

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7640754号
(P7640754)

(45)発行日 令和7年3月5日(2025.3.5)

(24)登録日 令和7年2月25日(2025.2.25)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 L	83/06 (2006.01)	C 0 8 L	83/06
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36
C 0 8 K	5/541(2006.01)	C 0 8 K	5/541
C 0 8 G	77/18 (2006.01)	C 0 8 G	77/18
C 0 9 J	183/06 (2006.01)	C 0 9 J	183/06
請求項の数 14 (全28頁)			
(21)出願番号	特願2023-577362(P2023-577362)	(73)特許権者	590001418
(86)(22)出願日	令和3年6月28日(2021.6.28)		ダウ シリコーンズ コーポレーション
(65)公表番号	特表2024-521485(P2024-521485 A)		アメリカ合衆国 4 8 6 8 6 - 0 9 9 4
(43)公表日	令和6年5月31日(2024.5.31)		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
(86)国際出願番号	PCT/CN2021/102634	(74)代理人	100092783
(87)国際公開番号	WO2023/272417		弁理士 小林 浩
(87)国際公開日	令和5年1月5日(2023.1.5)	(74)代理人	100095360
審査請求日	令和5年12月14日(2023.12.14)		弁理士 片山 英二
早期審査対象出願		(74)代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(72)発明者	ボン、ジャン
			中華人民共和国 2 0 1 2 0 3 シャンハ
			イ シャンハイ パイロット フリー トレ
			ード ゾーン チャンヘン ロード ナンバ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコーン組成物及びその調製

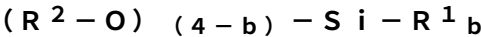
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一構成成分半透明室温加硫性（R T V）シリコーン組成物を調製するためのプロセスであって、

（i）シラノール末端ポリジオルガノシロキサン（a i）をジアセトアミドシラン鎖延長剤（a i i）と反応させて鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（a i i i）を形成することによって、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン（a i）を鎖延長する工程と、

（i i）工程（i）の前記鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（a i i i）を、構造



（式中、bが、0、1又は2であり、R²は、1～15個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基であり、R¹が、R²の1～15個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アリール基；アラルキル基；アミノアルキル基；（メタ）アクリレート基；グリシジルエーテル基；及び前述の有機基中の水素の全部又は一部分をハロゲンで置き換えることにより得られた基であってもよい）の1つ以上のポリアルコキシシラン（a i v）と、塩基性末端封鎖触媒（a v）の存在下で反応させて、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）を形成する工程と、

（i i i）架橋剤（b）、補強性シリカ充填剤（c）、1つ以上の接着促進剤（e）、

及び1つ以上のスズ系縮合触媒（f）を、前記鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）に、混合物を形成するために任意の順序で導入する工程であって、前記補強性シリカ充填剤（c）は任意選択で疎水処理されている、工程と、
（iv）工程（iii）の前記混合物を真空ストリッピングする工程と、

（v）1つ以上の水分捕捉剤（d）を導入する工程と、を含み、
前記ジアセトアミドシラン鎖延長剤（aii）が、構造
 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{R}^{13})-\text{Si}(\text{R}^{14})_2-\text{N}(\text{R}^{13})-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
を有し、式中、各 R^{13} が、同じであり得るか、又は異なり得、1～6個の炭素を有するアルキル基であり、各 R^{14} もまた、同じであり得るか、又は異なり得、1～6個の炭素を有するアルキル基又は2～6個の炭素を有するアルケニル基である、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

10

【請求項2】

前記ジアセトアミドシラン鎖延長剤（aii）が、N，N'－（ジメチルシリレン）ビス[N－エチルアセトアミド]及び／又はN，N'－（ジメチルシリレン）ビス[N－メチルアセトアミド]、メチルビニルビス（N－エチルアセトアミド）シラン、メチルビニルビス（N－メチルアセトアミド）シラン、又はそれらの混合物から選択される、ジアルキルジアセトアミドシランを含む、請求項1に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

【請求項3】

前記鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（aiii）が、工程（i）において、前記シラノール末端ポリジオルガノシロキサン（ai）を、ジアセトアミドシラン鎖延長剤（aii）と、 $20^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ の温度で、5～20分間、混合及び反応させることによって製造される、請求項1又は2に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

20

【請求項4】

可塑剤が、工程（ii）の前に、前記鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（aiii）を含む工程（i）の生成物に導入される、請求項1又は2に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

【請求項5】

工程（ii）の前記反応生成物である前記鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）が、前記一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物中に、前記組成物の40～90重量%の量で存在する、請求項1又は2に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

30

【請求項6】

成分（b）、（c）、（d）、（e）、及び（f）を、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）に、各導入の間に混合しながら順次導入することができる、請求項1又は2に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

【請求項7】

構成成分（f）、（b）、及び（e）を構成成分（a）と一緒に混合し、その後、構成成分（c）を導入し、前記得られる混合物を更に混合して、前記鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）及び／又は前記補強性シリカ充填剤（c）上の化学的に利用可能な残留－OH基が、前記架橋剤（b）及び／又は前記接着促進剤（e）と縮合反応してアルコール副生成物を生成することができ、次いで、これが $50^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ の所定の制御温度で真空ストリッピングによって除去され、その後、構成成分（d）を添加する、請求項1又は2に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

40

【請求項8】

鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）に添加された第1の構成成分が、前記補強性シリカ充填剤（c）であり、次いで、他の構成成分

50

を任意の添加順序で添加する、請求項 1 又は 2 に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を調製するためのプロセス。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のプロセスによって得られた、又は得ることができる、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物。

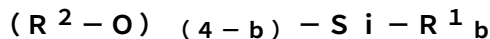
【請求項 10】

一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物であって、

（a）以下の工程（i）、工程（ii）のプロセスの鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物（a）を、

工程（i）シラノール末端ポリジオルガノシロキサン（ai）をジアセトアミドシラン鎖延長剤（aii）と反応させて鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（aiii）を形成することによって、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン（ai）を鎖延長する工程、

工程（ii）工程（i）の前記鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（aiii）を、構造



（式中、b が、0、1 又は 2 であり、 R^2 は、1～15 個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基であり、 R^1 が、 R^2 の 1～15 個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基；シクロアルキル基；アルケニル基；アリール基；アラルキル基；アミノアルキル基；（メタ）アクリレート基；グリシジルエーテル基；及び前述の有機基中の水素の全部又は一部分をハロゲンで置き換えることにより得られた基であってもよい）の 1 つ以上のポリアルコキシシラン（aiv）と、塩基性末端封鎖触媒（av）の存在下で、反応させる工程、

（b）架橋剤と、

（c）任意選択で疎水処理されていてもよい、補強性シリカ充填剤と、

（d）1 つ以上の水分捕捉剤と、

（e）1 つ以上の接着促進剤と、

（f）スズ系触媒と、一緒に含み、

前記ジアセトアミドシラン鎖延長剤（aii）が、構造

$CH_3-C(=O)-N(R^{13})-Si(R^{14})_2-N(R^{13})-C(=O)-CH_3$ を有し、式中、各 R^{13} が、同じであり得るか、又は異なり得、1～6 個の炭素を有するアルキル基であり、各 R^{14} もまた、同じであり得るか、又は異なり得、1～6 個の炭素を有するアルキル基又は 2～6 個の炭素を有するアルケニル基である、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物。

【請求項 11】

請求項 9 又は 10 に記載の組成物の硬化生成物である、半透明硬化シーラント。

【請求項 12】

ポリ塩化ビニル基材への接着性を向上させるための、請求項 1 又は 2 に記載のプロセスによって調製された一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物の使用。

【請求項 13】

PVC 窓及びドアフレームの製造における、建築物のためのグレージングユニットを封止するための低弾性シリコンシーラント組成物としての、耐候性のためのエラストマーコーティング組成物としての、請求項 9 又は 10 に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物の使用。

【請求項 14】

一方又は両方が PVC 基材である 2 つの基材の間の空間を充填し、それによってその間にシールを作成する方法であって、

a) 請求項 9 又は 10 に記載の一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を提供する工程と、

b) 前記一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物を第 1 の基材に塗布

10

20

30

40

50

し、第2の基材を、前記第1の基材に塗布された前記シリコン組成物と接触させる工程、又は

c) 第1の基材及び第2の基材の配置によって形成された空間を、前記一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物で充填し、前記組成物を硬化させる工程であって、前記第1の基材、前記第2の基材、若しくは前記第1及び第2の基材が、ポリ塩化ビニル(PVC)から作製される、工程と、を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマーと、スズ系触媒と、を含む、一構成成分半透明室温加硫性(room temperature vulcanisable、RTV)シリコン組成物の調製プロセスに関する。このプロセスは、水分の不存在下で貯蔵安定性であり、周囲温度で大気水分の存在下で硬化可能である一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物を生成する。このプロセスから得られる一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物は、ポリ塩化ビニル(polyvinyl chloride、PVC)基材に対して優れた接着特性を有することが予想外に見出された。

【背景技術】

【0002】

室温加硫性(RTV)シリコンゴム組成物(以下、「RTV組成物」と称される)は、周知である。概して、このような組成物は、

末端ケイ素原子へのアルキレン結合を有していてもよい、-OH末端ブロックジオルガノポリシロキサンポリマー又はアルコキシ末端ブロックポリジオルガノシロキサンポリマーと、

1つ以上の好適な架橋剤と、を含む。

【0003】

架橋剤は、それぞれのポリマーの-OH及び/又はアルコキシ基と反応し、それによって組成物を架橋してエラストマー生成物を形成するように設計されている。1つ以上の追加の材料、例えば、触媒、補強性充填剤、非補強性充填剤、可塑剤/延長剤、難燃剤、耐溶剤性添加剤、殺生物剤などもまた、しばしば必要に応じてこれらの組成物に組み込まれる。

【0004】

例えば、ジー、トリ-、又はテトラアルコキシシラン(ポリアルコキシシラン)とシラノール末端ポリジオルガノシロキサンポリマーとを触媒の存在下で反応させることによって、アルコキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサンポリマーを調製するためのいくつかのルートが当技術分野において知られている。予想できることだが、この反応は容易ではない。実際、シラノール基は、触媒の非存在下では、周囲温度でアルコキシシラン基と容易には反応しない。この目的に好適な触媒として多種多様な化合物が提案されてきた。いくつか、例えば、硫酸、塩酸、ルイス酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化テトラメチルアンモニウムは、一般に化学的に過酷であり、シラノールとアルコキシシランとの縮合に関与する場合、結合の切断及びランダムな再配置を引き起こすことが見出されている。水酸化リチウムは、無機固体であり、溶液として反応に導入するためには、メタノールなどの極性溶媒を必要とする。しかしながら、メタノールの存在により、例えばリチウムメトキシドの形態の触媒が連続的に再生され、その結果、得られるポリマー反応生成物が、当該再生されたりチウム触媒との相互作用に起因する急速な粘度低下を示す。更に、これらの触媒の多くは不快な臭気を放出する場合があります、目及び皮膚にとって危険であるが、それらの除去は困難である場合が多く、面倒で費用のかかる余分な工程が必要になる。

【0005】

少なくとも1つのSi-アルコキシ結合、例えば、末端反応性シリル基中のSi-メトキシ結合を有し、ポリジオルガノシロキサンポリマー骨格を有するシリコンシーラント

10

20

30

40

50

組成物は、それらが低い粘度並びに良好な水分透過性、及び耐候性を有するため、建設産業におけるシーラントに広く使用されている。建築産業では、概して、一構成成分組成物を使用することが好まれているが、これは、対象基材上への塗布直前に成分を混合する必要がなく、優れた作業性を有する組成物を提供するためである。

【0006】

このようなシーラント組成物は、多くの場合、少量の応力によって高度に伸縮することができる低弾性率硬化生成物を作り出すために提供される。低弾性率室温加硫性（RTV）シリコン組成物は、多種多様な用途で使用され得る。例えば、それらは、高速道路シーラントとして、そしてより最近、高層建築物の建設において、かなりの商業的成功を達成している。高層建築物の建設の場合には、窓ガラスを建築構造物のそれぞれのフレーム（金属製又はPVC製）に接着するために、又は「鏡付き」高層建築物、すなわち、建築物の外部が大きな鏡である外観を有する高層建築物の建築に使用するために、低弾性シーラント及び／又は接着剤を利用することが、美観及びエネルギー節約の両方の理由から、望ましく、しばしば極めて重要である。低弾性率特性は、結果として得られる硬化シリコンエラストマーが、凝集又は接着破壊を引き起こすことなく、風などによる建物の動きによって容易に圧縮及び膨張することを可能にする。

【0007】

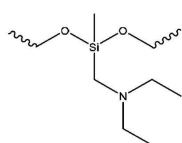
低弾性率シーラントは、典型的には、反応基で末端封鎖されるが、低架橋密度を有する架橋エラストマー生成物を生成するために、ポリマー鎖に沿ってケイ素原子に結合している低レベルの反応基を有する、高い分子量／鎖長のポリジオルガノシロキサンポリマーに依存する。そのようなポリマーは、多くの場合、好適な反応性シランが組成物の硬化中に鎖延長剤として利用され得る鎖延長プロセスを使用して調製されている。

【0008】

例えば、米国特許出願公開第2004／0122199号は、鎖延長ポリマー生成物、及び少なくとも1つのジアルキルアミノメチルアルキルジアルコキシシラン鎖延長剤を使用してそれを生成するための方法を開示しており、これは、以下のものの－OH末端ポリマー出発材料又はそれに類似したものの間の鎖延長連結をもたらす

【0009】

【化1】



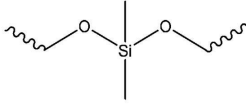
米国特許出願公開第2004／0122199号では、得られた鎖延長ポリマーの末端－OH基は、続いて、上述のようにアルコキシ基で末端ブロックされてもよく、読者は、得られる鎖延長ポリマーが改善された貯蔵安定性及び増加した粘度を有することを助言される。

【0010】

鎖延長はまた、いくつかの二液型シリコンシーラント組成物に利用される。例えば、米国特許第5290826号は、2つの部分と一緒に混合されたときに深部で急速に硬化する超低弾性率二液型シーラント組成物における鎖延長ポリマーの別の使用を記載している。第1の部分は、ヒドロキシル末端ブロックポリジオルガノシロキサン、非補強性非酸性充填剤、ジアセトアミドシラン鎖延長剤、及びアミノキシシリコン化合物から本質的になり、第2の部分は、ヒドロキシル末端ブロックポリジオルガノシロキサン、非補強性非酸性充填剤、及び水から本質的になる。一緒に混合すると、得られる組成物は、深部で急速に硬化し、ポリマーは末端封鎖されない。この場合、2つの－OH末端ポリマー出発材料間に形成された鎖延長結合は異なり、以下に提供される。

【0011】

【化 2】



【0012】

しかしながら、残念なことに、一構成成分組成物（例えば、一構成成分アルコキシ半透明シーラント組成物）の多くは、PVCに対して劣った接着特性を有することがよく知られている。これは、凝集又は接着破壊を引き起こすことなく、風などによる建築物の動きによって容易に圧縮及び膨張することができるため、高層建築物の建設において低弾性シーラントを使用したいという要望を考えると、長期的な問題であることが判明している。

10

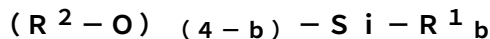
【0013】

一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物を調製するためのプロセスであって、

(i) シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) をジアセトアミドシラン鎖延長剤 (a i i) と反応させて鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を形成することによって、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) を鎖延長する工程と、

(i i) 工程 (i) の鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を、構造

20



(式中、b が、0、1 又は 2 であり、 R^2 は、1～15 個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基であり、 R^1 が、任意の好適な基、すなわち R^2 などの一価の炭化水素ラジカル、シクロアルキル基；アルケニル基、アリール基；アラルキル基、アミノアルキル基、(メタ) アクリレート基、グリシジルエーテル基、及び前述の有機基中の水素の全部又は一部分をハロゲンで置き換えることにより得られた基であってもよい) の 1 つ以上のポリアルコキシシラン (a i v) と、塩基性末端封鎖触媒 (a v) の存在下で反応させて、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物 (a) を形成する工程と、

(i i i) 橋剤 (b)、任意選択で疎水処理された補強性シリカ充填剤 (c)、1 つ以上の接着促進剤 (e)、及び 1 つ以上のスズ系縮合触媒 (f) を、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー (a) に導入する工程と、混合物を形成するために任意の好適な順序で、

30

(i v) 工程 (i i i) の混合物を真空ストリッピングする工程と、

(v) 1 つ以上の水分捕捉剤 (d) を導入する工程と、を含む、プロセスが提供される。

【0014】

一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物であって、

(i) シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) をジアセトアミドシラン鎖延長剤 (a i i) と反応させて鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を形成することによって、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) を鎖延長する工程と、

40

(i i) 工程 (i) の鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を、構造 $(R^2-O)_{(4-b)}-Si-R^1_b$

(式中、b は、0、1 又は 2 であり、 R^2 は、1～15 個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基であり、 R^1 は、任意の好適な基、すなわち R^2 などの一価の炭化水素ラジカル、シクロアルキル基；アルケニル基、アリール基；アラルキル基、アミノアルキル基、(メタ) アクリレート基、グリシジルエーテル基、及び前述の有機基中の水素の全部又は一部分をハロゲンで置き換えることにより得られた基であってもよい) の 1 つ以上のポリアルコキシシラン (a i v) と、塩基性末端封鎖触媒 (a v) の存在下で反応させて、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物 (

50

a) を形成する工程と、

(i i i) 架橋剤 (b)、任意選択で疎水処理された補強性シリカ充填剤 (c)、1つ以上の接着促進剤 (e)、及び1つ以上のスズ系縮合触媒 (f) を、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー (a) に導入する工程と、混合物を形成するために任意の好適な順序で、

(i v) 工程 (i i i) の混合物を真空ストリッピングする工程と、

(v) 1つ以上の水分捕捉剤 (d) を導入する工程と、を含むプロセスによって得られた、又は得ることができる、一構成成分半透明室温加硫性 (R T V) シリコーン組成物が提供される。

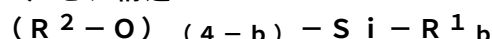
【0015】

一構成成分半透明室温加硫性 (R T V) シリコーン組成物であって、

(a) 以下のプロセス；

(i) シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) をジアセトアミドシラン鎖延長剤 (a i i) と反応させて鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を形成することによって、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) を鎖延長すること、

(i i) 工程 (i) の鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を、構造



(式中、bが、0、1又は2であり、 R^2 は、1～15個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基であり、 R^1 が、任意の好適な基、すなわち R^2 などの一価の炭化水素ラジカル、シクロアルキル基；アルケニル基、アリール基；アラルキル基、アミノアルキル基、(メタ)アクリレート基、グリシジルエーテル基、及び前述の有機基中の水素の全部又は一部分をハロゲンで置き換えることにより得られた基であってもよい)の1つ以上のポリアルコキシシラン (a i v) と、塩基性末端封鎖触媒 (a v) の存在下で、反応させること、の鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応生成物を、

(b) 架橋剤と、

(c) 任意選択で疎水処理されていてもよい補強性シリカ充填剤と、

(d) 1つ以上の水分捕捉剤と、

(e) 1つ以上の接着促進剤と、

(f) スズ系触媒と、一緒に含む、一構成成分半透明室温加硫性 (R T V) シリコーン組成物が本明細書において提供される。

【0016】

また、上記の硬化生成物である硬化シーラント生成物も提供される。

【0017】

ポリ塩化ビニル基材への接着性を向上させるための、本明細書に記載のプロセスによって調製された一構成成分半透明室温加硫性 (R T V) シリコーン組成物の使用も提供される。

【0018】

驚くべきことに、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマーを含む一構成成分半透明室温加硫性 (R T V) シリコーン組成物は、ジアセトアミドシラン鎖延長剤で鎖延長した場合、接着促進剤の濃度を増加させることによって引き起こされる可能性のある黄変及び／又はチタネートの存在の増加によるシーラントの着色などの半透明シーラント接着を改善しようとする試みの間に以前に遭遇した既知の問題を回避しながら、ポリ塩化ビニル (P V C) への接着が従来困難であった接着における有意な改善を予想外に提供することが見出された。

【0019】

シラノール末端ポリジオルガノシロキサン (a i) は、1分子当たり少なくとも2つのシラノール基を有し、以下の式を有し得る：

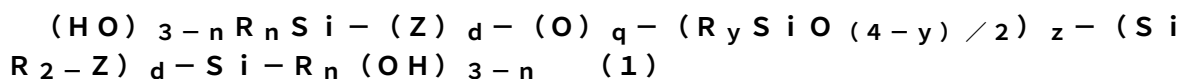
10

20

30

40

50

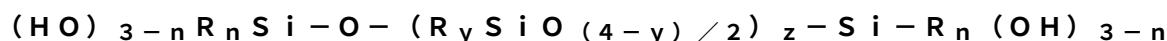


(式中、各Rは、アルキル基、アルケニル基、又はアリアル基であり、Zは、二価の有機基であり、

dは、0又は1であり、qは、0又は1であり、 $d+q=1$ であり；nは、0、1又は2であり、yは、0、1、又は2であり、zは、当該オルガノポリシロキサンポリマー(ai)が、スピンドルLV-4(1, 000~2, 000, 000mPa・sの範囲の粘度用に設計された)を備えたBrookfield(登録商標)回転粘度計を使用し、毎分20回転の剪断速度で測定して、25℃で1, 000~100, 000mPa・s、あるいは25℃で5, 000~90, 000mPa・sの粘度を有するような整数である)。
したがって、接尾辞zは、約200~約5000の整数であってもよい。

【0020】

典型的には、上記において、dは、0であり、qは、1であり、かつnは、1若しくは2であるか、あるいはnは、2である。このような場合、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン(ai)は、以下の構造を有し、



R、y、及びzが上記の通りである場合、yの平均値は約2である、すなわち、シラノール末端ポリマーは実質的に(すなわち、(>)90%超直鎖状、あるいは>97%直鎖状)である。

【0021】

各Rは、アルキル基、あるいは1~10個の炭素原子、あるいは1~6個の炭素原子、あるいは1~4個の炭素原子を有するアルキル基、あるいはメチル又はエチル基；アルケニル基、あるいは2~10個の炭素原子、あるいは2~6個の炭素原子を有するアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、及びヘキセニル基；芳香族基、あるいは6~20個の炭素原子を有する芳香族基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などの置換脂肪族有機基、アミノアルキル基、ポリアミノアルキル基、及び／又はエポキシアルキル基、から個別に選択される。

【0022】

各Zは、独立して、1~10個の炭素原子を有するアルキレン基から選択される。1つの代替例では、各Zは独立して、2~6個の炭素原子を有するアルキレン基から選択され、更なる代替例では、各Zは、独立して、2~4個の炭素原子を有するアルキレン基から選択される。各アルキレン基は、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、及び／又はヘキシレン基から個別に選択され得る。しかしながら、先に示したように、本事例では、dは、通常0(ゼロ)である。

【0023】

シラノール末端ポリジオルガノシロキサン(ai)は、式(1)によって表される単一のシロキサンであり得るか、又は前述の式によって表されるポリジオルガノシロキサンポリマーの混合物であり得る。したがって、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン(ai)に関する「シロキサンポリマー混合物」という用語は、任意の個別のポリジオルガノシロキサンポリマー(ai)又はポリジオルガノシロキサンポリマー(ai)の混合物を含むことを意味する。

【0024】

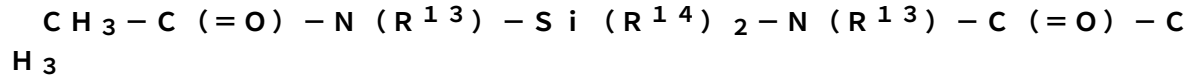
重合度(Degree of Polymerization、DP)(すなわち、実質的に上記式におけるz)は、通常、シリコンの巨大分子若しくはポリマー又はオリゴマー分子中のモノマー単位の数として定義される。合成ポリマーは、異なる重合度を有する巨大分子種、したがって異なる分子量を有する巨大分子種の混合物から本質的になる。異なるタイプの平均ポリマー分子量が存在し、それらは異なる実験で測定することができる。2つの最重要のものは、数平均分子量(Mn)及び重量平均分子量(Mw)である。シリコンポリマーのMn及びMwは、ゲル浸透クロマトグラフィー(Gel permeation chromatography、GPC)によって、約10~15%の精度で測定することができる。この技術は標準的であり

、 M_w 、 M_n 、及び多分散指数（ PI ）が得られる。重合度（ DP ）= M_n/M_u であり、式中、 M_n はGPC測定からの数平均分子量であり、 M_u はモノマー単位の分子量である。 $PI=M_w/M_n$ である。 DP は、 M_w によりポリマーの粘度に関連し、 DP が高くなるほど粘度が高くなる。

【0025】

本プロセスの工程（ i ）において、上記のシラノール末端ポリオルガノシロキサン（ ai ）は、少なくとも1つのジアセトアミドシラン鎖延長剤（ aii ）を使用して鎖延長される。

そのようなジアセトアミドシラン（ aii ）は、例えば、米国特許第5017628号及び同第3996184号に記載されているような低弾性率シーラント配合物のための公知の鎖延長材料である。ジアセトアミドシラン鎖延長剤（ aii ）は、例えば、構造



を有し得、式中、各 R^{13} は、同じであり得るか、又は異なり得、上記で定義されるような R と同じであってもよく、あるいは、各 R^{13} は、同じであり得るか、又は異なり得、1～6個の炭素、あるいは1～4個の炭素を有するアルキル基を含んでもよい。各 R^{14} はまた、同じであり得るか、又は異なり得、また、上記で定義されるような R と同じであってもよいが、好ましくは、1～6個の炭素、あるいは1～4個の炭素を有するアルキル基、又は2～6個の炭素、あるいは2～4個の炭素を有するアルケニル基、あるいはビニルである。使用中、ジアセトアミドシラン鎖延長剤は、以下のうちの1つ以上から選択され得る。

- N, N' －（ジメチルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕
- N, N' －（ジメチルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕
- N, N' －（ジエチルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕
- N, N' －（ジエチルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕
- N, N' －（ジメチルシリレン）ビス〔 N －プロピルアセトアミド〕
- N, N' －（ジエチルシリレン）ビス〔 N －プロピルアセトアミド〕
- N, N' －（ジプロピルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕
- N, N' －（ジプロピルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕
- N, N' －（メチルビニルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕
- N, N' －（エチルビニルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕
- N, N' －（プロピルビニルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕
- N, N' －（メチルビニルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕
- N, N' －（エチルビニルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕、及び／又は
- N, N' －（プロピルビニルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕。

【0026】

代替例では、ジアセトアミドシラン鎖延長剤は、 N, N' －（ジメチルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕及び／又は N, N' －（ジメチルシリレン）ビス〔 N －メチルアセトアミド〕から選択されるジアルキルジアセトアミドシランであり得る。あるいは、ジアルキルジアセトアミドシランは、 N, N' －（ジメチルシリレン）ビス〔 N －エチルアセトアミド〕である。

【0027】

ジアセトアミドシラン鎖延長剤（ aii ）は、組成物の0.01～5重量%、あるいは組成物の0.01～3重量%、あるいは組成物の0.01～2.5重量%、あるいは組成物の0.05～1重量%の量で、工程（ i ）中に存在する。

【0028】

鎖延長シラノール末端ポリオルガノシロキサン中間体（ $aiii$ ）は、工程（ i ）において、シラノール末端ポリオルガノシロキサン（ ai ）を、ジアセトアミドシラン鎖延長剤（ aii ）と、室温又は20℃～40℃の温度で、5～20分間、又は得られる混合物中に最小残留ジアセトアミドシラン鎖延長剤（ aii ）が検出され得るまで、混合及

び反応させることによって製造される。混合は、任意の好適なタイプのミキサー、例えば、スピードミキサー又はTurelloミキサー内で行われ得る。

【0029】

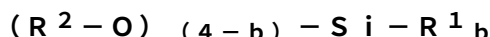
所望であれば、以後可塑剤と称される好適な可塑剤／増量剤（時には加工助剤として同定される）を、工程（ii）の前に、鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（a i i i）を含む工程（i）の生成物に導入することができる。これは、工程（i）の鎖延長プロセスが、鎖延長を受けるポリマーの粘度を有意に増加させ、可塑剤の導入が、所望であれば、工程（ii）（以下に記載される末端封鎖工程）の前に、鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（a i i i）の粘度を低減させるためである。

【0030】

工程（i）が完了したことが満たされると、工程（ii）が進行し得、ここで、鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体（a i i i）は、塩基性末端封鎖触媒（a v）の存在下で、上記で定義されるような1つ以上のポリアルコキシシラン（a i v）と反応させることによってアルコキシ末端封鎖される。

【0031】

1つ以上のポリアルコキシシラン（a i v）は、構造



（式中、bは、0、1、又は2、あるいは0又は1であり、 R^2 は、1～15個の炭素、1～10個の炭素、あるいは1～6個の炭素有するアルキル基であり、直鎖状又は分枝状の、例えば、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ペンチル、及びヘキシルであってもよく、あるいはメチル又はエチルであってもよく、あるいは R^2 は、メチル基であってもよい）の1つ以上のポリアルコキシシラン出発物質と反応させる。 R^1 は、任意の好適な基、すなわち、置換又は非置換、例えば、フッ素及び塩素などのハロゲンによって置換され得る R^2 などの一価の炭化水素ラジカル、例えば、トリフルオロプロピル及び／又はパーフルオロプロピル；シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基）；アルケニル基（例えば、ビニル基及びアリル基）；アール基（例えば、フェニル基及びトリル基）；アラルキル基（例えば、2-フェニルエチル基）；並びに前述の有機基中の水素の全部又は一部をハロゲンで置き換えることにより得られた基などが挙げられる。一実施形態において、 R^1 は、ビニル基、メチル基、又はエチル基、あるいはビニル基又はメチル基、あるいはメチル基であり得る。bが0又は1である場合、これは、ポリアルコキシシランが4つ又は3つのアルコキシ基を有することを意味する。典型的には、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン（a i）は、末端ケイ素1つ当たり1つの末端シラノール結合（ $-Si-OH$ ）を有し、そのような場合、末端封鎖反応によって、3つの Si -アルコキシ結合又は2つの Si -アルコキシ結合を含む（ $-Si-OH$ ）を置換する末端基、例えば、アルキル又はビニルなどが生成される。

【0032】

典型的には、末端封鎖反応のための出発材料中に存在するポリアルコキシシラン（a i v）の量は、ポリマー上の $-OH$ 基の量に対して少なくとも等モル量のポリアルコキシシランが存在するように決定される。したがって、使用される中間体（a i i i）の粘度／鎖長が大きいほど、ポリマー中に存在する $-OH$ 基の数が少なくなり、その結果、必要なポリアルコキシシラン（a i v）が少なくなる。同様に、その逆も正しい、すなわち、使用される中間体（a i i i）の粘度／鎖長が小さいほど、中間体（a i i i）中に存在する $-OH$ 基の数が多くなり、その結果として、より多量のポリアルコキシシラン（a i v）が必要とされる。しかしながら、場合によっては、著しくモル過剰のポリアルコキシシラン（a i v）を含むことが好ましく、そのため、末端封鎖反応の終了時に、すなわち、アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー反応最終生成物中に存在する任意の残留未反応ポリアルコキシシラン（a i v）が、次いで、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物中の架橋剤として利用される。したがって、本明細書の一実施形態では、好ましくは、末端封鎖される中間体（a i i i）上の $-OH$ 基に対してモル過剰のポリアルコキシシラン（a i v）が存在する。

10

20

30

40

50

【0033】

本明細書の開示に従って利用される末端封鎖触媒（a v）は、アルコキシ末端封鎖反応を触媒する任意の好適な塩基性触媒であってもよい。このような好適な塩基性触媒としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムアミン、塩基性無機酸化物、チタン／アミンの組み合わせ、カルボン酸／アミンの組み合わせ、N，N′-二置換ヒドロキシルアミン、カルバメート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの金属水酸化物、及びオキシム含有有機化合物が挙げられる。しかしながら、塩基性触媒の1つの特に好ましい群は、アミジン基、グアニジン基、アミジン基及び／又はグアニジン基の誘導体、又はそれらの混合物から選択される1つ以上の基を含む、1つ以上の直鎖状、分枝状又は環状分子である。

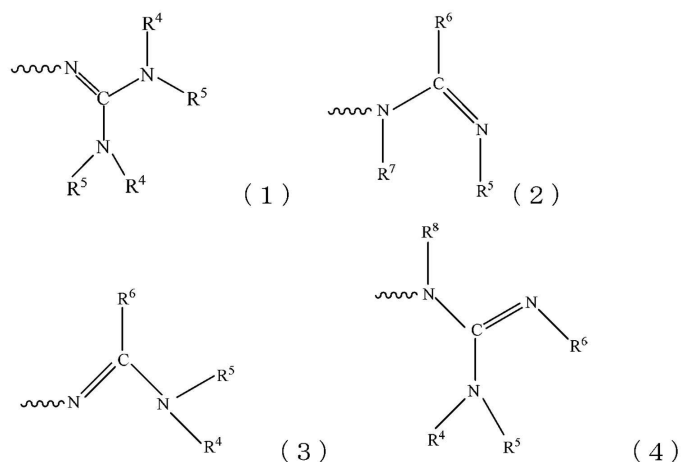
10

【0034】

アミジン基又はグアニジン基は、以下に示される基／構造（1）～（4）のうちの1つ以上を含有する、直鎖状、分枝鎖、若しくは環状ケイ素含有分子、又は直鎖状、分枝状、若しくは環状有機分子を含んでもよい。

【0035】

【化3】



20

式中、各R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は、同じであり得るか、又は異なり得、水素、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アラルキル基から選択されてもよい、又はあるいは、R⁴及びR⁵、若しくはR⁶及びR⁵、若しくはR⁷及びR⁵、若しくはR⁸及びR⁴は、環構造を任意選択的に形成してもよく、例えば、それらは、環構造を作り出すために不均一置換アルキレン基を形成してもよく、不均一置換は、酸素又は窒素原子による。

30

【0036】

一実施形態では、基／構造（1）～（4）は、窒素が、例えば以下のアルキレン基を介してケイ素原子に結合しているシラン構造の一部であり得る。



式中、Zは、先に記載された通りであり、各R¹⁰は、同じであり得るか、又は異なり得、ヒドロキシル基及び／又は加水分解性基（本明細書において後で架橋剤（c）に関連して記載されるものなど）、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、又はアラルキル基であり得、Aは、上記基／構造（1）～（4）のうちの1つである。

40

【0037】

更なる代替例では、上記基／構造（1）～（4）のいずれか1つは、アルキド樹脂、油変性アルキド樹脂、飽和又は不飽和ポリエステル、天然油、エポキシド、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、エチレン-プロピレンコポリマー、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド及びこれらの塩、フェノール樹脂、ポリオキシメチレンホモポリマー及びコポリマー、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリスルフィドゴム、ニトロセルロース、ビニルブチレート、ビニルポ

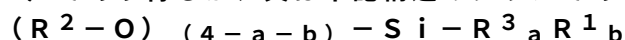
50

リマー、エチルセルロース、セルロースアセテート及び／又はブチレート、レーヨン、シエラック、ワックス、エチレンコポリマー、有機ゴム、ポリシロキサン、ポリエーテルシロキサン、シリコン樹脂、ポリエーテル、ポリエーテルエステル及び／又はポリエーテルカーボネートからなる群から選択されるポリマーラジカルに結合し得る。基／構造(1)～(4)がシロキサンラジカルに結合している場合、それらは、 $206 \sim 50,000 \text{ g/mol}$ 、特に $280 \sim 25,000 \text{ g/mol}$ 、特に好ましくは $354 \sim 15,000 \text{ g/mol}$ の範囲の平均分子量を有するポリシロキサンラジカルに結合し得る。そのようなポリシロキサンラジカルを有する末端封鎖触媒は、典型的には室温で液体であり、低い蒸気圧を有し、シリコンポリマーをベースとする硬化性組成物中で特に容易に相溶可能であり、これに関連して特にほとんど分離も移行もしない傾向がある。

10

【0038】

例えば、末端封鎖触媒(av)は、構造 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}=\text{NH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ を有する1,1,3,3-テトラメチルグアニジン(1,1,3,3-tetramethylguanidine、TMG)であり得るか、又は下記構造のシランであり得る。



式中、 R^2 、 R^1 、及びbは、上記の通りであり、aは、1であり、 R^3 は、 $\text{Z}^1-\text{N}=\text{C}-(\text{NR}^5\text{R}^4)_2$ であり、

式中、 R^5 及び R^4 は、上記で定義された通りであり、 Z^1 は、2～6個の炭素を有するアルキレン基又はオキシアルキレン基であり、aは、1である。

【0039】

具体例としては、2-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、及び2-[3-(メチルジメトキシシリル)プロピル]-1,1,3,3-テトラメチルグアニジンが挙げられる。

20

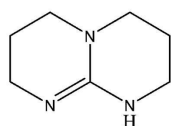
【0040】

あるいは、末端封鎖触媒(av)は、例えば、

以下に示されるトリアザビシクロデセン(1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカー-5-エン(1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene、TBD))、又は

【0041】

【化4】

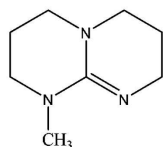


30

以下に示される7-メチル-1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカー-5-エン(7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene、mTBD)などの環状グアニジンであり得る。

【0042】

【化5】



40

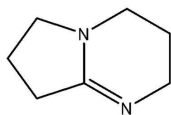
【0043】

あるいは、末端封鎖触媒(av)は、例えば、以下に示される1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー-5-エン(1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene、DBN)、

【0044】

50

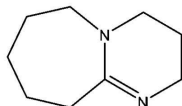
【化 6】



又は以下に示される 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカー 7-エン (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene、D B U) などの環状アミジンであり得る。

【0045】

【化 7】



【0046】

本プロセスの工程 (i i) が、(例えば、磁気攪拌棒又はオーバーヘッド機械式攪拌機を用いて) 連続的に混合することができる場合、末端封鎖触媒 (a v) を固体として直接添加することができる。更に、末端封鎖触媒 (a v) を微粉末の形態で反応環境に導入することができる場合、溶媒は、任意選択である。反応成分を混合し、静置する場合、末端封鎖触媒 (a v) は、確実に均一に分散させるために溶液として送達され得る。溶液で供給される場合、溶媒は、例えば、トリメチル末端ポリジメチルシロキサン又はトルエンなどの相溶性シリコン又は有機溶媒であり得る。しかしながら、V O C問題を最小限にするために、末端封鎖触媒の供給のための好ましい液体は、実際には、シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を末端封鎖するために利用されるポリアルコキシシラン (a i v) 又はそのうちの 1 つ、例えばビニルトリメトキシシラン及び／又はメチルトリメトキシシランであることが見出された。

【0047】

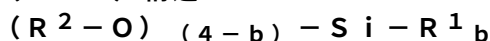
所望であれば、使用される末端封鎖触媒 (a v)、すなわち、アミジン基、グアニジン基、当該アミジン基及び／又はグアニジン基の誘導体、又はそれらの混合物から選択される 1 つ以上の基を含む、1 つ以上の直鎖状、分枝状又は環状分子が、アルコキシ末端封鎖ポリマー反応最終生成物中に残っていてもよい。あるいは、その物理的特性に応じて、末端封鎖触媒 (a v) は、その価値があるかつ／又は所望される場合、反応の完了後にポリマー反応最終生成物から抽出されてもよい。触媒抽出は、必要であれば、反応プロセスの最後に行われ、中和／安定化剤の任意選択の導入の前又は後に行ってもよい。選択される抽出方法は、末端封鎖触媒の物理的性質に依存し、例えば、濾過又は場合によっては真空蒸留による。

【0048】

工程 (i i) が行われる場合、それは、(例えば、一構成成分半透明室温加硫性 (R T V) シリコン組成物又は同様の組成物を作製するための) 後続の追加の工程の非存在下で、最終混合物の重量に基づいて：

(a i i i) 成分の 40 重量%～99.5 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 60～99.5 重量%、あるいは成分の 70～99.5 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 80～99.5 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 90～99.5 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 95～99.5 重量%の量の鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体と、

(a i v) 構造：



(式中、b が、0、1 又は 2 であり、 R^2 は、1～15 個の炭素を有する直鎖状又は分枝状であり得るアルキル基であり、 R^1 が、任意の好適な基、すなわち R^2 などの一価の炭化水素ラジカル、シクロアルキル基；アルケニル基、アリール基；アラルキル基、及び先行する有機基中の水素の全部又は一部をハロゲンで置換することによって得られた基な

10

20

30

40

50

どの一価の炭化水素ラジカルであり得、工程 (i i) 成分の約 0.5 ~ 60 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 0.5 ~ 40 重量%、工程 (i i) 成分の 0.5 ~ 30 重量%、工程 (i i) 成分の 0.5 ~ 20 重量%、工程 (i i) 成分の 0.5 ~ 10 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 0.5 ~ 5 重量%、あるいは工程 (i i) 成分の 0.25 ~ 2.5 重量%の量であってもよい) 1つ以上のポリアルコキシシランと、

(a v) アルコキシ末端封鎖反応を触媒する任意の好適な塩基性触媒の形態の末端封鎖触媒と、を含み得る。このような好適な塩基性触媒としては、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウムアミン、塩基性無機酸化物、チタン／アミンの組み合わせ、カルボン酸／アミンの組み合わせ、N, N' -二置換ヒドロキシルアミン、カルバメート、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどの金属水酸化物、及びオキシム含有有機化合物が挙げられるが、好ましくは、少なくとも1つのアミジン基、グアニジン基、又は当該アミジン基及び／若しくはグアニジン基の誘導体、又はそれらの混合物を含む1つ以上の直鎖状、分枝状又は環状分子からなる。

【0049】

末端封鎖触媒 (a v) は、使用のために選択された触媒に依存して、任意の好適な量で導入され得る。少なくとも1つのアミジン基、グアニジン基、又は当該アミジン基及び／若しくはグアニジン基の誘導体、又はそれらの混合物を含む、当該好ましい1つ以上の直鎖状、分枝状又は環状分子の場合、触媒は、工程 (i i) 成分の 0.0005 ~ 0.75 重量%の量で提供される。

【0050】

必要に応じて、1種以上のポリアルコキシシラン (a i v) は、他の箇所で説明した理由により大いに過剰な量で提供されてもよいことを想起されたい。上記工程 (i i) の開始前に可塑剤を添加する場合、成分 (a i i i) は、鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) と可塑剤との混合物である。

【0051】

一実施形態では、典型的には、鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体 (a i i i) を好適なミキサーに導入し、攪拌し、次いで、1つ以上のポリアルコキシシラン (a i v) を添加し、得られる混合物を再び混合する。工程 (i i) には、任意の好適な混合時間、例えば 10 ~ 30 分、あるいは 10 ~ 20 分を使用してよい。

【0052】

任意選択的に、工程 (i i) における混合は、約 100 °C までの高温、例えば、35 ~ 100 °C、あるいは 50 ~ 80 °C で行われてもよい。末端封鎖触媒は、必要であると考えられる場合、1つ以上のポリアルコキシシランの添加前に、添加と同時に、又は添加後に導入してよい。

【0053】

工程 (i i) の得られる生成物は、所望であれば、副生成物及び末端封鎖触媒などから単離することができる。あるいは、過剰のポリアルコキシシラン (a i v) が存在しないように、等モル量の間体 (a i i i) 及びポリアルコキシシラン (a i v) が反応プロセスにおいて利用されてもよいが、同様に、所望であれば、過剰のポリアルコキシシラン (a i v) が上記反応混合物に添加されてもよく、過剰のポリアルコキシシラン (a i v) があれば、一構成成分半透明室温加硫性 (RTV) シリコーン組成物の調製において、架橋剤 (c) として、又は架橋剤 (c) の一部分として利用されることが意図されている。

【0054】

前述したように、可塑剤を導入してもよい。典型的には、これは工程 (i) の後であって工程 (i i) の前に行われるが、好ましい場合には、工程 (i i) の後、あるいは工程 (i i i) の間又はその後に添加されてもよい。選択される可塑剤は、参照により本明細書に組み込まれる英国特許第 2 4 4 5 8 2 1 号で特定される可塑剤のいずれかであってもよい。

【0055】

可塑剤の例としては、非反応性直鎖状シロキサン、例えば、トリアルキル末端ポリジオ

10

20

30

40

50

ルガノシロキサン、例えば、トリメチル末端ポリジメチルシロキサン、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、及び他の短鎖直鎖状シロキサン、例えば、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、ドデカメチルペンタシロキサン、テトラデカメチルヘキサシロキサン、ヘキサデカメチルヘプタシロキサン、ヘプタメチル-3-[(トリメチルシリル)オキシ]トリシロキサン、環状シロキサン、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン；任意選択的に、 $0.5 \sim 5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ($5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ は 100°C での試験を必要とする) に対しては、ガラス毛细管粘度計を使用し (ASTM D-445、IP 71)、 25°C で測定すると $0.5 \sim 12, 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の粘度を有する、アリアル官能性シロキサンを含む、更なるポリオルガノシロキサンが挙げられる。 $5000 \sim 12500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ については、 5 rpm でコーンプレート CP-52 を備えた Brookfield コーンプレート粘度計 RV DIII を使用する (ASTM D4287)。

10

【0056】

あるいは、可塑剤としては、有機液体、例えば酢酸ブチル、アルカン、アルコール、ケトン、エステル、エーテル、グリコール、グリコールエーテル、炭化水素、ヒドロフルオロカーボン、又は構成成分の材料のいずれかに悪影響を及ぼすことなく組成物を希釈することができる、任意の他の材料を挙げることができる。炭化水素としては、イソドデカン、イソヘキサデカン、Isopar (商標) L (C11~C13)、Isopar (商標) H (C11~C12)、水素添加ポリデセン、鉱油、特に水素添加鉱油若しくはホワイト油、液状ポリイソブテン、イソパラフィン系油、又は石油ゼリーが挙げられる。エーテル及びエステルとしては、イソデシルネオペンタノエート、ネオペンチルグリコールヘプタノエート、グリコールジステアレート、ジカプリリルカーボネート、ジエチルヘキシルカーボネート、プロピレングリコール n ブチルエーテル、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、トリデシルネオペンタノエート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート (propylene glycol methylether acetate、PGMEA)、プロピレングリコールメチルエーテル (propylene glycol methylether、POME)、オクチルドデシルネオペンタノエート、ジイソブチルアジペート、ジイソプロピルアジペート、プロピレングリコールジカプリレート／ジカプレート、及びオクチルパルミテートが挙げられる。好ましくは、存在する場合、可塑剤は、上述のケイ素含有液体のうちの1つ以上を含むか、又はそれからなる。

20

30

【0057】

所望であれば、工程 (ii) における末端封鎖反応の完了時に、酸性安定化剤／中和剤が鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリオルガノシロキサンポリマーポリマー反応生成物 (a) に添加され得る。これは、工程 (ii) の直後に、又は一構成成分半透明室温加硫性 (RTV) シリコン組成物の調製中に、例えば充填剤の導入後に行うことができる。鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリオルガノシロキサンポリマー反応生成物 (a) は、調製時に得られる一構成成分半透明室温加硫性 (RTV) シリコン組成物が可能であるような酸性安定化／中和剤の添加によって安定化されてもよい。

【0058】

40

得られる鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリオルガノシロキサンポリマー (a) は、回収され、将来の使用のために貯蔵されてもよい (この場合、中和工程は、行われる場合、本プロセスの工程 (ii) の完了直後又は完了後まもなくに行われる)。あるいは、得られる鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリオルガノシロキサンポリマー (a) は、直ちに使用され、この場合、一構成成分半透明室温加硫性 (RTV) シリコン組成物の追加構成成分、すなわち、

- (b) 必要に応じて架橋剤と、
- (c) 任意選択で疎水処理されていてもよい補強性シリカ充填剤と、
- (d) 1つ以上の水分捕捉剤と、
- (e) 1つ以上の接着促進剤と、

50

(f) スズ系触媒とは、

任意の好適な順序で組成物中に導入される。

【0059】

一実施形態では、構成成分(b)、(c)、(d)、(e)、及び(f)は、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー(a)に、各導入の間に混合しながらアルファベット順に連続して導入され得る。代替の実施形態では、構成成分(f)、(b)、及び(e)を構成成分(a)と一緒に混合し、その後、構成成分(c)を導入し、得られる混合物を更に混合して、ポリマー及び／又は充填剤上の化学的に利用可能な残留-OH基が、架橋剤及び／又は任意選択の接着促進剤と縮合反応してアルコール副生成物を生成することができ、次いで、これが50℃～100℃の所定の制御温度で真空ストリッピングによって除去され、その後、構成成分(d)を添加する。

10

【0060】

あるいは、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー(a)に添加された第1の構成成分は、例えば、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサン(a)及び充填剤(c)を含むベースを有効に形成するための充填剤(c)であってよい。次いで、他の構成成分を任意の好ましい添加順序で添加することができ、例えば、必要に応じて追加の架橋剤(b)を添加し、続いて硬化触媒(f)を添加し、続いて必要に応じて接着促進剤(e)を添加し、必要に応じて他の任意選択の追加の構成成分を添加することができる。あるいは、接着促進剤(e)、架橋剤(b)、必要な場合、及びスズ系触媒(f)を最初に添加し、続いて充填剤(s)、最後に安定剤／捕捉剤(d)を添加してもよい。

20

【0061】

鎖延長アルコキシ末端ポリジオルガノシロキサンポリマー(a)は、一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物に組み込まれる。室温加硫性組成物とは、組成物が加熱を必要とせずに室温で硬化するが、硬化は、適切であるとみなされる場合、加熱によって加速されてもよいことを意味する。

【0062】

工程(ii)の反応生成物である鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサン反応生成物(a)は、典型的には、一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物中に、組成物の40～90重量%、あるいは組成物の40～80重量%、あるいは一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物の約40～65重量%の量で存在する。

30

【0063】

上記の一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物は、硬化時に低弾性率を有する生成物を形成するように設計することができる。

【0064】

一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物への架橋剤(b)の別個の添加は任意選択である。その理由は、架橋剤(b)は、上記一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物における必須成分であるが、上述した末端封鎖反応において使用される構造

40

$(R^2-O)_{(4-b)}-Si-R^1_b$ (式中、 R^2 、 R^1 及びbは、上述した通りである)の1つ以上のポリアルコキシシランと同じであってもよいためである。この場合、前述の通り、続いて一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物を調製する際に、追加の架橋剤(b)を必要としない末端封鎖反応時に、鎖延長シラノール末端ポリジオルガノシロキサン中間体を末端封鎖するための反応混合物中にポリアルコキシシランを十分過剰に導入することが可能である。しかしながら、必要であると思われる場合には、一液型アルコキシ官能性シリコーンシーラント組成物の調製時に、追加の架橋剤(b)を添加してもよい。

【0065】

ある量の架橋剤(b)が一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコーン組成物の調

50

製時に添加される場合、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー（a）のヒドロキシル基又は加水分解性基と反応可能である、1分子当たり少なくとも3個の基を有する任意の好適な架橋剤が、利用され得る。典型的には、添加される任意の架橋剤（b）は、ケイ素結合加水分解性基、例えば、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ、オクタノイルオキシ、及びベンゾイルオキシ基）を含有する1つ以上のシラン又はシロキサン；ケトキシミノ基（例えば、ジメチルケトキシモ（dimethyl ketoximo）基及びイソブチルケトキシミノ（isobutylketoximino）基）；アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、イソブトキシ及びプロポキシ）、並びにアルケニルオキシ基（例えば、イソプロペニルオキシ及び1-エチル-2-メチルビニルオキシ）を含有する、1つ以上のシラン又はシロキサンを含む。

【0066】

架橋剤（b）は、1分子当たり少なくとも3つ又は4つのヒドロキシル基及び／又は加水分解性基を有する必要がある、これらは、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー（a）のアルコキシ基と反応性である。一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物の調製時に、架橋剤（b）が添加されることを必要とされる場合、架橋剤（b）はシランであり、そのシランが1分子当たり合計3つのケイ素結合ヒドロキシル基及び／又は加水分解性基を有する場合、第4の基は、好適には非加水分解性ケイ素結合有機基である。これらのケイ素結合有機基は、好適には、フッ素及び塩素などのハロゲンによって任意選択的に置換されたヒドロカルビル基である。このような第4の基の例としては、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基）；シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基）；アルケニル基（例えば、ビニル基及びアリル基）；アリール基（例えば、フェニル基及びトリル基）；アラルキル基（例えば、2-フェニルエチル基）；並びに前述の有機基中の水素の全部又は一部をハロゲンで置き換えることにより得られた基などが挙げられる。但し、好ましくは、第4のケイ素結合有機基は、メチルである。

【0067】

架橋剤（b）として使用することができるシランとしては、メチルトリメトキシシラン（methyltrimethoxysilane、MTM）及びメチルトリエトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン及びビニルトリエトキシシランなどのアルケニルトリアルコキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン（isobutyltrimethoxysilane、iBTM）が挙げられる。他の好適なシランとしては、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、アルコキシトリオキシモシラン（alkoxytrioximosilane）、アルケニルトリオキシモシラン（alkenyltrioximosilane）、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ジブトキシジアセトキシシラン、フェニルトリプロピオンオキシシラン（phenyl-tripropionoxysilane）、メチルトリス（メチルエチルケトキシモ（methylethylketoximo））シラン、ビニルトリス（メチルエチルケトキシモ）シラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシミノ）シラン、メチルトリス（イソプロペンオキシ）シラン、ビニルトリス（イソプロペンオキシ）シラン、エチルポリシリケート、n-プロピルオルトシリケート、エチルオルトシリケートが挙げられる。架橋剤（b）は、あるいは、上記の2つ以上の任意の組み合わせを含んでもよい。一実施形態では、架橋剤は、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、及び／又はビニルメチルジメトキシシランのうちの1つ以上であり得る。

【0068】

組成物は、好適には、それが末端封鎖反応から過剰量として生じるか、又は末端封鎖反応の完了後のその添加から生じるか、又はその2つの組み合わせであるかに関係なく、上記の鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー（a）と比較して少なくとも化学量論量の架橋剤（b）を含有する。したがって、存在する量はまた、利用される架橋剤（b）の特定の性質、特に選択される分子の分子量にも依存する。したがって、架橋剤は、典型的には、組成物の0.1～5重量%の量で組成物中に存在するが、潜在的

10

20

30

40

50

にはより多量に存在してもよい。

【0069】

補強性シリカ充填剤（c）は、ヒュームドシリカ、コロイド状シリカ及び／又は沈降シリカなどの1つ以上の微細補強性シリカ充填剤を含有してもよい。典型的には、充填剤の表面積は、 $75 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ （ISO 9277：2010に従ったBET方法を使用して測定した場合）、あるいは $100 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ （ISO 9277：2010に従ったBET方法を使用して測定した場合）である。

【0070】

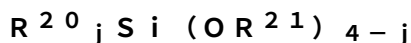
典型的には、充填剤（c）は、選択された充填剤に応じて、組成物の約5～30重量%、あるいは組成物の約5～25重量%、あるいは組成物の約5～15重量%の量で組成物中に存在する。末端封鎖触媒（av）に関する工程において中和剤／安定剤としてシリカが使用される場合、中和剤／安定剤として添加される任意のシリカ充填剤が一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物の充填剤含有量に寄与するので、存在するシリカの量は累積することが理解されるであろう。したがって、2.5重量%のシリカが中和剤／安定剤として工程（ii）で使用される場合には、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコン組成物中の充填剤の総量は、別個に導入される場合に組成物中に添加される充填剤の量よりも2.5重量%多くなる。

【0071】

充填剤（c）は、例えば、1つ以上の脂肪酸、例えば、ステアリン酸などの脂肪酸若しくはステアレートなどの脂肪酸エステルを用いて、又は、オルガノシラン、ポリジオルガノシロキサン若しくはオルガノシラザンヘキサアルキルジシラザン、又は短鎖シロキサンジオールを用いて、疎水処理を行って充填剤（c）を疎水性にし、ひいては他の接着剤成分との均質混合物を処理すること、またそれを得ることをより容易にし得る。充填剤の表面処理によって、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンプリマー（a）で湿潤され易くなる。これらの表面改質された充填剤は、凝集せず、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンプリマー（a）に均質に組み込むことができる。このため、未硬化組成物の室温での機械的特性の改善をもたらす。充填剤は、前処理され得るか、又は鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンプリマー（a）と混合される場合、その場で処理され得る。得られるシーラントを半透明にするためには、得られるシーラントが不透明になるので、炭酸カルシウムなどの他の充填剤を利用することができない。

【0072】

構成成分（d）は、水分捕捉剤又は-OH捕捉剤（すなわち、水分／水／アルコール）である。それらは、典型的には、架橋剤として使用されるシラザン又はシラン化合物である。任意の好適な-OH（水分／水／アルコール）スカベンジャー、例えば、オルトギ酸エステル、分子ふるい、シラザン、例えばオルガノシラザン、ヘキサアルキルジシラザン、例えばヘキサメチルジシラザン、及び／又は以下の構造の1つ以上のシランを使用してよい：



（式中、各 R^{21} は同じであり得るか、又は異なり得、少なくとも2個の炭素原子を有するアルキル基であり；

jは、1又は0であり；

R^{20} は、少なくとも2個の炭素を有する置換若しくは非置換の直鎖状若しくは分枝状の一価炭化水素基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、又は前述のいずれか1つから選択されるケイ素結合有機基であって、炭素に結合した少なくとも1個の水素原子がハロゲン原子によって置換されたもの、又はエポキシ基、グリシジル基、アシル基、カルボキシル基、エステル基、アミノ基、アミド基、（メタ）アクリル基、メルカプト基、若しくはイソシアネート基を有する有機基である）

の1つ以上のシランを、必要に応じて縮合硬化性オルガノシロキサン組成物中で使用してもよい。-OHスカベンジャーが存在する場合、その-OHスカベンジャーは、典型的には、全組成物の0.5～3.0重量%の範囲で存在するが、その量は、生成されるアル

コール副生成物の量及び組成物を生成するために使用されるプロセスに、より大きく依存し得る。掃去された副生成物は、可能であれば、最終一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物から意図的に除去されて、安定性を達成し、貯蔵中に硬化前戻りを起こすのを防止する。

【0073】

成分（e）は、接着促進剤であり、好適な接着促進剤（e）は、式 $R^{14}_h Si(OR^{15})_{(4-h)}$ （式中、下付き文字 h は、1、2、又は3である、あるいは、h は、3である）のアルコキシシランを含んでもよい。各 R^{14} は、独立して、一価の有機官能基である。 R^{14} は、グリシドキシプロピル若しくは（エポキシシクロヘキシル）エチルなどのエポキシ官能基；アミノエチルアミノプロピル若しくはアミノプロピルなどのアミノ官能基；メタクリルオキシプロピル；メルカプトプロピルなどのメルカプト官能基、又は不飽和有機基であり得る。各 R^{15} は、独立して、少なくとも1個の炭素原子を有する非置換飽和炭化水素基である。 R^{15} は、1～4個の炭素原子、あるいは1～2個の炭素原子を有してよい。 R^{15} の例としては、メチル、エチル、n-プロピル、及びイソプロピルが挙げられる）のアルコキシシランを含んでもよい。

10

【0074】

あるいは、接着促進剤は、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、又は上記の2つ以上を反応させることによって得られる多機能材料であってよい。例えば、アルキルアルコキシシリコーン、例えば、トリメトキシメチルシラン；アミノアルコキシシラン、例えば3-アミノプロピルトリメトキシシランと、エポキシアルコキシシラン、例えばグリシドキシプロピルトリメトキシシランとを、（i）：（ii）：（iii）の重量比、0.1～6：0.1～5：1での反応生成物であってよい。

20

【0075】

好適な接着促進剤（e）の例としては、また、構造：



（式中、各 R' は、同じであり得るか、又は異なり得、1個～10個の炭素原子を有するアルキル基であり、g は2～10であり、q は2～10である）

の分子も含んでもよい。

【0076】

一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物は、組成物の重量に基づいて、0.01～2重量%、あるいは0.05～2重量%、あるいは0.1～1重量%の接着促進剤を含んでもよい。好ましくは、生成物ネットワークへの組み込みよりも基材への分子の拡散に有利となるように、接着促進剤の加水分解速度は、架橋剤の加水分解速度よりも遅くするべきである。

30

【0077】

一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物は、縮合硬化スズ系触媒（f）も含む。任意の好適なスズ触媒を利用してもよい。当該スズ系触媒（f）は、以下のスズトリフレート、トリエチルスズタートレート、スズオクトエート、スズオレエート、スズナフテネート、ブチルスズトリ-2-エチルヘキソエート、スズブチレート、カルボメトキシフェニルスズトリスベレート、イソブチルスズトリセロエートなどの有機スズ金属触媒、並びにジオルガノスズ塩、特に、ジブチルスズジラウレート（dibutyltin dilaurate、DBTDL）、ジオクチルスズジラウレート（dioctyltin dilaurate、DOTDL）、ジメチルスズジブチレート、ジブチルスズジメトキシド、ジブチルスズジアセテート（dibutyltin diacetate、DBTDA）、ジブチルスズジベンゾエート、第一スズオクトエート、ジブチルスズビス（2，4-ペンタンジオネート、ジメチルスズジネオデカノエート（dimethyltin dineodecanoate、DMTDN）、ジオクチルスズジネオデカノエート（dioctyltin dineodecanoate、DOTDN）、及びジブチルスズジオクトエートなどのジオルガノスズジカルボキシレート化合物、のうちの1つ以上を含み得る。

40

【0078】

縮合硬化スズ系触媒（f）は、典型的には、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シ

50

リコーン組成物の0.25～4.0重量%、あるいは組成物の0.25～3重量%、あるいは組成物の0.3重量%～2.5重量%の量で組成物中に存在する。

【0079】

必要であれば、他の添加剤を上記一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物中に使用してもよい。これらとしては、レオロジー調整剤、安定剤、例えば酸化防止剤、UV及び／又は光安定剤、顔料、並びに殺菌剤及び／又は殺生物剤などを挙げることができる。添加剤の一部は複数の添加剤のリストに挙げられることが理解される。その場合、このような添加剤は言及されている全ての異なる用途で機能する能力を有する。

【0080】

本発明による水分硬化性組成物中に組み込むことができるレオロジー調整剤としては、シリコーン有機ポリマー、例えばポリエーテル又はポリエステルポリオールに基づく欧州特許第0802233号に記載されているもの；ワックス、例えばポリアミドワックス；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化ヒマシ油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、コポリマー若しくはエチレンオキシド及びプロピレンオキシド、並びにシリコーンポリエーテルコポリマーからなる群から選択される非イオン性界面活性剤；シリコーングリコールが挙げられる。いくつかの系について、これらのレオロジー調整剤、特に、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、及びシリコーンポリエーテルコポリマーにより、基材、特に可塑性基材に対する接着を増強することができる。

【0081】

必要と考えられる場合、任意の好適な酸化防止剤が利用され得る。例としては、エチレンビス（オキシエチレン）ビス（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5（メチルヒドロキシナメート）、36443-68-2；テトラキス〔メチレン（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート）〕メタン、6683-19-8；オクタデシル〔3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシシナメート、2082-79-3；N,N'-ヘキサメチレンビス（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシシナマミド）、23128-74-7；3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシピコリン酸、C7～9分枝状アルキルエステル、125643-61-0；N-フェニルベンゼンアミン、2,4,4-トリメチルペンテンとの反応生成物、68411-46-1；例えば、BASF製のIrganox（登録商標）の名称で販売されている酸化防止剤を挙げることができる。

【0082】

UV及び／又は光安定化剤としては、例えば、Ciba Specialty Chemicals Inc.製のTINUVIN（登録商標）製品ラインなどの、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤及び／又はヒンダードアミン光安定化剤（HALS）が挙げられ得る。

【0083】

必要な場合、殺生物剤を組成物中で更に使用することができる。用語「殺生物剤」は、殺菌剤、殺真菌剤、及び殺藻剤などを包含するものであることに留意されたい。

【0084】

一般に、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマー（a）は、上記のように調製され、これは、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物の他の構成成分の添加前に少なくとも部分的に完了される。典型的には、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物の他の構成成分を添加する前に、末端封鎖反応を完了させ、所望であれば、酸安定化剤／中和剤を添加し、末端封鎖触媒を除去する。所望であれば、末端封鎖プロセス（所望であれば添加される酸性安定化／中和剤の導入及び末端封鎖触媒の除去を含む）が完了した直後に、一構成成分半透明室温加硫性（RTV）シリコーン組成物の追加構成成分を導入してもよい。

【0085】

本明細書に記載されるプロセスによって調製される一構成成分半透明室温加硫性（RT

10

20

30

40

50

V) シリコン組成物は、PVC基材上への接着のために設計されている低弾性率及び高延長シーラント、接着剤、並びに／又はコーティング組成物を提供するように設計され得る。低弾性率シリコンシーラント組成物は、好ましくは「ガン塗布可能」であり、すなわち、ASTMC1183-04で測定される場合、10mL/分、あるいは10～1000mL/分、あるいは100～1000mL/分の好適な押出能力、すなわち最小押出速度を有する。

【0086】

一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物中の構成成分及びそれらの量は、硬化後のシーラント材料に移動能力を付与するように選択され得る。ASTMC719-13によって測定される場合、移動能力は、25%より大きく、あるいは移動能力は、25%～50%の範囲であり得る。

10

【0087】

上述したような一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物は、空間／空隙用途；建設メンブレンにおける重ね接合部の縁部を封止するなどの封止用途；又は封止貫通用途、例えば、建設メンブレンにおけるベントを封止すること；少なくとも2つの基材を一緒に接着することに使用されるガン塗布可能なシーラント組成物であってもよい。

【0088】

本明細書で調製される一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物は、特にPVCへの接着のために提供される一方で、接着促進剤の濃度を増加させることによって引き起こされる可能性のある黄変及び／又はチタネートの存在の増加に起因するシーラントの着色を引き起こすことなどの、半透明シーラント接着性を改善するための努力の間に以前に遭遇した既知の問題を回避する。

20

【0089】

先に述べたように、一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物が、例えば、窓及びドアフレームなどの製造に使用されるポリ塩化ビニル(PVC)に対して劣った接着特性を有することが歴史的に知られていることは、当産業で周知である。この接着性の欠如の問題は、これまで、このタイプの多くの組成物がPVCグレージングユニットなどを封止するのに有用であることを妨げてきた。したがって、PVC基材に関して本明細書の組成物について有意に改善された接着プロファイルを見出すことは、全く予想外であった。本発明者らは、予想外に、鎖延長アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサンポリマーと、スズ系触媒と、を含む、PVC基材を封止するのに好適な一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物を特定し、それによって長期の産業問題に対する解決策を提供したようである。これは特に、窓及びドアなどの多重グレージングユニットにPVCを使用することが産業で好まれていることと、凝集又は接着破壊を引き起こすことなく、風などによる建築物の動きによって容易に圧縮及び膨張することができるので、建築物などのグレージングユニットを封止するために低弾性率シリコンシーラントを使用することが望まれていることと、のためである。

30

【0090】

一方又は両方がPVC基材である2つの基材の間の空間を充填し、それによってその間にシールを作成する方法であって、

40

a) 本明細書において上述したような一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物を提供することと、

b) 一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物を第1の基材に塗布し、第2の基材を、第1の基材に塗布されたシリコン組成物と接触させること、又は

c) 第1の基材及び第2の基材の配置によって形成された空間を、一構成成分半透明室温加硫性(RTV)シリコン組成物で充填し、組成物を硬化させることであって、第1の基材、第2の基材、若しくは第1及び第2の基材が、ポリ塩化ビニル(PVC)から作製される、硬化させることと、を含む、方法が提供される。

【0091】

一代替例では、本明細書に記載されるように調製された一構成成分半透明室温加硫性(

50

R T V) シリコン組成物は、自己レベリングシーラントであってもよい。自己レベリングシーラント組成物は、それが、保存容器から水平接合部に押し出される場合、「自己レベリング性」であることを意味し、すなわち、シーラントは、シーラントと接合空間の側面との間に密接な接触を提供するのに十分な重力の下で流動することになる。これにより、接合面に対するシーラントの最大の接着を生じさせることができる。自己レベリングはまた、水平接合部及び垂直接合部の両方で使用するように設計されたシーラントが必要とするように、シーラントを接合部の中に入れた後にシーラントを道具を使用して細工する必要性を排除する。したがって、シーラントは、塗布時に亀裂を充填するのに十分に良く流動する。シーラントは、重力の下で十分な流動を有する場合、不規則な亀裂壁の側面との密接な接触を形成し、良好な結合を形成することになるが、亀裂側壁と接触するように機械的に力を加えるために、クラックへ押し出された後にシーラントを道具を使用して細工する必要はない。

10

【0092】

本明細書に記載される自己レベリング組成物は、自己レベリングシーラントとして機能するのに必要な特性の独特な組み合わせを有するシーラントとして有用である。アスファルト舗装材料は、20.32cmなどのかなりの厚さの材料を積み上げることによってアスファルトハイウェイを形成するために、かつ10.16cmなどの厚さの層で被覆することによって劣化したコンクリートハイウェイを修復するために使用される。アスファルト被覆は、反射亀裂として知られる現象を受け、この現象では、コンクリート中に存在する接合部での下層にあるコンクリートの移動に起因してアスファルト被覆中に亀裂が形成される。この反射亀裂は、亀裂への水の浸入を防ぐため封止する必要があり、この亀裂は、水が凍結及び膨張した場合に、アスファルト舗装道路を更に破壊することになる。

20

【0093】

任意の理由、例えば、熱膨張及び収縮による移動に曝される亀裂に対する有効な封止を形成するため、封止材料を亀裂の側壁の界面に結合させなければならない。この封止材料は、亀裂が圧縮及び膨張するときに結合力を失ってはならない。アスファルト舗装の場合、シーラントは、アスファルト自体を破壊させるように界面でアスファルトに十分なひずみを発揮してはならず、すなわち、シーラントの弾性率は、結合線(bond line)に加えられた応力がアスファルトの降伏強度を十分に下回るように、十分に低くなければならない。

【0094】

そのような事例では、硬化した材料の弾性率は、アスファルトを凝集破壊させるのに十分な力をアスファルトに対して発揮しないように、十分に低く設計される。硬化した材料は、張力下に置かれたとき、張力により生じた応力のレベルが時間とともに低下し、伸びが高度の場合でさえも接合部が高応力レベルに曝されないようなものである。

30

【0095】

あるいは、本明細書に記載されるプロセスによって生成される一構成成分半透明室温加硫性(R T V)シリコン組成物は、例えば、住宅装飾のためのグレージングシーラントとして、及び／又はエラストマーコーティング組成物として、例えば、建築材料のため若しくは耐候性のためのバリアコーティングとして、例えば、屋根のための耐候性コーティングとして利用され得、組成物は、塗料と異なる粘度を有し得、それによって、例えば、ブラシ、ローラー、又はスプレーガンなどによる塗布を可能にする。本明細書に記載される一構成成分半透明室温加硫性(R T V)シリコン組成物コーティング組成物は、基材に塗布される場合、例えば、季節的な熱膨張及び／又は収縮、紫外線及び天候によって引き起こされる通常の移動状況下で、空気及び水の浸入からの基材への例えば長期間の耐候性保護を提供するように設計され得る。

40

【0096】

実施例：

全ての粘度測定は、スピンドルLV-4(1,000~2,000,000mPa・sの範囲の粘度用に設計)を備えるBrookfield(登録商標)回転粘度計又はスピンドルLV-1(15~20,000mPa・sの範囲の粘度用に設計)を備えるBro

50

okfield（登録商標）回転粘度計を使用し、ポリマー粘度に従って速度（剪断速度）を適合させて行った。別段の指示がない限り、粘度測定は、25℃及び20回転／分の剪断速度で行った。

【0097】

4つの実施例及び4つの比較例に使用した組成物をそれぞれ表1a及び1bに示す。表1aの実施例は全て、鎖延長剤としてジメチルビス（N-エチルアセトアミド）シランを使用して鎖延長されたが、4つの比較例は鎖延長されなかった。使用した組成物を以下に示す。

【0098】

【表1】

表1a：成分：実施例1～実施例4（重量％）

成分名	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
ジメチルヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度50,000mPa・s	64.011	65.662	64.411	54.710
トリメチル末端ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度100mPa・s	20.004	20.003	20.004	30.005
1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)	0.004	0.004	0.004	0.004
ビニルトリメトキシシラン	1.700	1.700	1.700	1.700
メチルトリメトキシシラン	2.100	1.500	1.500	1.500
ジメチルビス(N-エチルアセトアミド)シラン	0.300	0.250	1.500	0.200
ヒュームドシリカ	9.001	8.001	9.001	9.001
アミノプロピルトリメトキシシラン	1.000	1.000	1.000	1.000
トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート	0.200	0.200	0.200	0.200
接着促進剤-3	0.000	0.000	0.500	0.000
ジオクチルスズジラウレート(DOTDL)	0.090	0.090	0.090	0.090
ジブチルスズジラウレート(DBTDL)	0.090	0.090	0.090	0.090
ヘキサメチルジシラザン	1.500	1.500	0.000	1.500

【0099】

これらの実施例で使用したヒュームドシリカは、130～170m²/g（DIN ISO 9277 DIN 66132）（供給業者の詳細）（Wacker Chemie AG製）のBET表面積を有するTDK（登録商標）15ADであった。接着促進剤-3は、アミノプロピルトリメトキシシランとグリシドキシプロピルトリメトキシシランとの反応生成物であった。

【0100】

表1aの成分から作製したシーラント組成物を、lab 10L Turello Mixerを使用して調製した。ジメチルヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサンは、室温で10分間、ジメチルビス（N-エチルアセトアミド）シランと混合することによって、最初に鎖延長された。次いで、可塑剤を添加して、鎖延長反応の生成物の得られる粘度を減少させた。次いで、鎖延長ポリマーを、末端封鎖触媒の存在下でビニルトリメトキシシランと更に10分間混合して、鎖延長メトキシ末端封鎖ポリマーを生成した。シーラント組成物の他の必須構成成分は、架橋剤、スズ硬化触媒、接着促進剤、及びヒュームドシリカの順に順次添加し、混合物全体を完全にブレンドされるまで混合した。続いて、得られる混合物を10分間真空ストリップングした後、水分捕捉剤を導入した。

【0101】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1 b : 成分 : 比較例 1 ~ 比較例 4 (重量%)

成分名	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ジメチルヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度50,000mPa・s	64.311	64.911	64.896	54.91
トリメチル末端ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度100mPa・s	20.004	20.004	20.154	30.005
1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン(TBD)	0.004	0.004	0.004	0.004
ビニルトリメトキシシラン	1.700	1.700	1.713	1.700
メチルトリメトキシシラン	2.100	1.500	1.512	1.500
ヒュームドシリカ	9.001	9.001	9.069	9.001
アミノプロピルトリメトキシシラン	1.000	1.000	1.008	1.000
トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート	0.200	0.200	0.202	0.200
オクトパス-3	0.000	0.000	0.504	0.000
ジオクチルスズジラウレート(DOTDL)	0.090	0.090	0.091	0.090
ジブチルスズジラウレート(DBTDL)	0.090	0.090	0.091	0.090
ヘキサメチルジシラザン	1.500	1.500	0.756	1.500

10

【0102】

その組成物が表 1 b に示されている比較例の場合には、鎖延長工程を実施しなかったことを除いて同じプロセスを行った。

20

【0103】

次いで、組成物を室温で硬化させた。各試料について不粘着時間(分)を測定して、硬化開始後に試料がどれだけ早く不粘着になったかを測定した。得られるエラストマー生成物の物理的特性を、室温での硬化の開始から7日後に測定した。接着特性もまた、PVC上の各エラストマー生成物について測定した。一連の実施例は、室温での硬化の開始から7日間(7d RT)後に測定し、第2の組の試料は、室温での硬化の開始から7日間+水に浸漬して1日間(1d WI)後に試験した。

【0104】

【表 3】

30

表 2 a : PVCについての不粘着時間、物理的特性、及び接着性の結果 : 実施例 1 ~ 実施例 4

特性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
TFT、分(ASTM C679-15)	21	21	12	21
ショアA硬度(ASTM D2240-97)	14.2	12	16.1	7.6
引張強度MPa(ドッグボーンASTM D412-98a)	1.07	1.04	1.61	1.03
伸び%(ドッグボーンASTM D412-98a)	456	483	664	975
100%での弾性率(MPa)(ドッグボーンASTM D412-98a)	0.29	0.28	0.38	0.2
PVC上の剥離強度kN/m(7d RT-ASTM C794-18)	4.54	3.99	5.99	5.15
PVC(7d RT)上の故障モード(%CF)	85	85	85	85
PVC上の剥離強度kN/m(1d WI-ASTM C794-18)	4.71	3.1	6.22	4.59
PVC(1d WI)上の故障モード(%CF)	70	85	85	80

40

【0105】

50

【表 4】

表 2 b : P V C についての不粘着時間、物理的特性、及び接着性の結果：比較例 1 ～ 比較例 4

特性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
TFT、分 (ASTM C679-15)	29	30	26	29
ショア A 硬度 (ASTM D2240-97)	15. 1	15	19. 6	13. 7
引張強度 MPa (ドッグボーン ASTM D412-98a)	1. 03	1. 23	1. 2	1. 38
伸び % (ドッグボーン ASTM D412-98a)	390	444	412	533
100 % での弾性率 (MPa) (ドッグボーン ASTM D412-98a)	0. 34	0. 34	0. 43	0. 31
PVC 上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	1. 52	0. 51	0. 37	1. 26
PVC (7d RT) 上の故障モード (%CF)	0	0	0	0
PVC 上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	0. 16	0. 07	0	0. 53
PVC (1d WI) 上の故障モード (%CF)	0. 0	0. 0	0	0

10

【0106】

全ての組成物中に接着促進剤が存在するにもかかわらず、比較例と比較して、実施例を使用すると接着性が劇的に改善されたことが分かり得る。シーラントは、室温及び水浸漬後の両方で、比較例よりも予想外に良好な P V C 接着性を示した。

【0107】

各実施例及び比較例の更なる試料を、様々な他の一般的に使用される基材への接着性について追加的に試験した。

20

【0108】

【表 5】

表 3 a : 室温で 7 日後の他の一般的な基材に対する実施例 1 ～ 4 の試験結果：

特性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ガラス上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	3. 57	3. 90	5. 67	6. 13
ガラス上の故障モード (%CF)	75	100	100	75
陽極酸化アルミニウム上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	5. 95	3. 36	6. 43	7. 21
陽極酸化アルミニウム上の故障モード (%CF)	100	100	100	100
ステンレス鋼上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	3. 34	3. 64	6. 58	5. 31
ステンレス鋼上の故障モード (%CF)	0	100	95	70

30

【0109】

【表 6】

表 3 b : 更に 1 日の水浸漬した後の他の一般的な基材に対する実施例 1 ～ 4 の試験結果 (比較例)

特性	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ガラス上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	4. 34	3. 26	6. 13	5. 55
ガラス上の故障モード (%CF)	90	100	100	100
陽極酸化アルミニウム上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	4. 31	3. 33	5. 55	7. 60
陽極酸化アルミニウム上の故障モード (%CF)	100	85	100	95
ステンレス鋼上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	1. 07	3. 27	1. 91	1. 87
ステンレス鋼上の故障モード (%CF)	0	95	0	0

40

【0110】

50

【表 7】

表 3 c 比較例 1 ～ 4 の試験結果（室温で 7 日後の他の一般的な基材に対する）：

特性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ガラス上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	3.73	2.92	3.85	3.83
ガラス上の故障モード(%CF)	85	50	100	100
陽極酸化アルミニウム上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	4.36	4.40	3.17	5.59
陽極酸化アルミニウム上の故障モード(%CF)	90	80	100	100
ステンレス鋼上の剥離強度 kN/m (7d RT-ASTM C794-18)	3.36	2.08	3.33	3.50
ステンレス鋼上の故障モード(%CF)	60	0	30	90

10

【0111】

【表 8】

表 3 d：比較例 1 ～ 比較例 4 の試験結果（更に 1 日の水浸漬した後の他の一般的な基材に対する）

特性	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ガラス上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	3.01	4.57	4.06	3.34
ガラス上の故障モード(%CF)	100	80	100	100
陽極酸化アルミニウム上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	3.24	2.85	3.89	2.94
陽極酸化アルミニウム上の故障モード(%CF)	60	50	70	80
ステンレス鋼上の剥離強度 kN/m (1d WI-ASTM C794-18)	0.89	0.44	0.37	0.37
ステンレス鋼上の故障モード(%CF)	0.0	0.0	0	0

20

【0112】

PVC への有意に改善された接着性（表 2 の実施例 1 ～ 実施例 4 に示される）は、表 3 に示されるように試験された基材に関して同等の改善されたレベルの接着性が観察されなかったもので、かなり驚くべきものであった。その結果、本明細書中の PVC 基材のみに対する改善された接着性が確認された。

30

【0113】

一連の更なる実施例及び更なる比較例を、以下の組成物を使用して調製した。これらは、代替の鎖延長剤を利用し、接着促進が PVC への接着性の増強において必須の因子であることを示した。

【0114】

40

50

【表 9】

表 4 a : 成分 : 実施例 5 ~ 実施例 7 及び比較例 5 (重量%)

成分名	実施例 5	実施例 6	比較例 5	比較例 6
ジメチルヒドロキシル末端ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度50, 000mPa・s	59. 919	59. 919	60. 101	60. 251
トリメチル末端ポリジメチルシロキサン、25℃における粘度1 00mPa・s	23. 967	23. 967	24. 040	24. 100
1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エン(TBD)	0. 004	0. 004	0. 004	0. 004
ビニルトリメトキシシラン	2. 996	2. 996	3. 005	3. 013
メチルトリメトキシシラン	0. 999	0. 999	1. 903	1. 908
ジメチルビス(N-エチルアセトアミド)シラン	0. 250	0. 000	0. 250	0. 000
メチルビニルビス(N-エチルアセトアミド)シラン	0. 000	0. 250	0. 000	0. 000
ヒュームドシリカ	8. 988	8. 988	9. 015	9. 038
アミノプロピルトリメトキシシラン	0. 999	0. 999	0. 000	0. 000
トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート	0. 200	0. 200	0. 000	0. 000
ジオクチルスズジラウレート(DOTDL)	0. 090	0. 090	0. 090	0. 090
ジブチルスズジラウレート(DBTDL)	0. 090	0. 090	0. 090	0. 090
ヘキサメチルジシラザン	1. 498	1. 498	1. 502	1. 506

10

【0 1 1 5】

【表 1 0】

表 4 b P V C 上の接着結果 : 実施例 5、実施例 6、比較例 5 及び比較例 6。

特性	実施例 5	実施例 6	比較例 5	比較例 6
PVC上の剥離強度kN/m(7d RT-ASTM C794-18)	6. 01	6. 46	0. 11	0. 11
PVC(7d RT)上の故障モード(%CF)	100	100	0	0
PVC上の剥離強度kN/m(1d WI-ASTM C794-18)	5. 15	5. 06	0. 00	0. 00
PVC(1d WI)上の故障モード(%CF)	100	100	0	0

20

【0 1 1 6】

代替鎖延長剤としてメチルビニルビス(N-エチルアセトアミド)シランを使用した配合物も、P V C に対する良好な接着性を示した。しかしながら、比較例 5 は、接着促進剤を有しない鎖延長ポリマーであり、比較例 6 (これも接着促進剤を有しない)と同様に、接着性が低い。概して、本明細書の実施例で作製されたシーラントは、室温及び水浸漬後の両方で、比較例よりも予想外に良好な P V C 接着性を示した。したがって、本開示は、接着促進剤が強固な P V C 接着性に十分に有効ではない、P V C 接着性を大幅に改善したシーラントを提供した。

30

40

50

フロントページの続き

ー 9 3 6

(72)発明者 グオ、イー

中華人民共和国 201203 シャンハイ シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン チ
ャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 ワン、シュイエン

中華人民共和国 201203 シャンハイ シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン チ
ャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 ツォン、ジーピン

中華人民共和国 201203 シャンハイ シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン チ
ャンヘン ロード ナンバー 936

(72)発明者 ウー、イエ

中華人民共和国 201203 シャンハイ シャンハイ パイロット フリー トレード ゾーン チ
ャンヘン ロード ナンバー 936

審査官 今井 督

(56)参考文献 国際公開第2020/077609 (WO, A1)

国際公開第2021/119972 (WO, A1)

特表2014-520176 (JP, A)

特開昭52-069959 (JP, A)

米国特許第05017628 (US, A)

中国特許出願公開第111592855 (CN, A)

中国特許出願公開第107903632 (CN, A)

中国特許出願公開第105112003 (CN, A)

中国特許出願公開第103820073 (CN, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 83/00- 83/16

C08K 3/00- 13/08

C08G 77/00- 77/62

CAplus/REGISTRY (STN)