシシラン又はメタクリロキシ官能性アルコキシシラン、0 . 0 1 ~ 3 . 0 0 重量 % の前記アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン、0 . 2 0 ~ 2 . 0 0 重量 % の前記エポキシ官能性アルコキシシラン、及び 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 重量 % の前記環状アルケニル基含有ポリシロキサンを含有する請求項 5 又は 6 に記載の硬化性被覆組成物。

【請求項 8】

請求項 5、6 又は 7 に記載の硬化性被覆組成物で被覆された合成繊維材料。

【請求項 9】

請求項 5 に記載の硬化性被覆組成物を合成繊維材料に適用すること、及び前記硬化性被覆組成物を硬化させることを含む合成繊維材料の被覆方法。

【請求項 10】

前記硬化性被覆組成物が、前記組成物の総重量を基準として、0 . 0 1 ~ 2 . 0 0 重量 % の前記アクリロキシ官能性アルコキシシラン又はメタクリロキシ官能性アルコキシシラン、0 . 0 1 ~ 3 . 0 0 重量 % の前記アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン、0 . 2 0 ~ 2 . 0 0 重量 % の前記エポキシ官能性アルコキシシラン、及び 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 重量 % の前記環状アルケニル基含有ポリシロキサンを含有する請求項 9 に記載の合成繊維材料の被覆方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

〔 発明の背景 〕

本発明は、様々な基材、特に自動車エアバックに良好に接着する硬化性被覆組成物に関する。ナイロン6、ナイロン46及びナイロン66等のポリアミド繊維；p-フェニレンテレフタルアミドと芳香族エーテルとのコポリマー等のアラミド繊維；ポリアルキレンテレフタレート等のポリエステル繊維；芳香族ポリエステル繊維；ビニロン繊維；レーヨン繊維；超高分子量ポリエチレン等のポリオレフィン繊維；ポリオキシメチレン繊維；p-フェニレンスルホン及びポリスルホン等のスルホン繊維；ポリエーテルイミド繊維；並びに炭素繊維製の織物から成る繊維ベース布(fiber base cloths)等の合成繊維材料への適用に特に適している。ポリアミド繊維製の織物やポリエステル繊維製の織物が好ましい。

【 背景技術 〕

10

【 0002 〕

ヒドロシリル化反応により硬化する自己接着性の被覆組成物が一般に知られている。かかる組成物は、様々な基材への接着を助ける添加剤を含有するので、被覆前にプライマー組成物を適用する必要性がない。被覆プロセス及び基材と硬化性被覆物との間のその後の接着ができるだけ早く達成されるべき特定の被覆基材（例えば、合成繊維材料）の工業的な製造において、生産性に対して高まる要求を満たすことは重要な基準である。

【 発明の開示 〕

【 発明が解決しようとする課題 〕

【 0003 〕

従って、適切な基材を容易に被覆することができ、迅速に硬化させることができ、従来よりもできるだけ迅速に基材への接着を達成し、且つ硬化材料の物性に悪影響を及ぼさない硬化性被覆組成物を提供することが継続的に必要とされている。

20

【 0004 〕

本発明によれば、特定の成分を含む接着促進添加剤組成物を用いることで、接着性が付随して迅速に発現する硬化性被覆組成物が提供され、適切な基材を容易に被覆し、硬化され得ることを見出した。

【 課題を解決するための手段 〕

【 0005 〕

〔 発明の概要 〕

従って、本発明は、(i) アクリロキシ官能性アルコキシシラン又はメタクリロキシ官能性アルコキシシラン、(ii) 式 $Ti(OR'')_4$ (式中、 R'' はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基又はそれらの組み合わせである) により表される有機チタン化合物、(iii) アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン、(iv) アルミニウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト及び鉄アセチルアセトナトからなる群より選択される金属キレート化合物、並びに(v) エポキシ官能性アルコキシシランを含む接着促進添加剤組成物に関する。

30

また、本発明は、(A) ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物、(B) 前記ヒドロシリル化反応の抑制剤、(C) シリコーン樹脂、(D) 前記接着促進添加剤組成物、(E) フィラー、及び(F) 環状アルケニル基含有ポリシロキサンを含む硬化性被覆組成物に関する。

40

【 0006 〕

本発明による硬化性被覆組成物は、多くの利点を有する。かかる被覆組成物は、例えば、硬化させることができ、且つ同時に様々な基材、特に特定の合成繊維材料（例えば、ポリエステル、及びナイロン66等のポリアミド）に対する接着ボンド(adhesive bond)を迅速に発現させる。よって、硬化した被覆組成物は、熱エージング及び湿気エージングに対して良好な耐性を示し、基材に対する接着ボンドは、70、95%の相対湿度(RH)での湿度エージング後においても実質的に変化しない。本発明のこれら及び他の特徴は、詳細な説明の熟考から明らかとなるであろう。

【 発明を実施するための最良の形態 〕

【 0007 〕

50

〔 発明の詳細な説明 〕

本発明による硬化性被覆組成物の成分 (A) は、ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物である。有効な組成物は、当該技術分野においてよく知られている。ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物 (A) は、3つの成分 (i) ~ (i i i) を含む。ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物 (A) の成分 (i) は、1分子あたりケイ素結合アルケニル基を少なくとも2つ有するオルガノポリシロキサンである。ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物 (A) の成分 (i i) は、1分子あたりケイ素結合水素原子を少なくとも3つ有するオルガノハイドロジェンシロキサンである。ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物 (A) の成分 (i i i) は、貴金属触媒である。

【 0 0 0 8 】

成分 (A) (i) は、1分子あたりケイ素結合アルケニル基を少なくとも2つ有する任意のオルガノポリシロキサンであることができ、粘着性物質から自由に流動する液体までの様々なポリマーから一般に成る。ケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンの少なくともいくつか、好ましくは大部分が、25 で100 Pa・s以下、より好ましくは25 で1~60 Pa・sの粘度を有する。これらのオルガノポリシロキサンは、ホモポリマー、コポリマー、又はホモポリマーとコポリマーとの混合物であってよい。オルガノポリシロキサンは、式 $R_a R'_b SiO_{[4-(a+b)]/2}$ (式中、Rは一価の炭化水素基であり；R'は一価の不飽和炭化水素基であり；aは0、1、2又は3であり；bは0又は1であり；ただしa+bは3を超えない)の単位を含有する。

【 0 0 0 9 】

成分 (A) (i i) は、ケイ素結合水素原子を少なくとも3つ有するオルガノハイドロジェンシロキサンであり、ヒドロシリル化反応用の硬化剤として作用する。これらのオルガノハイドロジェンシロキサンは、粘着性物質から自由に流動する液体まで異なることができる。好ましい物質は、25 で500 mPa・s以下、好ましくは25 で5~55 mPa・sの粘度を有する。オルガノハイドロジェンシロキサンは、ホモポリマー、コポリマー、又はホモポリマーとコポリマーとの混合物であってよい。オルガノハイドロジェンシロキサンは、式 $R_a H_b SiO_{[4-(a+b)]/2}$ (式中、R、a及びbは、上記で定義した通りである)の単位を含有する。

【 0 0 1 0 】

ヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物の成分 (A) (i i i) は、アルケニル置換オルガノポリシロキサン (A) (i) とオルガノハイドロジェンシロキサン (A) (i i) との反応用の貴金属触媒である。貴金属触媒は、ロジウム又は白金含有物質であることができる。白金触媒が好ましく、粉末木炭等のキャリア上に沈着した白金から塩化第二白金、白金塩、塩化白金酸及びこれらのカプセル化形態までの、あらゆる公知の形態で使用してよい。白金触媒の好ましい形態は、一般に入手可能な六水和物の形態か、又は無水形態の塩化白金酸である。また、塩化白金酸六水和物及びジビニルテトラメチルジシロキサンから調製されるもののような白金錯体を使用してもよい。

【 0 0 1 1 】

本発明による硬化性被覆組成物は、ヒドロシリル化反応抑制剤 (B) を含む。ヒドロシリル化反応用の抑制剤、特に白金ベース触媒により触媒されるものは公知であり、例えば、アセチレンアルコール(acetylenic alcohols)、マレイン酸ジアルキル、第一級アルコール、又はこれらの混合物が挙げられる。ヒドロシリル化反応抑制剤は、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール及びフェニルブチノール等のアセチレンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン及び3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエン-イン化合物；テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサン；並びにベンゾトリアゾールにより例示することができる。ヒドロシリル化反応抑制剤は、被覆組成物が硬化することを確保するのに十分な割合で硬化性被覆組成物に好ましくは存在する。ヒドロシリル化反応抑制剤が存在しないと、被覆組成物の基材への接着に悪影響を与え、抑制剤の濃度が高すぎると、組成物を十分迅速に硬化させることができないことがある。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 2 】

シリコーン樹脂成分 (C) は、樹脂構造を有する任意のシリコーン化合物であり得るが、好ましくは一価のシロキサン単位 M と、四価のシロキサン単位とから本質的に成る M Q 樹脂であり、好ましくは M 単位 $R' R_2 Si O_{1/2}$ 及び $R_3 Si O_{1/2}$ と、Q 単位 $Si O_{4/2}$ とから本質的に成る樹脂である。式中、R 及び R' は上記で定義された通りであり；但し、1 分子あたり少なくとも 1 つの R' 基が存在する。R は、好ましくは 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基であり、より好ましくはメチル、エチル、イソプロピル、ヘキシル及びオクチル等の、1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基である。好ましくは、R' は、末端不飽和を有するアルケニル基であり、ここで、不飽和はケイ素原子から最も遠く離れた 2 つの炭素原子間にあるものを意味する。アルケニル基は、2 ~ 8 個の炭素原子、好ましくはビニル基を有する。但し、1 分子あたり 10 重量% 以下のビニル基、好ましくは 1 分子あたり 1 ~ 5 重量% のビニル基がある。いくつかのケースにおいて、シリコーン樹脂 (C) をヘキサメチルジシラザン及びメチルトリメトキシシラン等の処理剤で処理することが望まれてもよい。シリコーン樹脂 (C) は、固体又は液体形態であってよいが、単位 M と単位 Q との割合は、周囲温度及び圧力で樹脂が固体であるような割合、すなわち M / Q 比が 0.6 / 1 ~ 1.8 / 1、好ましくは 1.2 / 1 ~ 1.6 / 1 であることが好ましい。シリコーン樹脂は、キシレン又はトルエン等の溶媒において、60 % 樹脂溶液の形態であることができる。

10

【 0 0 1 3 】

本発明の被覆組成物の接着促進添加剤組成物 (D) は、5 つの成分 (i) ~ (v) を含む。接着促進添加剤組成物 (D) (i) は、アクリロキシ官能性アルコキシシラン又はメタクリロキシ官能性アルコキシシランである。適切なアルコキシシランのいくつかの代表例は、例えば、3 - アクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシメチルジメチルエトキシシラン、3 - メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルジメチルエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルジメチルメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリスイソプロポキシシラン、及び 3 - メタクリロキシプロピルトリスメトキシエトキシシランである。成分 (D) (i) は、被覆組成物の総重量の 0.1 ~ 2 重量%、好ましくは 0.3 ~ 1 重量% の濃度で好ましくは使用される。ポリエステル等の特定の繊維基材に被覆組成物が適用される場合には、より多くの量が望まれてもよい。

20

30

【 0 0 1 4 】

接着促進添加剤組成物 (D) の成分 (i i) は、有機チタン化合物である。この化合物は、接着促進添加剤組成物 (D) の成分の反応を触媒するのに役立つ。成分 (i i) は、チタン - 酸素 - 炭素結合を通してチタンに結合した有機基、特に有機基がカルボン酸から誘導されるアルコラート又はアシレートであるオルト - エステルを有する有機チタン化合物である。また、有機チタン化合物は、同じチタン原子に結合したアルコラート及びアシレート基の両方を含有してもよい。本発明で用いられる有機チタン化合物は、テトライソプロポキシチタネート、テトラメトキシエトキシチタネート及びジイソプロピルジアセトキシチタネート等の式 $Ti (OR'')_4$ (式中、R'' はアルキル基、アルコキシアルキル基、アシル基又はそれらの組み合わせである) により表される化合物である。有用な有機チタン化合物としては、キレート化されたチタン化合物、又は部分的にキレート化されたチタン化合物が挙げられる。これらの化合物は、上述したアルコラートをジケトン又はその誘導体と反応させることによって調製することができる。特に有用なものは、チタンに結合した 2 つのアルコラート基を有する、部分的にキレート化されたチタン化合物である。

40

【 0 0 1 5 】

50

接着促進添加剤組成物(D)における触媒量の有機チタン化合物の存在は、硬化性被覆組成物の基材への接着の迅速な発現を促進し、また、時間と共に劣化しない接着の迅速な発現も促進する。有機チタン化合物は、副生成物としての有毒な蒸気を生じないか、又は特定の有機チタン化合物と同時に生じ得る不快臭を発生させる化合物であるべきである。

【0016】

接着促進添加剤組成物(D)のアルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン成分(iii)は、式 $R^2_c R' Si O_{(3-c)/2}$ 及び $R^2_d Si O_{(4-d)/2}$ に対応する単位(式中、 R^2 は、1~8個の炭素原子を有するアルキル基、又は6~8個の炭素原子を有するアリール基であり； R' は一価の不飽和アルケニル又はアルキニル(alkynyl)基であり；cは1又は2であり；dは1、2又は3である)を含有する。好ましくは、成分(iii)は、式 $H - (OSiR^2_2)_m (OSiR^2R')_n - OH$ (式中、 R^2 及び R' は上記で定義した通りであり； R' は2~8個の炭素原子を有し；mは1~6、好ましくは2~5であり；nは1~6、好ましくは1~3である)に該当する。好ましい成分(iii)は、1分子あたり10~15重量%のケイ素結合アルケニル基、好ましくはビニル基を有すべきである。最も有用なのは、被覆組成物の成分(A)のヒドロシリル化反応と著しく競合しないような、比較的低アルケニル含有量を有するポリマーである。成分(iii)は、成分(D)(i)100重量部あたり、30~75重量部の割合で、接着促進添加剤組成物(D)に含まれることができる。

【0017】

接着促進添加剤組成物(D)の金属キレート化合物(iv)は、接着促進添加剤組成物(D)の接着促進特性を高める働きをする。被覆組成物と適合性があり、成分(A)の構成成分のヒドロシリル化反応を妨げない金属キレートが適切である。本発明で用いられる金属キレートは、アルミニウムアセチルアセトナト、ジルコニウムアセチルアセトナト及び鉄アセチルアセトナトからなる群より選択され、具体的には、アルミニウムのトリアセチルアセトナト、ジルコニウムのテトラアセチルアセトナト、及び鉄のトリアセチルアセトナト等のアセチルアセトナトを用いることができる。アルミニウムが、アセチルアセトナト等の1,3-ジケトン、又は酒石酸等のヒドロキシカルボン酸でキレートされているアルミニウムキレートが好ましい。最も好ましいアルミニウムキレートは、アルミニウムアセチルアセトナトである。アルミニウムキレートは、被覆組成物の基材への接着の速度を高め、増大させる。金属キレートは、成分(D)(i)100重量部あたり1~50重量部、好ましくは成分(D)(i)100重量部あたり1~3重量部、或いは被覆組成物の0.004~0.3重量%の割合で、被覆組成物中に存在することができる。高濃度の金属キレートは、硬化性被覆組成物の難燃性を損なうことがある。

【0018】

接着促進添加剤組成物(D)の成分(v)は、エポキシ官能性アルコキシシランである。適切なエポキシ官能性アルコキシシランのいくつかの代表例は、例えば、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、5,6-エポキシヘキシルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである。

【0019】

接着促進添加剤組成物(D)は、硬化性被覆組成物の総重量の0.1~3.2重量%の量で、硬化性被覆組成物中に存在することができる。

【0020】

硬化性被覆組成物の成分(E)は、強化、粘度調節、耐熱性の改善、及び難燃性の改善に関してシリコンゴムの技術分野で公知のフィラーから選択され得る。フィラーとしては無機フィラーを用いることができる。無機フィラー(E)は、燐蒸酸化チタン(fumed titanium oxide)等の強化フィラー；ヒュームドシリカ、沈降シリカ及び焼成シリカ等の微

10

20

30

40

50

粒子シリカ；石英粉末、珪藻土、酸化鉄、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム等の非強化フィラー；並びにオルガノシラン、オルガノシラザン又はオルガノポリシロキサン等のオルガノシリコン化合物で処理された上記フィラーのいずれかにより例示することができる。

【0021】

これらのフィラーの中でも、50ミリミクロン以上の粒径、及び50m²/g以下の比表面積を有する超微粒子シリカが特に有用である。表面処理されたシリカは、より一層好ましい。表面処理されたシリカは、オルガノシラン、ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン、又はジオルガノシクロポリシロキサンで表面が予め処理されたシリカである。必要なら、フィラーの表面も、ビニル官能性オルガノシラン、ビニル官能性オルガノシラザンか、又は接着促進添加剤組成物(D)の成分(iii)で処理することができる。成分(E)の添加量は、無機フィラーの種類によって変化するが、一般に、硬化性被覆組成物の5～10重量%の範囲内である。また、金属炭酸塩、顔料、触媒抑制剤、熱安定剤及び浴寿命延長剤(bath life extenders)等の他の補助剤(adjuvants)を添加してもよい。

【0022】

硬化性被覆組成物の成分(F)は、環状アルケニル基含有ポリシロキサンである。成分(F)のいくつかの例としては、1,3,5-トリビニル-1,3,5-トリメチルシクロトリシロキサン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ペンタビニルペンタメチルシクロペンタシロキサン、及び1,3,5,7-テトラ-アリル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが挙げられる。

【0023】

本発明による硬化性被覆組成物は、成分(A)～(F)を単に混合することによって形成することができる。硬化性被覆組成物は一部分(one part)で提供してよいが、保存性の理由から、二部分(two part)以上、好ましくは二部分で硬化性被覆組成物を提供することが好ましい。次いで、二部分の組成物は、使用前に所要の割合で混合される。保存性を得るために、二部分以上の硬化性被覆組成物の成分を正確な方法で分配することが重要である。従って、硬化性被覆組成物は、成分(A)のオルガノハイドロジェンシロキサン及び貴金属触媒が別々に保存されるという条件で、多くの方法により配合することができる。成分(D)(i)及び(D)(iii)もまた、好ましくは別々に保存される。成分(i)及び(iii)の予備反応混合物(pre-react combinations)を使用することができる。二部分の組成物を保存する好ましい方法は、アルケニルオルガノポリシロキサン(A)(i)、樹脂(C)、貴金属触媒、成分(D)(ii)、(iii)及び(iv)を組成物の第一部分として保存すること、並びに成分(A)のオルガノハイドロジェンシロキサン、アクリロキシ官能性アルコキシシラン又はメタクリロキシ官能性アルコキシシラン(D)(i)、及び抑制剤(B)を第二部分として保存することから成る。二部分は、好ましくは、10:1～5:1の重量比、好ましくは1:1の重量比で二部分を混合し得る方法で反応物質を組み合わせ得るようであればならない。

【0024】

混合した場合、本明細書の硬化性被覆組成物は、特定の適用、被覆組成物(coating)を適用するために使用される機械、及び被覆されるべき基材又は合成繊維材料に適した粘度を有すべきであるが、一般に25で2～120Pa・sの範囲内である。好ましい材料は、25で8～30Pa・sの範囲の粘度を有し、150～180の温度で1/2分以内に硬化してエラストマー材料を与える。本発明による硬化性被覆組成物は、典型的に、約40未満の温度で保存した場合に、少なくとも3～6時間の間、作業可能な粘度を維持し得るべきである。

【0025】

本発明による硬化性被覆組成物は、紙や織物等の繊維材料、ガラス、および金属のような多くの基材用の被覆物として有用である。硬化性被覆組成物は、自動車エアバックの製造で典型的に使用されるポリエステル及びナイロン織物等の合成繊維材料用の被覆物とし

て特に適している。それらはまた、保護被覆物として、空気等のガスに対する織物等の基材の透過性を低減する被覆物として、又は硬化性被覆組成物が使用される任意の他の目的のために使用されてもよい。一般に、硬化性被覆組成物は、引裂強度、耐摩耗性、疎水性又は耐衝撃性を様々な基材に与えることができる。本発明の硬化性組成物は、グラビア印刷、ナイフブレードコーティング及びスクリーン印刷技術のいずれかにより基材上に被覆してよい。

【 0 0 2 6 】

硬化製品は、硬化性被覆組成物を合成繊維材料に適用すること（例えば、当該組成物を合成繊維材料に塗布すること）、及び被覆組成物を硬化させることにより得ることができる。硬化は、熱又は放射線の適用のような任意の適切な方法により行うことができる。加

10

熱が好ましい方法であり、好ましくは 1 0 0 ~ 2 0 0 、より好ましくは 1 4 0 ~ 1 8 0 の温度である。1 5 0 で、3 0 秒 ~ 1 時間、一般に 1 ~ 3 0 分、典型的に 1 ~ 1 5 分の比較的短い硬化時間後に良好な接着が達成されることが一つの重要な利益である。硬化温度の増大により、硬化時間を短縮することができる。

【 実施例 】

【 0 0 2 7 】

以下の実施例は、本発明をより詳細に説明する。実施例及び表において、硬化性被覆組成物の様々な成分のパーセントは、硬化性被覆組成物の総重量を基準とする成分の重量 % を意味する。

【 0 0 2 8 】

20

[比較例 1]

表 1 に示す量で成分 A ~ F を混合することにより、完全に処方された硬化性被覆組成物を調製した。かかる組成物を合成繊維材料に適用し、熱の適用により硬化させた。次いで、もみサイクル(Crease Flex Cycles)の数を決定するもみ試験(Crease Flex Test)による合成繊維材料に対する組成物の接着について、被覆合成繊維材料を試験した。もみ試験プロトコル及び試験結果は、以下の実施例で示す。

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

表 1—硬化性被覆組成物

30

成分	パーセント	説明
(A) (i)	57. 33	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A) (ii)	8. 77	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A) (iii)	0. 29	白金錯体
(B)	0. 03	1-エチニル-1-シクロヘキサノール
(C)	25. 97	シリコーンMQ樹脂
(D) (i)	0	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
(D) (ii)	0. 59	テトライソプロポキシチタネート
(D) (iii)	0	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D) (iv)	0. 29	アルミニウムアセチルアセトナト
(D) (v)	0. 31	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(E)	6. 18	ヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ
(F)	0. 24	1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン

40

【 0 0 3 0 】

[実施例 2 ~ 6]

50

比較例 1 を繰返し、表 2 ～ 6 に示される量で成分 A ～ F を混合することにより、完全に処方された 5 つの硬化性被覆組成物を調製した。かかる組成物を合成繊維材料に適用し、硬化させ、接着について試験した。

【 0 0 3 1 】

【表 2】

表2－硬化性被覆組成物

成分	パーセント	説明
(A) (i)	57. 18	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A) (ii)	8. 00	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A) (iii)	0. 29	白金錯体
(B)	0. 03	1－エチニル－1－シクロヘキサノール
(C)	25. 97	シリコーンMQ樹脂
(D) (i)	0. 48	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
(D) (ii)	0. 59	テトライソプロポキシチタネート
(D) (iii)	0. 18	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D) (iv)	0. 15	アルミニウムアセチルアセトナト
(D) (v)	0. 71	3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(E)	6. 18	ヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ
(F)	0. 24	1, 3, 5, 7－テトラビニル－1, 3, 5, 7－テトラメチルシクロテトラシロキサン

【 0 0 3 2 】

【表 3】

表3－硬化性被覆組成物

成分	パーセント	説明
(A) (i)	57. 33	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A) (ii)	8. 33	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A) (iii)	0. 29	白金錯体
(B)	0. 03	1－エチニル－1－シクロヘキサノール
(C)	25. 97	シリコーンMQ樹脂
(D) (i)	0. 48	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
(D) (ii)	0. 19	テトライソプロポキシチタネート
(D) (iii)	0. 36	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D) (iv)	0. 29	アルミニウムアセチルアセトナト
(D) (v)	0. 31	3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(E)	6. 18	ヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ
(F)	0. 24	1, 3, 5, 7－テトラビニル－1, 3, 5, 7－テトラメチルシクロテトラシロキサン

【 0 0 3 3 】

【表 4】

表4－硬化性被覆組成物

成分	パーセント	説明
(A) (i)	57. 18	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A) (ii)	7. 72	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A) (iii)	0. 29	白金錯体
(B)	0. 03	1－エチニル－1－シクロヘキサノール
(C)	25. 97	シリコーンMQ樹脂
(D) (i)	0. 96	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
(D) (ii)	0. 39	テトライソプロポキシチタネート
(D) (iii)	0. 18	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D) (iv)	0. 15	アルミニウムアセチルアセトナト
(D) (v)	0. 71	3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(E)	6. 18	ヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ
(F)	0. 24	1, 3, 5, 7－テトラビニル－1, 3, 5, 7－テトラメチルシクロテトラシロキサン

【 0 0 3 4 】

【表 5】

表5－硬化性被覆組成物

成分	パーセント	説明
(A) (i)	57. 40	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A) (ii)	8. 20	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A) (iii)	0. 44	白金錯体
(B)	0. 005	1－エチニル－1－シクロヘキサノール
(C)	26. 89	シリコーンMQ樹脂
(D) (i)	0. 48	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
(D) (ii)	0. 39	テトライソプロポキシチタネート
(D) (iii)	0. 18	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D) (iv)	0. 15	アルミニウムアセチルアセトナト
(D) (v)	0. 71	3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(E)	4. 91	ヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ
(F)	0. 24	1, 3, 5, 7－テトラビニル－1, 3, 5, 7－テトラメチルシクロテトラシロキサン

【 0 0 3 5 】

【表 6】

表6－硬化性被覆組成物

成分	パーセント	説明
(A) (i)	59. 81	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A) (ii)	8. 20	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A) (iii)	0. 44	白金錯体
(B)	0. 005	1－エチニル－1－シクロヘキサノール
(C)	21. 85	シリコーンMQ樹脂
(D) (i)	0. 48	メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
(D) (ii)	0. 39	テトライソプロポキシチタネート
(D) (iii)	0. 18	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D) (iv)	0. 15	アルミニウムアセチルアセトナト
(D) (v)	0. 71	3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
(E)	7. 44	ヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ
(F)	0. 34	1, 3, 5, 7－テトラビニル－1, 3, 5, 7－テトラメチルシクロテトラシロキサン

10

20

【 0 0 3 6 】

〔もみ試験プロトコル及び結果〕

上記で調製された被覆合成繊維材料における破壊(failure)までのもみサイクルを測定する試験プロトコルは、ニューヨーク州ロンコンコマにあるテスト・マシニング・インコーポレイテッド(Test Machines Incorporated)により販売され、日本の東京にある株式会社東洋精機製作所により製造されているスコット(Scott) No. 363型の曲げ及び摩耗試験機(Folding and Abrasion Tester)を用いて行った。この試験は、合成繊維材料、ゴム及び布の曲げ摩耗や、曲げ疲労に対する抵抗性を測定する産業において広く使用されている。標準的な試験プロトコルによれば、25 mm × 120 mmの二つの被覆繊維試験片を、被覆側を向かい合わせて一緒に配置した。曲げの往復距離を5 cmに設定した。試験片を試験クランプ内に配置し、適用圧力を1 kgに調整した。試験は、曲げのサイクルの数を測定する。サイクルの数は、ナイロン織物に適用された被覆組成物の接着が失われる破壊点まで数えられた。

30

【 0 0 3 7 】

もみ試験の結果を表7に示す。46 × 46平織420デニールナイロン織物上の被覆物の重量は、約30 g / m²であった。

【 0 0 3 8 】

【表 7】

表7ーもみ試験ー破壊までのサイクル

実施例	破壊までのサイクル
1ー比較例	500
2	2, 167
3	6, 500
4	5, 500
5	10, 667
6	9, 167

10

成分 (D) (i)、(D) (iii) 及び (D) (v)、すなわちメタクリロキシ官能性アルコキシシラン、アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン及びエポキシ官能性アルコキシシランを含有する実施例 2 ~ 6 における本発明による硬化性被覆組成物は、エポキシ官能性アルコキシシラン (D) (v) のみを含有する比較例 1 の硬化性被覆組成物よりも顕著に良好な結果を得た。

【0039】

20

表 8 に示される範囲内の量で成分 (A) ~ (F) を混合することにより、本発明による硬化性被覆組成物を調製した。

【0040】

【表 8】

表8—硬化性被覆組成物のための成分(A)～(F)の範囲

成分	範囲(%)	説明
(A)(i)	45.00～70.00	2つのケイ素結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
(A)(ii)	6.00～12.00	3つのケイ素結合水素を有するオルガノハイドロジェンシロキサン
(A)(iii)	0.01～0.60	白金錯体
(B)	0.005～0.075	ヒドロシリル化反応抑制剤
(C)	15.00～35.00	シリコーンMQ樹脂
(D)(i)	0.01～5.00	アクリロキシ又はメタクリロキシ官能性アルコキシシラン
(D)(ii)	0.05～1.00	有機チタン化合物
(D)(iii)	0.01～3.00	アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン
(D)(iv)	0.01～0.30	金属キレート
(D)(v)	0.20～2.00	エポキシ官能性アルコキシシラン
(E)	0.50～15.00	無機フィラー
(F)	0.01～0.50	環状アルケニル基含有ポリシロキサン

【0041】

本発明の本質的な特徴を逸脱することなく、本明細書中に記載する化合物、組成物及び方法において、他の変更がなされてもよい。本明細書中で具体的に示した本発明の実施形態は、単なる例示的なものであり、添付の特許請求の範囲で規定する場合を除いて、本発明の範囲に対する限定とは意図されない。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 K 5/5425 (2006.01) C 0 8 K 5/5425
C 0 9 D 183/04 (2006.01) C 0 9 D 183/04

(74)代理人 100111648

弁理士 梶並 順

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 スウィート、ランドール・ポール

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、ノース・ウォルド・ロード 2 4 3 3

(72)発明者 ブラックウッド、ウィリアム・アール

アメリカ合衆国、ミシガン州、ミッドランド、プリマス 2 4 0 3

(72)発明者 野副 次雄

千葉県千葉市中央区新宿2丁目6番14-1105号

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平06-207105(JP,A)

国際公開第2003/035781(WO,A1)

特開平05-140459(JP,A)

特開2000-063637(JP,A)

特開2004-043815(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08L 83/00-83/16

C08K 5/00-5/59

D06M 13/00-13/535

15/00-15/72

C09D 183/00-183/16