

(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.

F I

C09K 3/10 (2006.01)

C09K 3/10 E

C03C 27/06 (2006.01)

C09K 3/10 G

C03C 27/06 I O I 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) 国際出願番号 PCT/EP2008/059648
 (87) 国際公開番号 W02009/013308
 (87) 国際公開日 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 CORPORA
 TION
 アメリカ合衆国 48686-0994
 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
 ルツバーグ ロード 2200
 (74) 代理人 100110423
 弁理士 曾我 道治
 (74) 代理人 100084010
 弁理士 古川 秀利
 (74) 代理人 100094695
 弁理士 鈴木 憲七
 (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

10

20

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レ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。

10

【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。

20

【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レートポリマーと、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。

30

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

40

【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レ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】

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、乾燥剤を含むマッシュ層であり得、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、スペーサー自体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効に封止する。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、ガス障壁特性を与えるために用いられる。シリコ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レ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相当である場合には、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レ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レ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、アクリレ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。そのアクリレ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レートポリマー、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レ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、アクリレ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レートポリマー、
- 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レ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レ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レートポリマー、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レ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レ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レートポリマーと 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レ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 3 A】図 3 A は、断熱ガラスユニットの他の型の横断面図である。

【図 3 B】図 3 B は、図 3 A 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】

50

好ましい硬化性シリル基を含有するアクリレートポリマーでは、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、代替りの加水分解性基、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 $-SiR'(OR)_2$ (式中、R は 1 から 4 個の炭素原子を有するアルキル基、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】

アクリレートポリマーは、アクリレートおよび/またはメタクリレートエステルモノマーの付加重合体であり、それらがアクリレ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。アクリレートエステルモノマーの例は、n-ブチル、イソブチル、n-プロピル、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 アクリレートである。メタクリレ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 メタクリレートである。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；アクリレ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、メタクリレートポリマーよりも好ましい。ポリブチルアクリレートポリマーが特に好ましい。アクリレ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。アクリレートは種々の方法、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レートポリマーは、標準 1H nmr 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】

アクリレートポリマーは、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レートである。硬化性シリル基は、例えばシリル置換アルキルアクリレートまたはメタクリレ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レートまたはトリアルコキシシリルプロピルメタクリレートから誘導することができる。アクリレートポリマーが、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ような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レートまたはメタクリレートモノマーと反応することができる。

【0016】

あるいは、アクリレートポリマーは、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レートまたはメタクリレートモノマーは、他のアクリレートモノマー例えばブチルアクリレートなどと共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レ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

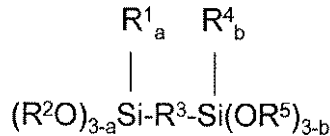
ルトリエトキシシランが挙げられる。トリアルコキシシラン架橋剤は例えばシーラント組成物の 1 から 15 重量%で存在し得る。

【0018】

架橋剤は、式：

【0019】

【化1】



10

【0020】

(式中、 R^1 および R^4 は一価炭化水素であり、 R^2 および R^5 はアルキル基またはアルコキシ化アルキル基であり、 R^3 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应用触媒を含有する。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 $Ti(OR^5)_4$ および $Zr(OR^5)_4$ (式中、 R^5 は同じでも異なってもよく、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 R^5 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 R^5 が同じであれば、 R^5 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る。任意の好適なキレート化チタナートまたはジルコナートを利用することができる。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)チタナート、ジイソブトキシビス(エチルアセトアセター)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、欧州特許第1254192号および国際公開第2001/49774号にさらに記載されており、それら特許は参照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ナート触媒の使用は、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ことを見出した。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レートポリマー+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、アクリレートポリマーの硬化性シリル基は、Si-Hでもよい。アクリレ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含有する架橋剤は、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、 PtCl_2 、 PtCl_3 および $\text{Pt}(\text{CN})_3$ である。あるいは、触媒は、ロジウム錯体、例えば $\text{RhCl}_3(\text{Bu}_2\text{S})_3$ 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

30

【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レートポリマー、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レ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レ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。アクリレートポリマーは、好ましくは例えばアリルアクリレ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レートと他のアクリレ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レ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。アクリレ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ロキサン単位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。アクリレートポリマ

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レートおよび他のアクリレ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レ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レ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、フタレートのようなエステル可塑剤が挙げられ、フタレートとしては、例えばブチルベンジルフタレートのようなアルキルベンジルフタレートまたはジオクチルフタレートのようなジアルキルフタレートである。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。

【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。

【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(steped)」断熱ガラスユニットで知られているとおり、異なってもよい。

【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枚目に端部にそって適用される。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。

【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弾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

10

20

30

40

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ブ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。

【 0 0 3 3 】

本発明の二次シーラントは、欧州特許第 9 1 6 8 0 1 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レ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、もしアクリレ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。

【 0 0 3 4 】

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。

【 0 0 3 5 】

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。

【 0 0 3 6 】

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。

【 0 0 3 7 】

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単一シーラントとして用いることもできる。

【 0 0 3 8 】

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 1 3 で離された窓ガラス 1 1、1 2 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 1 4 はスペーサー 1 3 の外側表面に接して窓ガラス 1 1、1 2 の端で形成される。

【 0 0 3 9 】

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 2 1、2 2 を含む。発泡体スペーサー 2 3 は接着剤 2 4、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 2 3 の外側表面は、ガス障壁フィルム 2 5、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 2 6 は窓ガラス 2 1、2 2 の端にフィルム 2 5 の外側に適用される。

【 0 0 4 0 】

図 3 A および 3 B の断熱ガラスユニットは窓ガラス 3 1、3 2 を含む。窓ガラス 3 1、

10

20

30

40

50

32を離しているスペーサーは、マスチック34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33を含む。二次シーラント35はマスチック34の外側表面に接し、窓ガラス31、32の端で形成される。

【0041】

図4の断熱ガラスユニットは、乾燥剤44を含有するアルミニウム中空部分品43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41、42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43を窓ガラス41、42と接着し、ボックス43の外側で窓ガラス41、42の外側端を封止する、単一シーラント45として適用される。

【0042】

図5の断熱ガラスユニットはまた乾燥剤54を含有するアルミニウム中空部分品53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51、52を含む。図5は、一次シーラント55がアルミニウムボックス53を窓ガラス51、52に接着させ、本発明の二次シーラントはボックス53の外側で窓ガラス51、52の外側端を封止する、二重封止ユニットを示している。

【0043】

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】

【0044】

<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SA100S - 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レート、株式会社カネカから入手

Santificizer 261A - アルキルベンジルフタレート可塑剤、フェロ社から入手

PB - カルボキシル化ポリブタジエン

GCC - 粉末炭酸カルシウム

PC - 沈降炭酸カルシウム

VTMO - ビニルトリメトキシシラン

MTMS - メチルトリメトキシシラン

Z-6020 - 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

DBTBK - ジ(n-ブチル)ビス(2,4-ペンタンジオナト)スズ触媒

TDIDE - 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

【0045】

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】

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

30

【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（ズウィック社）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

【 0 0 4 9 】

【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

【 0 0 5 0 】

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 C 1 のピースが 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 (C 1 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 ;

20

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)

【 0 0 5 1 】

暴露後、H 型試験体は引張試験機 (ズウィック社) 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。

【 0 0 5 2 】

【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℃水中7日間	3CF	3BF	3BF
60℃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℃/24時間 戻しなし	3CF	1BF 1CF	1BF/CF 1BF

30

【 0 0 5 3 】

40

さらに、接着性試験、実施例 1 および 2 の物質ならびに C 1 のピースを、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 (C 1 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 (ズウィック社) で試験された。

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
室溫水中7日間	CF	1BF/CF; 1BF; 1 CF	2CF 1BF/CF
60℃水中7日間	CF	2CF 1BF	2CF 1BF
60℃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のピーズがステンレス製スパーサー）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、続い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（ズウィック社）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
室溫水中7日間	1CF 1AF	2CF	1AF 1AF/CF	2CF
60℃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M o c o n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

【 0 0 6 0 】

実施例 1 から 3 の物質および比較物質 C 1 の引張り特性が測定された。引張り特性は 2 1 日間硬化 (C 1 については 7 日間) 後のダンベルで、および 3 5 日間硬化後の H 型試験体で測定された。 2 mm 厚 A S T M D 4 1 2 ダンベル形状が引張試験機 (ズウィック社) にて 5 0 mm / 分で破壊されるまで試験された。 $12 \times 12 \times 50 \text{ cm}^3$ H 型試験体が引張試験機 (ズウィック社) にて 6 mm / 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。

【 0 0 6 1 】

【 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

【 0 0 6 2 】

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 】

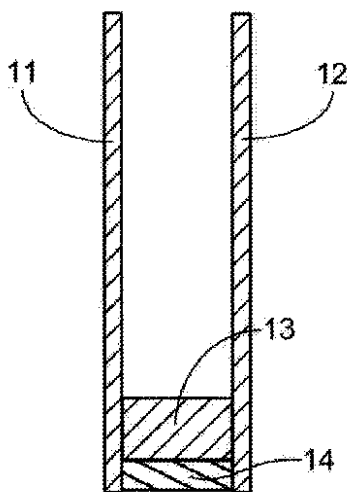


Fig.1

【 図 2 】

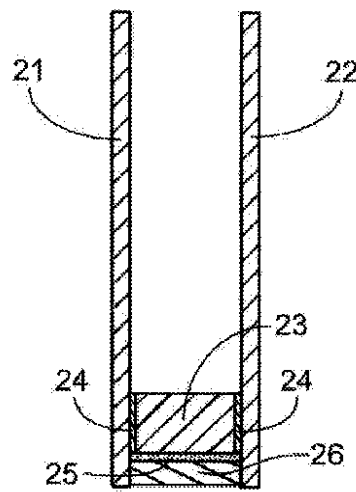


Fig.2

【図 3 A】

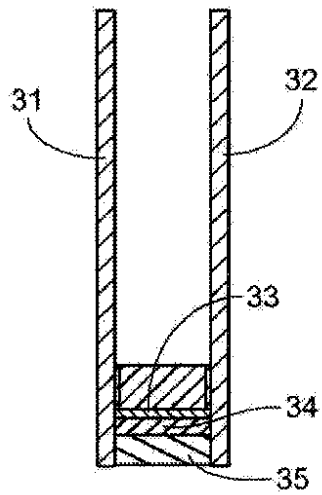


Fig.3A

【図 3 B】

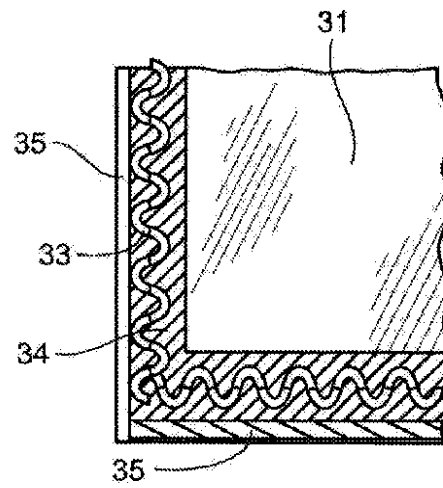


Fig.3B

【図 4】

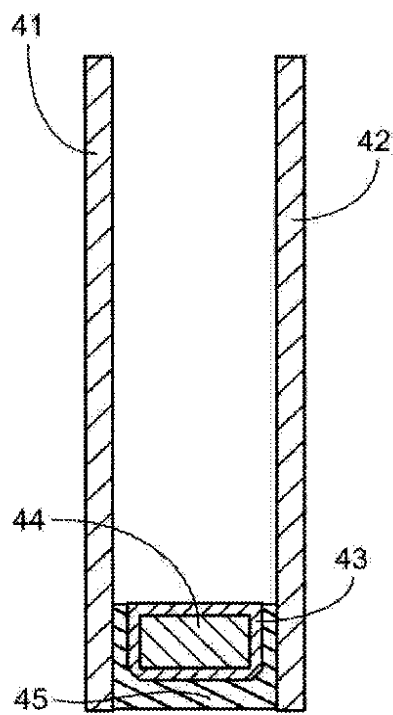


Fig.4

【図 5】

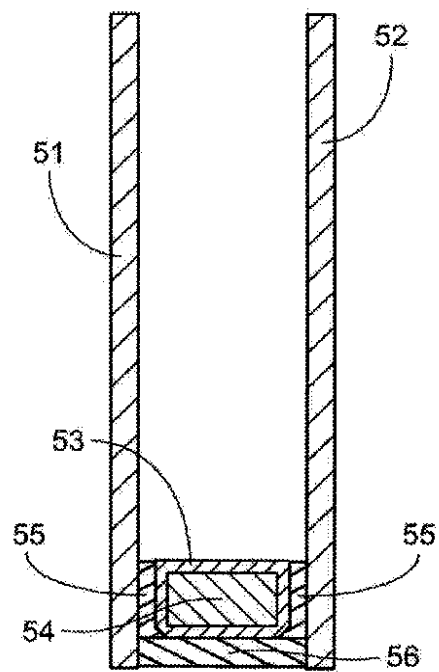


Fig.5

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、アヴニユ・ブリゾンニエ・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