

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成24年8月16日 (2012.8.16)

【公表番号】特表2008-527105(P2008-527105A)

【公表日】平成20年7月24日 (2008.7.24)

【年通号数】公開・登録公報2008-029

【出願番号】特願2007-550372(P2007-550372)

【国際特許分類】

C 0 8 F 4/16 (2006.01)

C 0 9 D 4/00 (2006.01)

C 0 9 D 201/00 (2006.01)

C 0 9 D 183/08 (2006.01)

C 0 9 D 7/12 (2006.01)

C 0 7 F 7/08 (2006.01)

C 0 7 F 7/18 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 F 4/16

C 0 9 D 4/00

C 0 9 D 201/00

C 0 9 D 183/08

C 0 9 D 7/12

C 0 7 F 7/08 Z

C 0 7 F 7/18 M

【誤訳訂正書】

【提出日】平成24年7月2日 (2012.7.2)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体およびこれから調製された硬化性組成物

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

相互参照

本願は、U . S . C . 3 5 § 1 1 9 (e) の下、2 0 0 5 年 1 月 4 日出願の米国仮特許出願第 6 0 / 6 4 1 , 3 5 3 号の利益を請求する。米国仮特許出願第 6 0 / 6 4 1 , 3 5 3 号が本明細書において、援用されている。

【 0 0 0 2 】

本発明は、フリーラジカル重合性化合物を硬化させるためのイニシエーター（開始剤）として適切である有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体に関する。硬化は本明細書において、重合性化合物の平均分子量の増大を生じ、該組成物が増粘するか、もしくは、硬化する、重合もしくは架橋などの化学反応として定義される。

【 0 0 0 3 】

本発明は、該有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体から調製された硬化性組成物にも関する。本発明は更に、該硬化性組成物および少なくとも1 つの基材を包含する複合品に関する。本発明の更なる特徴は、低温において硬化され得る有機硅素組成物に関し、ここで、

該硬化性組成物はフリーラジカル重合性有機ポリシロキサン化合物を含有する。

【0004】

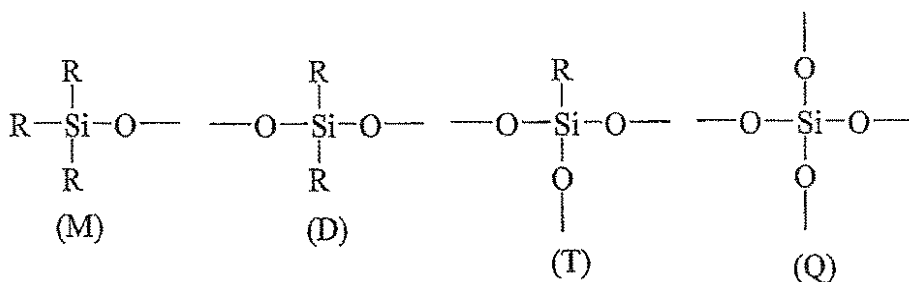
尚更に、本発明は、複合品を製作する方法に関し、ここで、該硬化性組成物は、以前に用いられた温度よりも低温で加工され得る接着剤の形態であり、該接着剤が塗布される基材と、該接着剤組成物とが一緒に結合し、より低温で複合品を製作する。

【0005】

本明細書において使用される場合、記号 M、D、T、および Q は、有機硅素流体、樹脂、およびこれらの硬化生成物を包含する、ポリ有機シロキサンの構造単位の官能基を表す。これらの記号は、シリコン産業において確立された理解に従って使用されている。M が単官能性単位 $R_3SiO_{1/2}$ を表し；D が二官能性単位 $R_2SiO_{2/2}$ を表し；T が三官能性単位 $RSiO_{3/2}$ を表し；Q が四官能性単位 $SiO_{4/2}$ を表す。一般的に、R は有機基を表す。これらの単位の構造式が、下に示される。

【0006】

【化1】



【背景技術】

【0007】

有機ボランアミン錯体が知られている。例えば、アクリルモノマーの重合に使用された有機ボランアミン錯体が、米国特許第 3,275,611 号明細書（1966 年 9 月 27 日）において記載されている。トリアルキルボランのような有機硼素化合物自体が、酸素存在下に発火性であり、それで、有機硼素化合物とアミン化合物との間で予め形成された錯体が、アルキルボランのような有機硼素化合物に対して向上した安定性を付与しているとの有益性を持つと記されている。

【0008】

ある特定の有機ボランアミン錯体構造における幾つかの最近の展開が、米国特許第 6,706,831 号明細書（2004 年 3 月 16 日）において記載されており、これら錯体のアクリレート主体の接着剤における使用を包含している。アクリル接着剤の重合を室温において開始させる、アルキルボランアミン錯体の、アミン反応性脱錯体化剤との組み合わせも開示されている。

【0009】

米国特許第 6,777,512 号（2004 年 8 月 17 日）（以後「第 512 号特許」と称する。）は、有機ボランアミン錯体、シロキサン骨格および硬化可能な反応性部分を有する化合物と組み合わせられた、フリーラジカル重合可能な不飽和を有する 1 種以上の化合物、ならびに、シロキサンを硬化させるための触媒を含有する、特定の重合可能なシリコン組成物を記載する。このような組成物は、ヒドロシリル化硬化性組成物と関連した阻害問題なく、低エネルギー基材に対する良好な接着性を有する付加硬化性生成物を形成させる利点を提供する。該有機ボランアミン錯体を形成させるのに使用された有機ボラン化合物は、式 BR'_3 （式中、 R' は C_{1-10} アルキル基、 C_{3-10} シクロアルキル基、もしくは、これら R' 基のうちの 2 以上が組み合わせられてシクロ脂肪族環を形成する構造である。）を有するトリアルキルボラン、もしくは、アルキルシクロアルキルボランとして記載されている。しかしながら、マトリックスとの限られた相溶性（特にシリコンのような非極性マトリックスの場合）のため、このようなトリアルキルボラン主体の触媒の 1 つの限界として、硬化が完結された後に、その表面にブリードもしくはブルームする傾向

がある。

【 0 0 1 0 】

第 ' 5 1 2 号特許は、トリアルキルボラン化合物との錯体を形成するための、既知のアミン含有シランもしくは有機シロキサン化合物も開示する。シリコン（硅素）含有基の、アミン錯体化剤でのグラフト化は、硅素含有基の性質にもよるが、硬化前のシリコンとの向上した相容性などの、特定の特性を向上し得る。しかしながら、該アミン化合物が該トリアルキルボラン化合物から解離してその硬化反応を開始させる場合、先行技術の組成物の多くの前述した限界が依然残るように、該硼素化合物が変更されないままである。第 ' 5 1 2 号特許は、硼素に付着した R ' 基のいずれかが硅素原子を含有する有機ボランアミン触媒を何ら開示しない。

【 0 0 1 1 】

一般的に、有機ポリシロキサン含有組成物などの、硬化性有機硅素組成物およびこの使用が知られている。このような用途において、付加硬化性材料を使用するのが望ましく、これは、このような材料を硬化させる反応の間に、揮発性副生成物が生成されないからである。適切な付加硬化性材料の 1 例は、ヒドロシリル化による硬化の際に架橋するシリコン主体のエラストマーである。このような材料は、成形ゴム品、剥離コーティング、感圧接着剤、用時硬化接着剤、ならびに、電子回路基盤の保護および不動態化のためのコーティングもしくは封入化などの種々の用途に使用され得る。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、これらのような硬化材料に関するヒドロシリル化の化学品の使用は限られ、これは、白金を包含するヒドロシリル化触媒が、このような触媒と強く関連する、窒素、燐、硫黄、錫、および砒素を含有する少量の化合物による被毒もしくは阻害に影響されやすいからである。これは結果的に、不適切に形成されたかもしくは未硬化生成物の形成に至り、ヒドロシリル化硬化性組成物を修飾するのに使用され得る添加剤の型および濃度を限定する。加えて、活性水素の存在（例えば、アルコール、酸、および水さえも）が、有機水素ポリシロキサンと反応し得、望ましくない副反応を引き起こす。

【 0 0 1 3 】

これゆえ、ヒドロシリル化触媒阻害基を含有する添加剤および不純物が、その硬化プロセスの間に存在していることがあり、ヒドロシリル化硬化性組成物の硬化速度もしくは物性を抑える傾向にある。該阻害基が基材表面に存在している場合に、該基材とヒドロシリル化硬化性組成物との間での接着性の進展は、通常よりも、実質的により高い硬化温度を必要とすることがある。幾つかの場合において、接着および硬化は、全体的に阻害基の存在により妨げられさえもすることがある。

【 0 0 1 4 】

縮合硬化触媒を使用している硬化性有機硅素組成物も知られている。例えば、米国特許第 6 , 5 4 3 , 5 8 1 号明細書（ 2 0 0 3 年 3 月 1 8 日 ）が、ある特定の組成物を記載し、これは、硅素結合ヒドロキシ基を有する有機ポリシロキサン、架橋剤、導電性充填剤、および縮合型触媒を含有している。これらの組成物は、容易に被毒されるヒドロシリル化基触媒を含有せず、それで、縮合硬化有機硅素組成物は、低温硬化という利点を提供する。しかしながら、縮合硬化は、湿気の分散を必要とし、それで、縮合硬化性組成物は、制限された形状もしくは深いセクションにおいて、硬化するのに有意により長い時間がかかり得る。これゆえ、第 ' 5 8 1 号特許は、該組成物が約 1 0 ~ 2 0 時間で室温において、もしくは、約 1 6 時間未満で 7 0 において硬化され得ることを指摘する。エレクトロニクス製品の組み立ておよびパッケージングのような用途において、延長された硬化時間は、その製造プロセスにおいて、コストのかかる遅れをもたらす。更に、縮合硬化性組成物は、アルコールのような揮発性副生成物を生成させることができ、これが、発生ガス由来の空隙形成に至る。

【 0 0 1 5 】

付加硬化性組成物がフリーラジカル硬化性である場合、有機過酸化物のような触媒の使用が、その硬化を開始させるのに高温を必要とし、あるいは、周囲条件で制限された保管

安定性を生じる。更に、有機過酸化物により開始されたフリーラジカル硬化は容易に、大気酸素の存在下に阻害され、未硬化もしくは貧弱に硬化した生成物に至り、または、望ましくない分解副生成物が生成される。

【0016】

加えて、高温が接着性を既存の付加硬化性有機硅素組成物で進展させるのに必要とされるので、基材からの、もしくは、硬化性組成物内からの連行揮発材料（例えば、水）の発生ガスが、シリコン主体のエラストマーとこれが塗布されている基材との間に形成された接合部における望ましくない空隙もしくは気泡の生成に至る。この問題は特に、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、およびエポキシ樹脂のような吸湿性極性ポリマー基材で重大である。該問題を解決させるには、これら組成物を調製するのに使用される成分がしばしば、追加のプロセスステップを課す予備乾燥、および、該製造プロセスにおける乾燥用設備を必要とする。また、付加硬化性有機硅素組成物を硬化させるのに必要とされる温度は、ある幾つかのポリマー基材および／またはこれに取り付けられた部品の熱安定性の限界を超える。プライマーの塗布、または、プラズマ、コロナ、もしくは紫外光などの高エネルギー源への被曝のような、部品表面の外部処理方法の他の例が存在する一方、これらの処理方法でさえ、追加のプロセス時間、および／または、該製造プロセスにおけるコストのかかる設備を必要とする。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

上記したような先行技術の組成物と関連した欠点により、より低温および／またはより短時間において、向上した表面特性を有しつつ、迅速に硬化し、組成物が塗布される表面の予備乾燥および外部処理の必要性を排除する組成物を求めるニーズがある。また、上記の有機ポリシロキサン主体の材料と関連した欠点により、より低温および／またはより短時間において、向上した表面特性および汎用硬化阻害剤に対する耐性を有しつつ迅速に硬化でき、一般に有機硅素主体のマトリックスに属する特性における独特な利点を保全する組成物を求めるニーズがある。

【0018】

本発明を、先行技術から区別する特徴は、ある特定の有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体の発見にあり、ここで、該錯体において使用される有機ボラン化合物は、少なくとも1つの硅素原子を含有する。もう1つ別の特徴は、本発明が、このような有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体を利用する硬化性組成物に関し、これは、作動時間（working time）、保管安定性、硬化速度、表面硬化、および抽出可能含量などの特性の独特な制御を提供する。これは、該硼素化合物に対するアタッチメントとしてのシランもしくはシロキサン単位の存在による。もう1つ別の特徴は、この手法により硬化された有機硅素主体の材料が、従来の付加硬化性有機硅素組成物を凌駕する向上した接着と共に、独特な物性を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

従って、本発明は、フリーラジカル重合性の、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーを硬化させるに当たり有用である有機硅素官能基硼素アミン触媒錯体に関する。本発明は、(i)フリーラジカル重合性の、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー、ならびに、(ii)該有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体を含有している硬化性組成物にも関する。フリーラジカル重合性の、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーは、(a)有機化合物、あるいは、(b)有機硅素モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得、不飽和を含有しており、フリーラジカル重合することができものである。

【0020】

該硬化性組成物は、(iii)アミン反応性基を有するアミン反応性化合物（例えば、鉱酸、ルイス酸、カルボン酸、カルボン酸誘導体、カルボン酸金属塩、イソシアネート、アルデヒド、エポキシド、酸クロリド（酸塩化物）、もしくはスルホニルクロリド（塩化

スルホニル))を含有してもよい。該アミン反応性化合物の官能基は、有機シラン、有機ポリシロキサン、有機チタン酸、もしくは有機ジルコン酸のような有機分子もしくは有機金属化合物により担持され得る。該アミン反応性化合物は、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得る。アミン反応性化合物(i i i)は、アクリル酸もしくはポリアクリル酸のようなフリーラジカル重合性基を含有してよい。加えて、アミン反応性化合物(i i i)は、粉碎シリカ、沈降シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、カーボン(炭素)ナノ粒子、シリコン(硅素)ナノ粒子、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、窒化硼素、銀、金、白金、パラジウム、これらの合金；あるいは、ニッケル、アルミニウム、銅、および鋼のような卑金属のような固体粒子に付着され得る。

【0021】

もし、有孔もしくは微小孔発泡製品が望まれていれば、該硬化性組成物は、活性水素を有する化合物および触媒と混合された場合、ガスを発生できる成分(i v)を含有してもよい。該3成分が発泡製品を生産するのに必要とされている一方、これらのうちの1種以上が既に(予め)、ある幾つかの硬化性組成物において存在してよい。このガスを発生できる成分は、有機水素ポリシロキサンのような水素化硅素官能性化合物たり得；この活性水素を有する化合物は、水、アルコール、もしくはカルボン酸たり得；ならびに、触媒は、白金、白金族金属、錫、チタン、もしくはジルコニウムたり得る。

【0022】

該硬化性組成物は、基材が硬化組成物と一緒にコーティングもしくは結合されおよび硬化される製造複合品を製作するのに有用である。このような硬化性組成物およびこれから製作された複合品は、エレクトロニクス、自動車、建設、スポーツおよびレクリエーション、消費者向け製品、および医療産業のような、広範な用途(応用)において、使用され得る。

【0023】

本発明のこれらのおよび他の特徴が、本発明の以降の詳細な説明の考慮から明らかとされる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体は、少なくとも1つの硅素原子を含有しており、アミン反応性基を有するアミン反応性化合物の導入により、および/または、加熱により、フリーラジカル重合性の、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーの重合もしくは架橋を開始させることができる。硬化性組成物は本明細書において、この新しい錯体を利用しており、(i)フリーラジカル重合性の、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー、および、(i i)有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体を含有する。任意に、有効量の、(i i i)アミン反応性基を有するアミン反応性化合物が、該組成物において包含され得る。成分(i i i)は、該有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体を解離させ得るべきである。成分(i i i)を含有していない組成物において、これらの組成物は、該有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体を解離させるようにするに十分な温度にまで熱せられ得る。

【0025】

これらの硬化性組成物は、特に成分(i i i)が包含される場合、速い硬化速度を低温で提供する。複合品として使用された場合、該硬化性組成物は、基材の少なくとも1つの面に塗布される。製造複合品に使用される場合、そのプロセスは、有意により低温、つまり典型的に室温(RT)20~25 / 68~77°Fで、より短時間に、該硬化性組成物を該基材表面に結合させて実施され得る。

【0026】

フリーラジカル重合性の、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(i)

成分(i)は、有機化合物、もしくは、有機シリコン(硅素)化合物のような有機金属化合物たり得る。いずれの場合にも、単一モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得、不飽和を含有しており、フリーラジカル重合が可能である。モノマー、オリゴマー、およびポリマーの混合物もまた使用され得る。多くの場合、モノマー、オリゴマー、およ

びポリマー混合物を使用するのが好ましく、硬化速度、弾性率、および接着性のようなバルク特性および表面特性の望まれる組み合わせを付与する。成分(i)が有機化合物である場合、選ばれる化合物は、その硬化生成物の使用に依ることとなる。ある幾つかの適切な有機化合物が、米国特許第6,762,260号明細書(2004年7月13日)において記載されており、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、ペルフルオロブチルアクリレート、ペルフルオロブチルメタクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、テトラヒドロペルフルオロアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、ビスフェノールAアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシシロ化ビスフェノールAアクリレート、エトキシシロ化ビスフェノールAメタクリレート、ヘキサフルオロビスフェノールAジアクリレート、ヘキサフルオロビスフェノールAジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシシロ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシシロ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、メチル-3-ブテノエート、アリルメチルカーボネート、ジアリルピロカーボネート、アリルアセトアセテート、ジアリルカーボネート、ジアリルフタレート、ジメチルイタコネート、ジアリルカーボネート、もしくはこれらの組み合わせのような有機化合物が挙げられる。他の有用な有機化合物として、ヒドロキシアクリレートのようなイソシアネート反応性アクリレートモノマー、オリゴマー、もしくはポリマーを、イソシアネート官能性プレポリマーと反応させて調製されるアクリレート末端(tipped)ポリウレタンプレポリマーが挙げられる。あるクラス(分類)の伝導性の、モノマー、ドーパント、オリゴマー、ポリマー、および1分子当たり平均少なくとも1つのフリーラジカル重合性基を有し、かつ電子、イオン、ホール(正孔)、および/または光子を輸送できる能力を有するマクロモノマーも有用である。例えば、米国特許第5,929,194号明細書(1999年7月27日)が言及され得、4,4',4''-トリス[N-(3-(2-アクリロイルオキシエチルオキシ)フェニル]-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン、4,4',4''-トリス[N-(3-ベンゾイルオキシフェニルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミンなどの種々のフリーラジカル重合可能なホール輸送化合物の調製、ならびに、これらから調製されたエレクトロルミネセント素子の製作を記載する。これらアクリル官能基は、アクリロイル-およびアクリル-を接頭辞とし、互換性を持って、この文書を通して使用されており、メタクリロイル-およびメタクリル-も同様である。

【0027】

有機シリコン(珪素)化合物が成分(i)として使用される場合、再び、選択される化合物はその硬化生成物の使用に依る。一般的に、平均して少なくとも1つのフリーラジカル重合可能な部分を有する有機シランもしくは有機ポリシロキサンを含む。該有機シリコン(珪素)化合物は、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得、あるいは、モノマーおよび/またはオリゴマーおよび/またはポリマーの混合物たり得る。より高分子量種のこのようなフリーラジカル重合性化合物がしばしば当業界において、「マクロモノマー」と称される。該有機シリコン(珪素)化合物は、単官能性もしくは多官能性単位を、そのフリーラジカル重合性基において含有し得る。これが、直鎖ポリマー、種々の構造の

分岐ポリマー、種々の構造のコポリマー、もしくは架橋ポリマーネットワーク（網）への重合を可能とする。該モノマーおよびオリゴマーは、付加もしくは縮合硬化性ポリマーを調製するのに通常使用される任意のモノマーもしくはオリゴマーでもあり得、あるいは、他のタイプの硬化反応において使用されるモノマーもしくはオリゴマーたり得るが、但し、少なくとも1つのフリーラジカル重合性基を含有する。

【0028】

適切な有機シリコン（珪素）モノマーは、一般的に式 $R' - Si(OR')_{4-n}$ （式中、 n は0～4であり；少なくとも1つの R' もしくは R' 基は、フリーラジカル重合性基を含有する。）に対応する構造を有する化合物を包含する。該 R' および R' 基は独立に、水素；ハロゲン原子；あるいは、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、ハロアリール基、アルケニル基、アルキニル基、アクリレート官能基、およびメタクリレート官能基を包含する有機基たり得る。該 R' および R' 基は、グリシジル基、アミン基、エーテル基、シアネートエステル基、イソシアノ基、エステル基、カルボン酸基、カルボン酸塩基、スクシネート基、無水物基、メルカプト基、スルフィド基、アジド基、ホスホン酸基、ホスフィン基、マスクされたイソシアノ基、およびヒドロキシル基を包含している他の有機官能基を含有してもよい。

【0029】

フリーラジカル重合性有機シリコン（珪素）モノマーの代表例として、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、3-メタ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トリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、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トリメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメチルシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメチルシラン、3-アクリロキシプロピルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、テトラ（アリルオキシシラン）、テトラ（3-ブテニル-1-オキシ）シラン、トリ（3-ブテニル-1-オキシ）メチルシラン、ジ（3-ブテニル-1-オキシ）ジメチルシラン、および3-ブテニル-1-オキシトリメチルシランのような化合物が挙げられる。これらの有機シリコン（珪素）化合物に関する好ましいフリーラジカル重合可能な部分は脂肪族不飽和基であり、ここで、その2重結合が、その官能基に相対的に、末端の位置、中間の位置、もしくは、両方の位置に位置している。該有機シリコン（珪素）化合物に関する最も好ましいフリーラジカル重合可能な部分は、アクリレート基もしくはメタクリレート基である。

【0030】

フリーラジカル重合性有機シリコン（珪素）成分が、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーである場合、該化合物は、直鎖、分岐、超分岐、もしくは樹脂構造を有する有機ポリシロキサンたり得る。該化合物は、ホモポリマーもしくはコポリマーたり得る。該有機ポリシロキサンに関するフリーラジカル重合可能な部分は、2～12個の炭素原子を有するアルケニル基のような不飽和有機基たり得、ビニル基、アリル基、ブテニル基、もしくはヘキセニル基により例示される。該不飽和有機基は、2～12個の炭素原子を有するアルキニル基をも含み得、エチニル基、プロピニル基、もしくはブチニル基により例示される。該不飽和有機基は、そのフリーラジカル重合性基を、アリルオキシポリ（オキシアルキレン）基もしくはこれらのハロゲン置換類似体のようなオリゴマーもしくはポリマーポリエーテル部分で保有し得る。フリーラジカル重合性有機基は、アクリレート官能基もしくはメタクリレート官能基を含有し得、3-アクリロキシプロピル、2-アクリロキシエチル、およびアクリロキシメチル基のようなアクリロキシアルキル基、および、3-メタクリロキシプロピル、2-アクリロキシエチル、およびアクリロキシメチル基のようなメタクリロキシアルキル基により例示される。不飽和有機基は、そのポリマー骨格に相対して、その末端の位置、途中の位置、あるいは、その末端および途中の位置の両方に位置され得る。モノマー、オリゴマー、およびポリマー有機シリコン（珪素）化合物に関する

る好ましいフリーラジカル重合可能な部分は、アクリレート基およびメタクリレート基である。

【0031】

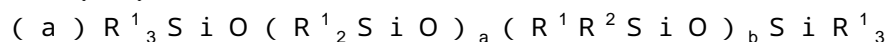
任意の残余シリコン（珪素）結合有機基は、脂肪族不飽和のない 1 価の有機基たり得る。この 1 価の有機基は、1 ~ 20 個の炭素原子、好ましくは 1 ~ 10 個の炭素原子を有し得、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、およびオクタデシルのようなアルキル基；シクロヘキシルのようなシクロアルキル基；フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、および 2 - フェニルエチルのようなアリール基；プロピルオキシポリ（オキシエチレン）、プロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、プロピルオキシ - ポリ（オキシプロピレン） - コ - ポリ（オキシエチレン）基、これらのハロゲン置換類似体のようなアルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；シアノエチルおよびシアノプロピルのようなシアノアルキル基などのシアノ官能基；3 - （N - カルバゾリル）プロピルのようなカルバゾール基；4 - （N, N - ジフェニルアミノ）フェニル - 3 - プロピルのようなアリールアミノ官能基；ならびに、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、ジクロロフェニル、および 6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ノナフルオロヘキシルのようなハロゲン化炭化水素基により例示される。

【0032】

フリーラジカル重合性有機シリコン（珪素）化合物は、粘性において 25 で粘度 0.001 Pa・s を有する流体からガムまでで変化し得る。フリーラジカル重合性有機シリコン（珪素）化合物は、高温において、もしくは、剪断の適用により、流動可能となる固体でもあり得る。

【0033】

成分 (i) は、式：



(b) $R^3_2 R^4 Si O (R^3_2 Si O)_c (R^3 R^4 Si O)_d Si R^3_2 R^4$ を有する有機ポリシロキサン流体、もしくは

(c) このような流体の組み合わせ

を包含する。式 (a) において、a が平均値 0 ~ 20, 000 を有し、b が平均値 1 ~ 20, 000 を有し、c が平均値 0 ~ 20, 000 を有し、d が平均値 0 ~ 20, 000 を有する。各 R^1 基は独立に、1 価の有機基である。 R^2 基は独立に、不飽和の 1 価の有機基である。 R^3 基は、 R^1 基と同一たり得る。各 R^4 は独立に、不飽和有機基である。

【0034】

適切な R^1 基は、1 価の有機基であり、アクリルロキシメチル、3 - アクリルロキシプロピル、メタクリルロキシメチル、および 3 - メタクリルロキシプロピル基のようなアクリル官能基；メチル、エチル、プロピル、およびブチル基のようなアルキル基；ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；フェニル、トリル、およびキシリル基のような芳香族基；シアノエチルおよびシアノプロピル基のようなシアノアルキル基；3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、3 - クロロプロピル、ジクロロフェニル、および 6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ノナフルオロヘキシル基のようなハロゲン化炭化水素基；アリルオキシ（ポリオキシエチレン）、アリルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびアリルオキシ - ポリ（オキシプロピレン） - コ - ポリ（オキシエチレン）基のようなアルケニルオキシポリ（オキシアルキレン）基；プロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、プロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびプロピルオキシ - ポリ（オキシプロピレン） - コ - ポリ（オキシエチレン）基のようなアルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；ペルフルオロプロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、ペルフルオロプロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびペルフルオロプロピルオキシ - ポリ（オキシプロピレン） - コ - ポリ（オキシエチレン）基のようなハロゲン置換アルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；メトキシ、エトキシ、n - プロポキシ、イソプロポキシ、n - ブトキシ、およびエチルヘキシルオキシ基のようなアルコキシ基；アミノメチル、2 - アミノエチル、3 - アミノプロピル、6 - アミノヘ

キシル、11 - アミノウンデシル、3 - (N - アリルアミノ) プロピル、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノイソブチル、p - アミノフェニル、2 - エチルピリジン、および3 - プロピルピロール基のようなアミノアルキル基；グリシドキシメチル、3 - グリシドキシプロピル、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチル、および5, 6 - エポキシヘキシル基のようなエポキシアルキル基；アセトキシメチルおよびベンゾイルオキシプロピル基のようなエステル官能性基；ヒドロキシおよび2 - ヒドロキシエチル基のようなヒドロキシ官能性基；イソシアネートメチル、3 - イソシアネートプロピル、トリス - 3 - プロピルイソシアヌレート、プロピル - t - ブチルカルバメート、およびプロピルエチルカルバメート基のようなイソシアネートおよびマスクされたイソシアネート官能性基；ウンデカナールおよびブチルアルデヒド基のようなアルデヒド官能性基；3 - プロピル琥珀酸無水物および3 - プロピルマレイン酸無水物基のような無水物官能性基；3 - (N - カルバゾリル) プロピルのようなカルバゾール基；4 - (N, N - ジフェニルアミノ) フェニル - 3 - プロピルのようなアリールアミノ官能性基；3 - カルボキシプロピルおよび2 - カルボキシエチル基のようなカルボン酸官能性基；ならびに、3 - カルボキシプロピルおよび2 - カルボキシエチルの、亜鉛、ナトリウム、もしくはカリウム塩のようなカルボン酸金属塩を包含している。

【0035】

R²基は、ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；ならびに、アクリロキシメチル、3 - アクリロキシプロピル、メタクリロキシメチル、およびメタクリロキシプロピル基のようなアクリル官能基により、例示される。記載したように、R³基は、R¹基と同一たり得る。R⁴基は、ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；アリルオキシ（ポリオキシエチレン）、アリルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびアリルオキシポリ（オキシプロピレン） - コ - ポリ（オキシエチレン）基のようなアルケニルオキシポリ（オキシアルキレン）基；ならびに、アクリロキシメチル、3 - アクリロキシプロピル、メタクリロキシメチル、および3 - メタクリロキシプロピル基のようなアクリル官能基により例示される。

【0036】

成分(i)としての使用に適切なある幾つかの代表的な有機ポリシロキサン流体は、
 , - メタクリロキシメチル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン；
 , - メタクリロキシプロピル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン；
 , - アクリロキシメチル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン；
 , - アクリロキシプロピル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン；
 ポリ（アクリロキシメチル - メチルシロキシ） - ポリジメチルシロキサン共重合体、
 ポリ（アクリロキシプロピル - メチルシロキシ） - ポリジメチルシロキサン共重合体、
 ポリ（メタクリロキシメチル - メチルシロキシ） - ポリジメチルシロキサン共重合体、
 およびポリ（メタクリロキシプロピル - メチルシロキシ） - ポリジメチルシロキサン共重合体のようなペンダントアクリレート官能性ポリマーおよびペンダントメタクリレート官能性ポリマー；
 ならびに、アミン末端ポリジメチルシロキサンへの多重アクリレート単量体（モノマー）もしくは多重メタクリレート単量体（モノマー）のマイケル付加を經由して形成された構成のような、
 多重のアクリレート官能基もしくはメタクリレート官能基を有するテレケリック（telechelic）
 ポリジメチルシロキサンを包含する。このような官能基化反応は、予めもしくはin situにおいて実施され得る。

【0037】

有機ポリシロキサン流体の官能化度、および/または、フリーラジカル重合性基の性質が異なる有機ポリシロキサン流体混合物を使用するのが望ましいことがある。例えば、同様な重合度(DP)を有する2官能性メタクリロキシプロピル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンに対して、組成物の成分(i)としての2モル当量のトリメチロールプロパントリアクリレートとのN - (メチル)イソブチル - ジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンのマイケル付加反応により調製された4官能性テレケリックポリジメチル

シロキサンを使用して、非常に速い架橋速度および抑えられたゾル含量が得られる。しかしながら、後者の組成物は、より良い作動時間を可能とし、より低弾性率のエラストマーを生成させる。これゆえ、異なる構造を有する成分(i)の組み合わせが、有益であることがある。このような有機ポリシロキサン流体を調製する方法が知られており、対応している有機ハロシランの加水分解縮合、もしくは、環状ポリジ有機基シロキサンの平衡化が挙げられる。

【0038】

成分(i)は、 $R^5_3SiO_{1/2}$ 単位および $SiO_{4/2}$ 単位を含有するMQ樹脂； $R^5SiO_{3/2}$ 単位および $R^5_2SiO_{2/2}$ 単位を含有するTD樹脂； $R^5_3SiO_{1/2}$ 単位および $R^5SiO_{3/2}$ 単位を含有するMT樹脂； $R^5_3SiO_{1/2}$ 単位、 $R^5SiO_{3/2}$ 単位、および $R^5_2SiO_{2/2}$ 単位を含有するMTD樹脂；あるいは、これらの組み合わせを包含して、有機シロキサン樹脂たり得る。これらの有機シロキサン樹脂における各 R^5 基は、1価の有機基を表す。1価の有機基 R^5 は、1～20個の炭素原子、好ましくは1～10個の炭素原子を有し得る。

【0039】

R^5 基を代表する適切な1価の有機基の例として、アクリロキシアルキル基のようなアクリレート官能基；メタクリロキシアルキル基のようなメタクリレート官能基；シアノ官能基；ならびに、1価の炭化水素基が挙げられる。1価の炭化水素基は、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、ウンデシル、およびオクタデシル基のようなアルキル基；シクロヘキシル基のようなシクロアルキル基；ビニル、アリル、ブテニル、およびヘキセニル基のようなアルケニル基；エチニル、プロピニル、およびブチニル基のようなアルキニル基；フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、および2-フェニルエチル基のようなアリール基；3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、および6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル基のようなハロゲン化炭化水素基；ならびに、シアノエチルおよびシアノプロピル基のようなシアノアルキル基などのシアノ官能基が挙げられる。

【0040】

R^5 基は、プロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、プロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびプロピルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなアルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；ペルフルオロプロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、ペルフルオロプロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびペルフルオロプロピルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなハロゲン置換アルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；アリルオキシポリ（オキシエチレン）、アリルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびアリルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなアルケニルオキシポリ（オキシアルキレン）基；メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、およびエチルヘキシルオキシ基のようなアルコキシ基；アミノメチル、2-アミノエチル、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アリルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、および3-プロピルピロール基のようなアミノアルキル基；テトラメチルピペリジニルオキシプロピル基のような立体障害アミノアルキル基；3-グリシドキシプロピル、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル、および5,6-エポキシヘキシル基のようなエポキシアルキル基；アセトキシメチルおよびベンゾイルオキシプロピル基のようなエステル官能基；ヒドロキシおよび2-ヒドロキシエチル基のようなヒドロキシ官能基；イソシアネートメチル、3-イソシアネートプロピル、トリス-3-プロピルイソシアヌレート、プロピル-t-ブチルカルバメート、およびプロピルエチルカルバメート基のようなイソシアネートおよびマスクされたイソシアネート官能基；ウンデカナールおよびブチルアルデヒド基のようなアルデヒド官能基；3-プロピル琥珀酸無水物および3-プロピルマレイン酸無水物基のような無水物官能基；3-(N-カルバゾリル)プロピル

のようなカルバゾール基；4 - (N , N - ジフェニルアミノ) フェニル - 3 - プロピルのようなアリールアミノ官能基；3 - カルボキシプロピル、2 - カルボキシエチル、および10 - カルボキシデシル基のようなカルボン酸官能基；ならびに、3 - カルボキシプロピルおよび2 - カルボキシエチルのようなカルボン酸の、亜鉛、ナトリウム、およびカリウム塩のようなカルボン酸金属塩をも含み得る。

【0041】

本有機シロキサン樹脂は、平均1～40モル%の不飽和有機基などのフリーラジカル重合性基を含有し得る。該不飽和有機基は、アルケニル基、アルキニル基、アクリレート官能性基、メタクリレート官能性基、もしくはこのような基の組み合わせであってよい。本有機シロキサン樹脂における不飽和有機基のモル%は、本明細書において、(i) 樹脂における不飽和基含有シロキサン単位の数、(i i) 樹脂におけるシロキサン単位の全モル数に対する比を100倍したものとして考慮される。成分(i) として有用である幾つかの特定例の適切な有機シロキサン樹脂は、MメタクリルオキシメチルQ樹脂、MメタクリルオキシプロピルQ樹脂、MTメタクリルオキシメチルT樹脂、MTメタクリルオキシプロピルT樹脂、MDTメタクリルオキシメチルTフェニルT樹脂、MDTメタクリルオキシプロピルTフェニルT樹脂、MビニルTフェニル樹脂、TTメタクリルオキシメチル樹脂、TTメタクリルオキシプロピル樹脂、TフェニルTメタクリルオキシメチル樹脂、TフェニルTメタクリルオキシプロピル樹脂、TTフェニルTメタクリルオキシメチル樹脂、およびTTフェニルTメタクリルオキシプロピル樹脂であり、式中、M、D、T、およびQは、上で定義されたのと同じの意味を有する。

【0042】

このような有機シロキサン樹脂を調製する方法は、米国特許第2,676,182号明細書(1954年4月20日)に記載されたような、シリカヒドロゾルキャッピングプロセスにより生成された樹脂共重合体を、アルケニル含有末端封鎖反応試薬で処理することにより調製された樹脂などが知られている。この方法は、シリカヒドロゾルを、酸性条件下に、トリメチルクロロシランのような加水分解性トリ有機シラン、ヘキサメチルジシロキサンのようなシロキサン、もしくはこれらの混合物と反応させ、次いで、MおよびQ単位を有する共重合体の回収を伴う。該コポリマーは典型的に、約2～5重量%のヒドロキシシル基を含有する。次いで、該コポリマーを、不飽和有機基を含有している末端封鎖剤、および、脂肪族不飽和のない末端封鎖剤と、3～30モル%の不飽和有機基を生成物を与えるのに十分な量で反応させることにより、2重量%未満の硅素結合ヒドロキシシル基を含有する有機シロキサン樹脂が調製され得る。幾つかの適切な末端封鎖剤として、シラザン、シロキサン、およびシランが挙げられ；好ましい末端封鎖剤は、米国特許第4,584,355号明細書(1986年4月22日)、米国特許第4,585,836号明細書(1986年4月29日)、および米国特許第4,591,622号明細書(1986年5月22日)に記載されている。このような有機シロキサン樹脂を調製するために、単一の末端封鎖剤、もしくは、末端封鎖剤の混合物が使用されてよい。

【0043】

成分(i) として使用され得る別のタイプの有機シリコン(硅素)化合物は、ポリマー骨格を有する有機化合物を有機ポリシロキサンと共重合させることにより形成された組成物であり、ここで、1分子当たり平均して少なくとも1つのフリーラジカル重合性基が取り込まれている。幾つかの適切な有機化合物として、ポリイソブチレン、ポリブタジエン、およびポリイソブレンのような炭化水素主体のポリマー；ポリエチレン、ポリプロピレン、およびポリエチレンポリプロピレン共重合体(コポリマー)のようなポリオレフィン；ポリスチレン；スチレンブタジエン；およびアクリロニトリルブタジエンスチレン；ポリアクリレート；ポリエチレンオキシドもしくはポリプロピレンオキシドのようなポリエーテル；ポリエチレンテレフタレートもしくはポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリイミド；ポリウレア(尿素)；ポリメタクリレート；および、ポリテトラフルオロエチレンのような一部フッ素化されたかもしくは全フッ素化されたポリマー；フッ素化ゴム；末端不飽和炭化水素；オレフィン；ならび

に、ポリオレフィンが挙げられる。該有機化合物は、これらの化合物のいずれかのコポリマーでもあり得、複数の有機官能基、複数の有機ポリシロキサン官能基、または、有機ポリシロキサンと有機化合物との組み合わせを含有するポリマーを包含する。コポリマー構造は、ランダム、グラフトから、ブロック的性質のものまで、様々な反復単位の配置をとり得る。

【0044】

成分(i)は、平均して少なくとも1つのフリーラジカル重合性基を有するだけでなく、組成物が、使用条件下で特定の温度に達した際に軟化もしくは粘度の非線形的低下によって示される変化を生じるように、物理的転移温度を有するか、物理的転移温度を有する有機官能基を有するか、または硬化後に物理的転移温度(すなわち、ガラス転移もしくは融解転移)を有するマトリクスを形成してもよい。このような有機ポリシロキサンマトリクスは、電子素子用熱界面材料に有用であると見出されたもの等の相変化組成物に有用である。有機ポリシロキサンマトリクスは、有機官能基シリコンワックスであってよい。該ワックスは、非架橋有機官能性シリコンワックス、架橋有機官能性シリコンワックス、もしくはワックスの組み合わせたり得る。これらのようなシリコンワックスが市販されており、米国特許第6,620,515号明細書(2003年9月16日)に記載されている。該有機官能基シリコンワックスが少なくとも1つのアクリレートもしくはメタクリレート基のようなフリーラジカル重合性基を保有する場合、成分(i)として使用されたとき相変化を付与するに有用である。成分(i)は、上記有機化合物、有機シリコン(硅素)化合物、および/または有機ポリシロキサン化合物のいずれの混合物をも、含み得る。

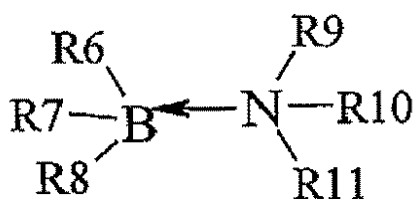
【0045】

有機ボランアミン錯体(ii)

有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体(ii)は、少なくとも1つの硅素原子を含有する有機ボラン化合物と、当該錯体を使用条件下に、好ましくは周囲条件下に安定させる適切なアミン化合物との間で形成された錯体である。有機硅素は本明細書において、任意の硅素原子含有基、シロキサンオリゴマー含有基、もしくはシロキサンポリマー含有基を意味するものとして定義される。該錯体は、式：

【0046】

【化2】



【0047】

を持つ。式中、Bはボロン(硼素)を表し；R6、R7、およびR8は、水素；シクロアルキル基；1～12個の炭素原子をその主鎖で有する直鎖もしくは分岐アルキル基；アルキルアリール基；アルキルシランもしくはアリールシラン基のような有機シラン基；有機シロキサン基；もう1つ別のボロン(硼素)原子に対し共有結合性の橋かけ(covalent bridge)として機能することができるアルキレン基；もう1つ別のボロン(硼素)原子に対し共有結合性の橋かけ(covalent bridge)として機能することができる2価の有機シロキサン基；あるいは、これらのハロゲン置換類縁体からなる群から独立に選択され得る基である。R6、R7、もしくはR8基のうちの少なくとも1つの基が、1以上のシリコン(硅素)原子を含有し、そのシリコン含有基が、ボロン(硼素)に対して直接、つまり共有結合している。R9、R10、およびR11は、水素、1～10個の炭素原子を含有するアルキル基、1～10個の炭素原子を含有するハロゲン置換アルキル基、または、有機硅素官能基などの、ボロン(硼素)を錯体化することが可能なアミン化合物もしくはボリアミン化合物を与える基である。R6、R7、もしくはR8基のうちの2つ以上と、R

9、R 1 0、もしくはR 1 1基のうちの2つ以上とが組み合わされてヘテロ（複素）環状構造を形成し得、但し、これら2つの組み合わせる基由来の原子数の和が11を超えない。好ましくは、この硅素含有基は、その硼素原子が、最も近い硅素原子から、少なくとも1つの共有結合により、より好ましくは少なくとも2つの共有結合により隔てられる。

【0048】

特に、該錯体の有機硅素官能性硼素部分は、シランもしくはシロキサン官能基を含有する。硅素および硼素の双方の原子を含有する任意の基もまた含み得る。硼素および硅素原子は、炭素、窒素、硫黄、もしくは酸素を含有する任意の基によっても結合し得る。より具体的には、該錯体の有機硅素官能性硼素部分は、当該錯体のR 6 R 7 R 8 B部分であり、式中、Bが硼素を表し；R 6、R 7、およびR 8が上で定義したような基である。

【0049】

R 6、R 7、およびR 8基として適切な基のいくつかの例として、 $R^{iv}_3SiCH_2CH_2CH_2-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2CH_2-$ 、 $R^{iv}_3SiCH_2CH_2-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH_2CH_2-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH(CH_3)-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH(CH_3)CH_2-$ 、 $(R^{iv}O)_3SiCH_2CH_2CH_2OC(O)CH(CH_3)_2-$ 、および $CH_2=CH-(CH_2)_x-(Si(R^{iv})_2-O)_ySi(R^{iv})_2-(CH_2)_x-CH_2-CH_2-$ が挙げられる。これらの基において、xが0~20であり、yが1~1,000である。2つ以上の、R 6、R 7、もしくはR 8基が組み合わさって、硼素原子と共に複素環構造を形成する場合、使用され得る適切な基の代表的な例として、 $-CH_2CH_2CH_2Si(R^{iv})_2CH_2CH_2CH_2-$ ； $-CH_2CH_2Si(R^{iv})_2CH_2CH_2-$ ；および $-CH_2CH_2Si(R^{iv})_2OSi(R^{iv})_2CH_2CH_2-$ が挙げられる。

【0050】

R^{iv} 基として適切な1価の基の適切な例として、水素；ハロゲン；メチル、エチル、プロピル、およびブチル基のようなアルキル基；ビニル、アリル、およびブテニル基のようなアルケニル基；アクリロキシメチル、3-アクリロキシプロピル、メタクリロキシメチル、および3-メタクリロイルオキシプロピル基のようなアクリル官能基；エチニルおよびプロピニル基のようなアルキニル基；フェニル、トリル、およびキシリル基のような芳香族基；シアノメチル、シアノエチル、およびシアノプロピル基のようなシアノアルキル基；3,3,3-トリフルオロプロピル、3-クロロプロピル、ジクロロフェニル、および6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル基のようなハロゲン化炭化水素基；アリルオキシ（ポリオキシエチレン）、アリルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびアリルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなアルケニルオキシポリ（オキシアルキレン）基；プロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、プロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびプロピルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなアルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；ペルフルオロプロピルオキシ（ポリオキシエチレン）、ペルフルオロプロピルオキシポリ（オキシプロピレン）、およびペルフルオロプロピルオキシ-ポリ（オキシプロピレン）-コ-ポリ（オキシエチレン）基のようなハロゲン置換アルキルオキシポリ（オキシアルキレン）基；メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、およびエチルヘキシルオキシ基のようなアルコキシ基；グリシドキシメチル、3-グリシドキシプロピル、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチル、および5,6-エポキシヘキシル基のようなエポキシアルキル基；アセトキシメチルおよびベンゾイルオキシプロピル基のようなエステル官能基；ならびに、ヒドロキシおよび2-ヒドロキシエチル基のようなヒドロキシル官能基が挙げられる。

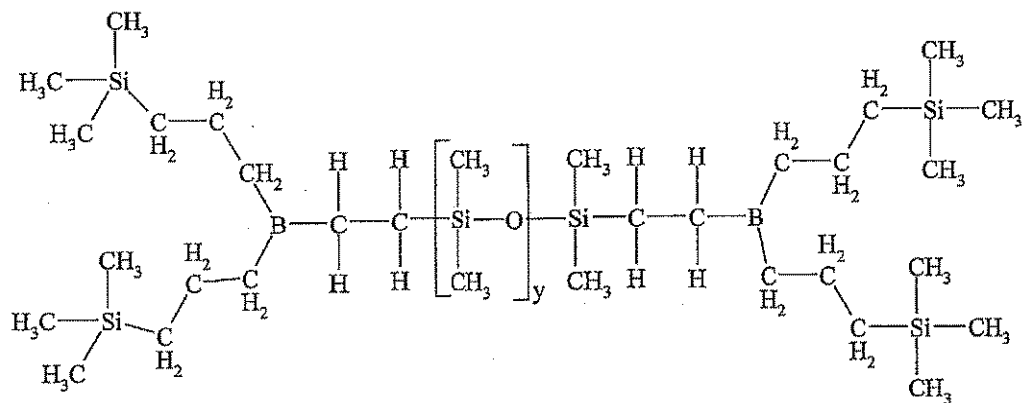
【0051】

本錯体を形成させるのに使用され得る適切な有機硅素官能基硼素化合物の幾つかの代表例として、R 6、R 7、およびR 8基の種々の組み合わせを有する、以降の化合物が挙げられる。これらの式において、yは上で定義されたものと同一の値を有する。

【 0 0 5 2 】

有機硅素官能性硼素化合物 1

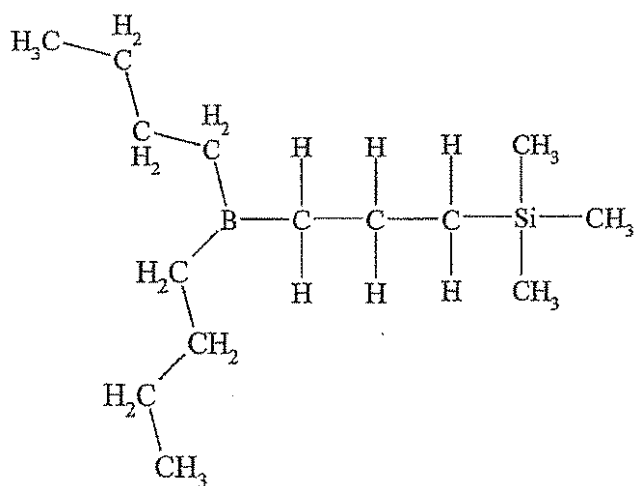
【 化 3 】



【 0 0 5 3 】

有機硅素官能性硼素化合物 2

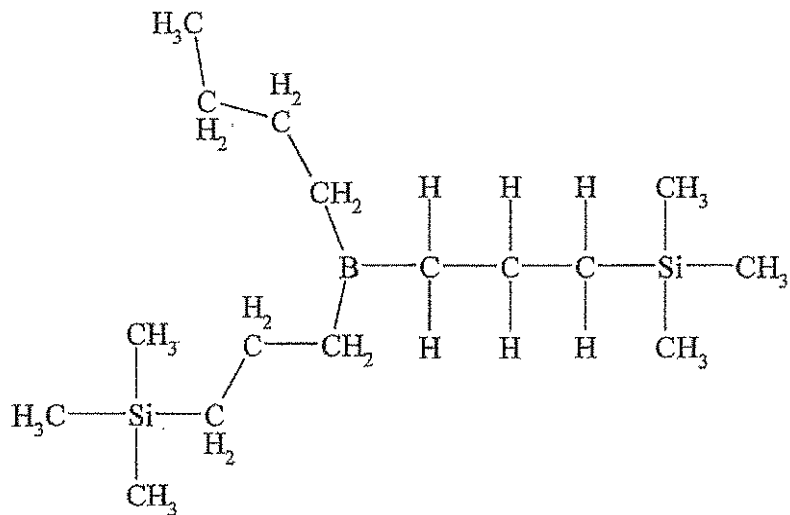
【 化 4 】



【 0 0 5 4 】

有機硅素官能性硼素化合物 3

【 化 5 】



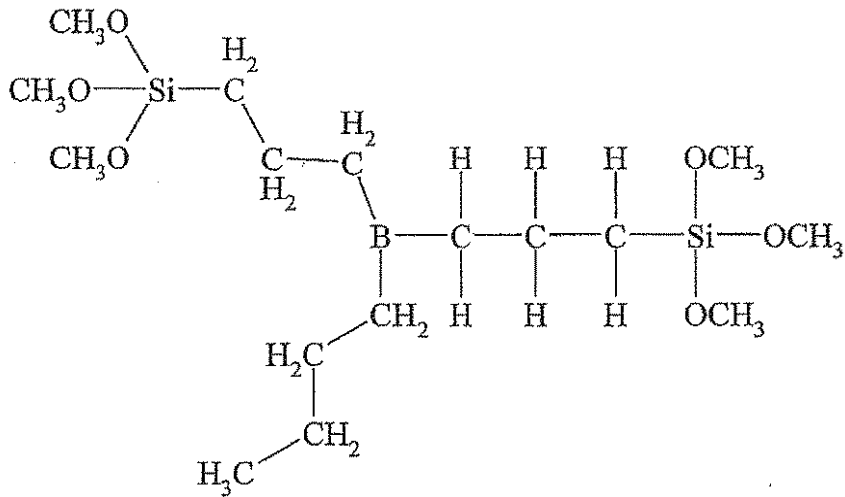
【 0 0 5 5 】

有機硅素官能性硼素化合物 3 A

C[Si](C)(C)CC(C)[B]([H])([H])CCC[Si](C)(C)C[illegible]
$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{O} \\
 | \\
 \text{CH}_3\text{O}-\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{B}-\text{C}-\text{C}-\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si}-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_y-\text{Si}-\text{CH}_3 \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{CH}_3\text{O} \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{CH}_3\text{O} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{OCH}_3 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{OCH}_3 \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\
 | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \quad | \\
 \text{OCH}_3 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3
 \end{array}$$

有機硅素官能性硼素化合物 6

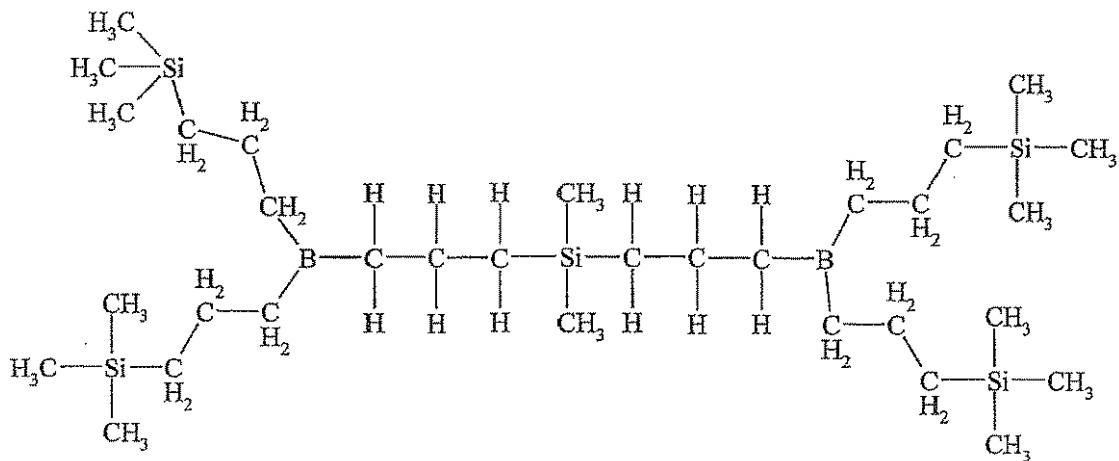
【化 9】



【 0 0 5 9 】

有機硅素官能性硼素化合物 7

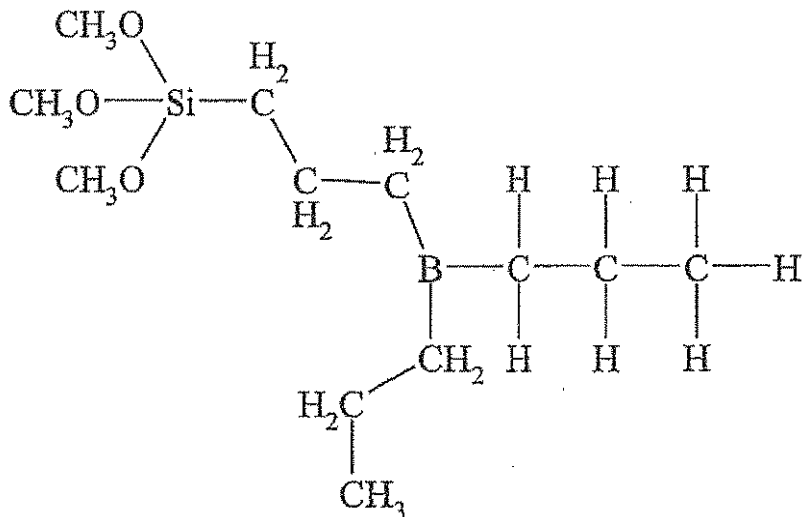
【化 1 0】



【 0 0 6 0 】

有機硅素官能性硼素化合物 8

【化 1 1】



【 0 0 6 1 】

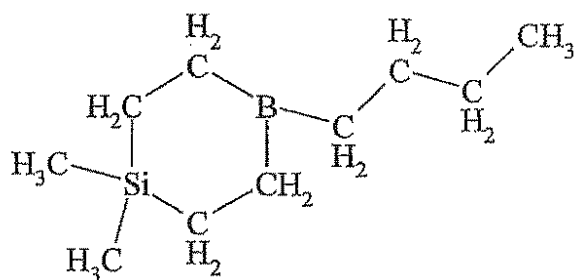
2つ以上のR 6、R 7、もしくはR 7基が組み合わさって、硼素原子を有する複素環構造を形成する場合、錯体を形成させるのに使用され得る適切な有機硅素官能基硼素化合物

の幾つかの代表例として、以降の3つの化合物が挙げられ、式中、 y は上で定義されたものと同一の値を有する。

【0062】

有機珪素官能性硼素化合物 9

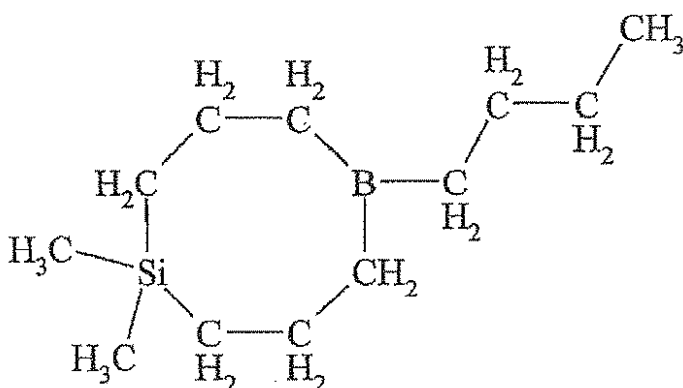
【化12】



【0063】

有機珪素官能性硼素化合物 10

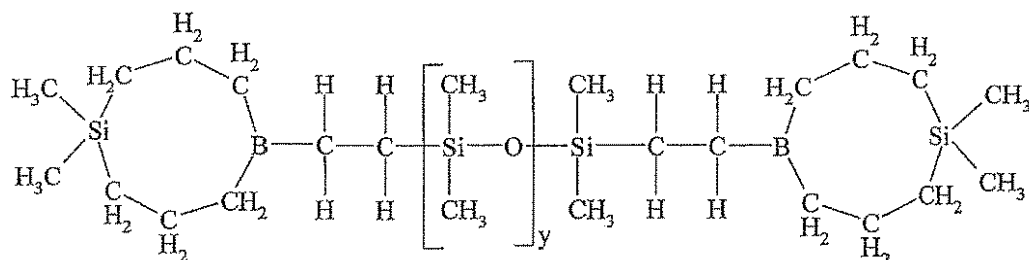
【化13】



【0064】

有機珪素官能性硼素化合物 11

【化14】



【0065】

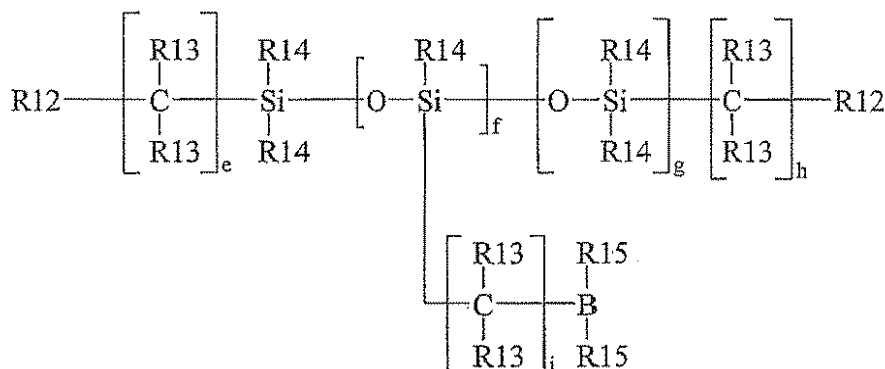
これら複素環構造は、以降のスキームにより例示されるように、以降の反応スキームで説明されたような手法により合成され得、式中、9-BBNは、9-ボラビシクロ[3, 3, 1]ノナンを表す。例示されたように、この**ビシクロ環**は硼素化合物に関連する化学文献に、一般に示されるものとして描かれており、The Journal of Organic Chemistry, 1980, 45巻, 3571~3578頁、John A. SoderquistおよびHerbert C. Brown、「Convenient and Regiospecific Route to Functionalized Organosilanes through Hydroboration of Alkenylsilanes」という題目の論文を参照してもよい。

【0066】

$$9\text{-BBN} + \text{H}_3\text{C}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{Si}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}=\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\text{C}} \longrightarrow \text{Cyclohexyl-B}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\underset{\underset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{CH}_3}{|}}{\text{Si}}}-\text{CH}_3$$

アミン反応性化合物と錯体化し錯体を形成するのに使用され得る、別の属の有機珪素官能性硼素化合物の例が以下に示される。硼素は少なくとも2つの共有結合の架橋を介して有機ポリシロキサンに結合している。有機ポリシロキサン骨格において、その硼素原子は珪素に、末端もしくはペンダントの位置で付着してよい。

【化 1 6】



例示されるように、R¹²は、水素、ハロゲン、アルキル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基もしくはハロゲン置換シクロアルキル基、または、-B(R¹⁵)₂基である。R¹²が-B(R¹⁵)₂基である場合、この時はeおよびhが少なくとも1～12以下の値を有すべきである。R¹³は、水素、ハロゲン、分岐もしくは直鎖アルキル基、または、ハロゲン置換直鎖もしくはハロゲン置換分岐アルキル基である。R¹⁴は、R^{iv}に関して以前に定義されたのと同タイプの基を表す。R¹⁵基は、R⁶、R⁷、およびR⁸基に関して以前に定義されたのと同タイプの基を表す。e、f、およびhの値は各々、0～20であり；gの値は、1～20，000であり；値iは、1～12である。

上記 S o d e r q u i s t および B r o w n による論文、および、この中で引用された文献が、ハイドロボレーション反応を通じて、硼素アミン触媒錯体の有機硅素官能性ボラン部を調製するための多数の例および詳細な合成ルート（合成経路）を与える。例えば、1つの簡単で一般的な経路は、ボラン-テトラヒドロフラン錯体の、末端不飽和有機硅素化合物との反応を含む。一般に、二重結合の、末端から2番目の位置または末端である位置への硼素の付加から得られる生成物の混合物を生成し得ることが当業界で知られている。本明細書において例示した構造の具体例は、簡便のため、ハイドロボレーション生成物だけを示すことに注意されたい。しかしながら、生成物、もしくは、生成物と生成物との混合物が、本硼素アミン触媒錯体の有機硅素官能性ボラン部として使用されてもよいことが理解されるべきである。有機硅素官能性ボラン化合物は、硼素に直接付着した有機硅素官能基の少なくとも20モルパーセント、あるいは少なくとも50モルパーセントが、末端付加物から得られるようであってもよい。

該錯体のアミン部分は、ポリアミン、環状アミン、および、異なるアミン基のブレンドなどの、少なくとも1つのアミン基を有する種々のアミンにより規定され得る。該アミン

は、1級もしくは2級アミンであってよい。幾つかの適切な化合物は、米国特許第5,106,928号明細書(1992年4月21日);米国特許第5,539,070号明細書(1992年7月23日);米国特許第5,686,544号明細書(1997年11月11日);米国特許第6,806,330号明細書(2004年10月19日);および第'512号特許において記載されている。錯体のアミン部分を形成させるに有用なアミン化合物の例として、エチルアミン、n-ブチルアミン、1,3-プロパンジアミン、1,6-ヘキサジアミン、メトキシプロピルアミン、ピリジン、およびイソホロンジアミンが挙げられる。アミン化合物の他の具体的な例が、前記特許出願に記載されている。

【0072】

硅素含有アミン化合物は、該錯体を形成させるにも使用され得、例えば、アミノメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(トリメトキシシリルエチル)ピリジン、アミノプロピルシラントリオール、3-(m-アミノフェノキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジイソプロピルメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリス(メトキシエトキシエトキシ)シラン、N-(2-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-(6-アミノヘキシル)アミノメチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-11-アミノウンデシルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン、および、(3-トリメトキシシリルプロピル)ジエチレントリアミンである。

【0073】

アミン官能性有機ポリシロキサンは、式(a)および(b)の上記の化合物、および、有機ポリシロキサン樹脂用に以前に記載した化合物を包含し、錯体を形成するのに有用でもある。該アミン官能性有機ポリシロキサンは、少なくとも1つのアミン官能基を含有せねばならず、その代表は、アミノメチル、2-アミノエチル、3-アミノプロピル、6-アミノヘキシル、11-アミノウンデシル、3-(N-アシルアミノ)プロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノイソブチル、p-アミノフェニル、2-エチルピリジン、および3-プロピルピロールである。具体例として、末端および/またはペンダントアミン官能基を有するポリジメチルシロキサンオリゴマーおよびポリマー、末端および/またはペンダントアミン官能基を有する、ポリジメチルシロキサンとポリ(3,3,3-トリフルオロプロピル-メチルシロキサン)との、ランダム、グラフト、およびブロックコポリマーおよびコオリゴマー、末端および/またはペンダントアミン官能基を有する、ポリジメチルシロキサンとポリ(6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル-メチルシロキサン)との、ランダム、グラフト、およびブロックコポリマーおよびコオリゴマー、ならびに、末端および/またはペンダントアミン官能基を有する、ポリジメチルシロキサンとポリフェニルメチルシロキサンとの、ランダム、グラフト、およびブロックコポリマーおよびコオリゴマーが挙げられる。有用化合物の他の例として、以前に有機ポリシロキサン樹脂として記載したアミン官能性化合物などの樹脂状アミン官能性シロキサンが挙げられる。

【0074】

N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾール、ウレイドプロピルトリエトキシシラン、上記式(a)および(b)に類似の式のシロキサン、および、以前に有機ポリシロキサン樹脂として記載された化合物(少なくとも1つの基が、イミダゾール、アミジン、もしくはウレイド官能基である。)などの他の窒素含有化合物もまた錯体形成に有用である。該アミン化合物がポリマーである場合、該組成物の硬化もしくは重合を可能とするため、高濃度の珪素を維持するために充分たるべきことを除き、その分子量は制限されない。例えば、2液型組成物において、有機ボラン開始剤を含有して

いる部分は、該組成物の他の成分で希釈されてよく、あるいは、該開始剤錯体を単独で含んでよい。

【0075】

所望の場合、硬化性組成物は、該有機ボランアミン錯体を、物理的もしくは化学的に、固体粒子に付着させて安定化されることができ。これは、作動時間を制御する手段、ならびに、液相有機ボランアミン錯体を、保管中に該組成物の残りから分離することに対して安定化させる手段を提供する。例えば、粉碎シリカ、沈降シリカ、炭酸カルシウム、もしくは硫酸バリウムのような固体粒子を、アミノプロピルトリメトキシシランのようなアミン基含有縮合反応性化合物で前処理することにより化学的付着が実施され得る。該前処理に次いで、有機ボラン化合物との錯体化、もしくは、縮合反応性である予形成有機ボランアミン錯体を使用して、固体粒子の直接処理が行われる。固体粒子が表面官能基を含有する場合、表面処理剤のような添加剤、もしくは、固有にアミン反応性である不純物には、付着している有機ボラン化合物の早期の脱錯体化を避けるために、適切な予防措置を要する。アミン反応性物質を含有する固体粒子は、該有機ボランアミン錯体の付着前に精製もしくは中和され得る。あるいは、該有機ボランアミン錯体の付着は無酸素環境において実施され得る。

【0076】

アミン反応性基を有するアミン反応性化合物 (iii)

硬化性組成物は、有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体 (ii) と混合され、酸素化された環境に晒された場合、重合もしくは架橋を開始させることができるアミン反応性化合物 (iii) を含有してよい。該アミン反応性化合物は、液体、気体、もしくは固体であってよい。該アミン反応性化合物は、小分子、モノマー、オリゴマー、ポリマー、もしくはこれらの混合物であってよく、また、含水もしくは無水溶媒のような担体により、または、充填剤粒子により、希釈もしくは担持されてよい。該アミン反応性化合物は、フリーラジカル重合性基、もしくは、加水分解性基のような他の官能基を含有してよい。該アミン反応性化合物のアミン反応性基は、有機、有機硅素、もしくは有機ポリシロキサン化合物に担持され得る。成分 (iii) の存在は、室温以下の有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体 (ii) の解離温度以下の温度で、重合もしくは架橋の開始を可能にする。酸素存在下での硬化性組成物の保管安定性を達成させるには、成分 (ii) および (iv) が物理的もしくは化学的に隔離されているのが好ましい。これゆえ、成分 (i)、(ii)、および (iii) を含有している硬化性組成物は、成分 (iii) を、成分 (ii) から分離させて、多液型製剤にパッケージして、空気に安定にされ得る。あるいは、成分 (ii) もしくは (iii) または両成分 (ii) と (iii) とがカプセル化され得、または、別々の相において供給され得る。これは、成分 (ii) および (iii) の密接な混合を妨げるため、(ii) および (iii) の1つもしくは両方を固体の形態で導入するにより達成される。硬化性本組成物の硬化は、その固体相成分もしくはカプセル化剤の軟化温度を上回って加熱するか、あるいは、可溶化剤を導入することにより成分 (ii) および (iii) の混合を可能とし、活性化される。成分 (ii) および (iii) は、混合条件が嫌氣的なところで、成分 (ii) および (iii) を容器にパッケージすることにより、有意な重合もしくは架橋の発生なく、単一容器中に組み合わせることも可能である。

【0077】

酸素存在下に、重合もしくは架橋を迅速に開始し得るアミン反応性基を有するアミン反応性化合物のいくつかの例として、鉱酸、ルイス酸、カルボン酸、無水物およびスクシネートのようなカルボン酸誘導体、カルボン酸金属塩、イソシアネート、アルデヒド、エポキシド、酸クロリド（酸塩化物）、およびスルホニルクロリド（塩化スルホニル）が挙げられる。適切なアミン反応性化合物として、アクリル酸、メタクリル酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、メタクリル酸無水物、ポリメタクリル酸無水物、ウンデシレン酸、オレイン酸、ラウリル酸、ラウリル酸無水物、シトラコン酸無水物、アスコルビン酸（ビタミンC）、メチレンビス-（4-シクロヘキシルイソシアネート）モノマーもしくはオリゴマー、ヘキサメチレンジイソシアネートモノマーもしくはオリゴマー、トルエン-2

、4-ジイソシアネートモノマーもしくはオリゴマー、メチレンジフェニルイソシアネートモノマーもしくはオリゴマー、イソホロンジイソシアネートモノマーもしくはオリゴマー、(メタクリロイル)イソシアネート、2-(メタクリロイルオキシ)エチルアセトアセテート、ウンデシレンアルデヒド、およびドデシル琥珀酸無水物が挙げられる。

【0078】

有機シロキサンマトリックスを含有する硬化性組成物におけるアミン反応性化合物の相容性を向上させるには、本アミン反応性化合物が、アミン反応性基を有する有機シランもしくは有機ポリシロキサンである場合、有利であることがある。幾つかの例として、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン；プロピル琥珀酸無水物官能基化された、直鎖、分岐、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサン；シクロヘキセニル無水物官能基を有する、直鎖、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサン；カルボキシデシル末端オリゴマーもしくはポリマーポリジメチルシロキサンのようなカルボン酸官能基化された、直鎖、分岐、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサン；ならびに、ウンデシレンアルデヒド末端オリゴマーもしくはポリマーポリジメチルシロキサンのようなアルデヒド官能基化された、直鎖、分岐、樹脂状、および超分岐有機ポリシロキサンが挙げられる。第'512号特許は、湿気に晒された場合酸を放出する化合物を包含する、使用され得る他のシリコン(珪素)含有化合物を記載する。加えて、第'512号特許は、使用され得る他のタイプのアミン反応性脱錯体化剤を開示する。

【0079】

使用されうる他の化合物として、紫外照射に晒された場合アミン反応性基を発生させることができる、光酸発生剤のような化合物が挙げられる。このような化合物の例は、 $[SbF_6]^-$ 対イオンを含有するヨードニウム塩を包含する。このような実施形態において、任意に、イソプロピルチオキサントンのような光感受性化合物を包含するのが有用であることがある。

【0080】

本硬化性組成物は、アミン反応性化合物を、固体粒子に付着させて安定化され得る。この手順は、作動時間を制御することを可能とし、保管の間、アミン反応性化合物を含有している液相が、硬化性組成物の残りからの分離しないように安定化させる。固体粒子への、アミン反応性化合物の付着は、その場でもしくは事前に行うことができる既知の表面処理手法により達成され得る。ある表面処理方法は、粉碎シリカもしくは沈降シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、カーボンナノ粒子、シリコン(珪素)ナノ粒子、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、窒化ボロン(硼素)、銀、金、白金、パラジウム、およびこれらの合金；あるいは、ニッケル、アルミニウム、銅、および鋼のような卑金属を、縮合反応性化合物で前処理することを包含する。該前処理に次いで、アミン反応性基を有する化合物とのこれら前処理された固体粒子の反応、または、加水分解性部分を有するアミン反応性化合物を使用しての前処理された固体粒子の直接処理が行われる。縮合反応化合物のいくつかの例として、イソシアナートメチルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、イソシアナートメチルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシリルウンデカナル、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、(トリエトキシシリル)メチル琥珀酸無水物、3-(トリエトキシシリル)プロピル琥珀酸無水物、および2-(4-クロロスルホニルフェニル)エチルトリメトキシシランが挙げられる。脱錯化剤の固体粒子への付着は、酸官能性化合物を、酸塩基錯体、水素結合錯体、または酸性塩の形成を導き得る条件下で、適切な表面官能基を有する固体粒子と混合することによっても達成することができる。幾つかの充填剤が市販されており、潤滑剤といわれる表面処理剤を用いて既に前処理されているか、または、カルボン酸のようなアミン反応性基を含有する不純物と共に得られる。こうして、成分(iii)が、処理充填剤の形態で共に供給され得る。その場合に得られる利点は、該充填剤上での該有機ボランアミン錯体と該アミン反応性基との間での反応が、該潤滑剤を充填剤粒子表

面から除去するのを補助し得ることである。安定性のために、アミン反応性基を含有している充填剤と、アミン化合物に関して不活性である充填剤との組み合わせを使用するもの、有利であることがある。

【0081】

有用なアミン反応性基 (i i i) の代表的な、好ましい例として、カルボン酸、無水物、イソシアネート、アルデヒド、およびエポキシが挙げられる。通常の重合の代わりに、熱を使用して重合を迅速に開始させるのが望ましい場合、封鎖されたイソシアネートが有用であることがある。

【0082】

ガスを発生できる成分 (i v)

硬化組成物は、硬化性組成物にガスを発生できる成分 (i v) を包含させることで多孔質発泡体の形態で調製され得る。このような組成物は典型的に、水素化硅素 (シリコンヒドリド) 官能性化合物を主成分 (i v) として、水、アルコール、もしくはカルボン酸のような、活性水素を保有する化合物、ならびに、白金もしくは錫のような、共触媒を含有する。共触媒は、水素化硅素と活性水素を保有する化合物との間の反応を促進する。硬化工程の間に水素ガスが発生し、発泡体が生じる。使用された特定の水素化硅素、活性水素化合物、および、フリーラジカル重合性なモノマー、オリゴマー、もしくはポリマーに依り、発泡した組成物は、柔軟な発泡体～硬い発泡体まで変化し得る。発泡体の孔サイズ分布は、既知の発泡体生成方法により制御され得、弾性率、密度、および透過性に関して適合させる。

【0083】

任意成分 (v)

硬化性組成物に包含され得るいくつかの成分として、強化充填剤、増量充填剤、導電性充填剤、および熱伝導充填剤；接着促進剤；架橋剤；前記マトリックスの2次硬化を与えるに有用な、ポリマー、架橋剤、および触媒の組み合わせ；組成物中に混合された場合、増量、軟化、補強、強化、粘度変更、もしくは揮発性減少可能なポリマー；スパーサー；染料；色素；UV安定化剤；アジリジン安定化剤；空隙減少剤；ハイドロキノン (ヒドロキノン) およびヒンダードアミンのような硬化修飾剤；有機過酸化物およびオゾナイド (オゾニド) のようなフリーラジカルイニシエーター；錯体の有機ボラン部分に硅素を含有していない有機ボラン-アミン錯体；有機アクリレートおよびメタクリレートのようなモノマー；ポリマー；希釈剤；レオロジー修飾剤；酸受容体；抗酸化剤；酸素スカベンジャー；酸素スポンジ (緩衝剤)；酸素放出剤；酸素発生剤；熱安定化剤；難燃剤；シリル化剤；発泡剤；発泡触媒；泡安定化剤；界面活性剤；湿潤剤；溶媒；希釈剤；可塑化剤；融剤；および乾燥剤が挙げられる。

【0084】

特に、任意成分として使用され得る導電性充填剤のいくつかの例として、金属粒子、伝導非金属粒子、金属の外側面を有する金属粒子、もしくは、金属の外側面を有する伝導非金属粒子が挙げられる。外側面金属は、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、アルミニウム、銅、もしくは鋼たり得る。任意成分として使用され得る熱伝導性充填剤のいくつかの例として、金属粒子、金属酸化物粒子、熱伝導非金属粉末、もしくは、これらの組み合わせが挙げられる。該熱伝導充填剤は、アルミニウム、銅、金、ニッケル、銀、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、ダイヤモンド、グラファイト、カーボン (炭素) ナノ粒子、シリコン (硅素) ナノ粒子、窒化硼素、窒化アルミニウム、硼素カーバイド、チタンカーバイド、シリコン (硅素) カーバイド、タングステンカーバイド、もしくはこれらの組み合わせであり得る。

【0085】

加工および製造

本発明による硬化性組成物は：

A. 1 ~ 100重量部の (i) フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；

B . 0 . 1 ~ 5 0 重量部の、該組成物を硬化するのに十分な (i i) 有機珪素官能性珪素アミン触媒錯体 (B の量は、当該錯体の分子量および分子当たり珪素原子数に依る) ;

C . 0 ~ 5 0 重量部の、珪素を脱錯体化するのに十分な (i i i) アミン反応性基を有するアミン反応性化合物 (C の量は、当該化合物分子量に依る。) ;

D . 0 ~ 5 0 重量部の、(i v) 活性水素を保有している化合物および触媒と混合された場合にガスを発生させることができる成分 ; ならびに

E . 0 ~ 1 0 0 0 重量部の 1 種以上の (v) 任意成分
を組み合わせる混合することにより、調製され得る。これら A ~ E の重量部は、該硬化性組成物の合計重量に基づいている。

【 0 0 8 6 】

本発明の硬化性組成物の作動時間、および、保管安定性の延長は、更なるアミン化合物を導入して、当該組成物の珪素原子に対するアミン基のモル比を増加することで、制御されうる。加えられるべき有効量は、成分 (i i) において使用されたアミン：珪素比に依る。重合を生じさせるために、全体のアミン：珪素比は充分低く維持するのが好ましい。適切なアミン：珪素比は 1 0 : 1 未満、好ましくは 4 : 1 未満である。アミン反応性化合物 (i i i) が既に、該硬化性組成物に存在する場合、例えば、残留カルボン酸が充填剤粒子上で存在している場合、より高レベルのアミン化合物が、保管安定性のためにアミン反応性基を中和もしくは一部中和するために添加されてよい。該アミン化合物は、単官能性もしくは多官能性アミン基を含有してよく、1 級アミン、2 級アミン、および / または 3 級アミンを含み得る。該アミン化合物は、フリーラジカル重合性基、もしくは、加水分解性基のような他の官能基を含有し得る。該アミン反応性化合物は、モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーたり得る。アミン基は、有機、有機珪素、もしくは有機ポリシロキサン化合物に担持され得る。

【 0 0 8 7 】

本発明による複合品は、好ましくは、単一の基材または複数の基材間に配置または塗布されている硬化性組成物を含む。単一基材もしくは複数の基材は、有機、熱可塑性、熱硬化性、金属、セラミック、もしくは他の適切な無機材料たり得る。基材は、多層基材 (例えば、硬化性組成物と複合品の単一または複数の基材との間の改善された接着が求められるプリント回路基材に用いられる基材) であってもよい。

【 0 0 8 8 】

複合品は、硬化性組成物を、当該複合品の基材の少なくとも 1 つの面に結合させて調製され得る。これは、硬化性組成物および基材が一緒にしっかりと結合されて複合品を形成させるように、該組成物を硬化させて十分な接着を得ることにより実施され得る。

【 0 0 8 9 】

最大利益のため、その硬化温度は、- 4 0 ~ 8 0、好ましくは 0 ~ 6 0、より好ましくは 1 5 ~ 3 5 の範囲たるべきである。該組成物を該基材上で硬化させる時間は、5 秒 ~ 2 4 時間、好ましくは 3 0 秒 ~ 2 時間の範囲たり得る。これは、該組成物が充分硬化され、該基材に完全に接着されるのを確実化させる。硬化性組成物は、計量混合、押出、および / またはロボットもしくは手動操作を用いることにより基材に塗布することができる。

【 0 0 9 0 】

完全に結合した複合品は、硬化性組成物を、ポリマー基材の少なくとも 1 つの面に水の沸点 (つまり、1 0 0) 未満の温度で配置し、次いで、硬化組成物を硬化させると共に、ポリマー基材 (単数もしくは複数) に結合させることにより調製され得る。これは、基材を予め乾燥させる必要のないようにさせる。複合品は同様に、室温でも硬化して結合され得、硬化用オーブンの必要性を排除する。

【 0 0 9 1 】

上記のように、硬化性組成物は容易に、多成分、多液型接着剤としてパッケージされ、供給され得る。成分 (i)、(i i)、および (i i i) の組み合わせが、多成分、多液型パッケージの一部として使用されてよいが、但し、成分 (i i) および (i i i) が互

いから分離されている状態であることを条件とする。例えば、(i) フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーの一部、および、(i i) 有機珪素官能性珪素アミン触媒錯体が一緒に、第 1 のパートにパッケージされ得、一方、(i) フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーの残りの部分、および、(i i i) アミン反応性化合物と一緒に、第 2 のパートにパッケージされる。所望の場合、成分 (i i i) が、アミン反応性化合物 (i i i) で処理された充填剤の形態で、(i i) 有機珪素官能性珪素アミン触媒錯体から分離させてパッケージされて供給され得る。成分 (i) ~ (i i i) は共に、酸素が存在していない限り、一液型製剤として保管され得る。

【 0 0 9 2 】

アミン反応性化合物 (i i i) が充填剤に担持され、全成分が単一パッケージ中に組み合わせられている場合の実施形態において、成分 (i)、(i i)、および (i i i) を、実質的に無酸素の環境で混合、パッケージ、そして保管することが必要であり、早期の増粘化を避ける。

2 液型製剤において、安定性のために、アミン反応性基を含有している充填剤と、アミン化合物に関して不活性である充填剤との組み合わせを使用するのが有利となり得る。例えば、2 液型製剤において、アミン化合物に関して不活性である該充填剤が、(i i) 有機珪素官能性珪素アミン触媒錯体と組み合わせられ得、一方、アミン反応性基を保有する充填剤は成分 (i i i) として働き得、成分 (i i) とは別個の容器中においてパッケージされ得る。その場合、成分 (i) は、該製剤のいずれかのパート、もしくは、両方のパートに包含され得る。あるいは、(i i i) アミン反応性化合物は、成分 (i) および (i i) を含有する組成物で満たされた予備混合モールド (pre-mixed mold) に気相で供給されるのを可能とする条件下に導入され得る。これは、作動時間の延長、次いで、空気に晒されたときの急速な硬化を可能にする。

【 0 0 9 3 】

硬化性該組成物が発泡体として使用される場合。活性水素を保有している化合物、つまり、発泡剤、触媒、および、ガスを発生させることのできる成分を、互いに隔離させるのが望ましい。多液型パッケージにおけるこれらの 3 成分正当な配置が、向上した保管安定性を与える。

【 0 0 9 4 】

多液型パッケージの混合および分配は、幾つかのやり方で実施され得る。例えば、成分は、空気中袋の中、もしくは、加圧ガンにより、所望の体積比で混合され得る。第 5 1 2 号特許は、2 液型パッケージを混合分配できる幾つかの装置を記載する。効率的な混合分配を達成させるために、2 液型パッケージの粘度および密度を調整することも有益である。溶剤、モノマー、およびポリマー等、様々な密度および粘度調整剤のフィラーを使用して、これらの特性の制御をもたらしことができる。加えて、早期の硬化、および、混合分配装置の詰まりを最小限にするために、基材に分配する前に、酸素を混合装置の環境から除外するのが有益である。多液型パッケージに成分間の混合比に関する限定がないが、2 液型パッケージに関し、体積比 0 . 0 5 : 1 ~ 2 0 : 1、より好ましくは 0 . 1 : 1 ~ 1 0 : 1 を維持するのが一般的に好ましい

【 0 0 9 5 】

本発明の硬化性組成物は、ゴム；テープ；接着剤；保護用コーティング；薄膜；電子素子；光子素子；音響減衰素子；玩具もしくは自動車体パネルのような熱可塑性および熱硬化性一体成形品；シール剤；発泡体；ガasket；シール；o - リング；コネクタ；および感圧接着剤を調製するに当たって有用である。材料の選択によって、硬化組成物は、柔軟性ゲルから硬質樹脂にわたる性質を有しうる。これらの硬化性組成物が特に、自己接着シリコンエラストマーおよびゲルを調製するのに有用である。シリコンエラストマーおよびゲルは、金型取り付け接着剤、蓋のシール剤、カプセル化剤、ガasket；o - リング；注封材料；およびコンフォーマルコーティングとしてのそれらの使用を包含する、数多くの用途を有する。本発明のシリコンエラストマーは、金型から剥離できる一方で同時に、選択的にポリマー表面に接着できる。したがって、シリコンエラストマーは、

電気配線または電気回路用のコネクタおよび筐体、ならびにスキューバダイビング用ダイビングマスクのような、一体的に接着された部品においてポリマー樹脂と共に同時成形（co-molding）または重ね成形（over-molding）され得る。シリコン接着剤は、電子素子を、フレキシブル基板もしくは硬質基板に結合するのに有用である。

【0096】

導電性充填剤が任意成分として使用される場合、該硬化性組成物に導電性を付与するに充分な量で包含されるべきである。この種の硬化性組成物は、電子部品を組立てるため、ハンダ代替品として、電気的な界面材料として、および導電性インクとして、使用され得る。硬化性組成物は、硬質部品もしくはフレキシブルエラストマーとして供給され得、また、感圧接着剤として適用のために、分配され、ロール状にもしくはフィルムとしてシート状に予備硬化されてもよい。ある最終的な適用において、所定の場所において、分配、硬化され得る。発泡状の導電性硬化性組成物は、電気および電子製品用筐体のような用途において、シールされた領域にわたる電磁的および無線周波数のノイズの伝達を防ぐために、ガスケットおよびシールとして使用することができる。

【0097】

熱伝導性充填剤が任意成分として使用される場合、該硬化性組成物に熱伝導性を付与するに充分量で包含されるべきである。熱伝導性硬化性組成物は同様に、熱伝導ゴム、熱伝導テープ、熱伝導性硬化性接着剤、熱伝導性発泡体、および熱伝導感圧接着剤を調製するのに有用である。硬化性組成物は特に、熱伝導性シリコン接着剤を調製するのに有用である。熱伝導性シリコン接着剤は、金型取り付け接着剤、ハンダ代替品、および熱伝導性コーティングおよび／またはガスケットとしての使用を包含する、数多くの用途を有する。熱伝導性シリコン接着剤は特に、電子素子を、フレキシブル基板および／または剛体基板に結合させるに当たり、有用である。

【0098】

熱伝導性硬化性組成物は、電子部品を組み立てるため、ハンダ代替品として、熱界面材料として、および熱伝導性インクおよび／またはグリースとしても、使用され得る。硬化可能な組成物は、硬質部品もしくはフレキシブルなエラストマーの形態であり得、また、感圧接着剤として適用のために、分配され、ロール状にしくはフィルムとしてシート状に予備硬化されてもよい。最終的な用途において、湿った状態で分配され、所定の場所で硬化され得る。一部硬化した熱伝導性組成物は、熱伝導性グリースとして使用され得る。発泡状熱伝導性組成物は、ガスケットおよびシールとして、電気および電子筐体に使用され得る。該硬化性組成物が熱伝導性接着剤として使用される場合、硬化性組成物は、特にヒートシンクまたは放熱装置がポリマーマトリクスを有する場合には、ヒートシンク、ヒートスプレッド、または放熱装置との間の良好な接着強度を提供することができるという点で、熱的な界面材料として特に有用である。

【実施例】

【0099】

以下の実施例は、本発明をより詳細に例示するために記載する。数もしくは重量平均分子量がこれらの実施例で規定されている場合、それらの値は、テトラヒドロフランをその溶媒として使用したゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）により求められ、単分散ポリスチレン標準を用いて校正されている。GPCにより分析されたサンプルに関する多分散指数は、1.4～2.2の範囲であった。

【0100】

実施例 A - 錯体合成のための一般的手順

有機珪素官能性ボラン - アミン触媒錯体が、アシルシランもしくはビニルシラン含有モノマーの、 BH_3 - テトラヒドロフラン（THF）との、無酸素環境でヒドロボレーシオンにより合成された。磁気攪拌子、温度計、冷却器（condenser）、およびラバーセプタムを備える三つ口丸底フラスコが、 BH_3 - THF 溶液を、シリンジ針経由で充填された。この混合物が 0 で保たれた。適切なシランが次いで加えられ、この混合物が 3 時間、室温で攪拌された。生じたヒドロボレーシオン生成物が、0.5～1.5 モル当量の

適切なアミン化合物を用いて処理され、空気に安定な有機硅素官能性ボラン - アミン触媒錯体を形成した。該生成物の構造が、 ^1H NMR および ^{11}B NMR により確認された。

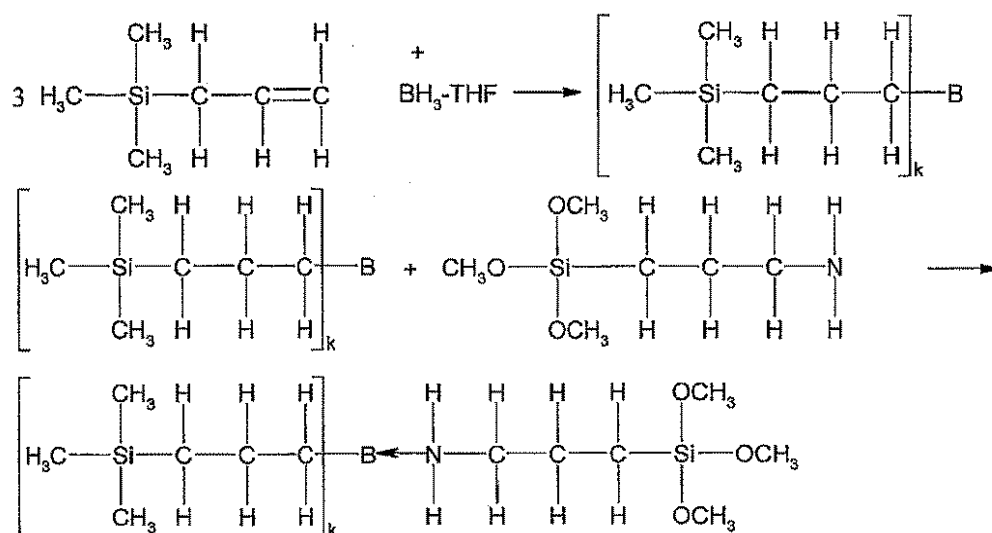
【0101】

実施例 A 1 - トリ(トリメチルシリルプロピル) - ボラン - アミノシラン触媒錯体合成

磁気攪拌子、温度計、冷却器、およびラバーセプタムを備えた三口丸底フラスコ中に、30ミリリットルの1.0モルの $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ 溶液(0.03モル)を、シリンジ針経由で充填し、この混合物は0に冷却された。3モル当量のアリルトリメチルシラン(10.26g、0.09モル)が、該混合物に、シリンジ針経由で滴下され、この混合物が3時間、室温で乾燥窒素パージ下に攪拌された。この生じたヒドロボレーション生成物が、乾燥窒素パージ雰囲気下に、1.2モル当量の3-アミノプロピルトリメトキシシランを用いて処理された。 THF が減圧下に除去され、空気に安定な有機硅素官能性ボラン - アミン触媒錯体を得た。この反応式が、下に示されており、式中、 k が3に等しい。

【0102】

【化17】



【0103】

以下に、更なる実施例が、本発明を尚より詳細に説明する。

【0104】

実施例 A 2 - トリス(トリメチルシリルプロピル)ボランアミノシロキサン触媒錯体合成

実施例 A 1 において調製されたヒドロボレーション生成物が、乾燥窒素パージ雰囲気下に、0.3モル当量の3-アミノプロピルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン(PDMS)オリゴマーを用いて処理された。該オリゴマーは、数平均分子量920g/モルを有し、総アミン：硼素比0.6を与えた。 THF が減圧下に除去され、空気に安定な有機硅素官能性ボラン - アミン触媒錯体を得た。

【0105】

実施例 A 3 - トリス(トリメチルシリルプロピル)ボランアミノシラン触媒錯体合成

実施例 A 1 において調製されたヒドロボレーション生成物が、乾燥窒素パージ雰囲気下に、1.2モル当量の3-アミノプロピルトリエトキシシランを用いて処理された。 THF が減圧下に除去され、空気に安定な有機硅素官能基ボラン - アミン触媒錯体を得た。

【0106】

実施例 B - 重ね切断試験体の調製、および、単一重ね切断テストによる接着性の測定

洗浄された基材が、2枚の3インチ長の基材パネルを支えるよう設計された機械化アルミニウム支持ジグに設置され、オーバーラップ(重なり)面積1平方インチもしくは0.5平方インチ、および、ボンドライン厚(結合線厚)0.030インチを有していた。テストされるべき接着剤組成物が、ミクロスパーテルを用いて、第1の基材に塗布された。

第2の洗浄された基材が、該接着剤を覆って設置され、圧縮され、軽く上の押さえているバーを搾り降ろして、適切な厚さを形成させた。テストされるべきサンプルを室温で硬化させた。14～16時間待った後、これら試験体が、これらジグから除去され、全ての過剰量の接着剤が、そのラップ領域の端から完全に、かみそり刃で切り落とした。サンプルが、MTS Sintech 5 / G引っぱり試験機 (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, Minnesotaから入手可能) に装着された。該引っぱり試験機は、5000ポンドの力変換機を備えられ、クロスヘッドスピード2インチ/分 (0.085 cm / 秒) においてテストされた。各基材 / 組成物の組み合わせの少なくとも3回の反復試験からの最大負荷の中央値が、破壊の様子と共に報告され、凝集破壊 (CF) を呈している総結合面積の割合を評価して、等級分けされた。もし、破碎が、薄膜残渣だけを残して基材表面の1つに非常に近くでシリコン製品により生じた場合、この硬化が「薄膜破壊」として記された。

【0107】

実施例C - 導電率 / 体積抵抗率の測定

米国特許第6,361,716号明細書 (2002年3月26日) に記載された標準プロトコルを使用して、以下の実施例で報告された導電率は、体積抵抗率の計測として求められた。従って、体積抵抗率は、Model 580 Microオーム () Meter (Keithley Instruments Incorporated, Cleveland, Ohio) を使用して求められた。該Meterは、スプリングで留められた、金メッキの球状チップを有する4点プローブを備えていた。試験片が、最初に、2片のスコッチテープを0.25 cm顕微鏡スライドガラス上で離して設置することによりスライド長に沿って延びている溝を形成させ、調製された。試験硬化性組成物のアルコートを、スライドの一端および溝の上に堆積させた。分析されるべき硬化性組成物が次いで、スパテルを硬化性組成物より、およそ45°の角度にその表面を横断して引いて、溝全体を覆って拡げられた。試験片は、室温で終夜、約16時間硬化させた。それから、2片の内部プローブ間の電圧降下が、選択された電流において測定され、抵抗値をオーム (、単位) で与えた。

【0108】

硬化した組成物の初期体積抵抗率が、式 $V = R (W \times T / L)$ を使用して、算出され、式中、Vは、cm (単位) での体積抵抗率、Rは、2.54 cm離れた2片の内部プローブ間で測定された硬化した組成物の (単位) での抵抗であり、Wは、硬化した層のcm (単位) での幅であり、Tは、硬化した層のcm (単位) での厚さであり、Lは、これら内部プローブ間で硬化した層のcm (単位) での長さである。硬化した層の厚さは、Testing Machines Incorporated, Ronkonkoma, New Yorkにより製作されたAmes Model LG3500-0-04厚さ測定器を使用して、求められた。cm単位での体積抵抗率は、各々同一に調製された試験片で実施された5回の測定の平均値を表す。これらの測定値は、相対誤差10%未満を持つ。

【0109】

実施例D - 透過電子顕微鏡 (TEM)

硬化したサンプルが、-120 °Cにおける低温ミクロトームで、TEM解析用電子透過薄片を調製した。これらサンプルが、JEOL - USA Incorporated, Peabody, Massachusettsから入手可能なJEM2100F TEMに装填された。その形態が、明るい視野のTEMモード下に、200 KeVにおいて調べられた。その画像のコントラストを強めるために、サイズ2の高コントラスト対物絞りが使用された。デジタル画像が、Gatan Incorporated, Pleasanton, Californiaから入手可能なCCDカメラを使用して撮影され、そのTEMの列の下に添付され、Gatanのデジタルマイクログラフソフトウェアを用いて解析された。

【0110】

実施例 1

ポリマー溶液が、80重量部のメチルメタクリレートに、重量平均分子量350,000 g / モルを有する13.5重量部のポリ(メチルメタクリレート)(P MMA)、および、重量平均分子量996,000 g / モルを有する6.5重量部のP MMAを溶解させて調製された。次に、2液型硬化性組成物が、A1部として、93重量部の該ポリマー溶液を、実施例A3の7重量部の有機珪素官能性硼素-アミン触媒錯体と、Hauschil dミキサーで10秒間混合することにより調製された。別個の容器中において、2液型硬化性組成物のB1部が、90.9重量部の前記ポリマー溶液を、9.1重量部のアクリル酸と、Hauschil dミキサーで10秒間混合することにより調製された。等重量のA1部およびB1部が一緒に、手での混練により、密封されたポリエチレンバッグ中で約20秒間混合された。生じた混合物は、ポリエチレンテレフタレート(PET)でできた3インチ×1インチ×0.125インチの3基材上に分配された。これら基材が、30重量%のガラス充填剤を用いて強化され、実施例B1において記載された方法に従ってテストされた。その接着剤による接合部は全て、PET基材の破壊、つまり破損により終了するまで、600ポンド/平方インチ(psi)超えの、平均670±20psiの応力を支えた。この実施例は、本発明の有機珪素官能性ボランアミン触媒が、アクリル接着剤のようなフリーラジカル重合性有機化合物、加えて、後の実施例の有機珪素主体の材料を硬化させるのに使用され得ること；ならびに、アクリルタイプの接着剤を硬化させるのに有用であることを示す。

【0111】

比較例 1

数平均分子量950 g / モルを有する93.3部のメタクリルオキシプロピルジメチルシロキシ末端PDMSに、4.2部の触媒が加えられた。該触媒は、1.4モル当量のイソホロンジアミンと錯体化されたトリ-n-ブチルボランであった。2.5部のイソホロンジイソシアネートを加える前に、この混合物は、Hauschil dミキサーで10秒間、十分に均一化された。次いで、この混合物は、ヘッドスペースを一時的に窒素でパージした後、10秒間、再混合された。その蓋を開けて、混合された組成物を空気に晒すと、モノリティックの円盤状の硬化した材料が、20秒以内に形成した。この硬化した材料は不透明であった。このサンプルの透過型電子顕微鏡写真が、実施例Dにおいて記載された方法により、解析された。

【0112】

実施例 2

数平均分子量950 g / モルを有する93.3部のメタクリルオキシプロピルジメチルシロキシ末端PDMSに、実施例A2において調製された4.2部の触媒が加えられた。2.5部のイソホロンジイソシアネートが添加される前に、この混合物はHauschil dミキサーで10秒間、十分に均一化された。次いで、この混合物は、そのヘッドスペースを一時的に窒素でパージした後10秒間、再混合された。その蓋を開けて、混合された組成物を空気に晒すと、モノリティックの円盤状の硬化した材料が、15秒以内に形成した。この硬化した材料は、透明であった。このサンプルの断面からの透過型電子顕微鏡写真が、実施例Dにおいて記載された方法により、解析された。

【0113】

比較例1における硬化した材料の不透明さは、典型的な有機ボランアミン錯体触媒が、相溶性がない材料を生じさせることを指し示す。対照的に、実施例2において硬化した材料の透明さは、得られる材料が、本発明の有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体が使用された場合、バルク中の相分離を呈さなかったことを指し示す。これらの結果が、顕微鏡によって証明された。実施例2の硬化した材料は、微小相分離したメタクリレート架橋点からの如何なる離散球状ミクロドメインも、明るい領域も、示さなかった。しかしながら、比較例1の硬化した材料は、微小相分離したメタクリレート架橋点からの離散球状ミクロドメインを、明るい領域として示した。これらの球状ミクロドメインのサイズは、10~80nm直径の範囲であった。加えて、比較例1は、より大きな、不規則な形状の不均一な

メタクリレートに富んだ、100～400nmサイズの範囲である粒子を呈した。これゆえ、本発明の触媒は、より一様な相の挙動を、本発明のシロキサン主体の硬化性組成物に与える。

【0114】

比較例2

ヒドロシリル硬化性接着組成物が、以下の成分と一緒に混合することにより調製された。

(i) $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位を含有する、28重量部の有機ポリシロキサン樹脂。 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位および $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位を組み合わせ、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位に対するモル比は、0.7であった。該樹脂は、重量平均分子量22,000、多分散性5を持ち、1.8重量% (5.5モル%)のビニル基を含有した。

(ii) 25 で55Pa・sの粘度を有する、72重量部のジメチルビニルシロキシ末端PDMS

(iii) 平均粒子サイズ5μmを有する、32.3重量部の粉碎石英

(iv) 1重量%の1,1-ジエチル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの白金(IV)錯体、25 で0.45Pa・sの粘度を有する、92重量%のジメチルビニルシロキシ末端PDMS、および、7重量%のテトラメチルジビニルジシロキサンを含有する0.14重量部の触媒

(v) 50重量%の3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと50重量%のヒドロキシ末端メチルビニルシロキサンポリマーとの混合物1.50重量部(25 で15センチストークの混合物粘度を有する)

(vi) 0.30重量部のカーボンブラック

(vii) 1分子当たり平均3つのジメチルシロキサン単位と5つのメチル水素シロキサン単位とを有し、0.8重量%の珪素結合水素原子を含有する、3.96重量部のトリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/メチル水素シロキサン)ポリマー

(viii) 0.21重量部の3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール

【0115】

該接着組成物が脱気され、如何なる飛沫化された空気をも、20分間、2mm水銀の減圧で除去した。該接着組成物が、3インチ×1インチ×0.125インチのガラス充填ポリブチレンテレフタレート基材上にキャストされ、1時間、このサンプル長に亘り、約90～170 の範囲である直線温度勾配を有するホットプレート上で硬化され。この硬化した組成物が液体から流動できないエラストマー固体に変化した位置が、該サンプル表面をスパーテルを用いて探り、次いで、任意の未硬化材料をも拭き取ることで決定された。このサンプル上での位置が、熱勾配に沿って等距離でホットプレート面に埋め込まれた熱電対(thermocouples)から得られた定常温度プロファイルの直線回帰分析を使用して、一定の加熱時間に関して、最小硬化温度に校正された。

【0116】

実施例3

第1のA部が、(i)数平均分子量44,000g/molを有する42.8重量部のヒドロキシジメチルシリル末端PDMS；(ii)数平均分子量13,000g/molを有する42.8重量部のメタクリルオキシプロピルジメチルシリル末端PDMS；(iii)数平均分子量920g/molを有する5.0重量部のアミノプロピルジメチルシリル末端PDMS；(iv)1重量部のジラウリル酸ジブチル錫；ならびに(v)実施例A2において調製された8.5重量部の有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体を組み合わせることにより調製された。各々の成分(i)～(v)を加えた後に、Hauschildミキサーでの12秒の混合サイクルが続いた。第2容器中において、第2のB部が、(vi)数平均分子量13,000g/molを有する91.4重量部のメタクリルオキシプロピルジメチルシリル末端PDMS；(vii)3.2重量部のイソホロンジイソシアネート；ならびに(viii)5.0重量部のメタクリルオキシプロピルトリメトキシシランを組み合

わせることにより調製された。各々の成分 (v i) ~ (v i i i) を加えた後、H a u s c h i l d ミキサーでの 1 2 秒の混合サイクルが続いた。

【0117】

A 部および B 部の各々 2 重量部が、次いで、ポリエチレンバッグ中で組み合わせられ、該バッグ外側を練ることにより混合された。およそ 0.03 ~ 0.04 インチ厚のフィルムが、M y l a r フィルム基材上に、ドクターブレードを用いてキャストされ、室温 (25 ± 2) において硬化させた。硬化が、該フィルムの硬化材料を、スパーテルを用いて、当該材料が固化するまで調べることにより、テストされた。ゲル化に至るまでの常温での時間が、当該材料が室温において流動可能でなくなるのに必要とされた時間として定義された。最低硬化温度 / 時間が、その表面もしくは基材界面に湿気の痕跡なく、当該材料が完全に硬化された常温常圧条件下での時間として定義された。

【0118】

比較例 3

実施例 3 において調製された 99.77 重量部の白金硬化接着組成物に、0.023 重量部の N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランが加えられた。この混合物が H a u s c h i l d ミキサー中において 24 秒間、均一化された。この硬化可能な組成物が脱気され、飛沫化された空気を 20 分間、減圧下 2 mm 水銀において除去した。この組成物が硬化され、比較例 2 において調製された組成物と同様に評価された。

【0119】

実施例 4

実施例 3 において調製された組成物の B 部に、0.44 重量部の N - (2 - エチルアミノ) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランが加えられた。この組成物が次いで、実施例 3 において調製された組成物の当量の A 部と混合された。該組成物が、実施例 3 においてと同様にテストされた。幾つかの実施例のテスト結果が、表 1 に示されている。

【0120】

【表 1】

表 1

例	加えた 1 級アミン	ゲル化までの常温での時間	最低硬化温度 / 時間
比較例 2	なし	> 6 ヶ月	105℃ / 1 時間
比較例 3	320 ppm	> 6 ヶ月	> 170℃ / 1 時間
実施例 3	なし	3 分	25℃ / < 16 時間
実施例 4	320 ppm	2.5 分	25℃ / < 16 時間

【0121】

表 1 は、比較例 2 が、白金硬化シリコンエラストマーの熱硬化を必要とすること、ならびに、比較例 3 が、アミン化合物による硬化阻害に対して感受性であることを示す。対照的に、表 1 は、実施例 3 および 4 において、該エラストマーシリコン組成物が、本発明の有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体と共に室温において硬化し、ならびに、同一レベルのアミン化合物の存在により、強く阻害されなかったことを示す。

【0122】

比較例 4

2 液型シロキサン樹脂組成物が、1 つの容器中において、(i) $M_{0.3}D(P h)_{0.5}T$ (メタクリルオキシプロピル) $_{0.2}$ に対応する構造を有する 47.6 重量部の樹脂；ならびに (i i) 0.6 モル当量の 3 - アミノプロピルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサンオリゴマーと錯体化されたトリ - n - ブチルボランを含有している 3.9 重量部の触媒を含有した A' 部を混合することにより調製された。該オリゴマーは、数平均分子量 920 g / モル、および、数平均分子量 745 g / モルを有した。別個の容器中において、B' 部が、(i i i) 47.6 重量部の、A' 部において使用された同一樹脂；ならびに (i v) 0.82 重量部のイソホロンジイソシアネートを混合することにより、調製

された。A'部およびB'部の各々の成分が10秒間、Hauschildミキサー中において、混合された。次に、等重量のA'部およびB'部が、Hauschildミキサー内のポリプロピレン混合用カップ中で、10秒間、一緒に混合された。この組成物は50秒以内にゲル化し、不透明な外観を有する硬質固体を生じた。

【0123】

実施例 5

数平均分子量(M_n)約13,000を有する11.7重量部のメタクリルオキシプロピルジメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンに、American Chemet Corporation, Chicago, Illinoisからの82.9重量部の脂肪酸潤滑化銀フレーク充填剤(RA-127)が加えられた。これら2材料が、Hauschildミキサー中において、24秒間、混合された。実施例A1において調製された5.4重量部の有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体が、この混合物に、加えられた。その混合用カップのヘッドスペースが、窒素ガスでバージされ、次いで、2回の24秒混合サイクルで混合された。このサンプルを周囲の空気に晒すと、この材料が架橋し、5分以内に流動できなくなった。実施例Cにおいて記載された方法を使用して、この硬化した材料が、当該サンプルをキャストिंगして24時間後にテストされた場合、体積抵抗率7.7E-03±0.6E-03 - cmを有することが分かった。こうして、本発明の有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体が、電導性シロキサンのような伝導性材料の調製における触媒として有用であることが分かる。

【0124】

実施例 6

2液型シロキサン樹脂組成物が、実施例A2の3.4重量部の有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体がA'部において使用された触媒の代わりに置き換えられたことを除き、比較例4においてと同じように調製された。該組成物は、20秒以内にゲル化し、硬質固体を形成し、透明であった。この実施例は、本発明の有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体が、有機ポリシロキサン樹脂を硬化させる触媒として有用であることを示す。更に、比較例4における硬化組成物と比較した場合、実施例6の硬化生成物の向上した透明度が、本発明の有機珪素官能基硼素アミン触媒錯体が、有機ポリシロキサン樹脂マトリックスにおける相分離を抑えられることを示す。

【0125】

他のバリエーションが、本発明の必須の特徴から逸脱することなく、本明細書において記載された化合物、組成物、および方法においてなされてよい。特に本明細書において例示された本発明の実施形態は、例としてのみであり、その範囲における限定として意図されておらず、添付された請求項において定義されたとおりである。

【誤訳訂正2】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

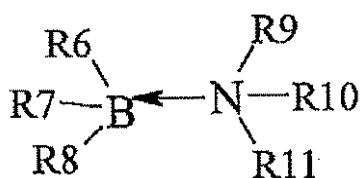
【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i)フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー；(ii)有機珪素官能性硼素アミン触媒錯体；ならびに任意に(iii)アミン反応性基を有するアミン反応性化合物を含む、組成物であって、該錯体が、式

【化1】



を有する化合物を含み、式中、Bは硼素を表し；R6、R7、およびR8は、独立に、水

素；シクロアルキル基；1～12個の炭素原子をその主鎖で有する直鎖もしくは分岐アルキル基；アルキルアリアル基；有機シラン基；有機シロキサン基；硼素原子に対する共有結合性橋かけとして機能することができるアルキレン基；硼素原子に対する共有結合性橋かけとして機能することができる2価の有機シロキサン基；ならびに、これらのハロゲン置換類縁体からなる群から選択される基であり、但し、R6、R7、もしくはR8基のうちの少なくとも1つの基が、1以上の硅素原子を含有し、その硅素含有基が、硼素に対して共有結合する；R9、R10、およびR11が、硼素を錯体化することができるアミン化合物もしくはポリアミン化合物を与える基であり；R6、R7、もしくはR8基のうちの2以上が、および、R9、R10、もしくはR11基のうちの2以上が組み合わせられ、複素環状構造を形成してもよく、但し、その2つの組み合わせた基由来の原子数の和が1を超えない、組成物。

【請求項2】

(i) フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマーが、有機化合物(a)；単官能性もしくは多官能性有機化合物の混合物(b)；有機硅素モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(c)；単官能性もしくは多官能性有機シランの混合物(d)；単官能性もしくは多官能性有機ポリシロキサンの混合物(e)；あるいは、(a)～(e)の混合物であり、ここで、(a)～(e)が不飽和であり、フリーラジカル重合できる、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記錯体が、固体粒子に付着している、請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

アミン反応性基を有するアミン反応性化合物(iii)が、アミン反応性基を有する化合物であり、鉱酸、ルイス酸、カルボン酸、カルボン酸誘導体、カルボン酸金属塩、イソシアネート、アルデヒド、エポキシド、酸クロリド(酸塩化物)、およびスルホニルクロリド(塩化スルホニル)からなる群から選択される、請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記アミン反応性基が、有機シラン、有機ポリシロキサン、有機チタン酸、もしくは有機ジルコン酸に担持されている、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

アミン反応性化合物(iii)が、固体粒子に付着している、請求項4に記載の組成物。

【請求項7】

更に、活性水素を保有する化合物および触媒と混合された場合ガスを発生できる成分(iv)を含み；ガスを発生できる成分が、水素化硅素官能性化合物であり；活性水素を保有する化合物が、水、アルコール、もしくはカルボン酸であり；触媒が、白金、白金族金属、錫、チタン、もしくはジルコニウムである、請求項1に記載の組成物。

【請求項8】

有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体(ii)が、アミン反応性化合物(iii)とは別々にパッケージされている、請求項1に記載の組成物。

【請求項9】

フリーラジカル重合性モノマー、オリゴマー、もしくはポリマー(i)、有機硅素官能性硼素アミン触媒錯体(ii)、ならびにアミン反応性化合物(iii)が、一液型で、実質的に無酸素環境で一緒にパッケージされる、請求項1に記載の組成物。

【請求項10】

請求項1に記載の組成物を用いてコーティングされた基材を含む、製造複合品。

【請求項11】

前記基材上の組成物が硬化されている、請求項10に記載の製造複合品。

【請求項12】

請求項1に記載の組成物を用いてコーティングされた2以上の基材を含み、該組成物が、これら基材間に、固定もしくは多様な厚さのボンドラインとして配置される、製造複合

品。

【請求項 13】

前記基材間に配置された組成物が硬化されている、請求項 12 に記載の製造複合品。

【請求項 14】

ゴム、テープ、接着剤、保護コーティング、薄膜、電子素子、光子素子、音響減衰素子、熱可塑性モノリシック成形品、熱硬化性モノリシック成形品、シール剤、発泡体、ガスケット、シール、o-リング、コネクタ、あるいは感圧接着剤を含み、その成分が、請求項 1 に記載の組成物の硬化生成物である、製造物品。

【請求項 15】

前記組成物の硬化生成物が、柔軟性ゲルから硬質樹脂の範囲である特性を有する、請求項 14 に記載の製造物品。

【請求項 16】

前記硬化生成物が、自己接着性シリコンエラストマーもしくは自己接着性シリコンゲルである、請求項 15 に記載の製造物品。

【請求項 17】

前記硬化生成物が、金型取り付け接着剤、蓋のシール剤、カプセル化剤、注封材料、コンフォーマルコーティング、または、フレキシブルもしくは硬質基材に結合された電子素子である、請求項 16 に記載の製造物品。

【請求項 18】

請求項 1 に記載の組成物を硬化させる方法であって、該組成物を、1つの基材、複数の基材間、もしくは型に適用し；該組成物を、気相中のアミン反応性化合物に晒すことを含む、方法。

【請求項 19】

前記アミン反応性化合物が、紫外線照射に晒した場合に、アミン反応性基を生成させることができる化合物である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記組成物が更に、光増感性化合物を含む、請求項 18 に記載の方法。