

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5539869号
(P5539869)

(45) 発行日 平成26年7月2日(2014.7.2)

(24) 登録日 平成26年5月9日(2014.5.9)

(51) Int.Cl.

C09K 3/10 (2006.01)
C03C 27/06 (2006.01)

F 1

C09K 3/10 E
C09K 3/10 G
C03C 27/06 T O 1 Z

請求項の数 20 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2010-517395 (P2010-517395)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月23日 (2008.7.23)
 (65) 公表番号 特表2010-534260 (P2010-534260A)
 (43) 公表日 平成22年11月4日 (2010.11.4)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2008/059648
 (87) 國際公開番号 WO2009/013308
 (87) 國際公開日 平成21年1月29日 (2009.1.29)
 審査請求日 平成23年4月27日 (2011.4.27)
 (31) 優先権主張番号 0714257.3
 (32) 優先日 平成19年7月23日 (2007.7.23)
 (33) 優先権主張国 英国(GB)

(73) 特許権者 590001418
 ダウ コーニング コーポレーション
 DOW CORNING CORPORATION
 アメリカ合衆国 48686-0994
 ミシガン州 ミッドランド ウエスト サルツバーグ ロード 2200
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曽我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (74) 代理人 100111648
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】断熱ガラスユニット用シーラント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマーと、Si-H基を有する有機ケイ素物質と、ヒドロシリル化触媒とを含むことを特徴とする低ガス透過性を有する断熱ガラスユニット用二次シーラント。

【請求項 2】

Si-H基を有するアクリラートポリマーと、少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する架橋剤と、ヒドロシリル化触媒とを含むことを特徴とする低ガス透過性を有する断熱ガラスユニット用二次シーラント。

【請求項 3】

前記エチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマーが、末端エチレン性不飽和基を有するテレケリックポリマーである請求項1に記載の二次シーラント。

【請求項 4】

前記有機ケイ素物質が、少なくとも3個のSi-H基を有するものである請求項3に記載の二次シーラント。

【請求項 5】

前記エチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマーが、末端エチレン性不飽和基を有するポリブチルアクリラートである請求項1に記載の二次シーラント。

【請求項 6】

前記ヒドロシリル化触媒が、白金化合物または白金錯体を含む請求項1または2に記載

の二次シーラント。

【請求項 7】

前記ヒドロシリル化触媒が、二次シーラントの重量に基づいて、白金重量で百万分の40～250部で用いられる請求項6に記載の二次シーラント。

【請求項 8】

二次シーラントの重量に基づいて、5～25重量%のアルキルベンジルフタラート可塑剤を更に含む請求項1または2に記載の二次シーラント。

【請求項 9】

二次シーラントの重量に基づいて、20～65重量%の充填剤を更に含む請求項1または2に記載の二次シーラント。

【請求項 10】

スペーサーにより離されて保持された2枚の板ガラスを含み、該スペーサーの外側の該板ガラス端部の間に二次シーラントを有し、該二次シーラントが、請求項1～9のいずれか一項に記載されるものであることを特徴とする封止された断熱ガラスユニット。

【請求項 11】

前記スペーサーが、熱可塑性物質である請求項10に記載の封止された断熱ガラスユニット。

【請求項 12】

前記スペーサーが、ポリイソブチレンである請求項10に記載の封止された断熱ガラスユニット。

【請求項 13】

前記二次シーラントが、前記スペーサーの外側表面で接触する請求項10に記載の封止された断熱ガラスユニット。

【請求項 14】

加水分解性シリル基を有するアクリラートポリマーと、該加水分解性シリル基の架橋剤としてのトリアルコキシシランまたはジアルコキシシランと、該加水分解性シリル基の縮合用触媒としての有機スズ触媒またはチタナート触媒とを含むことを特徴とする低ガス透過性を有する断熱ガラスユニット用二次シーラント。

【請求項 15】

前記加水分解性シリル基が、ケイ素に結合したアルコキシ基を含有する請求項14に記載の二次シーラント。

【請求項 16】

前記加水分解性シリル基が、式-SiR'(OR)₂(式中、Rは1から4個の炭素原子を有するアルキル基を示し、R'は1から6個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基を示す)のジアルコキシアルキルシリル基である請求項14に記載の二次シーラント。

【請求項 17】

前記加水分解性シリル基を有するアクリラートポリマーが、末端加水分解性シリル基を有するテレケリックポリマーである請求項14に記載の二次シーラント。

【請求項 18】

前記加水分解性シリル基を有するアクリラートポリマーが、末端加水分解性シリル基を有するポリブチルアクリラートである請求項14に記載の二次シーラント。

【請求項 19】

二次シーラントの重量に基づいて、5～25重量%のアルキルベンジルフタラート可塑剤を更に含む請求項14に記載の二次シーラント。

【請求項 20】

スペーサーにより離されて保持された2枚の板ガラスを含み、該スペーサーの外側の該板ガラス端部の間に二次シーラントを有し、該二次シーラントが、請求項14～19のいずれか一項に記載されるものであることを特徴とする封止された断熱ガラスユニット。

【発明の詳細な説明】

10

20

40

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、スペーサーにより離されて保持された2枚の板ガラスを含む断熱ガラスユニット(insulating glass unit)に関する。断熱ガラスユニットは、一般に、少なくとも2枚の板ガラスを含み、また2枚を超える窓ガラス、例えばスペーサーによって2枚の外側窓ガラスから離された中心の窓ガラスを含む3枚窓ガラスユニットを含んでもよい。断熱ガラスユニットは、通常、スペーサーの外側の板ガラス端部の間に二次シーラントを有する。この発明は、特に、断熱ガラスユニット用の改良された二次シーラントに関する。

【背景技術】**【0002】**

断熱ガラスユニットおよびその製造法は、例えば、米国特許第5961759号、欧州特許第805254号および欧州特許第714964号に記載されている。スペーサーは、一般的に乾燥剤を含有し、1種以上のシーラント物質で板ガラス間に保持される中空断面材であり得る。そのような中空断面材は、金属、例えば、米国特許第4817354号に記載されているようなアルミニウム箱型スペーサー、または米国特許第5460862号もしくは欧州特許第852280号に記載されているプラスチックもしくはプラスチック／金属複合体であり得る。スペーサーは、例えば、米国特許第5270091号に記載されるような、乾燥剤を含むマスチック層であり得、波形の金属補強材のような補強材の周りに形成されていてもよい。あるいは、スペーサーは、例えば、米国特許第5156894号または米国特許第4994309号に記載されるような、シーラントで板ガラス間に保持され、乾燥剤を含む発泡プラスチック物質であり得、また、スペーサーは、乾燥剤を含有する熱可塑性スペーサーであり得る。そのような熱可塑性スペーサーは、ホットメルトとして適用される場合、スペーサーおよびシーラントの両機能を果たすことができるが、板ガラスの端部での外側二次シーラント層とともによく用いられる。これは欧州特許第916801号に記載されている。この用途において、用語「二次シーラント」は、スペーサー自身が何らかのシーラント特性を有するかどうかを問わず、スペーサーの外側の板ガラス端部の間に適用される任意のシーラントを意味するとして用いられている。

【0003】

シーラント組成物は、構造物における接合部および空洞を封止するために用いられる粘性物質である。それらは典型的に粘性のペースト状で封止される接合部に適用され、水分硬化される。それはやがて硬化してゴム状固体を形成し、適用された接合部を有效地に封止する。建設業界では、断熱ガラス取付工事用二次シーラントはおよそシリコーン、ポリスルファイドまたはポリウレタンを主に処方したものである。低透過性スペーサーは、ガス障壁特性を与るために用いられる。シリコーンベースシーラントは、一般に最高の耐候性・耐劣化性を示している。しかし、シリコーンマトリックスは最もガス透過性で、一次シール(スペーサー)が不具合な場合危機的となり得る。その点に関しては、ポリウレタンおよびポリスルフィドは、より望ましいガス障壁を与えるが、シリコーンシーラントと比較して耐久性システムでない。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

欧州特許出願公開第1586605号、欧州特許出願公開第1746133号および国際公開第2001-59011号のすべてが硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーを記載し、シーラントまたは接着剤としての使用を示唆している、しかしいずれも断熱ガラスユニットにおける二次シーラントとしての使用を示唆していない。

【0005】

接合を形成する物体間の接着特性および接合部を封止するために選択されたシーラントが、封止をもたらす十分な接着を実現するに不適当である場合には、プライマーが使われることになる。プライマーは、接着性および／または結合の耐久性を改良するために、シーラントの適用に先立ち封止される接合部を形成する物体表面に例えば塗布することによ

10

20

30

40

50

り適用される、典型的に低粘度コーティング剤である。プライマーはシーラントとして機能しないので、接合部を封止することはできない。特開2007-138096号は、シーラント、好ましくはポリイソブチレンベースシーラントと組み合わせて使用されるプライマー組成物を記載しており、それはアクリル系ポリマー骨格を有するポリマー、ケイ素結合ヒドロキシおよび/またはアルコキシ基を有するオルガノポリシロキサン、アミノ基含有シラン、縮合反応触媒および有機溶剤を含む。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一つの特徴によれば、硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーが断熱ガラスユニットの二次シーラントとして用いられる。硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーは二次シーラント組成物に用いられ、適用・硬化されると断熱ガラスユニットの二次シーラントを形成する。10

【0007】

本発明の二番目の特徴によれば、アクリラートポリマー組成物が断熱ガラスユニットの二次シーラントとして用いられる。そのアクリラートポリマー組成物は、エチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマー、Si-H基を有する有機ケイ素物質およびヒドロシリル化触媒を含む。

【0008】

断熱ガラスユニットの二次シーラントとして硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーを用いること：を含む断熱ガラスユニットの製造方法も提供される。この方法において、アクリラートポリマー組成物は：20

- a) エチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマー、
- b) Si - H基を有する有機ケイ素物質、および
- c) ヒドロシリル化触媒

を含む。

【0009】

さらに、硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーを含む、断熱ガラスユニットの二次シーラントが提供される。

【0010】

本発明は、スペーサーにより離されて保持された2枚の板ガラスを含み、スペーサーの外側の該板ガラス端部の間に二次シーラントを有し、その二次シーラントが、硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーを含むか、またはエチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマー、Si-H基を含有する有機ケイ素物質およびヒドロシリル化触媒を含むアクリラートポリマー組成物を含むことを特徴とする封止された断熱ガラスユニットを含む。30

【0011】

硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーまたはエチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマーとSi-H基を含有する有機ケイ素物質とヒドロシリル化触媒とを含むアクリラートポリマー組成物をベースにした二次シーラントが、良好な機械的特性およびガラスへの高い接着性とともに、低ガス透過性および非常に良好な耐候性・耐劣化性の両方を示すことを見出した。40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、断熱ガラスユニットの一つの型の横断面図である。

【図2】図2は、断熱ガラスユニットの別の型の横断面図である。

【図3A】図3Aは、断熱ガラスユニットの他の型の横断面図である。

【図3B】図3Bは、図3Aの断熱ガラスユニットの断面側面図である。

【図4】図4は、断熱ガラスユニットの他の型の横断面図である。

【図5】図5は、断熱ガラスユニットの他の型の横断面図である。

【0013】

10

20

30

40

50

好ましい硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーでは、硬化性シリル基は加水分解性シリル基である。加水分解性シリル基は、好ましくはケイ素結合アルコキシ基を有するが、代わりの加水分解性基、例えばアセトキシなどでも用いることができる。加水分解性シリル基は、例えばジアルコキシアルキルシリル基、ジアルコキシアルケニルシリル基またはトリアルコキシシリル基であり得る。式 - S i R' (O R)₂ (式中、R' は 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基、最も好ましくはメチルまたはエチルであり、R は 1 から 6 個の炭素原子を有するアルキルまたはアルケニル基である) のジアルコキシアルキルシリルまたはジアルコキシアルケニルシリル基が特に好ましい。そのようなジアルコキシアルキルシリル基の例は、ジメトキシメチルシリル、ジエトキシメチルシリルおよびジエトキシメチルシリル基である。ジアルコキシアルケニルシリル基の例は、ジメトキシビニルシリルおよびジエトキシビニルシリルである。トリアルコキシシリル基の例は、トリメトキシシリルおよびトリエトキシシリルである。

【0014】

アクリラートポリマーは、アクリラートおよび / またはメタクリラートエステルモノマーの付加重合体であり、それらがアクリラートポリマーのモノマー単位の少なくとも 50 重量% を含む。アクリラートエステルモノマーの例は、n-ブチル、イソブチル、n-ブロピル、エチル、メチル、n-ヘキシル、n-オクチルおよび 2-エチルヘキシル アクリラートである。メタクリラートエステルモノマーの例は、n-ブチル、イソブチル、メチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシルおよびラウリル メタクリラートである。アクリレートポリマーは好ましくは周囲温度以下のガラス転移点 T_g を有する ; アクリラートポリマーは一般に低い T_g ポリマーを形成するので、メタクリラートポリマーよりも好ましい。ポリブチルアクリラートポリマーが特に好ましい。アクリラートポリマーはより少ない量の他のモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリルまたはアクリルアミドなどを含むことができる。アクリラートは種々の方法、例えば、慣用のラジカル重合もしくはリビングラジカル重合例えば原子移動ラジカル重合、可逆的付加開裂型連鎖移動重合など、またはリビングアニオン重合を含むアニオン重合などにより、重合できる。好ましくは、本発明により用いられるアクリラートポリマーは、標準¹H n m r 技術で測定される 1000 から 100,000 までの数平均分子量を有する。

【0015】

アクリラートポリマーは、好ましくは末端硬化性シリル基を有するテレケリックポリマー、例えば末端硬化性シリル基を有するポリブチルアクリラートである。硬化性シリル基は、例えばシリル置換アルキルアクリラートまたはメタクリラートから誘導することができる。加水分解性シリル基、例えばジアルコキシアルキルシリルまたはトリアルコキシシリル基は、例としてジアルコキシアルキルシリルプロピルメタクリラートまたはトリアルコキシシリルプロピルメタクリラートから誘導することができる。アクリラートポリマーが、原子移動ラジカル重合、連鎖移動重合またはリビングアニオン重合などの反応性末端基を形成することになる重合方法により製造されるときは、それは容易にシリル置換アルキルアクリラートまたはメタクリラートモノマーと反応することができる。

【0016】

あるいは、アクリラートポリマーは、グラフトされた側鎖または共重合硬化性シリル基を有することもできる。例えば、シリル置換アルキルアクリラートまたはメタクリラートモノマーは、他のアクリラートモノマー例えばブチルアクリラートなどと共に重合することができるし、また側鎖反応基を含有するアクリラートポリマーは共反応性基を有するシリル化合物と反応させることもできる。

【0017】

加水分解性シリル基、例えばジアルコキシアルキルシリルまたはトリアルコキシシリル基などを含有する二次シーラントは一般に自己硬化性であるが、多くの場合二次シーラント組成物が加水分解性シリル基の架橋剤としてトリアルコキシシランを含有することが好ましい。好適なトリアルコキシシランの例として、メチルトリメトキシシラン、エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランおよびビニ

10

20

30

40

50

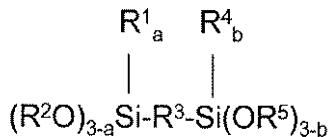
ルトリエトキシシランが挙げられる。トリアルコキシシラン架橋剤は例えばシーラント組成物の1から15重量%で存在し得る。

【0018】

架橋剤は、式：

【0019】

【化1】



10

【0020】

(式中、R¹およびR⁴は一価炭化水素であり、R²およびR⁵はアルキル基またはアルコキシ化アルキル基であり、R³は二価の炭化水素基であり、ならびにaおよびbは0または1である)のジシラアルカンを含むこともできる。具体例として、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,1-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,1-ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1-トリメトキシシリル-2-メチルジメトキシシリルエタン、1,3-ビス(トリメトキシエトキシシリル)プロパンおよび1-ジメチルメトキシシリル-2-フェニルジエトキシシリルエタンが挙げられる。

20

【0021】

ケイ素結合アルキル基が極性のある官能性基で置換されているアルキルトリアルコキシランは、架橋剤および接着促進剤として両方の役割を果たすことができる。そのような例には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランもしくは3-アミノブチルトリメトキシシランなどのアミノシラン、または3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのメルカプトシランである。そのような接着促進剤は、例えばシーラント組成物の0.01から10重量%で存在し得る。

【0022】

加水分解性シリル基を含有する二次シーラントは、好ましくは加水分解性シリル基の縮合反応用触媒を含有する。好適な触媒として、有機スズ触媒またはチタンもしくはジルコニウムなど遷移金属の化合物が挙げられる。有機スズ触媒の例には、ジ(n-ブチル)スズビスケトナートおよびジブチルスズジラウラートのようなジブチルスズジカルボン酸塩がある。そのような有機スズ触媒の量は例えばシーラント組成物の0.01から3重量%であり得る。

30

【0023】

好適なチタン化合物触媒の例として、別名チタナートエステルとして知られているチタンアルコキシドが挙げられる。ジルコニウムアルコキシド(ジルコネートエステル)は代わりに使うことができる。チタナートおよび/ジルコネートベース触媒は一般式それぞれにTi(O R⁵)₄およびZr(O R⁵)₄(式中、R⁵は同じでも異なっていてもよく、一価の第一級、第二級または第三級脂肪族炭化水素基で、1から10個の炭素原子を含有する直鎖状または分岐状であってもよい)を含むことができる。任意にチタナートは不飽和基と一部含有することができる。しかしながら、チタナートでのR⁵の好ましい例として、以下に限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシルおよび2,4-ジメチル-3-ペンチルのような分岐状第二級アルキル基が挙げられる。好ましくは、各R⁵が同じであれば、R⁵はイソプロピル、分岐状第二級アルキル基または第三級アルキル基、特にtert-ブチルである。好ましいジルコネート触媒はテトラ-n-プロピルジルコネート、テトラ-n-ブチルジルコネートおよびジルコニウムジエチルシトラートが挙げられる。

40

【0024】

50

あるいは、チタナートはキレート化されていてもよい。キレート化は任意の好適なキレート化剤、例としてアルキルアセチルアセトナート例えばメチルまたはエチルアセチルアセトナートなどですることができます。任意の好適なキレート化チタナートまたはジルコネートを利用することができます。好ましくは、用いられるキレート基は、モノケトエステル、例えばアセチルアセトナートおよびアルキルアセトアセトナートで、キレート化チタナート、例えばジイソプロピルビス(アセチルアセトニル)チタナート、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタート)チタナート、ジイソブトキシビス(エチルアセトアセタート)チタナート等を与える。または触媒はオクチレングリコールチタナートであり得る。好適な触媒の例は、欧洲特許第1254192号および国際公開第2001/49774号にさらに記載されており、それら特許は参考により本明細書に組み込まれる。

10

【0025】

チタナートまたはジルコネート触媒の使用は、有機スズ触媒と比較して水分硬化性シーラントの弾性回復および移動力を改善し、二次シーラントの耐候性・耐劣化性の改良をもたらすを見出した。遷移金属化合物、例えば触媒として存在するチタナートエステルの量は、例えばシリルアクリラートポリマー+架橋剤の重量に基づいて0.01から5%であり得る。

【0026】

あるいは、アクリラートポリマーの硬化性シリル基は、Si-Hでもよい。アクリラートポリマーは例えば末端ジメチル水素シリルプロピル基を含むことができる。硬化性シリル基はSi-Hであるなら、二次シーラント組成物は一般に少なくとも2個のエチレン性不飽和基を有する架橋剤およびヒドロシリル化触媒を含有する。エチレン性不飽和基を有する架橋剤は、1分子あたり少なくとも2個のケイ素結合アルケニル官能基を有するオルガノポリシロキサンであり得、アルケニル基は、好ましくはヘキセニル、ビニル、アリルまたはペンテニルにより例示される6個までの炭素原子を有する直鎖状であり、または例えばシクロヘキセニルなどのシクロアルケニルでもよい。代替的にまたは追加的に、架橋剤は、式 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_d\text{CH} = \text{CH}_2$ (式中、dは1から20である)の、-ジエン、例えば1,4-ペンタジエン；1,5-ヘキサジエン；1,6-ヘプタジエン；1,7-オクタジエン；1,8-ノナジエン；1,9-デカジエン；1,11-ドデカジエン；1,13-テトラデカジエンまたは1,19-エイコサジエンであってもよい。好適なヒドロシリル化触媒は、VII族金属の錯体または化合物、例として白金、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウムおよびインジウムが挙げられる。好ましいヒドロシリル化触媒は、白金化合物またはクロロ白金酸を含む錯体、白金アセチルアセトナート、ハロゲン化白金とエチレン、プロピレン、オルガノビニルシロキサンおよびスチレンなどの不飽和化合物との錯体、ヘキサメチル二白金、PtCl₂、PtCl₃およびPt(CN)₃である。あるいは、触媒は、ロジウム錯体、例えばRhCl₃(Bu₂S)₃でもよい。触媒は、典型的にはシーラント組成物重量に基づいて白金(または他のVII族金属)重量で百万分の40から250部で用いられる。

20

【0027】

あるいは、二次シーラントは、エチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマー、Si-H基を含有する有機ケイ素物質およびヒドロシリル化触媒を含むアクリラートポリマー組成物であり得る。エチレン性不飽和基の例は、例えばアリルアクリラートもしくはメタクリラートの重合から誘導されるアリル基、またはビニル基であり得る。アクリラートポリマーは、好ましくは例えばアリルアクリラートとの反応で末端キャッピングすることにより生成される末端エチレン性不飽和基を有するテレケリックポリマーであるが、代わりにアリルアクリラートと他のアクリラートエステルモノマーとの共重合で生成される側鎖でもよい。有機ケイ素物質のSi-H基はエチレン性不飽和基と反応してアクリラートポリマーを架橋しそれによりシーラントを硬化させる。アクリラートポリマーは末端エチレン性不飽和基を有するテレケリックポリマーであるなら、有機ケイ素物質は好ましくは少なくとも3個のSi-H基を有するもの、例えばメチル水素シリル基を任意でジメチル水素シリル末端基とともに含有するポリシロキサンでもよい。アクリラートポリマ

30

40

50

ーが複数のエチレン性不飽和基を含有するもの、例えばアリルアクリラートおよび他のアクリラートエステルモノマー単位のラジカル重合により生成されたランダムコポリマーであるなら、有機ケイ素物質は末端 Si - H 基および / またはポリマー鎖沿いの Si - H 基例えばメチル水素シロキサン単位を含むポリシロキサンでもよい。ヒドロシリル化触媒は任意の上記した好ましいヒドロシリル化触媒でよい。

【0028】

硬化性シリル基を含有するアクリラートポリマーまたはエチレン性不飽和基を有するアクリラートポリマーおよび Si - H 基を有する有機ケイ素物質を含む組成物は、二次シーラント組成物の 90 重量 % までを構成してもよいが、好ましくは 10 から 60 % で存在する。シーラント組成物は、例えば可塑剤、シーラントの流れ特性を改善するレオロジー剤および / または 1 種以上の充填剤を含むことができる。可塑剤の例として、フタラートのようなエステル可塑剤が挙げられ、フタラートとしては、例えばブチルベンジルフタラートのようなアルキルベンジルフタラートまたはジオクチルフタラートのようなジアルキルフタラートである。可塑剤は例えばシーラント組成物の 0 から 50 重量 %、あるいは 5 から 25 % で存在することがよい。レオロジー剤の例として、ひまし油のようなチキソトロピック剤、カルボキシル基を含有するポリブタジエンなどが挙げられる。レオロジー剤は、例えばシーラント組成物の 0 から 5 重量 % で存在することができる。

10

【0029】

充填剤の例として、沈降炭酸カルシウムおよび / または粉末炭酸カルシウムであり得る炭酸カルシウム、ゼオライトまたはヒュームドシリカ、溶融シリカおよび / または沈降シリカを含むシリカが挙げられる。充填剤は例えばシーラント組成物の 0 から 70 重量 %、好ましくは 20 から 65 % で存在し得る。

20

【0030】

断熱ガラスユニットは一般に少なくとも 2 枚の板ガラスを含み、また 2 枚を超える窓ガラス、例えばスペーサーによって 2 枚の外側窓ガラスから離された中心の窓ガラスを含む 3 枚窓ガラスユニットを含んでもよい。断熱ガラスユニットの板ガラスは、同じでもよいし、異なっていてもよく、例えば 1 枚の窓ガラスが他の一体化ガラスとの合わせガラスでもよい。窓ガラスは通常同じ大きさであるが、「段のある (stepped)」断熱ガラスユニットで知られているとおり、異なっていてもよい。

30

【0031】

本発明の断熱ガラスユニットは多種多様の形のいかなるスペーサーも用いることができる。最も好ましくは、断熱ガラスユニットは、熱可塑性物質スペーサーで離されて保持され、互いに接着された板ガラス（窓ガラス）を含む。そのようなユニットの組み立ての間、スペーサーはストランドとして、例えば押出しで 2 枚の窓ガラスの 1 枚目に端部にそつて適用される。ストランドの最初と最後とが結合される。その後、熱可塑性物質のストランドが窓ガラスに対し押し付けられ、窓ガラス同士を接着できるように、窓ガラスは、断熱ガラスユニット中でスペーサーが有することになる幅に等しい、事前に決められた距離に離して組み立てられ、押し付けられる。この方法は、欧州特許出願公開第 433386 号、欧州特許出願公開第 805254 号、国際公開第 95/11363、国際公開第 95/11364 および米国特許第 5961759 号にさらに詳細に記載されている。

40

【0032】

熱可塑性物質は例として、ポリイソブチレン、水素化ポリブタジエンもしくはポリ（アルファ - オレフィン）のようなポリオレフィンおよび / またはブチルゴムのような弹性熱可塑性物質であり得る。任意で、ガラスへの接着を促進する反応性基、例えばシラノールまたはアルコキシシリル基で変性させることもできる。二液型組成物が使われるのがよく、一つのコンポーネントが、末端もしくは側鎖アルコキシシリル基を有するポリイソブチレン、水素化ポリブタジエンまたはポリ（アルファ - オレフィン）のようなポリオレフィンで、他のコンポーネントが、未変性のポリイソブチレン、水素化ポリブタジエンまたはポリ（アルファ - オレフィン）と二つのコンポーネントがガラスに適用する直前に混合されてアルコキシシリル基を硬化するのに十分な水分を含有する充填剤とを含む。そのよう

50

な熱可塑性物質スペーサーは、通常、ゼオライトモレキュラーシープのような乾燥剤を含み、また他の添加剤、例えば粘着付与剤、ワックスおよび／または紫外線吸収剤のような安定剤を含んでもよい。

【0033】

本発明の二次シーラントは、欧州特許第916801号に記載されているように、二次シーラントの層がスペーサーの外側表面に接触できるように、窓ガラス端部の間で断熱ガラスユニット周囲に位置する硬化性アクリラートポリマー組成物の層であり得る。二次シーラントは流体状態で板ガラス間に適用でき、もしアクリラートポリマーが加水分解性シリル基を含有するのであれば例えば水分の存在下で硬化させられる。

【0034】

あるいは、スペーサーは、マスチック、例えばポリイソブチレンマスチックでもよく、断熱ガラスが組み立てられたとき板ガラスを必要な距離離しておくのに役立つ補強材を有する。マスチックは先に述べたように乾燥剤を有してもよい。補強材は例えばマスチック内で保持される波形の金属補強材でもよい。二次シーラント層は、補強されたマスチックの外部表面に接触するように、窓ガラス端部の間で断熱ガラスユニットの周囲に設置される。

【0035】

ポリオレフィンベースの熱可塑性物質スペーサー、特にポリイソブチレンベースの熱可塑性物質スペーサーは非常に低いガス透過性を有する。本発明の二次シーラントは、たとえガスに対しより透過性になる原因となる欠陥が熱可塑性物質スペーサー（一次シーラント）で起こっても、低透過性を維持する。

【0036】

スペーサーはあるいは発泡プラスチック部材、例としてシリコーン発泡体またはポリオレフィン発泡体例えばエチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー発泡体であってもよい、好ましくは上記のとおり乾燥剤を含んでいる。そのような発泡スペーサーは一般に板ガラス間に接着剤例えば感圧接着剤でもって固定される。二次シーラントは断熱ガラスユニットの周囲スペーサーの外側で窓ガラス端部の間に適用される。

【0037】

スペーサーはあるいは中空部分品、例えばアルミニウムもしくはステンレス製部分品または硬いプラスチック材料の中空部分品であってもよく、通常乾燥剤を含んでいる。そのような中空部分品スペーサーは一次シーラントで板ガラスの間に、断熱ガラスユニットの周囲スペーサーの外側で窓ガラス端部の間に適用される二次シーラントとともに、固定されてもよい。あるいは、単一のシーラントが、スペーサーを板ガラスに固定し、かつ断熱ガラスユニットの周囲スペーサーの外側で窓ガラス端部の間に設置されるように、中空部分品を包囲するように用いてもよい。本発明の二次シーラントはそのような单ーシーラントとして用いることもできる。

【0038】

本発明は今添付の図面を参照して記述される。図1の断熱ガラスユニットは、その場で形成される熱可塑性型のスペーサー13で離された窓ガラス11、12を含み、例えば乾燥剤で満たされたポリイソブチレンを含んでいる。二次シーラント14はスペーサー13の外側表面に接して窓ガラス11、12の端で形成される。

【0039】

図2の断熱ガラスユニットは、乾燥剤を含有するプラスチック発泡体、例えばシリコーン発泡体またはエチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー発泡体で、離されている窓ガラス21、22を含む。発泡体スペーサー23は接着剤24、例えばアクリル感圧接着剤で、適切な場所に固定される。発泡体スペーサー23の外側表面は、ガス障壁フィルム25、例えば「マイラー」（商標）ポリエステルで覆われる。二次シーラント26は窓ガラス21、22の端にフィルム25の外側に適用される。

【0040】

図3Aおよび3Bの断熱ガラスユニットは窓ガラス31、32を含む。窓ガラス31、

10

20

30

40

50

3 2 を離しているスペーサーは、マスチック 3 4 例えば乾燥剤で満たされているポリイソブチレンマスチックで包囲された波形金属性補強板 3 3 を含む。二次シーラント 3 5 はマスチック 3 4 の外側表面に接し、窓ガラス 3 1、3 2 の端で形成される。

【 0 0 4 1 】

図 4 の断熱ガラスユニットは、乾燥剤 4 4 を含有するアルミニウム中空部分品 4 3 を含むアルミニウムボックススペーサーで離された窓ガラス 4 1、4 2 を含む。本発明の二次シーラントはアルミニウムボックス 4 3 を窓ガラス 4 1、4 2 と接着し、ボックス 4 3 の外側で窓ガラス 4 1、4 2 の外側端を封止する、単一シーラント 4 5 として適用される。

【 0 0 4 2 】

図 5 の断熱ガラスユニットはまた乾燥剤 5 4 を含有するアルミニウム中空部分品 5 3 を含むアルミニウムボックススペーサーで離された窓ガラス 5 1、5 2 を含む。図 5 は、一次シーラント 5 5 がアルミニウムボックス 5 3 を窓ガラス 5 1、5 2 に接着させ、本発明の二次シーラントはボックス 5 3 の外側で窓ガラス 5 1、5 2 の外側端を封止する、二重封止ユニットを示している。

【 0 0 4 3 】

本発明は以下の実施例により例証される、そこでは部およびパーセントは重量による。

【 実施例 】

【 0 0 4 4 】

< 実施例 1 ~ 3 >

二次シーラント組成物が表 1 に与えられた処方に従って製造された。表 1 には以下の略号が使われている：

カネカ S A 1 0 0 S - 末端 3 - (メチルジメトキシシリル) プロピル基を含有するテレケリックポリブチルアクリラート、株式会社カネカから入手

S a n t i c i z e r 2 6 1 A - アルキルベンジルフタラート可塑剤、フェロ社から入手

P B - カルボキシル化ポリブタジエン

G C C - 粉末炭酸カルシウム

P C C - 沈降炭酸カルシウム

V T M O - ビニルトリメトキシシラン

M T M S - メチルトリメトキシシラン

Z - 6 0 2 0 - 3 - (2 - アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン

メルカプト - 3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン

D B T B K - ジ(n - ブチル) ビス(2,4 - ペンタンジオナト) スズ触媒

T D I D E - ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセタート) チタナー

【 0 0 4 5 】

10

20

30

【表1】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3
	部	部	部
SA 100S	33	33	33
S261A	11.5	11.6	11.6
PB	0.6	0.6	0.6
GCC	9	9	9
PCC	43	43	43
VTMO	2	1.4	1.2
Z-6020	0.7	0.1	0.1
メルカプト			0.2
DBTBK	0.24		
TDIDE		1.1	1.1
MTMS		0.2	0.2

10

20

【0046】

各実施例1から3の物質は室温で適用し易いペーストであり、水分硬化して高弾性率封止剤となる。各処方が3.2mmフィルムとしてポリエチレン上に塗布され、スキン・オーバー・タイム(SOT)およびタック・フリー・タイム(TFT)が、フィルム表面を人差し指で軽く触れて、もしSOTに達していればへこみが残るように十分押し付け、そしてゆっくりと指を引き離すことによって測定した。試験はサンプルが指先に付かなくなるまで(TFT)毎分繰り返される。結果は表2に示される。

【0047】

【表2】

30

表2

	実施例1	実施例2	実施例3
SOT(分)	28	39	49
TFT(時間)	7時間<x<16時間	2時間45分	3時間
硬化後の粘着性	粘着	非粘着	非粘着

【0048】

接着性試験が実施例1から3の物質および比較物質C1について行った。C1は、二次シーラントとして商標ダウコーニング(登録商標)3-0117シーラントで市販されているシリコーンベース処方である。それはシリコーン硬化性ポリマー、炭酸カルシウム、架橋剤、チタナート触媒および接着促進剤を含む。シーラントのビーズ(Beads)が2枚の板ガラスに適用され、H型試験体を形成し、23および50%相対湿度(RH)で硬化させられた。ガラスへの接着性が別々の硬化日数後に、各期間について実施例1から3の各3個のサンプルが試験されて、評価された。接着性評価において、H型試験体が引張試験機(ズヴィック社)で試験され、破壊の状態が次のようにランク付けされた：

40

A F：接着破壊 - 貧弱な接着

B F：境界または混合モード(接着/凝集)破壊 - 許容できる接着

C F：凝集破壊 - 優れた接着

その結果は表3に示される。

50

【0049】

【表3】

表3

硬化日数	C1	実施例1	実施例2	実施例3
7	CF			
14		1BF, 1CF, 1CF/BF	2BF, 1BF/CF	3CF
21	CF	2CF/BF, 1BF	2BF/CF, 1BF	2BF, 1CF
28		2CF, 1BF/CF	3BF	2BF/CF, 1AF/BF
35		3CF	3BF	3BF/CF

10

【0050】

さらに、接着性試験が行われた、そこでは実施例1および2の物質ならびにC1のビーズが2枚の板ガラスに適用され、H型試験体を形成して、23かつ50%RHで35日間(C1についてはたった7日間、その期間内で十分に硬化することが知られている)硬化させられた。その後、続いて種々の試験環境に曝された、すなわち

常温(r/t)で水中に7日間;

60°の水中に7日間;

60°乾燥加熱7日間;

95%RHで紫外線ランプを500時間照射;

50%RHで紫外線ランプを500時間照射;

95%RHで10%の一定の伸びを引き起こす張力のもとで、紫外線ランプを500時間照射;

室温に戻すことなく-20°で24時間(試験されたサンプルは2個だけ)

【0051】

暴露後、H型試験体は引張試験機(ズヴィック社)で試験され、接着性が上記の接着性試験で記載されたように評価された。その結果は表4に示される。

【0052】

【表4】

表4

暴露試験	C1	実施例1	実施例2
室温水中7日間	3CF	3BF	3BF
60°C水中7日間	3CF	3BF	3BF
60°C乾燥加熱7日間	3CF	2CF 1 BF/CF	2BF/CF 1 CF
紫外線500時間+95%RH	3CF	2BF/CF 1 CF	3CF
紫外線500時間	3CF	2BF 1CF/BF	3BF
一定の10%伸び+紫外線+95%RH500時間	1CF 2AF	3CF	2CF 1 BF
低温-20°C/24時間 戻しなし	3CF	1BF 1CF	1BF/CF 1BF

30

【0053】

さらに、接着性試験、実施例1および2の物質ならびにC1のビーズを、端で取り除かれた2枚のガラス(低放射率コーティングが取り除かれたガラス)に適用され、23かつ50%RHで35日間(C1についてはたった7日間、その期間内で十分に硬化することが知られている)硬化させられた。その後、続いて種々の試験環境に曝された、すなわち

常温で水中に7日間;

60°の水中に7日間;

60°乾燥加熱7日間;

50%RHで紫外線ランプを500時間照射;

硬化後(2個のサンプル)、H型試験体が引張試験機(ズヴィック社)で試験された。

40

50

同じ接着性試験が各暴露後（3個のサンプル）に行われた。その結果が表5に示される。

【0054】

【表5】

表5

暴露試験	C1	実施例1	実施例2
硬化	CF	ガラスが破損(CFと同じに良好)	1BF 1CF
室温水中7日間	CF	1BF／CF; 1BF; 1 CF	2CF 1BF／CF
60°C水中7日間	CF	2CF 1BF	2CF 1BF
60°C乾燥加熱7日間	CF	3CF	1BF／CF 1BF 1CF
紫外線500時間	CF	3CF	3CF

10

【0055】

さらに、接着性試験、実施例1および2の物質ならびにC1のビーズがステンレス製スペーサーバーに適用され、23かつ50%RHで35日間（C1についてはたった7日間、その期間内で十分に硬化することが知られている）硬化させられた。その後、続けて試験環境に曝された、すなわち

常温で水中に7日間（2個のサンプル）；

60°の水中に7日間（1個のサンプル）；

60°乾燥加熱7日間；

20

硬化後（2個のサンプル）、H型試験体が引張試験機（ズヴィック社）で試験された。

同じ接着性試験が各暴露後に行われた。その結果が表6に示される。

【0056】

【表6】

表6

暴露試験	C1	実施例1	実施例2	実施例3
硬化のみ	2CF	2CF	1AF 1CF	2CF
室温水中7日間	1CF 1AF	2CF	1AF 1AF／CF	2CF
60°C水中7日間	CF	1AF／CF	1AF／CF 1AF	1CF 1AF／CF

30

【0057】

実施例1の物質および比較物質C1のフィルムの各種気体の透過性がMonuron透過分析器にて、標準温度・圧（STP）においてフィルム cm^2 面積あたり、 cm 膜厚あたり、 cmHg 圧力差あたりに通過する気体の cm^3 として測定され、その結果が表7に示される。

【0058】

【表7】

表7

気体	C1	実施例1
窒素	247	11
酸素	510	27
アルゴン	516	25

40

【0059】

表3から7で見られ得るとおり、実施例1から3の物質は、全く市販の物質C1程高いとは言えないが、一般に断熱ガラスユニットに用いられる材料に満足し得る接着性を有する。実施例1の物質はC1よりもおよそ20倍低い各種気体透過性を有し、断熱ガラスユニットの気体透過性の全体として有意差を作り出すのに十分である。

50

【0060】

実施例1から3の物質および比較物質C1の引張り特性が測定された。引張り特性は21日間硬化(C1については7日間)後のダンベルで、および35日間硬化後のH型試験体で測定された。2mm厚ASTM D412ダンベル形状が引張試験機(ズヴィック社)にて50mm/分で破壊されるまで試験された。12×12×50cm³H型試験体が引張試験機(ズヴィック社)にて6mm/分で破壊されるまで引き伸ばされた。結果が表8に示される。

【0061】

【表8】

表8

	特性	単位	C1	実施例1	実施例2	実施例3
ダンベル	引張強度	Mpa	2.43	1.97	1.56	1.45
	伸び	%	304	139	172	255
	弾性率	Mpa	1.80	1.30	0.80	0.80
	100%モジュラス	Mpa	0.98	1.62	1.19	1.00
H型断片	引張強度	Mpa	1.10	0.85	0.91	0.77
	伸び	%	103	84	100	116
	弾性率	Mpa	1.93	1.65	1.12	1.06
	50%モジュラス	Mpa	0.79	0.74	0.60	0.54

10

20

【0062】

表8で示された結果は、機械的特性の観点から二次シーラントとして実施例1から3の処方が適していることを裏付けている。

【図1】

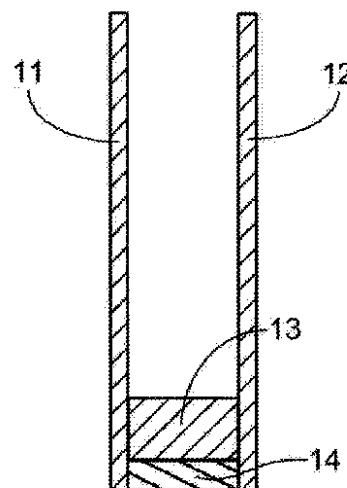


Fig.1

【図2】

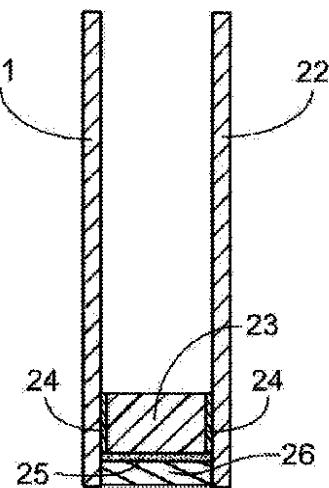


Fig.2

【図3A】

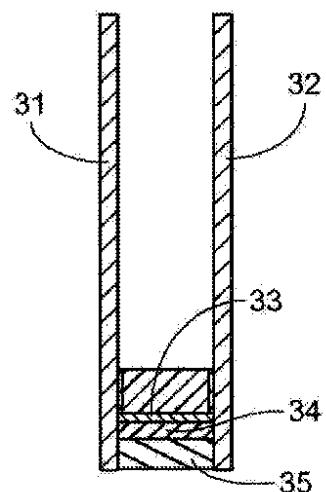


Fig.3A

【図3B】

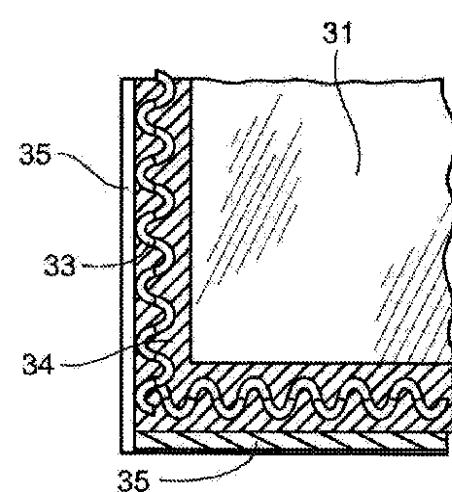


Fig.3B

【図4】

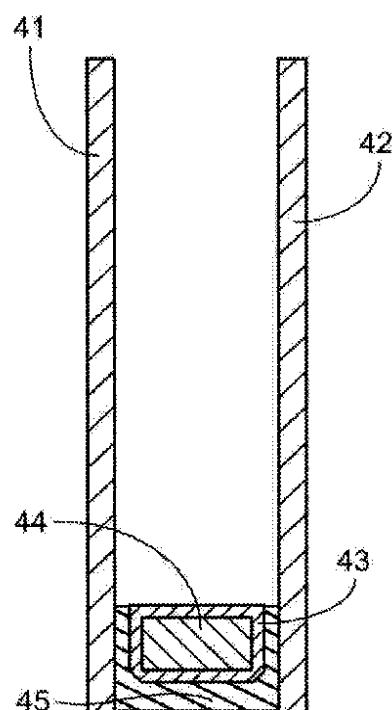


Fig.4

【図5】

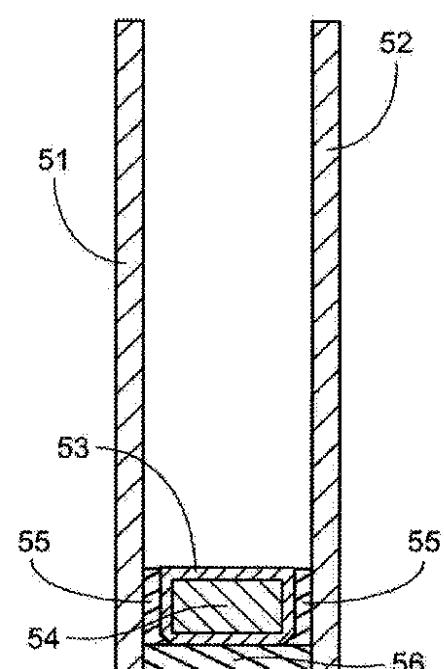


Fig.5

フロントページの続き

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 ギュベル、フレデリック

ベルギー国、1476 ウタン・ル・ヴァル、リュ・デュ・パトロナージュ 1

(72)発明者 ロブリ、ステファニー

フランス国、59149 クソルル、レジダンス・レ・ロジビュ 8

(72)発明者 ヴァンデルエーケン、パトリック

ベルギー国、1490 クール・サン・テティエンヌ、アヴニュ・プリソンニエ・ゲール 11

審査官 増永 淳司

(56)参考文献 特開2005-281073(JP, A)

特開2006-131650(JP, A)

特開2004-156023(JP, A)

国際公開第2005/108498(WO, A1)

国際公開第2004/069923(WO, A1)

国際公開第2007/081898(WO, A1)

特開平05-194857(JP, A)

特開2001-031450(JP, A)

特開平04-055349(JP, A)

特開2001-011319(JP, A)

特開2002-255596(JP, A)

国際公開第01/059011(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/10

C03C 27/06