

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5352594号
(P5352594)

(45) 発行日 平成25年11月27日(2013.11.27)

(24) 登録日 平成25年8月30日(2013.8.30)

(51) Int. Cl.		F I		
C07F	7/10	(2006.01)	C07F	7/10 CSPN
C08L	83/04	(2006.01)	C08L	83/04
C08G	77/08	(2006.01)	C08G	77/08

請求項の数 13 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2010-538834 (P2010-538834)	(73) 特許権者	507421304 ブルースター・シリコーンズ・フランス フランス国、69486・リヨン・セデツ クス・03、アブニユ・ジヨルジュ・ボン ピドー・21
(86) (22) 出願日	平成20年12月18日(2008.12.18)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(65) 公表番号	特表2011-506584 (P2011-506584A)	(72) 発明者	クリスチャン・マリベルニー フランス国エフ69690サン・ジュリア ン・シュール・ビポスト、ラ・ビゴデー エール
(43) 公表日	平成23年3月3日(2011.3.3)	(72) 発明者	ローラン・サン＝ジャルメ フランス国エフ69390ブルレ、リュ ・シャルル・ド・ゴール、46
(86) 国際出願番号	PCT/FR2008/001767		
(87) 国際公開番号	W02009/106717		
(87) 国際公開日	平成21年9月3日(2009.9.3)		
審査請求日	平成22年8月23日(2010.8.23)		
(31) 優先権主張番号	0708925		
(32) 優先日	平成19年12月20日(2007.12.20)		
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		

最終頁に続く

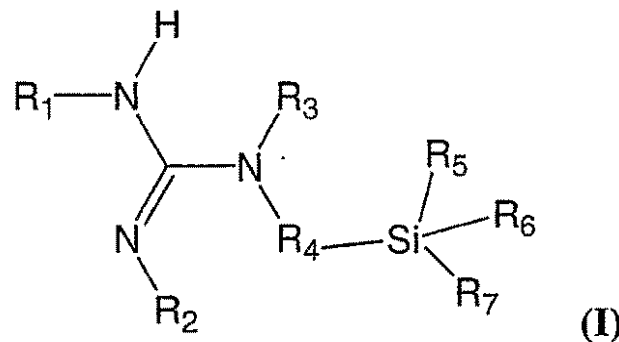
(54) 【発明の名称】 グアニジン構造を有する化合物及びそのオルガノポリシロキサン重縮合触媒としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

次の一般式(I)に相当する化合物：

【化1】



(式中、

- ・ R_1 及び R_2 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

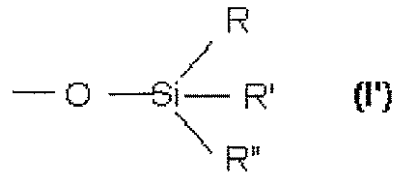
- ・ R_3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでよい置換若しくは非置換の環によって置換されたアルキル基、アリールアルキル、フルオルアルキル、アルキルアミン、アルキルグアニジン

又は置換若しくは非置換のアリール基又はアルキルアルコキシシランを表し；

・ R_4 は、1 ~ 20 個の原子であってそれらのいくつかが O、S 及び N から選択されるヘテロ原子であってよいものを含有する直鎖状又は分岐状のアルキル鎖を表し；

・ R_5 及び R_6 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、アルコキシ基又は次式 (I') のトリアルキルシリルオキシ基を表し；

【化 2】



・ R、R' 及び R'' は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基又は芳香族基を表し；

・ R_7 は、上記 R_5 及び R_6 で定義した基の他に、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は芳香族基を表し；

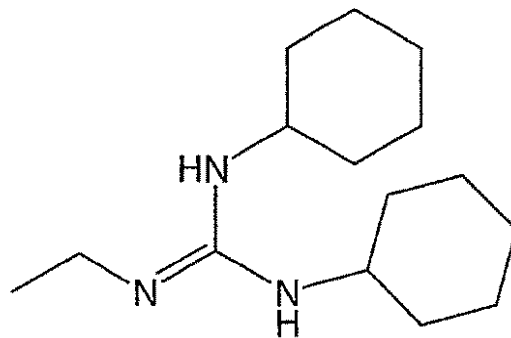
ただし、

・ R_3 が水素原子である場合には、 R_1 及び R_2 は、それらのいずれも直鎖状の 1 価 アルキル基ではなく；

・ R_1 及び R_2 がそれぞれシクロヘキシル基であり、 R_4 が直鎖状プロピレン基であり、しかも $R_5 = R_6 = R_7 = \text{OEt}$ である場合には、 R_3 は水素原子ではなく；

・ R_1 及び R_2 がそれぞれシクロヘキシル基であり、 R_4 が直鎖状プロピレン基であり、しかも $R_5 = R_6 = R_7 = \text{OEt}$ である場合には、 R_3 は次の基：

【化 3】



ではないものとする。)。

【請求項 2】

R_1 及び R_2 がそれぞれイソプロピル基又はシクロヘキシル基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

R_3 が水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基又はプロピルトリアルコキシシラン基であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

以下 (1) ~ (54) の化合物から選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

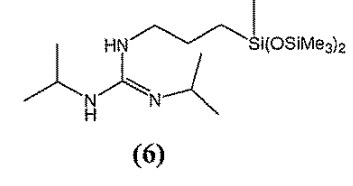
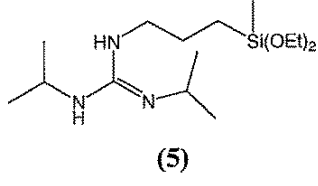
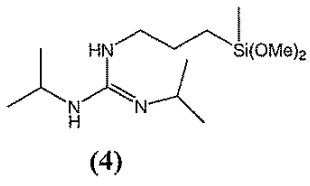
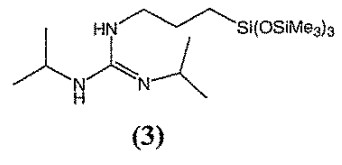
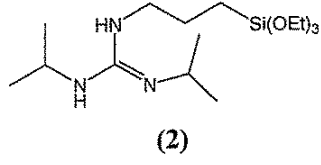
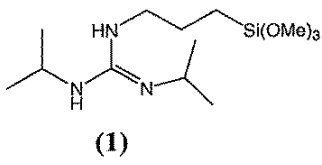
10

20

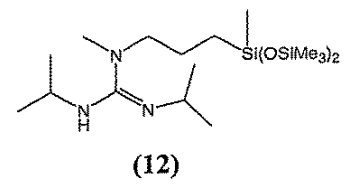
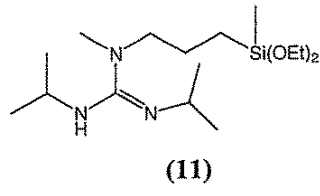
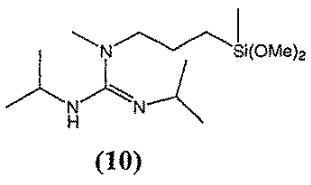
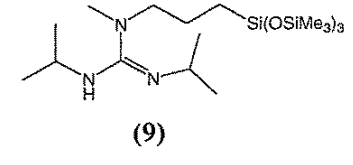
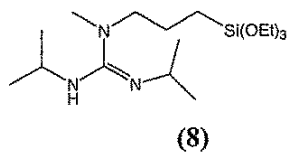
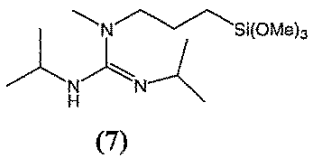
30

40

【化 4 - 1】

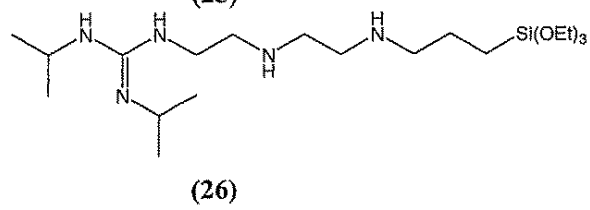
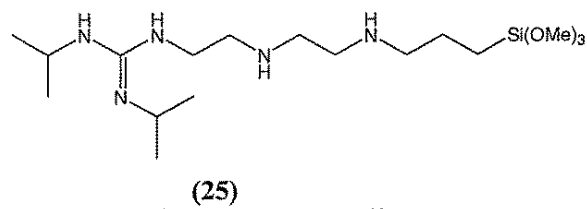
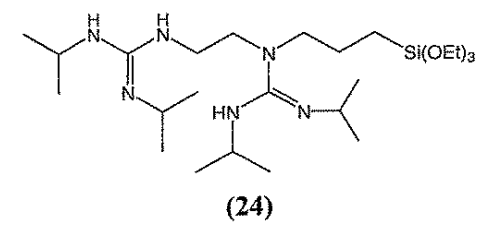
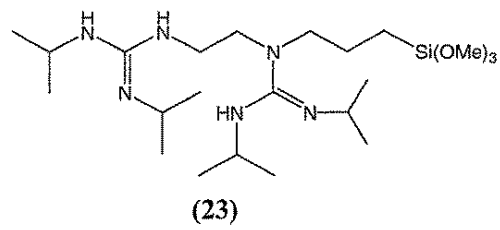
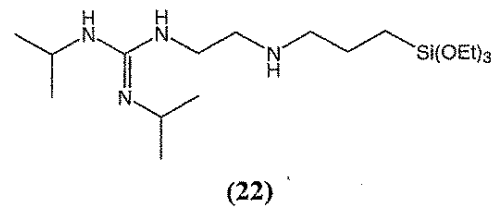
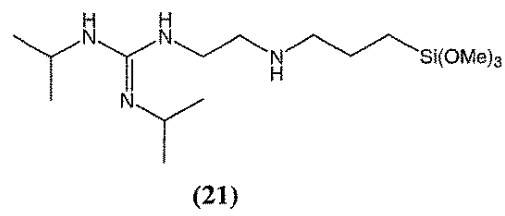
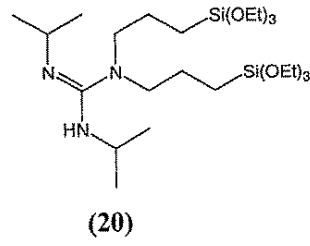
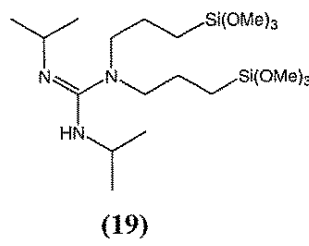
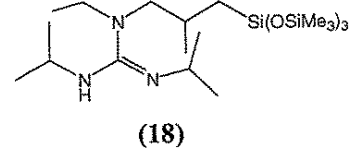
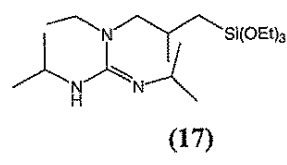
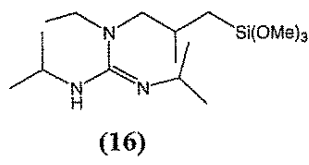
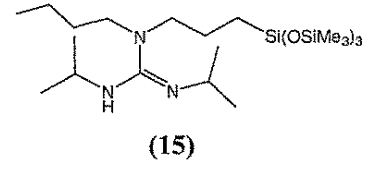
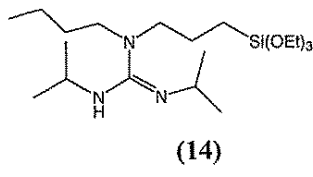
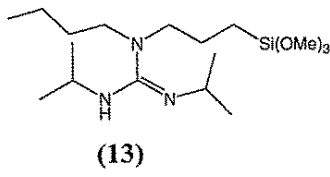


10



20

【化 4 - 2】



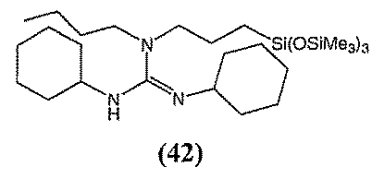
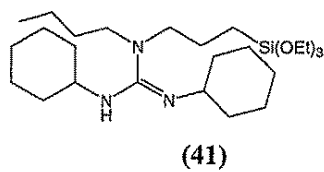
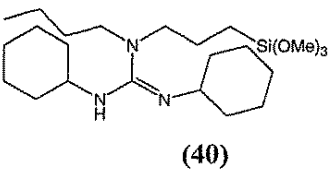
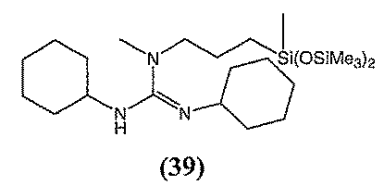
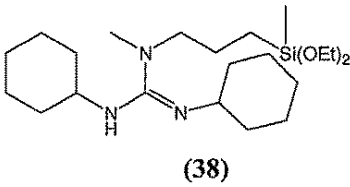
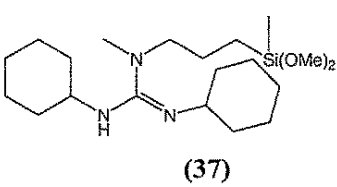
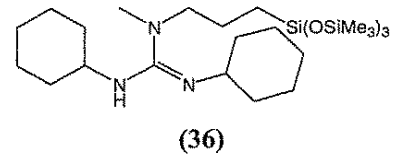
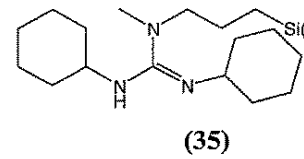
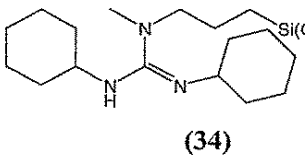
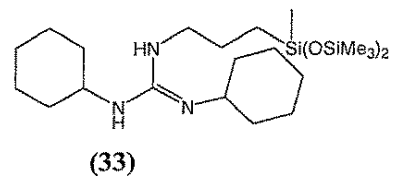
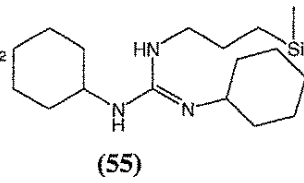
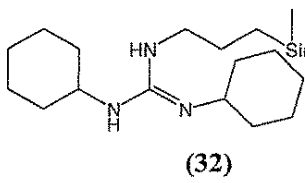
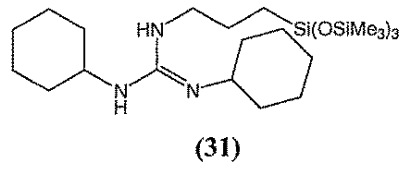
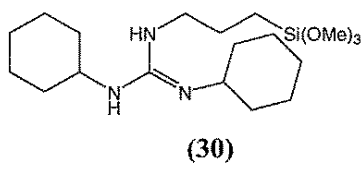
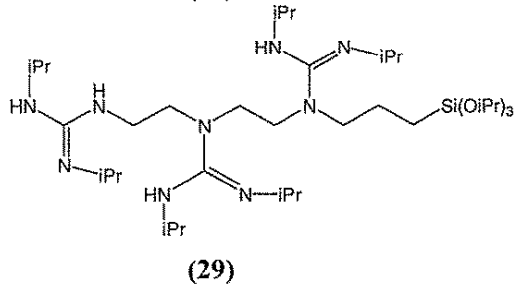
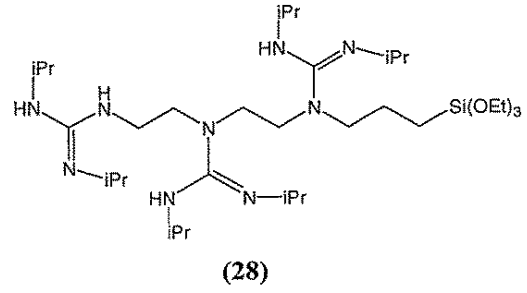
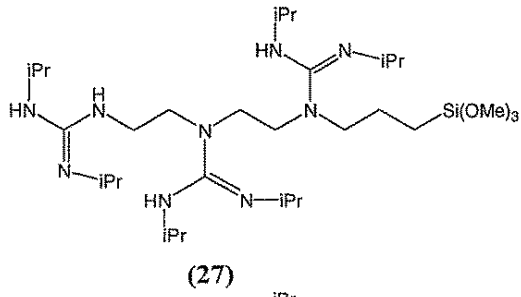
10

20

30

40

【化 4 - 3】



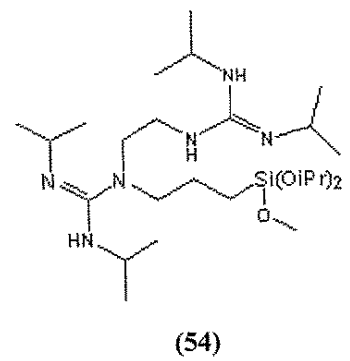
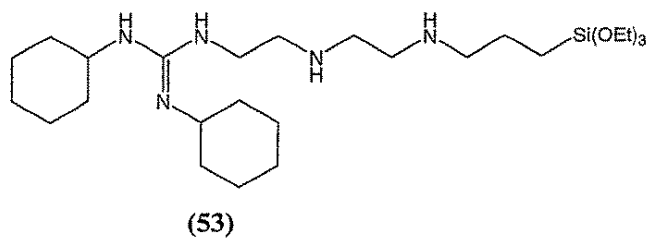
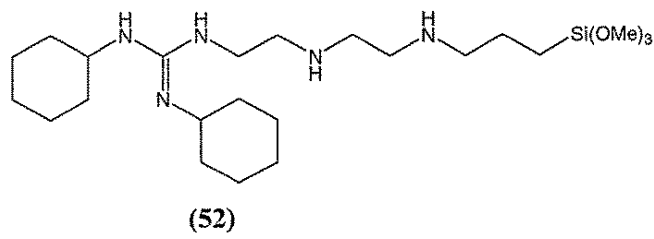
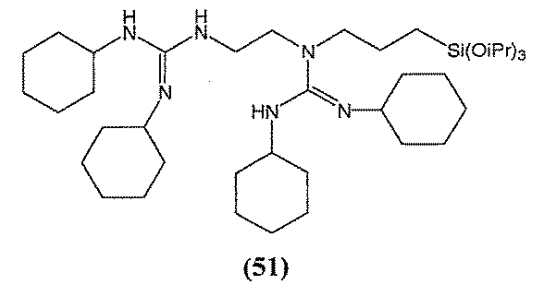
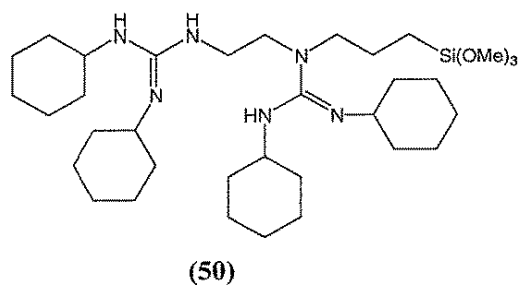
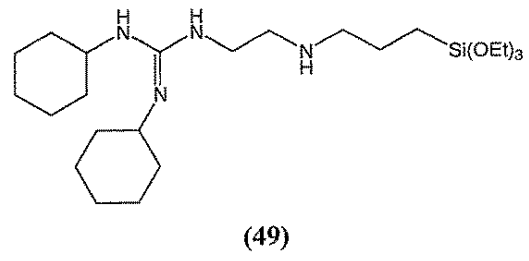
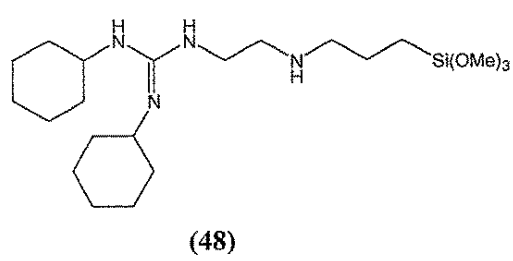
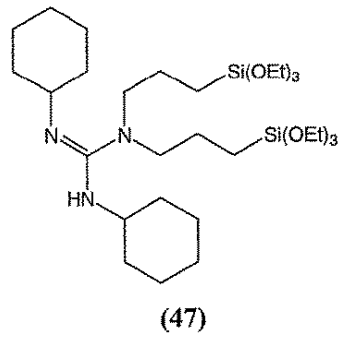
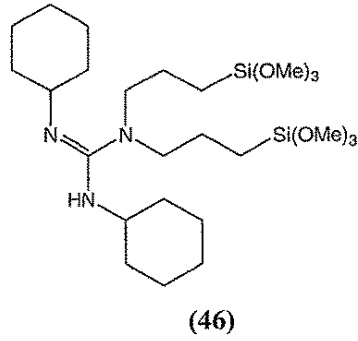
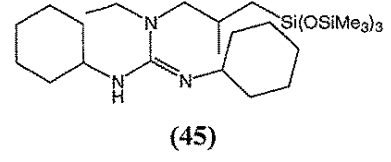
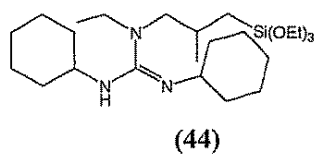
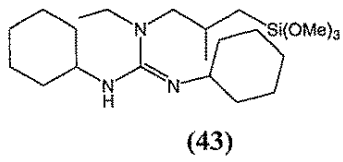
10

20

30

40

【化 4 - 4】



10

20

30

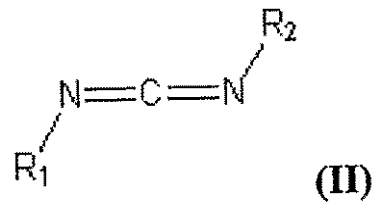
40

【請求項 5】

次式 (II) のカルボジイミド :

50

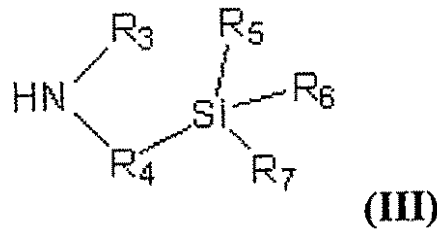
【化5】



と、次式(III)の第一又は第二アミン：

10

【化6】



(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は請求項1で定義したとおりである。)とを反応させることを含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の式(I)に相当する化合物の製造方法。

20

【請求項6】

式(II)のカルボジイミドと式(III)のアミンとの反応を溶媒なしで実施することを特徴とする、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

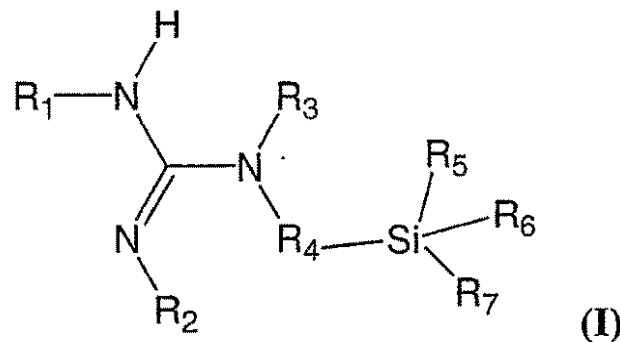
請求項1～4のいずれかに記載の化合物と直鎖状又は分岐状の $\text{C}_2 \sim \text{C}_{15}$ カルボン酸とを反応させることによって製造されたグアニジニウム塩(IV)。

【請求項8】

一方では重縮合反応によってシリコーンエラストマーに硬化することができるシリコーンベースBと、他方では請求項7に記載のグアニジニウム塩(IV)か又は次式(I)のグアニジンである少なくとも1種の重縮合触媒の触媒として有効な量とを含むことを特徴とするオルガノポリシロキサン組成物：

30

【化7】



40

(式中、

・ R_1 及び R_2 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

・ R_3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでいてよい置換若しくは非置換の環によって置換されたアルキル基、アリールアルキル、フルオルアルキル、アルキルアミン、アルキルグアニジン

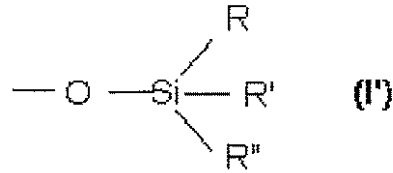
50

又は置換若しくは非置換のアリール基又はアルキルアルコキシシランを表し；

・ R_4 は、1 ~ 20 個の原子であってそれらのいくつかが O、S 及び N から選択されるヘテロ原子であってよいものを含有する直鎖状又は分岐状のアルキル鎖を表し；

・ R_5 及び R_6 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、アルコキシ基又は次式 (I') のトリアルキルシリルオキシ基を表し；

【化 8】



・ R、R' 及び R'' は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基又は芳香族基を表し；

・ R_7 は、上記 R_5 及び R_6 について定義した基の他に、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は芳香族基を表し；

ただし、 R_3 が水素原子の場合には、 R_1 及び R_2 は、それらのいずれも直鎖状の 1 価 アルキル基ではないものとする。)。

【請求項 9】

前記重縮合触媒が請求項 4 に記載の (1) ~ (54) の化合物から選択されることを特徴とする、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

式 (I) の化合物の量がその総重量の 0.1 重量% ~ 10 重量%であることを特徴とする、請求項 8 又は 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記シリコンベース B が、

・ 重縮合によってエラストマーに架橋することができる少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンオイル C と、

・ 少なくとも 1 種の架橋剤 D と、

・ 随意に少なくとも 1 種の接着促進剤 E、

・ 随意に少なくとも 1 種のシリカ質充填剤、有機充填剤及び / 又は非シリカ質無機充填剤 F と

を含むことを特徴とする、請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

請求項 8 ~ 11 のいずれかに記載の組成物を架橋させ、硬化させることによって得られたエラストマー。

【請求項 13】

請求項 7 に記載のグアニジニウム塩 (IV) 又は次式 (I) の化合物の、オルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒としての使用；

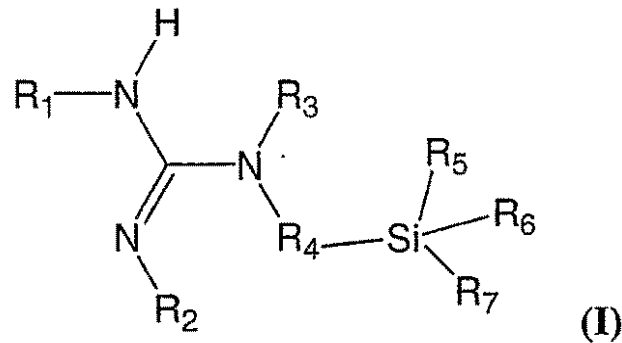
10

20

30

40

【化9】



10

(式中、

・ R₁及びR₂は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基又はシクロアルキル基を表し；

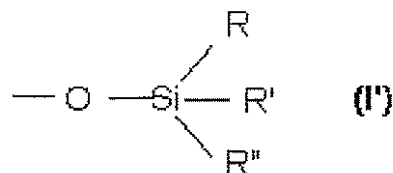
・ R₃は、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでいてよい置換若しくは非置換の環によって置換されたアルキル基、アリアルキル、フルオルアルキル、アルキルアミン、アルキルグアニジン又は置換若しくは非置換のアリアル基又はアルキルアルコキシシランを表し；

・ R₄は、1～20個の原子であってそれらのいくつかがO、S及びNから選択されるヘテロ原子であってよいものを含む直鎖状又は分岐状のアルキル鎖を表し；

20

・ R₅及びR₆は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、アルコキシ基又は次式(I')のトリアルキルシリルオキシ基を表し；

【化10】



30

・ R、R'及びR''は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状のC₁～C₁₂アルキル基又は芳香族基を表し；

・ R₇は、上記R₅及びR₆で定義した基の他に、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基又は芳香族基を表し；

ただし、R₃が水素原子の場合には、R₁及びR₂は、それらのいずれも直鎖状の1価アルキル基ではないものとする。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリル化グアニジン構造を有する化合物及びそのオルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒としての使用に関する。

40

【0002】

本発明は、重縮合によって架橋し、かつ毒性の問題を示すアルキル錫系触媒を含有しない、エラストマーに室温で硬化できるオルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

【0003】

また、本発明は、シリコン化学物質における新規な重縮合触媒及びそのオルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒としての使用に関するものでもある。

【背景技術】

【0004】

50

重縮合により架橋するエラストマー処方物は、概して、ヒドロキシル末端基を有し、随意にアルコキシ末端を有するようにシランで予め官能化されていてよいシリコンオイル、一般にはポリジメチルシロキサンと、架橋剤と、重縮合触媒と、従来通り錫塩又はアルキルチタネートと、補強充填剤と、増量剤、接着促進剤、着色剤、殺生物剤など他の随意の添加剤とを含む。

【0005】

これらの室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は周知であり、2つの異なる群に分類される：単一成分（RTV-1）組成物及び2成分（RTV-2）組成物。

【0006】

架橋中に、水（RTV-1 組成物の場合には大気水分によって与えられ、又はRTV-2 組成物の場合には該組成物の一部分に導入される）が重縮合反応を可能にし、これによってエラストマーネットワークが形成される。

【0007】

一般に、単一成分（RTV-1）組成物は、空気からの湿気に曝されたときに架橋する。すなわち、これらは、密閉された媒体中では架橋できない。例えば、シーラント又は低温硬化性接着剤として使用される単一成分シリコン組成物は、アセトキシシラン、ケチミノキシシラン、アルコキシシランなどのタイプの反応性官能基の加水分解、その後、形成したシラノール基と他の残余の反応性官能基との縮合反応の機構に従う。この加水分解は、通常、大気に露出した表面からこの材料に拡散する水蒸気により実施される。一般に、この重縮合反応の速度は極めて緩やかである。つまり、これらの反応は、好適な触媒によって触媒される。使用される触媒としては、錫、チタン、アミンを主成分とする触媒又はこれらの触媒の組成物が頻繁に使用される。錫を主成分とする触媒（特に仏国特許第2557582号参照）及びチタンを主成分とする触媒（特に仏国特許第2786497号参照）は、非常に効果的な触媒である。

【0008】

2成分組成物について、これらは、基本重合体材料を含有する第1成分及び触媒を含有する第2成分の2成分の状態の販売され、かつ、保存されている。これら2成分は使用時に混合され、そしてその混合物は、比較的硬質のエラストマーの状態に架橋する。これら2成分組成物は周知であり、かつ、特に、Walter Noll「Chemistry and Technology of Silicones」1968, 第2版, 第395~398頁に記載されている。これらの組成物は、4種の異なる成分を本質的に含む：

- ・ ジヒドロキシジオルガノポリシロキサン反応性重合体、
- ・ 架橋剤、一般にはシリケート又はポリシリケート、
- ・ 錫触媒、及び
- ・ 水。

【0009】

通常、縮合触媒は、有機錫化合物を主成分とする。実際に、多くの錫系触媒がこれらRTV-2 組成物用の架橋用触媒として既に提案されている。最も広く使用されている化合物は、アルキル錫カルボキシレート、例えばトリブチル錫モノオレエート、又はジアルキル錫ジカルボキシレート、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート若しくはジメチル錫ジラウレート（Nollによる書籍「Chemistry and Technology of Silicones」第337頁、Academic Press, 1968, 第2版又は欧州特許第147323号若しくは欧州特許第235049号参照）。

【0010】

しかしながら、アルキル錫系触媒は、非常に効果的で、通常は無色であり、液体でしかもシリコンオイルに可溶ではあるものの、毒性があるという欠点を有する（生殖に対するCMR2毒性）。

【0011】

また、広くRTV-1 組成物に使用されているチタン系触媒も大きな欠点を有する：こ

10

20

30

40

50

れらは、錫系触媒よりも緩やかな反応速度を有する。さらに、これらの触媒は、ゲル化の問題のためRTV-2組成物には使用できない。

【0012】

亜鉛、ジルコニウム又はアルミニウムを主成分とする触媒などの他の触媒についても言及される場合があるが、これらは、効果がさほどないため、僅かな産業開発がなされたに過ぎない。

【0013】

しかして、グアニジン構造、例えばテトラメチルグアニジン構造を有するシリコン重縮合反応触媒が開発され、米国特許第3,719,633号に記載された。

【0014】

続いて、シリル化グアニジン構造を有する他の触媒が開発された。これは、例えば米国特許第4,180,462号及び米国特許第4,248,993号に記載されている。

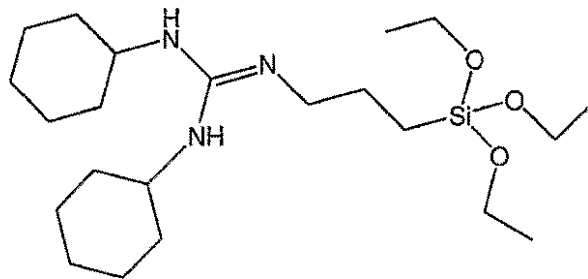
【0015】

さらに、シリル化グアニジン構造を有する化合物、例えば米国特許第4,248,992号に記載されたテトラメチル-3-トリメトキシシリルプロピルグアニジンも知られている。このような化合物は抗菌剤として使用されている。

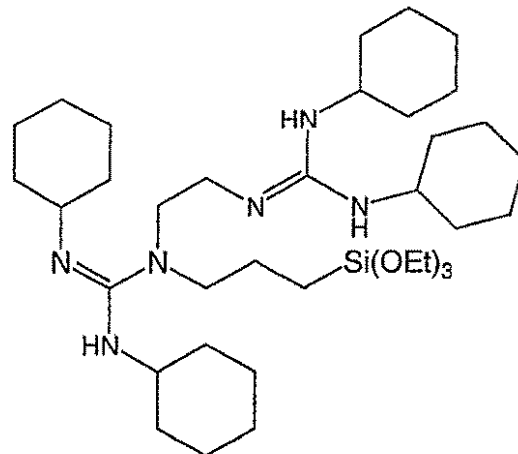
【0016】

さらに、次式のクネーフェナーゲル反応触媒も知られている(KIM K.S., SONG J.H., KIM J.H., SEO G., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2003, 146, 505):

【化1】



及び



【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】 仏国特許第2557582号明細書

【特許文献2】 仏国特許第2786497号明細書

【特許文献3】 欧州特許第147323号明細書

【特許文献4】 欧州特許第235049号明細書

10

20

30

40

50

【特許文献5】米国特許第3719633号明細書

【特許文献6】米国特許第4180462号明細書

【特許文献7】米国特許第4248993号明細書

【特許文献8】米国特許第4248992号明細書

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】Walter Noll, 「Chemistry and Technology of Silicones」1968, 第2版, 第395~398頁

【非特許文献2】KIM K.S., SONG J.H., KIM J.H., SEO G., Studies in Surface Science and Catalysis, 2003, 146, 505

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

したがって、本発明の主な目的は、表面架橋及びできるだけ完全なコア架橋の両方を可能にする新規な非毒性触媒を見出すことである。

【0020】

本発明の別の主目的は、単一成分組成物及び2成分エラストマー組成物の両方の架橋に使用できる触媒系を提案することである。

【0021】

20

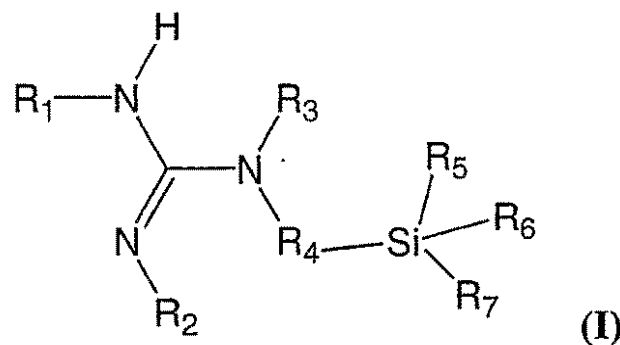
本発明の別の主目的は、非毒性であるが、ただし単一成分エラストマー組成物及び2成分エラストマー組成物という2つのタイプのものの保存、処理加工及び架橋の制約条件を同時に満たし続ける触媒系を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0022】

これらの目的は、とりわけ、次の一般式(I)に相当する新規な化合物：

【化2】



30

(式中、

・ R_1 及び R_2 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、(シクロアルキル)アルキル基(ここで、その環は置換され若しくは非置換であり、かつ、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでよい)、アリールアルキル、フルオルアルキル、置換若しくは非置換のアリール又は R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} Si 基を表し、ここで、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は直鎖状又は分岐状の1価アルキル基であり；

40

・ R_3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでよい置換若しくは非置換の環によって置換されたアルキル基、アリールアルキル、フルオルアルキル、アルキルアミン、アルキルグアニジン又は置換若しくは非置換のアリール基又はアルキルアルコキシシランを表し；

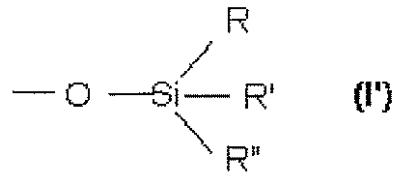
・ R_4 は、1~50個の原子、好ましくは1~20個の原子であってそれらのいくつかはO、S及びNから選択されるヘテロ原子であってよいものを含有する直鎖状又は分岐状の

50

アルキル鎖を表し；

・ R_5 、 R_6 及び R_7 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、芳香族基、アルコキシ基又は次式（I'）のトリアルキルシリルオキシ基を表し；

【化3】



10

・ R 、 R' 及び R'' は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基又は芳香族基を表し；

ただし、

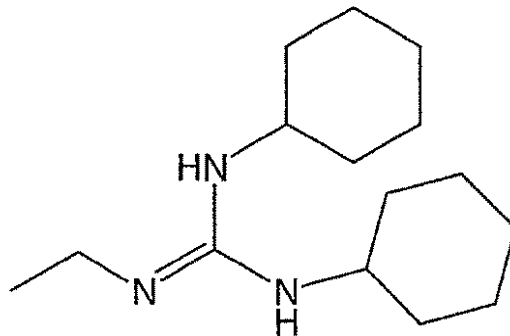
・ R_3 が水素原子である場合には、 R_1 及び R_2 は、それらのいずれも直鎖状の1価炭化水素系基ではなく；

・ R_1 及び R_2 がそれぞれシクロヘキシル基であり、 R_4 が直鎖状プロピレン基であり、しかも $R_5 = R_6 = R_7 = \text{OEt}$ である場合には、 R_3 は水素原子ではなく；

・ R_1 及び R_2 がそれぞれシクロヘキシル基であり、 R_4 が直鎖状プロピレン基であり、しかも $R_5 = R_6 = R_7 = \text{OEt}$ である場合には、 R_3 は次の基；

20

【化4】



30

ではないものとする。)

によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0023】

テトラメチルグアニジン単位は、それが1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジンかどうかにかかわらず、オイルを官能化するための触媒として塩の状態で使用される場合が多い、ポリオルガノシロキサンオイルを架橋するための触媒として（上で引用した米国特許第3, 719, 633号）、又は単一成分系における触媒として使用されるアルキルシリル化された形態、主として2-[3-(トリアルコキシシリル)プロピル]-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジンとして（上で引用した米国特許第4, 180, 462号および米国特許第4, 248, 993号）知られているが、本発明の化合物は新規なものであり、特に特許請求した方法で得るのが容易で、しかも単一成分系及び2成分系の両方でポリオルガノシロキサンオイルの重縮合用の触媒として迅速かつ良好に機能する。

40

【0024】

さらに、シリル化された、主としてRN-CAS 69709-01-09の2-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン系は5置換されているのに対し、本願所定のシリル化グアニジンは3置換又は4置換である。

50

【 0 0 2 5 】

上で引用した文献から、単一の3置換シリル化グアニジン、RN-CAS 680575-62-6の1,3-ジシクロヘキシル-2-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)グアニジン及び2置換、3置換及び4置換のグアニジン構造を有するアナログ、RN-CAS 680575-63-7の1,3-ジシクロヘキシル-2-(3-(トリエトキシシリル)プロピル)-2-(1,3-ジシクロヘキシル-2-エチルグアニジニル)グアニジンも知られているが、これらはクネーフェナーゲル反応の触媒として引用されているため、それらの使用は、ポリオルガノシロキサンの重縮合反応用の触媒としての使用とは非常にかけ離れている。

【 0 0 2 6 】

好ましくは、 R_1 及び R_2 は1~8個の炭素原子を含む。

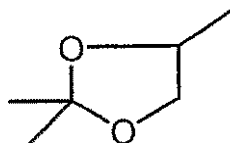
【 0 0 2 7 】

本発明に従う好ましい化合物群は、 R_1 及び R_2 がそれぞれイソプロピル又はシクロヘキシル基である化合物に相当する。

【 0 0 2 8 】

また、 R_1 及び R_2 又は R_3 は次式の基であることもできる：

【 化 5 】



本発明に従う好ましい化合物の別の群は、 R_3 が水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、プロピルトリアルコキシシラン基、次の基：

- ・ $(CH_2)_2NHC(NHiPr)(NiPr)$ 、又は
- ・ $(CH_2)_2NC(NHiPr)(NiPr)(CH_2)_2NHC(NHiPr)(NiPr)$

である化合物に相当する。

【 0 0 2 9 】

本発明に従う好ましい化合物の別の群は、 R_5 、 R_6 及び R_7 が、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル又はフェニル、 OR_8 基(ここで、 R_8 は直鎖状又は分岐状の $C_1 \sim C_8$ アルキル基、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル又はトリメチルシリル基である)を表す化合物に相当する。

【 0 0 3 0 】

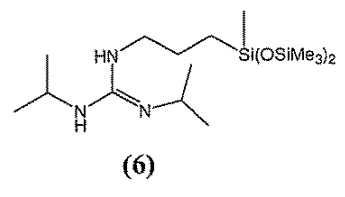
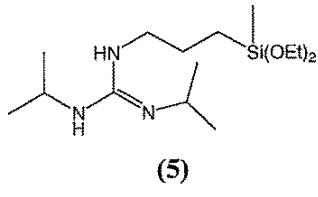
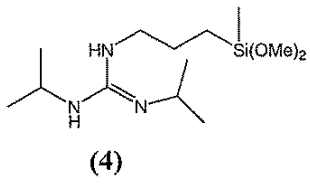
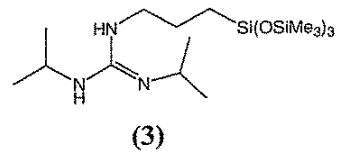
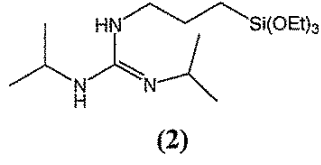
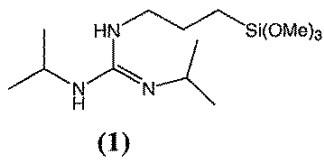
本発明に従う化合物は、次の化合物(1)~(55)から選択される：

10

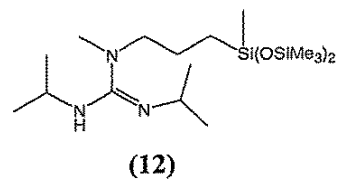
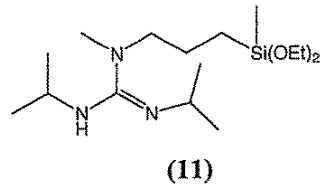
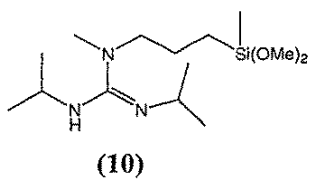
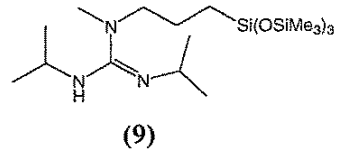
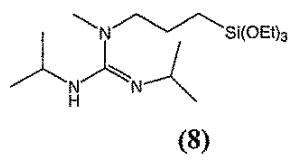
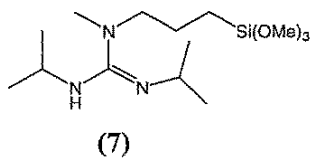
20

30

【化 6 - 1】

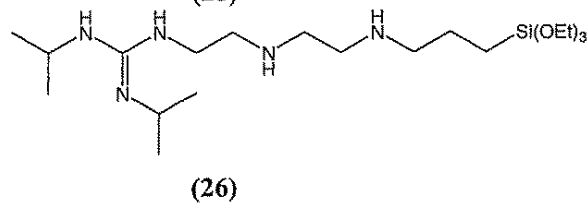
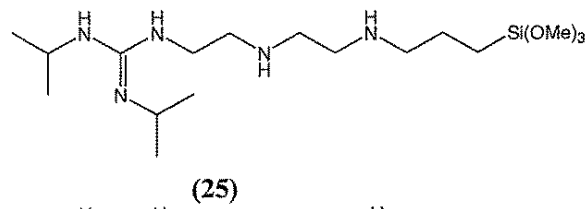
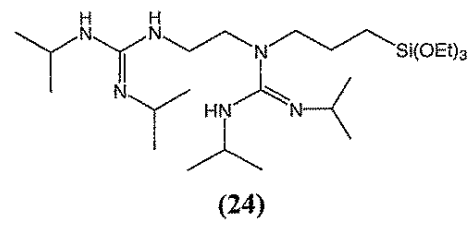
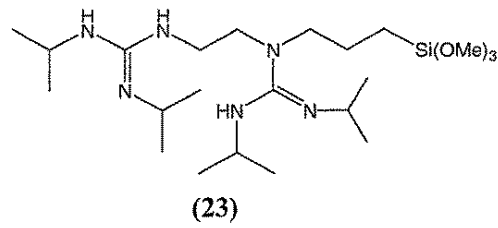
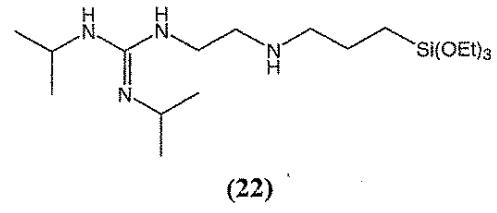
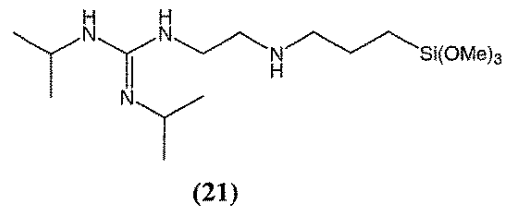
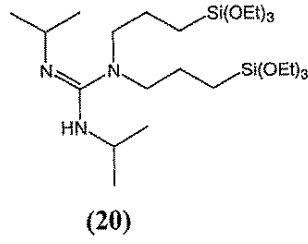
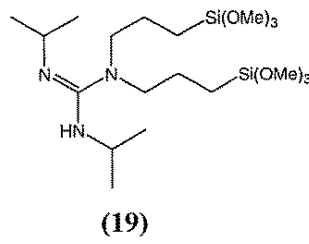
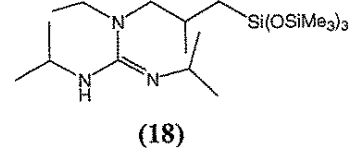
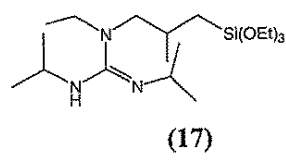
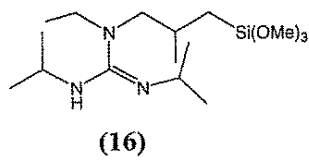
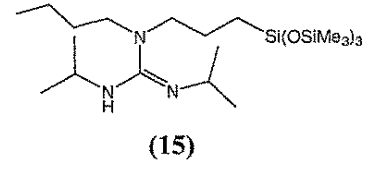
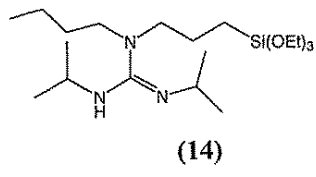
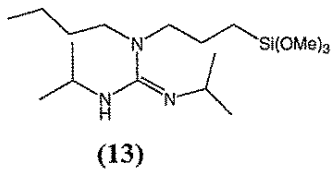


10



20

【化 6 - 2】



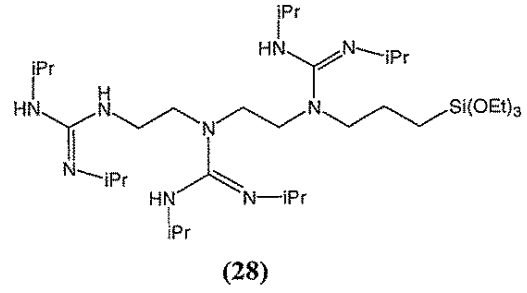
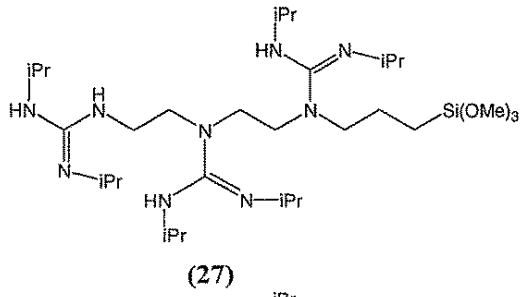
10

20

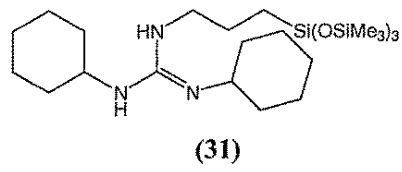
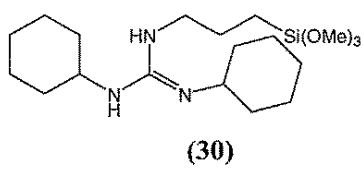
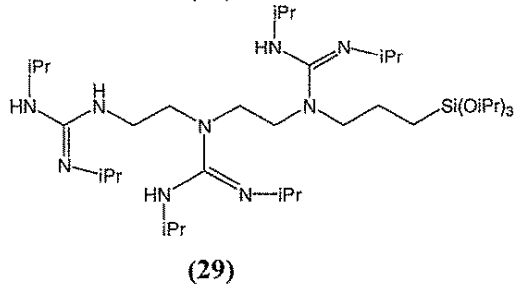
30

40

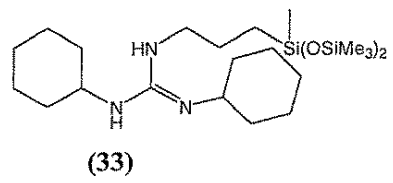
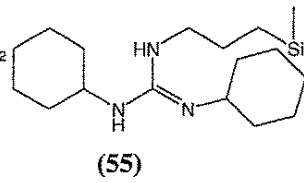
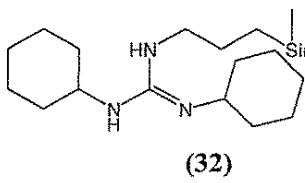
【化 6 - 3】



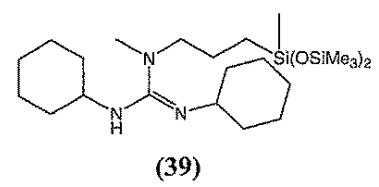
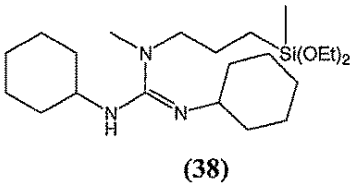
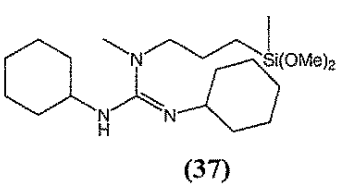
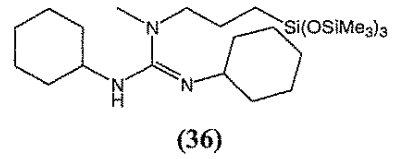
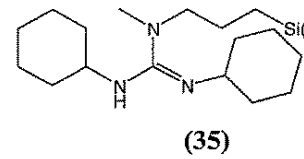
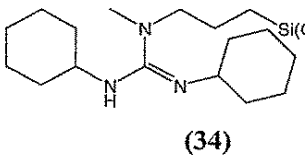
10



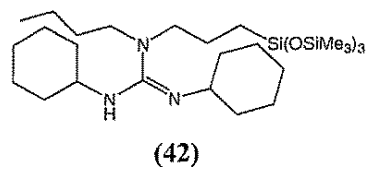
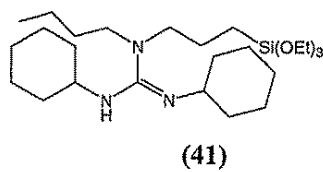
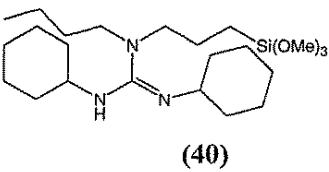
20



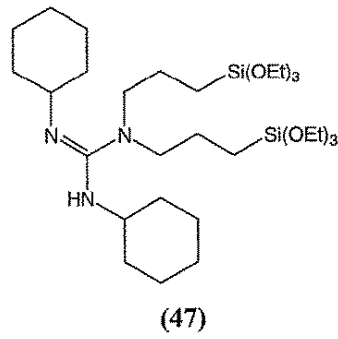
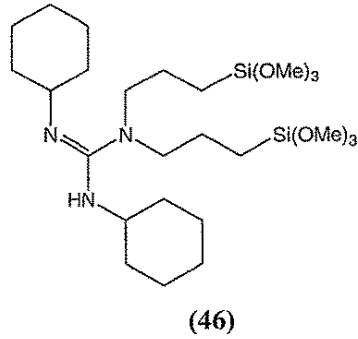
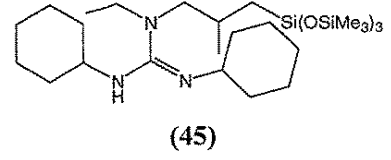
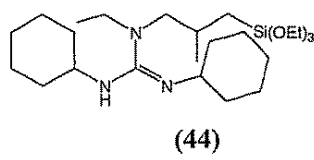
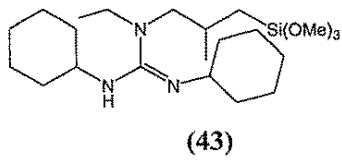
30



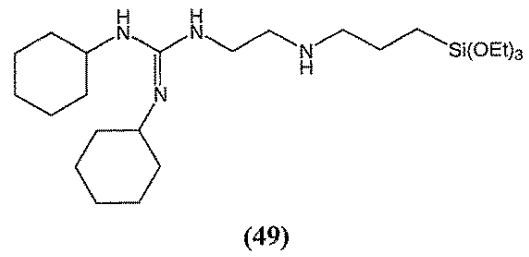
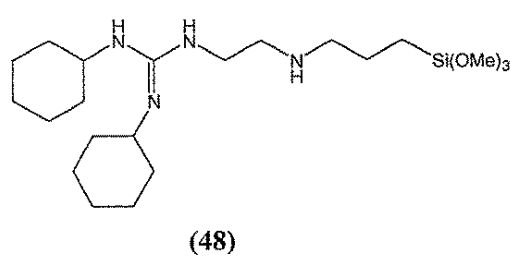
40



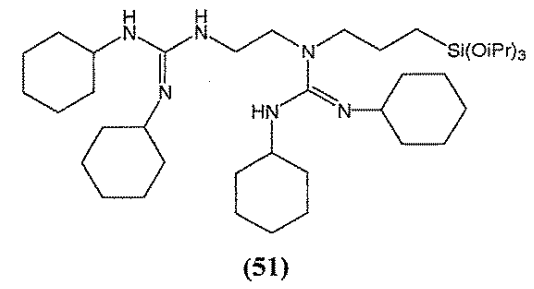
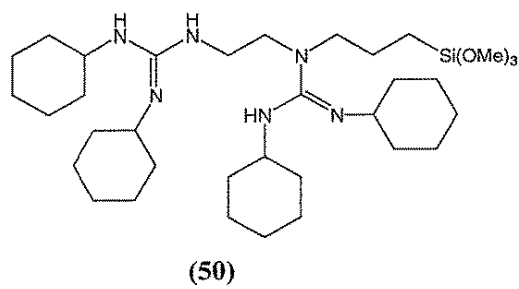
【化6-4】



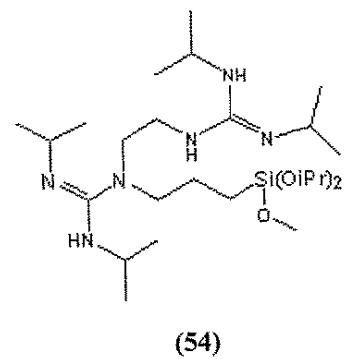
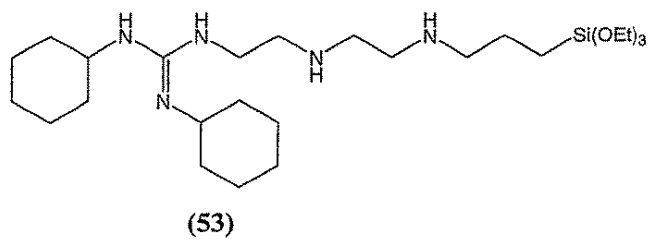
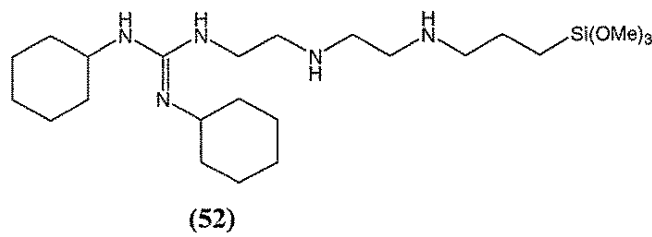
10



20



30



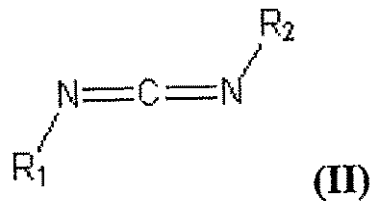
40

【0031】

本発明に従う式(I)の化合物は、次式(II)のカルボジイミド:

50

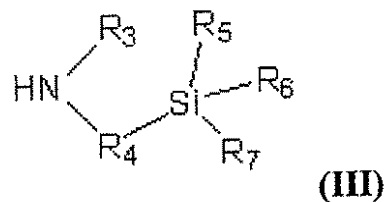
【化7】



と、次式(III)の第一又は第二アミン：

10

【化8】

(式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 及び R_7 は上で定義したとおりである。)

とを反応させることを含む製造方法に従って得られる。

20

【0032】

カルボジイミドは、一般に、尿素又はチオ尿素(これら自体は、例えば、第一アミン R_1NH_2 とイソシアネート R_2NCO との反応によって得られる)から得られる。カルボジイミドは、それ自体知られており、市販の化合物である。

【0033】

本発明で使用される式(III)の第一又は第二アミンは、少なくとも1個のシリル化基を有する。このようなアミンはそれ自体知られており、かつ、シリコーンの分野において接着促進剤として一般的に使用されている。 $\text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{R}_7 = \text{OR}_8$ 又は $\text{R}_5 = \text{Me}$ 及び $\text{R}_6 = \text{R}_7 = \text{OR}_8$ 又は $\text{R}_5 = \text{R}_6 = \text{Me}$ 及び $\text{R}_7 = \text{OR}_8$ (ここで、 Me はメチル基であり、 R_8 はメチル又はエチル基である)のアミンは市販されている。

30

【0034】

本発明に従う方法は、共通の物質から出発する、単純でかつ安価な合成からなるという利点を有する。

【0035】

本発明に従う方法によれば、カルボジイミド及びシリル化アミンという2種の物質を溶媒の存在下又は非存在下で加熱する。

【0036】

一変形例によれば、式(II)のカルボジイミドと式(III)のアミンとの反応は溶媒なしに実施される。この反応は室温で行うことができるが、アミン(III)の置換基によっては十分な温度に加熱することが好ましい。例えば、 $\text{R}_3 = \text{H}$ の場合には、100の温度を超過しないことが望ましく、 $\text{R}_3 = \text{H}$ の場合には、温度が高いと反応時間がさらに短い。つまり、その温度は、20~150、好ましくは70~130であろう。

40

【0037】

これらの成分のうち的一方又は他方の過剰量を使用することが可能である：揮発性カルボジイミドが過剰の場合には、この過剰量は、反応の終了時に、これが存在する溶媒と同時に除去され、また、アミンが過剰の場合には、これは、触媒作用のみならず接着促進剤としても関与するであろう。この過剰量は、数パーセントから数当量まで、好ましくは10%~1当量であることができる。不足の化合物が完全に消費された場合には、必要に応じて溶媒と、随意に他の化合物の過剰量とを蒸発させ、そして形成した生成物(通常はさほど粘稠な液体ではない)を重縮合反応の触媒と同じように使用する。

50

【 0 0 3 8 】

また、本発明は、例えば湿気存在下で、珪素に結合した基を反応させることによって得られる上記化合物のオリゴマーに関するものでもある。

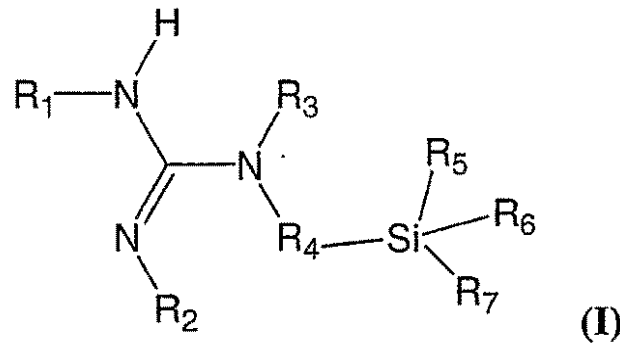
【 0 0 3 9 】

また、本発明は、上で定義した本発明に従う化合物と所定の酸、好ましくはカルボン酸とを反応させることによって製造されたグアニジニウム塩 (IV) に関するものでもある。

【 0 0 4 0 】

本発明は、一方では重縮合反応によってシリコンエラストマーに硬化することができるシリコンベース B と、他方では上で定義した本発明に従うグアニジニウム塩 (IV) か、又は次式 (I) のグアニジンのいずれかである少なくとも 1 種の重縮合触媒の触媒として有効な量とを含むことを特徴とする、オルガノポリシロキサン組成物に関するものでもある：

【 化 9 】



(式中、

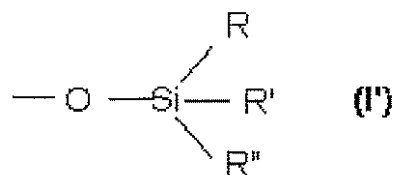
・ R_1 及び R_2 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の 1 価アルキル基、シクロアルキル基、(シクロアルキル)アルキル基(ここで、その環は置換され若しくは非置換であり、かつ、少なくとも 1 個のヘテロ原子を含んでよい)、アリールアルキル、フルオルアルキル、置換若しくは非置換のアリール又は R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} Si 基を表し、ここで、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は直鎖状又は分岐状の 1 価アルキル基であり；

・ R_3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の 1 価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも 1 個のヘテロ原子を含んでよい置換若しくは非置換の環によって置換されたアルキル基、アリールアルキル、フルオルアルキル、アルキルアミン、アルキルグアニジン又は置換若しくは非置換のアリール基又はアルキルアルコキシシランを表し；

・ R_4 は、1 ~ 50 個の原子、好ましくは 1 ~ 20 個の原子であってそれらのいくつかは O、S 及び N から選択されるヘテロ原子であってよいものを含有する直鎖状又は分岐状のアルキル鎖を表し；

・ R_5 、 R_6 及び R_7 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、芳香族基、アルコキシ基又は次式 (I') のトリアルキルシリルオキシ基を表し；

【 化 1 0 】



・ R 、 R' 及び R'' は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基又は芳香族基を表し；

ただし、 R_3 が水素原子の場合には、 R_1 及び R_2 は、それらのいずれも直鎖状の1価炭化水素系基ではないものとする。)

【0041】

一つの好ましい態様によれば、本発明に従う組成物の重縮合用の触媒は、上で定義した化合物(1)~(55)から選択される。

【0042】

式(I)の化合物の量は、単一成分の製造か2成分の製造かにかかわらず、総重量の0.1~10重量%、好ましくは0.5~5%である。

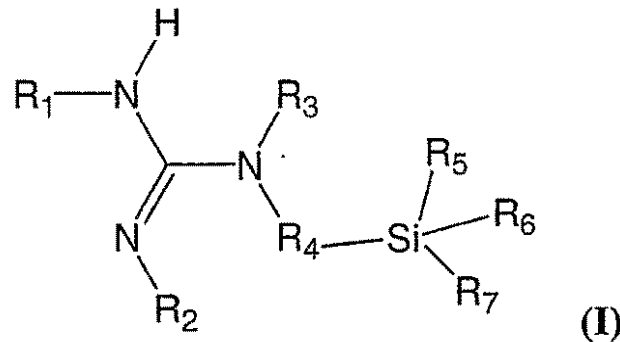
【0043】

別の態様によれば、本発明の主題の一つは、上記組成物を架橋し硬化させることによって得られたエラストマーでもある。

【0044】

また、本発明は、上で定義した本発明に従うグアニジニウム塩(IV)又は次式(I)の化合物の、オルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒としての使用に関するものでもある：

【化11】



(式中、

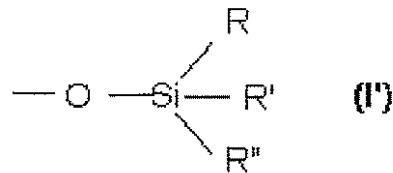
・ R_1 及び R_2 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、(シクロアルキル)アルキル基(ここで、その環は置換され若しくは非置換であり、かつ、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでいてよい)、アリールアルキル、フルオルアルキル、置換若しくは非置換のアリール又は R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} Si基を表し、ここで、 R_{11} 、 R_{12} 及び R_{13} は直鎖状又は分岐状の1価アルキル基であり；

・ R_3 は、水素原子、直鎖状若しくは分岐状の1価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも1個のヘテロ原子を含んでいてよい置換若しくは非置換の環によって置換されたアルキル基、アリールアルキル、フルオルアルキル、アルキルアミン、アルキルグアニジン又は置換若しくは非置換のアリール基又はアルキルアルコキシシランを表し；

・ R_4 は、1~50個の原子、好ましくは1~20個の原子であってそれらのいくつかはO、S及びNから選択されるヘテロ原子であってよいものを含有する直鎖状又は分岐状のアルキル鎖を表し；

・ R_5 、 R_6 及び R_7 は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、芳香族基、アルコキシ基又は次式(I')のトリアルキルシリルオキシ基を表し；

【化 1 2】



・ R、R' 及び R'' は、同一のもの又は異なるものであり、それぞれ独立に、直鎖状若しくは分岐状の C₁ ~ C₁₂ アルキル基又は芳香族基を表し；
ただし、R₃ が水素原子の場合には、R₁ 及び R₂ は、それらのいずれも直鎖状の 1 価炭化水素系基ではないものとする。)。

10

【 0 0 4 5】

グアニジニウム塩 (IV) は、溶媒の存在下又は非存在下でカルボン酸 (例えば 直鎖状又は分岐状の C₂ ~ C₁₅ カルボン酸) を式 (I) の化合物に添加することによって得ることができる。

【 0 0 4 6】

本発明に従う触媒は、アルキル錫系触媒とは異なり非毒性である。さらに、これらは、単一成分及び 2 成分の両方の条件下で、これらのアルキル錫系触媒で得られるのと同程度に高い又はそれよりもさらに良好なシリコン重縮合速度を達成することを可能にする。

20

【 0 0 4 7】

シリコンベース B の説明：

重縮合反応によって架橋及び硬化する本発明で使用するシリコンベースは周知である。これらのベースは、特に多数の特許文献に詳細に説明されており、しかも市販されている。

【 0 0 4 8】

これらのシリコンベースは、単一成分のベース、すなわち、単一の包装容器で包装され、かつ、湿気のない非存在下では保存中に安定であり、湿気、特にその使用中に周囲の空気によって与えられる湿気や該ベース中に生じた水によって与えられる湿気の存在下で硬化し得る主成分であることができる。

30

【 0 0 4 9】

単一成分のベースとは別に、2 成分のベース、すなわち、本発明に従う重縮合触媒を取り入れるとすぐに硬化する、2 個の包装容器に包装されるベースを使用することができる。これらのものは、触媒を取り入れた後に、2 つの別個の部分、すなわち、該部分の一つが、例えば本発明に従う触媒又は架橋剤との混合物しか含有していなくてよいものに包装される。

【 0 0 5 0】

本発明に従う組成物を製造するために使用されるシリコンベース B は、
・ 重縮合によってエラストマーに架橋することができる少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンオイル C；
・ 少なくとも 1 種の架橋剤 D；
・ 随意に少なくとも 1 種の接着促進剤 E；及び
・ 随意に少なくとも 1 種のシリカ質充填剤、有機充填剤及び / 又は非シリカ質無機充填剤 F
を含む。

40

【 0 0 5 1】

ポリオルガノシロキサンオイル C は、好ましくは 2.5 50 ~ 5000000 mPa · s の粘度を有する、ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン重合体であり、架橋剤 D は、好ましくは珪素原子に結合した加水分解性基を 1 分子あたり 3 個以上保持する有機珪素化合物である。また、ポリオルガノシロキサンオイル C は、ヒドロキシル官能基を

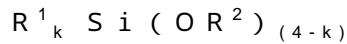
50

有する先駆物質と加水分解性基を保持する架橋シランとの縮合によって得られる加水分解性基によってその末端部分が官能化されていてもよい。

【0052】

架橋剤(D)としては、

・次の一般式のシラン：

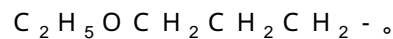
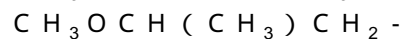
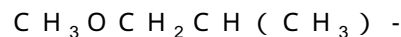
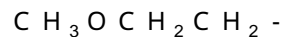


(式中、記号 R^2 は、同一のもの又は異なるものであり、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又は2-エチルヘキシル基、 $C_3 \sim C_6$ オキシアルキレン基を表し、記号 R^1 は、直鎖状若しくは分岐状飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素系基、飽和若しくは不飽和及びノ又は芳香族の単環式若しくは多環式の炭素環式基を表し、 k は、0、1又は2に等しい。)及び

・このシランの部分加水分解生成物が挙げられる。

【0053】

$C_3 \sim C_6$ アルコキシアルキレン基の例としては、次の基が挙げられる：



【0054】

記号 R^1 は、次のものを包含する $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素系基である：

・ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル又はデシル基；

・ビニル及びアリル基；及び

・ $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、例えばフェニル、トリル及びキシリル基。

【0055】

架橋剤Dはシリコーン市場で入手できる製品である；さらに、それらを室温硬化性の組成物に使用することが知られている；これは、特に仏国特許FR-A-1126411号、FR-A-1179969号、FR-A-1189216号、FR-A-1198749号、FR-A-1248826号、FR-A-1314649号、FR-A-1423477号、FR-A-1432799号及びFR-A-2067636号に見出される。

【0056】

架橋剤Dのなかでは、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルシリケート及びアルキルポリシリケートであって、その有機基が1～4個の炭素原子を有するアルキル基であるものが好ましい。

【0057】

使用できる架橋剤Dの他の例としては、特に次のシランが挙げられる：

・プロピルトリメトキシシラン；

・メチルトリメトキシシラン；

・エチルトリメトキシシラン；

・ビニルトリエトキシシラン；

・メチルトリエトキシシラン；

・プロピルトリエトキシシラン；

・テトラエトキシシラン；

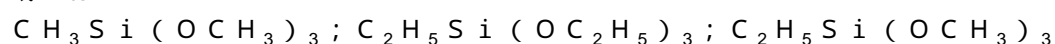
・テトラプロポキシシラン；

・1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン；

・1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン；及び

・テトライソプロポキシシラン、

或いは



10

20

30

40

50

$\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]$
 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

【0058】

架橋剤Dの他の例としては、エチルポリシリケート又はn-プロピルポリシリケートが挙げられる。

【0059】

一般に、重縮合によりエラストマーに架橋できるポリオルガノシロキサンCの100重量部当たり0.1~60重量部の架橋剤Dが使用される。

【0060】

したがって、本発明に従う組成物は、少なくとも1種の接着促進剤E、例えば、
 (1) 珪素原子に結合した1個以上の加水分解性基と、
 (2) 窒素原子を含む基で置換された1個以上の有機基又は(メタ)アクリレート、エポキシ及びアルケニル基よりなる群から選択される1個以上の有機基との両方を有する有機珪素化合物、さらに好ましくは次の化合物から単独で又は混合物として構成される群：

ビニルトリメトキシシラン(VTMO)；

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GLYMO)；

メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(MEMO)；

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ；

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ；

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

$[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ ；

$[\text{H}_2\text{NCH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

$[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-HN-CH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

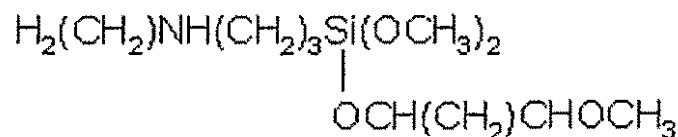
$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

$[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$ ；

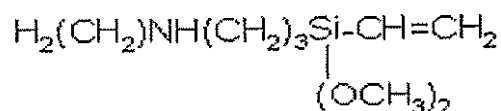
$[\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

$[\text{H}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ；

【化13】



【化14】



10

20

30

40

50

又はこのような有機基を20%を超える含有量で含むポリオルガノシロキサンオリゴマーを含むことができる。

【0061】

単一成分のベース及び2成分のベースについて、無機充填剤Fとしては、非常に細かく微粉化された製品であって、その平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ 未満のものが使用される。これらの充填剤としては、ヒュームドシリカ及び沈降シリカが挙げられる；それらのBET比表面積は、通常、 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ を超える。また、これらの充填剤は、それよりも粗く微粉化された製品であってその平均粒径が $0.1\ \mu\text{m}$ を超えるものの形態にあることもできる。このような充填剤の例としては、磨砕クォーツ、珪藻シリカ、炭酸カルシウム、焼成クレー、ルチル型酸化チタン、鉄、亜鉛、クロム、ジルコニウム又は酸化マグネシウム、様々な形態のアルミナ（水和又は非水和）、窒化ホウ素、リトポン、メタホウ酸バリウム、硫酸バリウム及びガラスマイクロリボンが挙げられる；これらの比表面積は、概して $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満である。

10

【0062】

これらの充填剤は、この目的のために通常使用される様々な有機珪素化合物による処理で表面改質されていることができる。例えば、これらの有機珪素化合物は、オルガノクロルシラン、ジオルガノシクロポリシロキサン、ヘキサオルガノジシロキサン、ヘキサオルガノジシラゼン又はジオルガノシクロポリシラゼン（仏国特許FR-A-1126884号、FR-A-1136885号及びFR-A-1236505号、並びに英国特許第GB-A-1024234号）であることができる。処理された充填剤は、殆どの場合、有機珪素化合物の重量の3~30%を含有する。充填剤は、様々な粒度の数種の充填剤の混合物から構成できる；つまり、例えば、 $40\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えるBET比表面積を有する微粉化されたシリカ30~70%と、 $30\ \text{m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有する、それよりも粗く微粉化されたシリカ70~30%とから構成できる。

20

【0063】

充填剤を導入する目的は、本発明に従う組成物を硬化させることによって生じるエラストマーに良好な機械的性質及び流動学的性質を与えることである。

【0064】

これらの充填剤と共に、無機顔料及び/又は有機顔料を使用することができ、また、エラストマーの耐熱性を改善させる試剤（酸化セリウム（IV）及び水酸化セリウム（IV）といった希土類元素の塩及び酸化物）及び/又はエラストマーの耐火性を改善させる試剤も使用することができる。例えば、国際公開WO98/29488号パンフレットに記載された酸化物のカクテルを使用することが可能である。耐火性を改善させるための試剤としては、ハロゲン化有機誘導体、有機燐誘導体、白金誘導体、例えば塩化白金酸（アルコール又はエーテルとの反応生成物）、又は二塩化白金・オレフィン錯体が挙げられる。これらの顔料及び試剤は、共に、充填剤の重量の多くとも20%を占める。

30

【0065】

従来他の助剤及び添加剤を本発明に従う組成物に取り入れることができる。これらは、該組成物を使用する用途に応じて選択される。

【0066】

本発明に従う組成物を製造するために使用されるシリコーンベースは、

- ・重縮合によってエラストマーに架橋することができるポリオルガノシロキサンオイルCを100部；
- ・架橋剤Dを0~20部；
- ・接着促進剤Eを0~20部；及び
- ・充填剤Fを0~50部

含むことができる。

40

【0067】

これらの主成分の他に、非反応性直鎖状ポリオルガノシロキサン重合体Gを、本発明に従う組成物の物性及び/又はこれらの組成物の硬化により生じるエラストマーの機械的性

50

質に影響を与えることを目的として導入できる。

【0068】

これらの非反応性直鎖状ポリオルガノシロキサン重合体Gは周知である。これらは、特に、ジオルガノシロキシ単位及び少なくとも1%のモノオルガノシロキシ及び/又はシロキシ単位から本質的に形成される、25℃で少なくとも10mPa・sの粘度を有する、シロキシ-ビス(トリオルガノシロキシ)ジオルガノポリシロキサン重合体を含み、ここで、その珪素原子に結合する有機基はメチル、ビニル及びフェニル基から選択され、これらの有機基の少なくとも60%がメチル基であり、多くとも10%がビニル基である。これらの重合体の粘度は、25℃で数千万のmPa・sに達し得る。つまり、これらは、液体の見掛けから粘稠な見掛け及び軟質から硬質のガム質を有するオイルを含む。これらのものは、仏国特許FR-A-978058号、FR-A-1025150号、FR-A-1108764号及びFR-A-1370884号に具体的に記載された通常の技術に従って製造される。好ましくは、25℃で10mPa・s~1000mPa・sの範囲の粘度を有する、シロキシ-ビス(トリメチルシロキシ)ジメチルポリシロキサンオイルが使用される。可塑剤として作用するこれらの重合体は、重縮合によって架橋できるポリオルガノシロキサンオイルCの100部当たり多くとも70部、好ましくは5~20部の割合で導入できる。

10

【0069】

有利には、本発明に従う組成物は、少なくとも1種のシリコーン樹脂Hをさらに含むことができる。これらのシリコーン樹脂は、周知でかつ市販の分岐状オルガノポリシロキサン重合体である。これらは、1分子当たり、式： $R''''_3SiO_{1/2}$ (M単位)、 $R''''_2SiO_{2/2}$ (D単位)、 $R''''SiO_{3/2}$ (T単位)及び $SiO_{4/2}$ (Q単位)の単位から選択される少なくとも2つの異なる単位を有する。 R'''' 基は、同一のもの又は異なるものであり、かつ、直鎖又は分岐アルキル基又はビニル、フェニル若しくは3,3,3-トリフルオロプロピル基から選択される。好ましくは、該アルキル基は、1~6個の炭素原子を有する。特に、アルキルR基としては、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル及びn-ヘキシル基が挙げられる。これらの樹脂は、好ましくはヒドロキシル化されており、かつ、この場合には、5~500meq/100gのヒドロキシル基重量含有量を有する。

20

【0070】

樹脂の例としては、MQ樹脂、MDQ樹脂、TD樹脂及びMDT樹脂が挙げられる。

30

【0071】

本発明に従う組成物を製造するためには、単一成分組成物の場合には、様々な基本的成分を、湿気のない環境内で、熱を供給しつつ又は熱を供給することなく、随意にこの成分に上記助剤及び添加剤を添加してよく混合させることを可能にする装置を使用することが必要である。これらの成分の全ては、任意の導入順序で装置に装填できる。例えば、まずオルガノポリシロキサンオイルCと充填剤Fとを混合し、次いで、得られたペーストに架橋剤Dと、化合物Eと、本発明に従う触媒とを添加することが可能である。また、オイルCと、架橋剤Dと、化合物Eと、充填剤Fとを混合させ、その後本発明に従う触媒を添加することも可能である。これらの操作の間に、揮発性材料の除去を促進させるためにその混合物を50~180℃の範囲の温度で大気圧下又は減圧下において加熱することができる。

40

【0072】

そのまま使用される(すなわち希釈されていない)又は希釈剤への分散液の状態の本発明に従う単一成分組成物は、水の非存在下では保存中に安定であり、かつ、水の存在下では低温で架橋(分散液の場合には溶媒の除去後)してエラストマーを形成する。

【0073】

そのままの組成物を固体基材上に湿気のある環境中で付着させた後に、エラストマーへの硬化プロセスが生じ、硬化が付着した本体の外部から内部まで生じることが観察される。まずその表面に外皮が形成し、次いで架橋が深いところまで続く。表面の非粘着性の感

50

触をもたらす外皮を完全に形成させるには、数分の時間が必要である。この期間は、組成物を取り巻く雰囲気相対湿度の程度と組成物の架橋性による。

【0074】

さらに、形成されたエラストマーの離型及び取り扱いを可能にするのに十分なものでなければならない、付着層の徹底的な硬化には、それよりも長い時間が必要となる。実際に、この期間は、非粘着性の感觸の形成について上記した要因のみならず、付着層の厚さ（この厚さは、一般に0.5mm～数センチメートルの範囲にある）による。単一成分組成物は、建設業界における目地仕上げ、多様な材料（金属、プラスチック、天然ゴム及び合成ゴム、木材、板、陶器、レンガ、セラミック、ガラス、石材、コンクリート、組積ユニット）の組み立て、導体の絶縁、電子回路のポッティング、又は合成樹脂若しくは発泡体から作られた物品を製造するために使用される型の製造などの多数の用途に使用できる。

10

【0075】

また、本発明に従う2成分組成物の製造は、様々な成分を適切な装置で混合させることによっても実施される。均質な組成物を得るためには、まず重合体Aと充填剤Cとを混合させることが好ましい。この混合物全体を少なくとも30分間にわたって80よりも高い温度で加熱して、オイルによる充填剤の湿潤を完全にすることができる。得られた混合物（好ましくは80よりも低い温度、例えば室温近辺にされたもの）に、他の成分、すなわち、架橋剤、触媒、随意に各種添加剤及びさらには水を添加することができる。

【0076】

本発明に従う組成物は、建設産業若しくは運送業（例えば、自動車産業、航空宇宙産業、鉄道産業、海運産業及び航空産業）における目地仕上げ及び/又は結合、多様な材料（金属、プラスチック、天然ゴム及び合成ゴム、木材、板、ポリカーボネート、陶器、レンガ、セラミック、ガラス、石材、コンクリート及び組積ユニット）の組み立て、導体の絶縁、電子回路のポッティング及び合成樹脂若しくは発泡体から作られた物品を製造するために使用される型の製造などの多数の用途に使用できる。

20

【0077】

しかして、本発明の別の主題は、重縮合反応によってシリコンエラストマーに硬化できる、上で定義した本発明に従うオルガノポリシロキサン組成物の先駆体である2成分系であって、該組成物を形成させるために混合されることを目的とした2つの別個の部分P1及びP2の状態にあり、しかも、これらの部分の一方がオルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒として上で定義した本発明に従う触媒と架橋剤Dとを含むと同時に、他方の部分が上記成分を含まず、かつ、

30

・重縮合によってエラストマーに架橋することができるポリオルガノシロキサンオイルCを100重量部；

・水を0.001～10重量部

含むことを特徴とするものからなる。

【0078】

また、本発明の別の主題は、湿気非存在下では保存中に安定で、かつ、水の存在下ではエラストマーに架橋する単一成分ポリオルガノシロキサン組成物であって、

・アルコキシ、オキシム、アシル及び/又はエノキシ型、好ましくはアルコキシ型の官能化末端を有する少なくとも1種の架橋性直鎖状ポリオルガノポリシロキサンと、

40

・充填剤と、

・上で定義した本発明に従う重縮合反応触媒と

を含むことを特徴とするものからなる。

【0079】

単一成分のベースは、例えば、参考文献として引用されるEP141685、EP147323、EP102268、EP21859、FR2121289及びFR2121631に詳しく記載されている。

【0080】

これらの単一成分のベースに、例えば、アミノ、ウレイド、イソシアネート、エポキシ

50

、アルケニル、イソシアヌレート、ヒダントイル、グアニジノ及びメルカプトエステル基よりなる群から選択される基によって置換された有機基と、他方では、加水分解性基、一般には珪素原子に結合したアルコキシ基とを同時に保持する有機珪素化合物から選択される接着促進剤Eを添加することが可能である。このような接着剤の例は、米国特許第3517001号、同4115356号、同4180642号、同4273698号、同4356116号並びに欧州特許第31996号及び同74001号に記載されている。

【0081】

2成分のベースは、例えば、参考として引用される欧州特許第118325号、同117772号、同10478号、同50358号、同184966号、米国特許第3801572号及び米国特許第3888815号に詳しく記載されている。

10

【0082】

本発明の最後の主題は、上で定義した本発明に従う2成分系又は上で定義した本発明に従う組成物を架橋及び硬化させることによって得られたエラストマーからなる。

【0083】

本発明の他の利点及び特徴は、単なる例示として与えかつ決して限定ではない次の実施例を読めば明らかになるであろう。

【実施例】

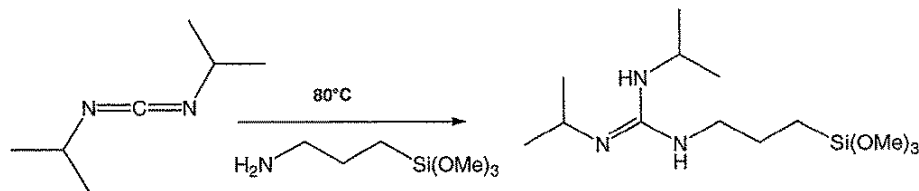
【0084】

例

1. 1, 2 - ジイソプロピル - 3 - (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) グアニジン (1)

20

【化15】



30

11.74 g の (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) アミン (0.0654 mol) と 9.9 g のジイソプロピルカルボジイミド (0.0785 mol、20%過剰) との混合物を6時間30分にわたり80 で加熱した。次いで、GC分析により、97%を超えるアミン転化率が示された。最終無色混合物を100 で2mbar下において2時間にわたって乾燥状態にまで蒸発させて所期のグアニジンに相当する無色で低粘度の液体22.5 gを得た。

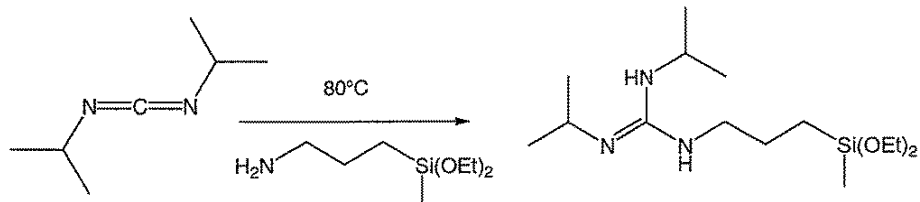
$^1\text{H NMR} / \text{CDCl}_3$ (ppm) : 0.69 (2H, m)、1.12 (12H, d)、1.63 (2H, quint.)、2.99 (2H, t)、3.48 (11H, broad s : イソプロピルプロトンのシフトはメトキシプロトンと重複する)。

40

【0085】

2. 1 - (3 - (ジエトキシ (メチル) シリル) プロピル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン (5)

【化16】



28.94 g の 3 - (ジエトキシ(メチル)シリル)プロピルアミン (0.151 mol、20% 過剰) と 15.9 g の ジイソプロピルカルボジイミド (0.126 mol) との混合物を 9 時間にわたり 80 で加熱する (97.3% のカルボジイミド転化率)。

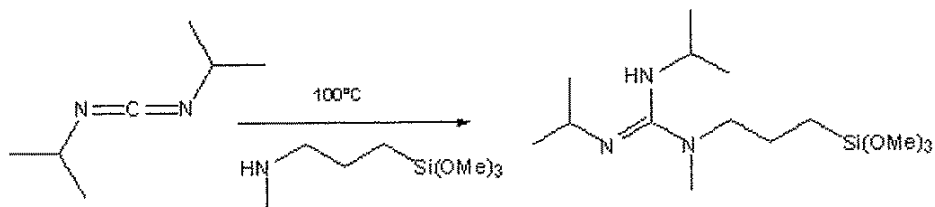
最終無色混合物から 100 で 2 mbar 下において 2 時間にわたり揮発分を除去して所期グアニジンと過剰シリル化アミン (9.8 重量%) との混合物に相当する無色で低粘度の液体 44 g を得た。

シリル化グアニジンの $^1\text{H NMR} / \text{CDCl}_3$ (ppm) : 0.0 (3H, s)、0.54 (2H, m)、1.01 (12H, d)、1.1 (6H, t)、1.49 (2H, m)、2.88 (2H, t)、3.46 (2H, m)、3.64 (4H, quad.)。

【0086】

3.2, 3 - ジイソプロピル - 1 - メチル - 1 - (3 - (トリメトキシシリル)プロピル)グアニジン (7)

【化17】



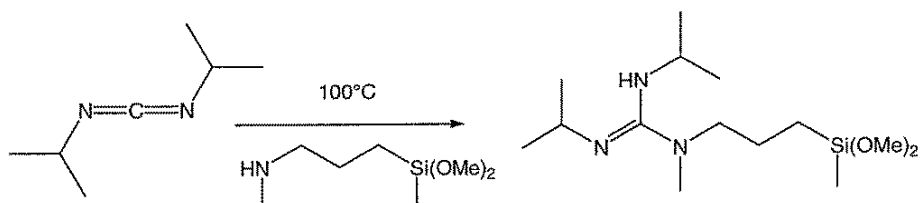
60.5 g の N - メチル (3 - (トリメトキシシリル)プロピル)アミン (0.313 mol) と 47.6 g の ジイソプロピルカルボジイミド (0.376 mol、20% 過剰) との混合物を 3 時間 30 分にわたり 100 で加熱する (99% を超えるアミン転化率)。最終無色混合物から 100 で 2 mbar 下において 2 時間にわたり揮発分を除去して所期のグアニジンに相当する無色で低粘度の液体 99.5 g を得た。

$^1\text{H NMR} / \text{CDCl}_3$ (ppm) : 0.5 (2H, m)、1.0 (12H, 2d)、1.53 (2H, quint.)、2.61 (3H, s)、2.98 (2H, t)、3.21 (1H, sept)、3.32 (1H, sept)、3.48 (9H, s)。

【0087】

4.2, 3 - ジイソプロピル - 1 - メチル - 1 - (3 - (メチルジメトキシシリル)プロピル)グアニジン (10)

【化18】



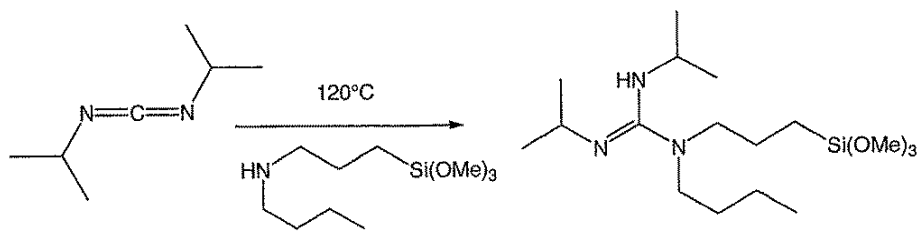
27 g の N - メチル (3 - (メチルジメトキシシリル) プロピル) アミン (0 . 1 5 2 mol、20%過剰)と16 g のジイソプロピルカルボジイミド (0 . 1 2 7 mol) との混合物を8時間にわたり100 で加熱した (9 8 % のカルボジイミド転化率)。最終無色混合物から100 で2 m b a r 下において2時間にわたり揮発分を除去して所期グアニジンに相当する無色で低粘度の液体39.3 g を得た (初期アミン2重量%を含有する)。

グアニジンの ^1H NMR / CDCl_3 (ppm) : 0 . 0 (3 H , s)、0 . 4 6 (2 H , m)、0 . 9 7 (1 2 H , m)、1 . 4 6 (2 H , m)、2 . 5 8 (3 H , s)、2 . 9 5 (2 H , t)、3 . 1 8 (1 H , m)、3 . 2 8 (1 H , m)、3 . 4 0 (6 H , s)。

【0088】

5 . 1 - ブチル - 2 , 3 - ジイソプロピル - 1 - (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) グアニジン (1 3)

【化19】



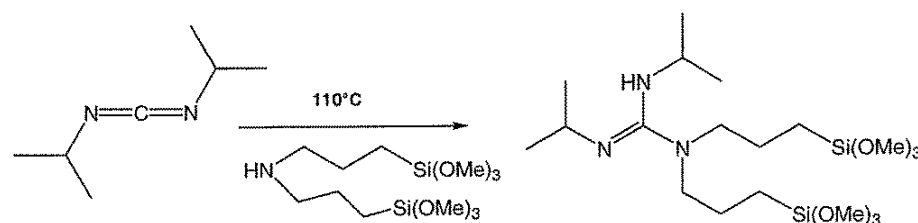
45 g の N - ブチル (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) アミン (0 . 1 9 1 mol) と 2 8 . 9 5 g のジイソプロピルカルボジイミド (0 . 2 2 9 mol、20%過剰)との混合物を20時間にわたり120 で加熱した (9 3 % のアミン転化率)。最終無色混合物から120 で1 m b a r 下において2時間にわたり揮発分を除去して所期グアニジンに相当する無色で低粘度の液体67 g を得た (初期アミン4重量%を含有する)。

グアニジンの ^1H NMR / CDCl_3 (ppm) : 0 . 5 8 (2 H , m)、0 . 8 8 (3 H , t)、1 . 0 7 (1 2 H , 2 d)、1 . 2 6 (2 H , s e x t .)、1 . 4 4 (2 H , q u i n t .)、1 . 5 8 (2 H , q u i n t .)、3 . 0 6 (4 H , t)、3 . 3 0 (1 H , m)、3 . 4 1 (1 H , m)、3 . 5 5 (9 H , s)。

【0089】

6 . 1 , 1 - ビス (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) - 2 , 3 - ジイソプロピルグアニジン (1 9)

【化20】



30.84 g のビス (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) アミン (0 . 0 9 0 3 mol) と 1 3 . 6 8 g のジイソプロピルカルボジイミド (0 . 1 0 8 4 mol、20%過剰)との混合物を31時間にわたり110 で加熱した (9 4 % のアミン転化率)。最終無色混合物から100 で2 m b a r 下において2時間にわたり揮発分を除去して所期グアニジンに相当する無色で低粘度の液体42 g を得た (初期アミン4%を含有する)。

グアニジンの ^1H NMR / CDCl_3 (ppm) : 0 . 5 6 (4 H , m)、1 . 0 7 (1 2 H , m)、1 . 5 7 (4 H , m)、3 . 0 5 (4 H , t)、3 . 3 0 (1 H , s e p

10

20

30

40

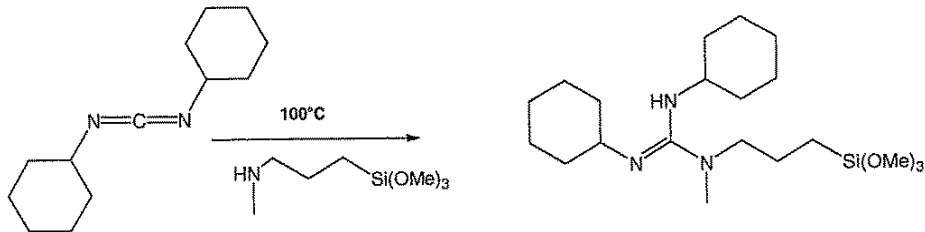
50

t.), 3.43 (1H, sept.), 3.54 (18H, s.).

【0090】

7.2, 3 - ジシクロヘキシル - 1 - メチル - 1 - (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) グアニジン (34)

【化21】



10

23.23 g の N - メチル (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) アミン (0.12 mol、20% 過剰) と 20.65 g の ジシクロヘキシルカルボジイミド (0.1 mol) との混合物を 6 時間にわたり 100 で加熱した (94% のカルボジイミド転化率) 。最終無色混合物から 100 で 2 mbar 下において 2 時間にわたり揮発分を除去して所期のグアニジンに相当する無色でやや粘稠な液体 (初期アミン 6% を含有する) 41.3 g を得た。

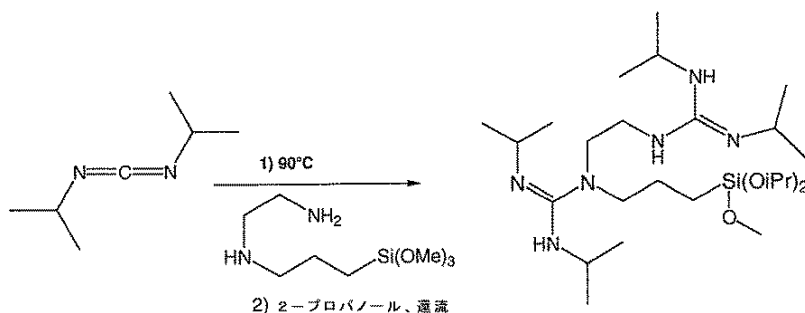
20

グアニジンの ^1H NMR / CDCl_3 (ppm) : 0.58 (2H, m)、1.1 - 1.4 (10H, m)、1.5 - 2 (12H, m)、2.69 (3H, s)、2.8 - 3.1 (2H, m)、3.07 (2H, t)、3.56 (9H, s)。

【0091】

8.2, 3 - ジイソプロピル - 1 - [(3 - エトキシシリル) プロピル] - 1 - [2 - [(2, 3 - ジイソプロピル) グアニジノ] エチル] グアニジン (54)

【化22】



30

20.01 g の N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン (0.09 mol) と 27.26 g の ジイソプロピルカルボジイミド (0.216 mol、20% 過剰) との混合物を 8 時間にわたり 90 で及び 7 2 時間にわたり 70 で加熱する (転化率 : ジアミンについては 100%、モノグアニジン中間体について 93%) 。

40

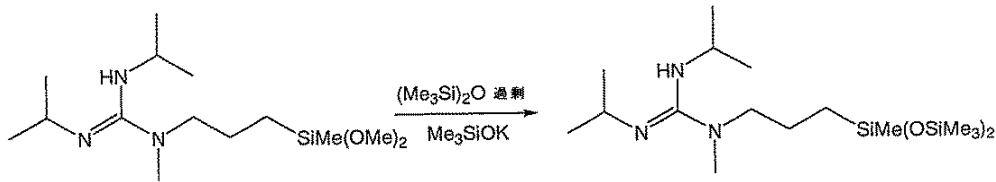
最終無色混合物から 100 で 2 mbar 下において 2 時間にわたり揮発分を除去して非常に粘稠な液体 41.6 g を得、これは数分後に結晶化した。この固形物を 50 mL の 2 - プロパノールで溶解させ、そしてこの溶液を加熱して還流させると同時に、形成されたメタノールを 3 時間にわたって蒸留し、次いで乾燥状態にまで再度蒸発させて $\text{SiOMe}(\text{OiPr})_2$ 平均置換を有する所期のグアニジンに相当する、やや粘稠な液体を得た。

50

【 0 0 9 2 】

9 . 2 , 3 - ジイソプロピル - 1 - メチル - 1 - (3 - (ビス (トリメチルシリルオキシ) メチルシリル) プロピル) グアニジン (1 2) の合成

【 化 2 3 】



10

2 g の 2 , 3 - ジイソプロピル - 1 - メチル - 1 - (3 - (メチルジメトキシシリル) プロピル) グアニジンと、10 g のヘキサメチルジシロキサンと、50 mg のカリウムシラノレートとの混合物を 100 で 24 時間にわたり加熱した。冷却後、この濁った媒体をヘプタンで希釈した。この懸濁液をろ過し、次いで乾燥状態にまで蒸発させて 2 . 5 g の無色で非粘稠な液体を得た。¹H NMR 分析から、90% を超えるまで交換が実施されたことが示された。

【 0 0 9 3 】

10 . 単一成分組成物

10 . 1 . ペースト試験：ビニルトリメトキシシラン架橋剤

20

使用したペーストを次のように製造した：20000センチポイズの粘度を有し0 . 066%のOHを含有するジヒドロキシ化オイル3464gと、ビニルトリメトキシシラン120gとの混合物に、水酸化リチウムの2重量%メタノール溶液16gを攪拌しながら添加し、5分後に、400gのAE55ヒュームドシリカを添加した。この混合物から真空下で揮発分を除去し、次いで湿気のない環境で保存した。

各試験について、試験した触媒をこのペーストの50gと混合し、次いで触媒能力を3通りの方法で評価した（以下の結果の表を参照）：

- ・外皮形成時間（SOT）、2mmのフィルム上で表面架橋が観察される時間の終了時間；

- ・48時間での粘着的感触の存続；

30

- ・調節された状態（23及び50%相対湿度）及び経時（2、3、4、7及び14日）での、6mmの厚さのリボンの硬度（ショアーA硬度）。また、高温安定性も、室温で7日、次いで100で7日後に該リボンで実施された硬度測定で評価した。

NB：ショアー硬度を6mmのリボンで測定した。この結果の表において、記号「>」は、該リボンの上部で測定された硬度値に相当し、記号「<」は、該上部よりも周囲空気にさらされていない下部で測定された硬度値に相当する。

【 0 0 9 4 】

本発明に従う様々な触媒を試験した。

比較のため、上記のように、次のものも試験した：

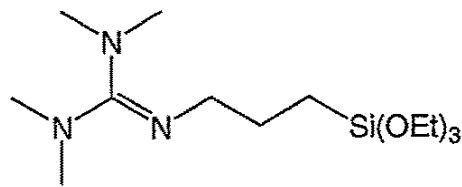
- ・錫系触媒：ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）；

40

- ・1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン；及び

- ・次式を有する1, 1, 3, 3 - テトラメチル - (3 - トリエトキシシリル) プロピル) グアニジンである、米国特許第4, 248, 993に記載された触媒：

【化24】



結果を以下の表Iに与える。

【0095】

【表1】

表I

参照番号	生成物	mol/Sn (1)	重量 %	SOT 粘着 分	粘着的 感触 48時間目	6mmについてのショア-A硬度					
						2日	3日	4日	7日	14日	7日室温 +7日100℃
						><	><	><	><	><	><
比較	DBTDL	1	1.1	20	なし	34 26	35 31	35 32	33 30	34 31	33 30
比較	1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン	4	0.6	2	あり	2 1	2 1		4 3	2 1	1 1
比較		5.7	2.6	2	なし	20 3	24 11	24 13	26 18	20 15	17 10
1		3	1.3	1	なし	30 16	31 20	32 21	32 22	34 23	22 15
5		4	1.8	1	なし	27 18	27 20		30 20	30 20	18 12
7		3	1.3	1	なし	29 16	31 21	33 21	32 24	31 24	30 23
		2	0.9	1	なし	27 10	30 16	31 19	30 22	30 22	31 22
		1.5	0.7	2	あり	20 5	25 10	27 15	29 19	33 22	32 21
10		1.5	0.6	2	なし	30 7	34 14	34 17	36 22	36 25	34 24
13		3	1.5	2	なし	33 20	33 25	33 26	33 26	31 26	31 26
19		4	2.7	1	なし	39 7	40 16		40 19	40 20	40 20
54		1	0.8	1	なし	29 21	30 23	29 22	31 24	33 25	27 22
12		1.5	0.9	3	なし	35 26	35 27	35 28	35 28	36 29	36 29
		0.75	0.4	6	なし	32 15	33 24	34 26	34 27	37 29	35 28

10

20

30

40

50

【0096】

(1)は、各例について、[触媒]/[Sn]比較₁比を示す。

【0097】

ジブチル錫ジラウレートは架橋速度(硬度)に関して良好な触媒ではあるが、外皮形成時間は、一般にグアニジンによって得られる外皮形成時間と比較して5~10倍長かった。一方、1,1,3,3-テトラメチルグアニジンは、本発明に従うシリル化グアニジンよりも高いモル濃度であっても、シリコンオイルの深部までの架橋を可能にしない。5置換構造の比較触媒に関して、50%よりも高いモル濃度で添加された1,1,3,3-テトラメチル(3-トリエトキシシリル)プロピル)グアニジンは、本発明に従うシリル化グアニジンよりも架橋速度が著しく低く、特に深部までの架橋が欠如し、48時間で2mmのフィルムが裂ける。

10

【0098】

これらの結果は、本発明に従う非毒性触媒が、錫系触媒よりも、特にテトラメチルグアニジン構造よりも速い触媒作用を生じさせることを示している。したがって、既存の触媒を本発明に従う触媒で有利に置き換えることができる。さらに、外皮形成時間は、シラン官能基を十分に非反応性にする(参照番号12)ことを条件に、触媒濃度を低下させることによって、ジアルキル錫化合物で得られた硬度の速度に匹敵する硬度の速度で延長できる。得られたエラストマーは、4置換グアニジン(参照番号7、10、13、19及び12)の場合に特に熱に安定である。

20

【0099】

10.2.ペースト試験：ビニルトリエトキシシラン架橋剤

使用したペーストは次のとおりに製造した：20000センチポイズの粘度を有し0.066%のOHを含有するジヒドロキシ化オイル857.5gと、ビニルトリエトキシシラン38.5gとの混合物に、水酸化リチウムの4重量%溶液4gを攪拌しながら添加し、20分後に、100gのAE55ヒュームドシリカを添加した。この混合物から真空下で揮発分を除去し、次いで湿気のない環境で保存した。

各試験について、試験した触媒をこのペーストの50gと混合し、次いで触媒能力を前と同じ方法で評価した。

【0100】

本発明に従う様々な触媒を試験した。

30

比較のために、上記のとおり、次のものも試験した：

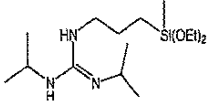
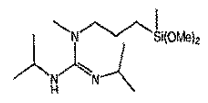
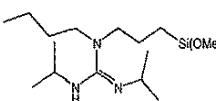
・錫系触媒：ジブチル錫ジラウレート。

【0101】

結果を以下の表IIに与える。

【表 2】

表II

参照番号	生成物	mol/Sn	重量 %	SOT 粘着 分	粘着的 感触 48時間目	6mmについてのショア-A硬度					
						2日	3日	4日	7日	14日	7日室温 +7日100℃
						><	><	><	><	><	><
比較	DBTDL	1	1.1	60	なし	10 7	16 12	20 16	26 22	32 29	33 29
5		3	1.5	4	なし	15 3	22 10	26 15	28 20	28 22	18 13
10		3	1.3	7	なし	18 6	22 13	24 16	25 20	25 22	24 21
13		3	1.5	6	なし	22 6	28 13	28 15	29 23	29 25	29 25

(1) は、各例について、[触媒] / [Sn] 比較比を示す。

【0102】

錫系触媒は良好な硬度を与えるが、ただし、このそれほど反応性のない系ではもっぱら7日目で良好である。さらに、外皮形成時間は極めて長い。本発明に従う触媒では、外皮形成時間は短く、しかも硬度速度は極めて速い。したがって、実質的にエタノールのみを放出するエラストマーが本発明に従う触媒で可能になる。

【0103】

11.2 成分組成物

本発明に従う触媒の活性と標準的な触媒(ジメチル錫ビスネオデカノエート:UL28)の活性との比較を単純化された系で実施した:14000センチポイズの粘度を有し0.065%のOHを含有する、-ジヒドロキシ化オイル25gと「新型」(=部分加水分解)珪酸エチル1.06gとを混合させ、次いで、表IIIにおいて重量%として列挙した、同モル量の触媒(0.7mmol)と混合させた。作業時間又はゲル化時間を測定し、次いで6mm厚の部分の硬度を測定した。シリル化グアニジンの場合には、そのゲル化時間は非常に短く、反応性の低いグアニジニウム塩をその場で形成させるためにモル当量以下のカルボン酸を最初に添加することが可能である。

【0104】

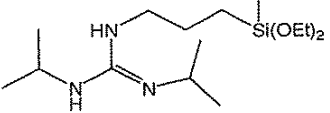
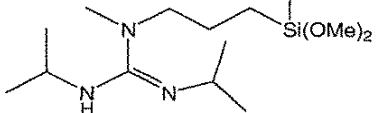
10

20

30

【表3】

表III

参照番号	生成物	重量 %	ゲル化 時間 分	ショア-A硬度6mm		
				24時間 > <	6日 > <	n日 > <
比較	UL28	1.4	15	24 19	25 25	23 23 (21日)
5		0.8	0.5	22 6	24 23	23 22 (28日)
	化合物5のグアニジニウム塩 (化合物5のn-オクタノエート誘導体)	1.2	18	17 15	25 25	26 26 (28日)
10		0.7	2.5	22 6	24 24	22 22 (21日)
	化合物10のグアニジニウム塩 (化合物10のn-オクタノエート誘導体)	1.1	80	10 11	22 23	22 25 (13日)

10

20

6日目に、触媒系の全てが同等である。グアニジニウム塩の形成により、本発明に従う触媒の高い反応性を調節することが可能になる。

フロントページの続き

審査官 井上 千弥子

- (56)参考文献 特開昭60-228560(JP,A)
特開昭54-011953(JP,A)
特開昭62-230852(JP,A)
特表2002-531621(JP,A)
Organic Preparations and Procedures International, 2000年, 32(5), pp. 469-480

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07F 7/10
CAplus/REGISTRY(STN)