

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-521309

(P2016-521309A)

(43) 公表日 平成28年7月21日(2016.7.21)

(51) Int.Cl.

C08L 101/10 (2006.01)
C08K 5/541 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

F 1

C08L 101/10
C08K 5/541
C08K 5/544

テーマコード(参考)

4 J O O 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2016-513118 (P2016-513118)
(86) (22) 出願日 平成26年5月9日 (2014.5.9)
(85) 翻訳文提出日 平成28年1月6日 (2016.1.6)
(86) 国際出願番号 PCT/US2014/037486
(87) 国際公開番号 WO2014/183029
(87) 国際公開日 平成26年11月13日 (2014.11.13)
(31) 優先権主張番号 61/821,744
(32) 優先日 平成25年5月10日 (2013.5.10)
(33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 506390498
モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 121
88 ウォーターフォード ハドソン リバー ロード 260
(74) 代理人 100156845
弁理士 山田 威一郎
(74) 代理人 100124431
弁理士 田中 順也
(74) 代理人 100174160
弁理士 水谷 韶也
(74) 代理人 100169281
弁理士 塚本 真由子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】非金属触媒室温湿気硬化性オルガノポリシロキサン組成物

(57) 【要約】

本発明は、スズおよび非スズ金属触媒の両方を含む金属触媒を含まない硬化性組成物を提供する。硬化性組成物は、反応性末端シリル基を有する硬化性ポリマーを含む触媒を用いる。詳細には、シリル化カルボン酸は有機スズまたは他の金属触媒の代替である。さらに、触媒は、アミノ含有接着促進剤またはアミン含有接着促進剤の混合物およびアミノ含有シロキサンと共に使用されてもよい。これらの材料の組み合わせは、金属系触媒のない状態でさえ湿気硬化性シリコーン／非シリコーンの縮合硬化を加速する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化ポリマー組成物を形成するための組成物であって、
 (A)少なくとも反応性シリル基を有するポリマーと；
 (B)アルコキシシラン、アルコキシシロキサン、オキシモシラン、オキシモシリコキサン、エノキシシラン、エノキシシロキサン、アミノシラン、カルボキシシラン、カルボキシシロキサン、アルキルアミドシラン、アルキルアミドシリコキサン、アリールアミドシラン、アリールアミドシリコキサン、アルコキシアミノシラン、アルカリールアミノシリコキサン、アルコキカルバマトシラン、アルコキカルバマトシリコキサンおよびその2種以上の組み合わせから選ばれる架橋剤または鎖伸長剤と；
 (C)シリル化カルボン酸化合物を含む触媒組成物と；
 (D)接着促進剤と；
 (E)場合によって硬化促進剤と；
 (F)場合によって流動調整剤または增量剤と

を含む組成物。

【請求項 2】

前記シリル化カルボン酸が、カルボン酸化合物に結合したシリル基を含むカルボン酸のシリルエステルである、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記シリル化カルボン酸のカルボン酸化合物が、脂肪族カルボン酸、不飽和カルボン酸またはその2種以上の組み合わせから選ばれる、請求項に記載の組成物。

【請求項 4】

前記シリル化カルボン酸のカルボン酸化合物が、直鎖状もしくは分岐C₄-C₃₀アルキルカルボン酸または2種以上のそのようなカルボン酸の組み合わせから選ばれる、請求項2に記載の組成物。

【請求項 5】

前記カルボン酸化合物が、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、ノナデセン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、テトラコセン酸またはその2種以上の組み合わせから選ばれる、請求項1または2いずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

前記シリル基が、アルキルシリル基、アルコキシリル基またはその組み合わせである、請求項1-5のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記シリル基が、1から10個の炭素原子を有するアルキル基を含むトリアルキルシリル基である、請求項1-5のいずれかに記載の組成物。

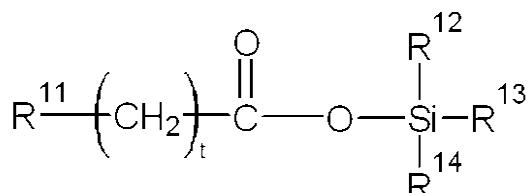
【請求項 8】

前記触媒組成物がウンデセン酸のトリメチルシリルエステルを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 9】

前記シリル化カルボン酸が、式：

【化1】



[式中、R¹¹は、C₁H₃、アルケンまたは式-(C₁H₃)₃Si-O)₂-Si(C₁H₃)のシリコキサン基であり；R¹²、R¹³およびR¹⁴は、C₁-C₁₀アルキル、ポリシリコキサン

10

20

30

40

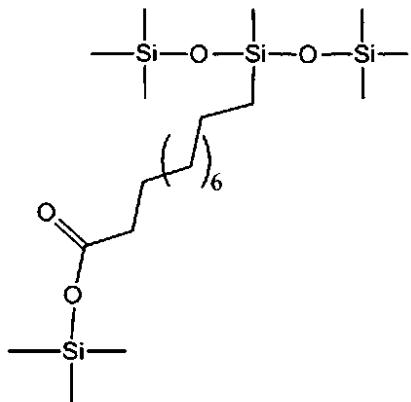
50

、式 $O R^{15}$ のアルコキシ基から独立して選ばれ、ここで R^{15} は $C_1 - C_{10}$ アルキル基であり； t は 4 - 30 である。] のものである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記シリル化カルボン酸が、式：

【化 2】



10

のものである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】

成分 (A) 100 重量部当たり約 0.005 から約 7 重量部の前記触媒組成物 (C) を含む、請求項 1 - 10 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 12】

成分 (A) 100 重量部当たり約 0.1 から約 5 重量部の前記シリル化カルボン酸化合物 (C) を含む、請求項 1 - 11 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

前記接着促進剤 (D) がアミノシラン官能性化合物および / または有機アミンを含む、請求項 1 - 12 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 14】

前記接着促進剤 (D) が、(アミノアルキル)トリアルコキシシラン、(アミノアルキル)アルキルジアルコキシシラン、ビス(トリアルコキシシリルアルキル)アミン、トリス(トリアルコキシシリルアルキル)アミン、トリス(トリアルコキシシリルアルキル)シアヌラート、およびトリス(トリアルコキシシリルアルキル)イソシアヌラート、(エポキシアルキル)アルキルジアルコキシシラン、(エポキシアルキル)トリアルコキシシラン、(エポキシアルキルエーテル)トリアルコキシシランまたはその 2 種以上の組み合わせから選ばれる、請求項 1 - 12 のいずれかに記載の組成物。

30

【請求項 15】

成分 (A) 100 重量部当たり約 0.1 から約 5 重量部のアミノ含有接着促進剤 (D) をさらに含む、請求項 1 - 14 のいずれかに記載の組成物。

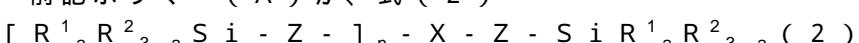
【請求項 16】

成分 (A) 100 重量部当たり約 0.1 から約 5 重量部のアミノ官能性シロキサン成分 (E) を含む、請求項 1 - 14 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 17】

前記ポリマー (A) が、式 (2)



[式中、X は、ポリウレタン；ポリエステル；ポリエーテル；ポリカルボナート；ポリオレフィン；ポリプロピレン；ポリエステルエーテル；ならびに $R_3 Si O_{1/2}$ 、 $R_2 Si O$ 、 $R Si O_{3/2}$ および / または $Si O_{4/2}$ の単位を有するポリオルガノシロキサンから選ばれ、

n は 0 から 100 であり、

a は 0 から 2 であり、

50

R^1 は、同じSi原子で同一でも異なっていてもよく、 $C_1 - C_{10}$ アルキル；1個もしくは複数のC1、F、N、OまたはSで置換された $C_1 - C_{10}$ アルキル；フェニル； $C_7 - C_{16}$ アルキルアリール； $C_7 - C_{16}$ アリールアルキル； $C_2 - C_4$ ポリアルキレンエーテル；またはその2種以上の組み合わせから選ばれ。

R^2 は、OH、 $C_1 - C_8$ -アルコキシ、 $C_2 - C_{18}$ -アルコキシアルキル、オキシモアルキル、エノキシアルキル、アミノアルキル、カルボキシアルキル、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキルまたはその2種以上の組み合わせから選ばれ。

Zは、結合、 $C_1 - C_8$ アルキレンまたはOの群から選択される二価単位である。]を有する、請求項1-16のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項18】

前記架橋剤成分(B)が、水および成分(F)の存在下でポリマー(A)またはそれ自身と加水分解および/または縮合反応を受けることができる2個以上の反応性基を有するシランまたはシロキサンから選ばれる、請求項1-17のいずれかに記載の組成物。

【請求項19】

前記架橋剤成分(B)が、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)；TEOSの重縮合物；メチルトリメトキシシラン(MTMS)；ビニル-トリメトキシシラン；メチルビニルジメトキシシラン；ジメチルジエトキシシラン；ビニルトリエトキシシラン；オルトケイ酸テトラ-n-プロピル；ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン；メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン；トリスアセトアミドメチルシラン；ビスマスアセトアミドジメチルシラン；トリス(N-メチル-アセトアミド)メチルシラン；ビスマス(N-メチルアセトアミド)ジメチルシラン；(N-メチル-アセトアミド)メチルジアルコキシシラン；トリスベンズアミドメチルシラン；トリスプロベンオキシメチルシラン；アルキルジアルコキシアミドシラン；アルキルアルコキシビスマスアミドシラン； $CH_3Si(OCH_2H_5)_{1-2}(NHCOR)_{2-1}$ ；($CH_3Si(OCH_2H_5)(NCH_3COCH_6H_5)_2$)₂； $CH_3Si(OCH_2H_5)-(NHCOCH_6H_5)_2$ ；メチルジメトキシ(エチルメチルケトオキシム)シラン；メチルメトキシビスマス(エチルメチルケトオキシム)シラン；メチルジメトキシ(アセトアルドキシモ)シラン；メチルジメトキシ(N-メチルカルバマト)シラン；エチルジメトキシ(N-メチルカルバマト)シラン；メチルジメトキシイソプロペンオキシシラン；トリメトキシイソプロベンオキシシラン；メチルトリイソプロベンオキシシラン；メチルジメトキシ(ブタ-2-エン-2-オキシ)シラン；メチルジメトキシ(1-フェニルエテンオキシ)シラン；メチルジメトキシ-2(1-カルボエトキシプロペンオキシ)シラン；メチルメトキシジ-N-メチルアミノシラン；ビニルジメトキシメチルアミノシラン；テトラ-N,N-ジエチルアミノシラン；メチルジメトキシメチルアミノシラン；メチルトリシクロヘキシルアミノシラン；メチルジメトキシエチルアミノシラン；ジメチルジ-N,N-ジメチルアミノシラン；メチルジメトキシイソプロピルアミノシランジメチルジ-N,N-ジエチルアミノシラン；エチルジメトキシ(N-エチルプロピオンアミド)シラン；メチルジメトキシ(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルトリス(N-メチルアセトアミド)シラン；エチルジメトキシ(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルトリス(N-メチルベンズアミド)シラン；メチルメトキシビスマス(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルジメトキシ(カブロラクタモ)シラン；トリメトキシ(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルジメトキシエチルアセトイミダトシラン；メチルジメトキシプロピルアセトイミダトシラン；メチルジメトキシ(N,N',N'-トリメチルウレイド)シラン；メチルジメトキシ(N-アリル-N',N'-ジメチルウレイド)シラン；メチルジメトキシ(N-フェニル-N',N'-ジメチルウレイド)シラン；メチルジメトキシイソシアナトシラン；ジメトキシジイソシアナトシラン；メチルジメトキシチオイソシアナトシラン；メチルメトキシジチオイソシアナトシラン、またはその2種以上の組み合わせから選ばれる、請求項1-17のいずれかに記載の組成物。

【請求項20】

100重量部の前記ポリマー成分(A)に対して約0.1から約10重量部の前記架橋剤成分(B)を含む、請求項1-19のいずれかに記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 2 1】

前記ポリマー成分(A)が、前記骨格に式 [R₂SiO] の二価単位を含むポリオルガノシロキサンから選ばれ、ここで、Rは、C₁ - C₁₀ - アルキル；1個または複数のC₁、F、N、OまたはSで置換されたC₁ - C₁₀アルキル；フェニル；C₇ - C₁₆アルキルアリール；C₇ - C₁₆アリールアルキル；C₂ - C₄ポリアルキレンエーテルまたはその2種以上の組み合わせから選ばれる、請求項1 - 2 0 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 2 2】

前記ポリマー成分(A)が、式(3)：



[式中、

xは0から10000であり；

yは0から1000であり；

aは0から2であり；

Rはメチルであり；

R¹は、C₁ - C₁₀ - アルキル；1個または複数のC₁、F、N、OまたはSで置換されたC₁ - C₁₀アルキル；フェニル；C₇ - C₁₆アルキルアリール；C₇ - C₁₆アリールアルキル；C₂ - C₄ポリアルキレンエーテルまたはその2種以上の組み合わせから選ばれ、他のシロキサン単位は10mol%未満の量で存在してもよく；

R²は、OH、C₁ - C₈ - アルコキシ、C₂ - C₁₈ - アルコキシアルキル、オキシモアルキル、エノキシアルキル、アミノアルキル、カルボキシアルキル、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキルまたはその2種以上の組み合わせから選ばれ；

Zは、-O-、結合または-C₂H₄-である。]を有する、請求項1 - 2 1 のいずれかに記載のポリマー組成物。

【請求項 2 3】

前記組成物が一液組成物として提供される、請求項1 - 2 2 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 2 4】

前記組成物が、第1の部分(P 1)および第2の部分(P 2)を含む二液組成物として提供される、請求項1 - 2 3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 2 5】

100重量部の成分(A)と、
0.1から約10重量部の少なくとも1種の架橋剤(B)と、
0.01から約7重量部の前記触媒組成物(C)と、
0から約5重量部のアミノ官能性シロキサン(E)と、
0から約300重量部の成分(F)と、
0.01から約8重量部の成分(G)と

を含み、

ここで、この組成物は湿分のない状態で保存することができ、環境空気に曝露されて湿分の存在下で硬化性になる、請求項1 - 2 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 2 6】

請求項1 - 2 5 のいずれかに記載の前記組成物の環境空気への曝露を含む、硬化物を提供する方法。

【請求項 2 7】

請求項2 4 に記載の前記第1の部分および前記第2の部分を合わせることと、前記混合物を硬化させることとを含む、硬化物を提供する方法。

【請求項 2 8】

請求項1 - 2 7 のいずれかに記載の前記組成物から形成された硬化ポリマー材料。

【請求項 2 9】

エラストマーまたは熱硬化性樹脂のシール、接着剤、被膜、封止剤、成形された物品、型および印象材の形態の、請求項2 5 に記載の硬化ポリマー材料。

10

20

30

40

50

【請求項 3 0】

1 個または複数のヒドリドシリル基を含むポリマーと；
 1 個または複数のシラノール基を含むポリマーと；
 シリル化カルボン酸化合物を含む触媒組成物と
 を含む、脱水素縮合によって硬化する組成物。

【請求項 3 1】

前記シリル化カルボン酸が、カルボン酸化合物に結合したシリル基を含むカルボン酸のシリルエステルである、請求項 3 0 に記載の組成物。 10

【請求項 3 2】

前記シリル化カルボン酸のカルボン酸化合物が、脂肪族カルボン酸、不飽和カルボン酸またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれる、請求項 3 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3 3】

前記シリル化カルボン酸のカルボン酸化合物が、直鎖状または分岐 C₄ - C₃₀ - アルキルカルボン酸、または 2 種以上のそのようなカルボン酸の組み合わせから選ばれる、請求項 3 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3 4】

前記カルボン酸化合物が、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、ノナデセン酸、エイコセン酸、ドコセン酸、テトラコセン酸またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれる、請求項 3 0 または 3 1 いずれかに記載の組成物。 20

【請求項 3 5】

前記シリル基が、アルキルシリル基、アルコキシリル基またはその組み合わせである、請求項 3 0 - 3 4 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 3 6】

前記シリル基が、1 から 10 個の炭素原子を有するアルキル基を含むトリアルキルシリル基である、請求項 3 0 - 3 4 のいずれかに記載の組成物。 30

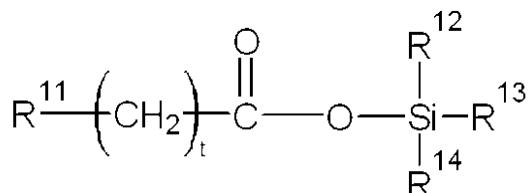
【請求項 3 7】

前記触媒組成物が、ウンデセン酸のトリメチルシリルエステルを含む、請求項 3 0 に記載の組成物。

【請求項 3 8】

前記シリル化カルボン酸が、式：

【化 3】

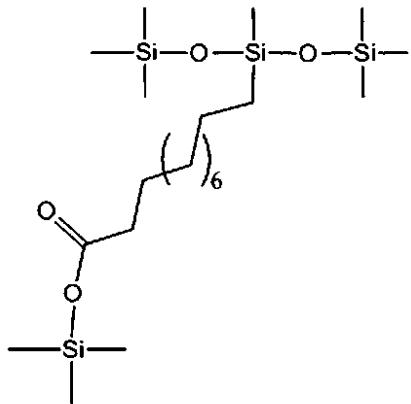


[式中、R¹¹は、CH₃、アルケンまたは式 - ((CH₃)₃Si - O)₂ - Si(CH₃)₃のシロキサン基であり；R¹²、R¹³およびR¹⁴は、C₁ - C₁₀アルキル、ポリシロキサン、式 OR¹⁵のアルコキシ基から独立して選ばれ、ここで、R¹⁵はC₁ - C₁₀アルキル基であり；tは4 - 30である。] のものである、請求項 3 0 に記載の組成物。 40

【請求項 3 9】

前記シリル化カルボン酸が、式：

【化4】



10

のものである、請求項30に記載の組成物。

【請求項40】

請求項30-39のいずれかに記載の前記組成物を硬化させることにより得られる材料。
。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

20

本出願は、2013年5月10日に出願された米国特許仮出願第61/821,744号の利益を主張し、これは、その全体が参考によって本明細書に組み込まれる。

【技術分野】

【0002】

本発明は、反応性シリル基を有する硬化性オリゴマー／ポリマーを含む硬化性組成物に関する。詳細には、本発明は、有機スズまたは他の金属触媒の代替としてシリル化カルボン酸を含む、金属を含まない触媒を含む硬化性組成物を提供する。

【背景技術】

【0003】

反応性シリル基を有するポリマーまたはそのようなポリマーを含む組成物は、水および有機金属触媒の存在下で加水分解し縮合することができる。硬化性組成物に適する公知の触媒は、Sn、Ti、ZnまたはCaなどの金属を用いる有機金属化合物を含む。例えば、ジブチルスズジラウラート(DBTDL)などの有機スズ化合物は、RTV-1およびRTV-2調合物を含む室温加硫(RTV)調合物などの幾つかの種々のポリオルガノシロキサンおよび反応性末端シリル基を有する非シリコーンポリマーの湿気支援硬化を加速する縮合硬化触媒として広く使用されている。しかし、環境規制当局および指令は、調合された製品中の有機スズ化合物の使用上の制限を高めてきたか、または高めると予想される。例えば、0.5重量%を超えるジブチルスズを含む調合物は、現在、生殖1B類の毒性表示を必要とするが、ジブチルスズ含有調合物は、消費者用途において次の4から6年間で段階的に完全になくなることが提案されている。

30

【0004】

ジオクチルスズ化合物およびジメチルスズ化合物などの代替有機スズ化合物のみが、短期の是正計画と考えられ得る。というのは、これらの有機スズ化合物も将来規制される可能性があるからである。スズ触媒の代替として、湿気硬化性シリコーンおよび非シリコーンの縮合硬化を加速する非スズ金属系触媒を特定する努力が行われている。望ましくは、有機スズ触媒の代替品は、硬化、貯蔵および外観の点で有機スズ化合物に類似した特性を示すべきである。非スズ触媒もまた、望ましくは、選択されたポリマーの縮合反応を開始させ、表面のこの反応を完了し、バルク中には所望の時間計画中にあってもよい。そのため、他の有機金属系化合物による有機金属スズ化合物の置き換えについて多くの提案がある。これらの化合物は、Ca、Ce、Bi、Fe、Mo、Mn、Pb、Ti、V、Znお

40

50

よびYなどの金属を含む。これらの金属はすべて、スズ化合物の完全な置き換えの点で、特定の利点および欠点を有する。そのため、数種の基材の表面に接着する能力を維持するには、未硬化および硬化組成物の挙動を含む縮合硬化反応に適する触媒として可能な金属化合物の弱点のいくつかを克服する必要性がなおある。有機スズ化合物の置き換えにおいて解決することが必要な別の問題は、反応性組成物が密封したカートリッジ中の貯蔵後（湿分または環境空気に曝露されたときに）硬化する能力を維持することである。

【0005】

これらの湿気硬化性組成物の硬化の化学現象は、ポリマーおよびその湿気硬化性基の性質に基づいて様々であってよい。例えば、アルコキシシリル基はまず加水分解してシラノール官能基を与え、次いで、水を追い出して縮合し、シロキサンの網状結合を与える。そのような組成物は、一般に、アルコキシシリルまたはシラノール官能性ポリマーおよび架橋剤を含む。トリおよびテトラアルコキシランは、一般に架橋剤として使用され、水と、または直接シラノール基と反応してシステムを架橋する。しかし、ヒドリドシリル基、またはヒドリドシリル官能基とシラノール官能基両方を含む組成物については、そのような架橋剤は必要でない。実際に、存在する多数のヒドリドシリル基により、ヒドリドシリル含有化合物は、多くの場合、架橋剤と呼ばれる。これらの組成物において、ヒドリドシリル基は、水と反応してシラノール官能基を与えることができ、または、シラノール基と直接反応して水素ガスを追い出してシロキサン結合を形成し得る。ヒドリドシリル含有化合物を含む遷移金属触媒組成物については、インヒビターが、一般に、十分な貯蔵寿命またはポットライフを保証するために使用される。10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、シリル末端ポリマーおよび無毒な縮合触媒を含み、スズを含まない硬化性組成物を提供する。詳細には、本発明は、シリル化カルボン酸を含む触媒を用いる硬化性組成物を提供する。一実施形態において、本組成物は、金属または有機金属触媒錯体を実質的に含まない。20

【0007】

一態様において、本発明は、比較的短い指触乾燥時間、バルクを通しての硬化、さらにカートリッジ中での長い貯蔵安定性（すなわち湿分のない状態で）を示す硬化性組成物を提供する。特定の接着促進剤成分と組み合わせてシリル化カルボン酸化合物を用いる組成物は、良好な硬化挙動を示し、有機スズ化合物と同様のまたははるかに良好な硬化挙動を示すことができる。したがって、これらの材料は、RTV-1シーラントおよびRTV-2調合物などでの縮合反応を受けることができる反応性シリル化ポリマーを有する組成物において、有機スズまたは他の金属系の触媒の置き換えとして適切である。具体的には、本発明者らは、アミノ含有シラン／シロキサン化合物（接着促進剤として使用されてもよい）と組み合わせたシリル化カルボン酸化合物がオルガノポリシロキサン組成物の硬化を触媒するように作用することを見いたした。30

【課題を解決するための手段】

【0008】

一態様において、本発明は、硬化性組成物であって、反応性シリル基を含むポリマー成分（A）と；架橋剤成分（B）と；シリル化カルボン酸成分（C）と；アミノ含有シラン接着促進剤またはアミノ含有シラン接着促進剤の混合物（D）と；任意選択の有機アミンまたはアミノ含有シラン／シロキサン（E）とを含む湿気硬化性組成物を含む硬化性組成物を提供する。一態様において、本組成物は金属または金属系の触媒成分を含まない。40

【0009】

一態様において、本発明は、硬化ポリマー組成物を形成するための組成物であって、（A）少なくとも反応性シリル基を有するポリマーと；（B）アルコキシラン、アルコキシロキサン、オキシモシラン、オキシモシロキサン、エノキシシラン、エノキシシロキサン、アミノシラン、カルボキシシラン、カルボキシロキサン、アルキルアミドシラン50

、アルキルアミドシロキサン、アリールアミドシラン、アリールアミドシロキサン、アルコキシアミノシラン、アルカリールアミノシロキサン、アルコキシカルバマトシラン、アルコキシカルバマトシロキサン、およびその2種以上の組み合わせから選ばれる架橋剤または鎖伸長剤と；(C)ポリマー(A)100重量部当たり約0.01-7重量部のシリル化カルボン酸と；(D)(B)にリスト化した化合物以外の少なくとも1種の接着促進剤と；(E)有機アミンまたはアミノ官能性シラン／シロキサンとを含む組成物を提供する。

【0010】

別の態様において、ポリマー(A)は、式：[R^{1a}R^{23-a}Si-Z-]_n-X-Z-SiR^{1a}R^{23-a}を有する。別の実施形態において、Xは、ポリウレタン；ポリエステル；ポリエーテル；ポリカルボナート；ポリオレフィン；ポリプロピレン；ポリエステルエーテル；およびR₃SiO_{1/2}、R₂SiO、RSiO_{3/2}および/またはSiO_{4/2}の単位を有するポリオルガノシロキサンから選ばれ、nは0から100であり、aは0から2であり、RおよびR¹は同じSi原子で同一でも異なっていてもよく、C₁-C₁₀アルキル；1個もしくは複数のC1、F、N、OまたはSで置換されたC₁-C₁₀アルキル；フェニル；C₇-C₁₆アルキルアリール；C₇-C₁₆アリールアルキル；C₂-C₄ポリアルキレンエーテル；またはその2種以上の組み合わせから選ばれる。また別の態様において、R²は、O H、C₁-C₈-アルコキシ、C₂-C₁₈-アルコキシアルキル、オキシモアルキル、エノキシアルキル、アミノアルキル、カルボキシアルキル、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキル、またはその2種以上の組み合わせから選ばれ、Zは、結合、C₁-C₈アルキレンの群から選択される二価単位またはOである。

10

20

30

40

50

【0011】

一実施形態によると、架橋剤成分(B)は、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)、TEOSの重縮合物、メチルトリメトキシシラン(MTMS)、ビニル-トリメトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシラン、オルトケイ酸テトラ-n-プロピル、ビニルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シラン、トリスアセトアミドメチルシラン、ビスマセトアミドジメチルシラン、トリス(N-メチル-アセトアミド)メチルシラン、ビス(N-メチルアセトアミド)ジメチルシラン、(N-メチル-アセトアミド)メチルジアルコキシシラン、トリスベンズアミドメチルシラン、トリスプロパンオキシメチルシラン、アルキルジアルコキシアミドシラン、アルキルアルコキシビスアミドシラン、CH₃Si(OCH₂H₅)₁₋₂(NHCO_R)₂₋₁、(CH₃Si(OCH₂H₅))(NCH₃COCH₆H₅)₂、CH₃Si(OCH₂H₅)-(NHCOCH₆H₅)₂、メチルジメトキシ(エチルメチル-ケトオキシモ)シラン；メチルメトキシビス-(エチルメチルケトオキシム)シラン；メチルジメトキシ(アセトアルドキシモ)シラン；メチルジメトキシ(N-メチルカルバマト)シラン；エチルジメトキシ(N-メチル-カルバマト)シラン；メチルジメトキシイソプロパンオキシシラン；トリメトキシイソプロパンオキシシラン；メチルトリ-イソ-プロパンオキシシラン；メチルジメトキシ(ブタ-2-エン-2-オキシ)シラン；メチルジメトキシ(1-フェニルエテンオキシ)シラン；メチルジメトキシ-2(1-カルボエトキシプロパンオキシ)シラン；メチルメトキシジ-N-メチルアミノシラン；ビニルジメトキシメチルアミノシラン；テトラ-N,N-ジエチルアミノシラン；メチルジメトキシメチルアミノシラン；メチルトリシクロヘキシルアミノシラン；メチルジメトキシエチルアミノシラン；ジメチルジ-N,N-ジメチルアミノシラン；メチルジメトキシイソプロピルアミノシラン、ジメチルジ-N,N-ジエチルアミノシラン；エチルジメトキシ(N-エチルプロピオンアミド)シラン；メチルジ-メトキシ(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルトリス(N-メチルアセトアミド)シラン；エチルジメトキシ(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルトリス(N-メチルベンズアミド)シラン；メチルメトキシビス(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルジメトキシ(カブロラクタモ)シラン；トリメトキシ(N-メチルアセトアミド)シラン；メチルジメトキシエチルアセトイミダトシラン；メチルジメトキシ-プロピルアセトイミダトシラン；メチ

ルジメトキシ(N , N' , N' - トリメチルウレイド)シラン ; メチルジメトキシ(N - アリル - N' , N' - ジメチルウレイド)シラン ; メチルジメトキシ(N - フェニル - N' , N' - ジメチルウレイド)シラン ; メチルジメトキシイソシアナトシラン ; ジメトキシジイソシアナトシラン ; メチルジメトキシ - チオイソシアナトシラン ; メチルメトキシジチオイソシアナトシラン、またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれる。

【 0 0 1 2 】

— 実施形態によると、アミノ含有接着促進剤成分(D)は、アミノアルキルトリアルコキシシラン、アミノアルキルアルキルジアルコキシシラン、ビス(アルキルトリアルコキシリル)アミン、トリス(アルキルトリアルコキシリル)アミン、その 1 種または複数のオリゴマー、またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれる。

10

【 0 0 1 3 】

— 実施形態によると、組成物は、ポリマー成分(A) 100 重量部に対して約 1 から約 10 重量部の架橋剤成分(B)を含む。

【 0 0 1 4 】

— 実施形態によると、架橋剤成分(B)は、水および成分(F)の存在下で加水分解および / またはポリマー(A)またはそれ自体と縮合反応を受けることができる 2 個以上の反応基を有するシランまたはシロキサンから選択される。

【 0 0 1 5 】

— 実施形態によると、ポリマー成分(A)は、骨格中の式 [R₂SiO] の二価単位を含むポリオルガノシロキサンから選択され、ここで、R は、C₁ - C₁₀ - アルキル；1 個もしくは複数の C₁ 、 F 、 N 、 O または S で置換された C₁ - C₁₀ アルキル；フェニル；C₇ - C₁₆ アルキルアリール；C₇ - C₁₆ アリールアルキル；C₂ - C₄ ポリアルキレンエーテル；またはその 2 種以上の組み合わせから選択される。

20

【 0 0 1 6 】

— 実施形態によると、ポリマー成分(A)は式： R²_{3-a}R¹_aSi - Z - [R₂SiO]_x[R¹₂SiO]_y - Z - SiR¹_aR²_{3-a} を有し、ここで、x は 0 から 10000 であり；y は 0 から 1000 であり；a は 0 から 2 であり；R はメチルである。別の態様において、R¹ は、C₁ - C₁₀ アルキル；1 個もしくは複数の C₁ 、 F 、 N 、 O または S で置換された C₁ - C₁₀ アルキル；フェニル；C₇ - C₁₆ アルキルアリール；C₇ - C₁₆ アリールアルキル；C₂ - C₄ ポリアルキレンエーテル；またはその 2 種以上の組み合わせから選択され、好ましくはメチル、ビニル、フェニルである、他のシロキサン単位が、10 モル % 未満の量で存在してもよい。また別の実施形態において、R² は、OH 、 C₁ - C₈ アルコキシ、C₂ - C₁₈ アルコキシアルキル、オキシモアルキル、エノキシアルキル、アミノアルキル、カルボキシアルキル、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキル、またはその 2 種以上の組み合わせから選択され、Z は、-O- 、結合または -C₂H₄- である。

30

【 0 0 1 7 】

— 実施形態によると、本組成物は一液型組成物として提供される。

【 0 0 1 8 】

— 実施形態によると、本組成物は、100 重量部の成分(A)と、0.1 から約 10 重量部の少なくとも 1 種の架橋剤(B)と、0.01 から約 7 重量部のシリル化カルボン酸成分(C)と、0.1 から約 5 重量部のアミノ含有接着促進剤またはアミノ含有接着促進剤の混合物(D)と、0 から 5 重量部のアミノ官能性シロキサン(E)と、0 から約 30 0 重量部の成分(F)とを含み、湿分のない状態で貯蔵することができ、環境空気への曝露で湿分の存在下で硬化性となる。

40

【 0 0 1 9 】

— 実施形態によると、本組成物は、(i)ポリマー成分(A)、および場合によって充填剤成分(G)を含む第 1 の部分；ならびに(ii)架橋剤(B)と、シリル化カルボン酸成分(C)と、アミノ含有接着促進剤またはアミノ含有接着促進剤の混合物(D)とアミノ官能性シロキサン(E)とを含む第 2 の部分を含む二液組成物であり、ここで、成分

50

(i) および (ii) の混合による硬化に適用されるまで (i) および (ii) は別々に貯蔵される。

【0020】

一実施形態によると、部分 (i) は、100重量%の成分 (A) および 0 から 70 重量部の成分 (F) を含み；部分 (ii) は、0.1 から 10 重量部の少なくとも 1 種の架橋剤 (B) と、0.01 から 7 重量部のシリル化カルボン酸成分 (C) と、0 から 5 重量部のアミノ含有接着促進剤またはアミノ含有接着促進剤の混合物 (D) とアミノ官能性シロキサン (E) とを含む。

【0021】

別の態様において、本発明は、環境空気への組成物の曝露を含む、硬化物を提供する方法を提供する。

【0022】

一実施形態によると、硬化物を提供する方法は第 1 の部分および第 2 の部分を混ぜ合わせて混合物を硬化させることを含む。

【0023】

一実施形態によると、本組成物は、硬化前の未硬化組成物の押出しあり／または成形のための出口ノズルを有する密封したカートリッジまたは柔軟な袋に貯蔵される。

【0024】

なお別の態様において、本発明は、本組成物から形成された硬化ポリマー材料を提供する。

【0025】

別の態様において、本発明は、脱水素縮合によって硬化する組成物であって、1個または複数のヒドリドシリル基を含むポリマーと；1個または複数のシラノール基を含むポリマーと；シリル化カルボン酸化合物を含む触媒組成物とを含む組成物を提供する。本発明は、またそのような組成物を硬化させることにより形成された材料を提供する。

【0026】

一実施形態によると、硬化ポリマー材料は、エラストマーまたは熱硬化性樹脂のシール、接着剤、被膜、封止剤、成形物品、型および印象材の形態をしている。

【0027】

組成物は、良好な貯蔵安定性を示し、様々な表面に接着することがわかった。一実施形態において、硬化性組成物は熱可塑性表面に優れた接着を示す。

【発明の詳細な説明】

【0028】

本発明は、非金属系触媒システムを用いる硬化性組成物を提供する。本硬化性組成物は、シリル化カルボン酸成分を含む触媒を用いる。架橋シリコーンを結果としてもたらすシリコーンの湿気支援縮合硬化を加速するという観点で、シリル化カルボン酸成分は、様々な架橋剤および接着促進剤と共に使用して、良好な硬化特性、さらに、DBTDLなどの有機スズ化合物または他の金属系触媒を用いる組成物と同様または優れた硬化を示す組成物を提供することができる。本組成物はシーラントおよびRTV(室温加硫ゴム)として使用することができる。有機スズ触媒について将来厳しい規制があるとすれば、これらの物質の無毒な性質は、有機スズ触媒よりそれらを魅力的および実際的にする。

【0029】

本発明は、硬化性組成物であって、反応性末端シリル基を含むポリマー成分 (A) と、架橋剤成分 (B) と、シリル化カルボン酸成分 (C) と、接着促進剤成分 (D) とを含む組成物を提供する。シリル化カルボン酸触媒成分と接着促進剤の組み合わせは、環境空気条件へ曝露すると組成物の硬化に効果的である。シリル化カルボン酸の使用は、通常そのような組成物に使用される有機スズまたは他の金属錯体などの金属系触媒のない状態での触媒として機能することが見いだされた。それにより、一態様において、本組成物は、湿気硬化性組成物において使用される金属または金属系触媒成分を実質的に含まない。本明細書において使用される場合、組成物は、0.001 重量部以下の金属触媒または金属系

10

20

30

40

50

触媒を含む場合、金属触媒または金属系触媒を実質的に含まないと考えられる。本組成物は、例えば、アミノ官能性シロキサン(E)、充填剤成分(F)、および / または補助成分(G)などの他の任意選択の成分をさらに含んでもよい。

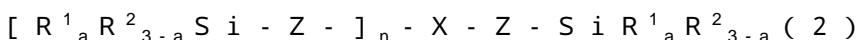
【 0 0 3 0 】

ポリマー成分(A)は、反応性末端シリル基を有する液体または固体系のポリマーであってもよい。ポリマー成分(A)は特に限定されず、特定の目的または意図した使用として所望されてよい任意の架橋性ポリマーから選択されてもよい。ポリマー成分(A)に適するポリマーの非限定的な例は、ポリオルガノシロキサン(A 1)またはシロキサン結合を含まない有機ポリマー(A 2)を含み、ここで、ポリマー(A 1)および(A 2)は反応性末端シリル基を含む。一実施形態において、ポリマー成分(A)は、硬化性組成物の約 10 から約 90 重量 % の量で存在してもよい。一実施形態において、本硬化性組成物は、約 100 重量部のポリマー成分(A)を含む。

10

【 0 0 3 1 】

上記のように、ポリマー成分(A)は広範囲のポリオルガノシロキサンを含んでもよい。一実施形態において、ポリマー成分は、式(2)の 1 種または複数のポリシロキサンおよびコポリマーを含んでもよい：



R^1 は、飽和 C_{1-12} アルキル(1 個または複数のハロゲン(例えは Cl 、 F 、 O 、 S または N 原子)で置換されていてもよい。)、 C_{5-16} シクロアルキル、 C_{2-12} アルケニル、 C_{7-16} アリールアルキル、 C_{7-16} アルキルアリール、フェニル、 C_{2-4} ポリアルキレンエーテル、またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれてもよい。例示の好みしい基は、メチル基、トリフルオロプロピル基および / またはフェニル基である。

20

【 0 0 3 2 】

R^2 は、水などのプロトン化剤に反応性の基であってもよく、 OH 、 C_{1-8} - アルコキシ、 C_{2-18} - アルコキシアルキル、アミノ、アルケニルオキシ、オキシモアルキル、エノキシアルキル、アミノアルキル、カルボキシアルキル、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキルまたはその 2 種以上の組み合わせから選ばれてもよい。 R^2 についての例示の基は、 OH 、アルコキシ、アルケニルオキシ、アルキルオキシモ、アルキルカルボキシ、アルキルアミド、アリールアミド、またはその 2 種以上の組み合わせを含む。

30

【 0 0 3 3 】

Z は、結合、 $O_{1/2}$ 、 1 個もしくは複数の O 、 S または N 原子を含むことができる炭化水素、アミド、ウレタン、エーテル、エステル、ウレア単位またはその 2 種以上の組み合わせの群から選択される二価連結単位であってもよい。連結基 Z が炭化水素基である場合、 Z は $S_i C$ 結合を越してシリコン原子に連結している。一実施形態において、 Z は $C_{1-C_{14}}$ アルキレンから選ばれる。

【 0 0 3 4 】

X は、ポリウレタン；ポリエステル；ポリエーテル；ポリカルボナート；ポリオレフィン；ポリプロピレン；ポリエステルエーテル；および $R_3S_iO_{1/2}$ 、 R_2S_iO 、 $RS_iO_{3/2}$ および / または $S_iO_{4/2}$ の単位を有するポリオルガノシロキサンから選ばれ、ここで、 R は、 $C_{1-C_{10}}$ アルキル； 1 個もしくは複数の Cl 、 F 、 N 、 O または S で置換された $C_{1-C_{10}}$ アルキル；フェニル； $C_{7-C_{16}}$ アルキルアリール； $C_{7-C_{16}}$ アリールアルキル； C_{2-C_4} ポリアルキレンエーテル；またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれる。 X は、上記のような反応性基 R^2 を含む末端シリル基に、酸素または炭化水素基を越して連結したシロキシ単位、上記のような 1 個または複数の反応性基 R^2 を含むシリコン原子に、炭化水素基を越して連結したポリエーテル、アルキレン、イソアルキレン、ポリエステルまたはポリウレタン単位の群から選択される二価または多価ポリマー単位であってもよい。炭化水素基 X は、 N 、 S 、 O または P などの 1 個または複数のヘテロ原子を含み、アミド、エステル、エーテル、ウレタン、エステル、ウレアを形成することができる。一実施形態において、 X の平均重合度(P_n)は、 $R_3S_iO_{1/2}$ 、 R_2S_iO 、 RS_iO

40

50

$\text{SiO}_{4/2}$ および / または $\text{SiO}_{4/2}$ の、 6 より大きい、 例えばポリオルガノシロキサン単位でなければならない。式(2)において、n は 0 - 100 ; 望ましくは 1 であり、a は 0 - 2 、望ましくは 0 - 1 である。

【0035】

単位 X の成分の非限定的な例は、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンコポリマー、ポリオキシテラメチレン、またはポリオキシプロピレン - ポリオキシブチレンコポリマーなどのポリオキシアルキレンポリマー；エチレン - プロピレンコポリマー、ポリイソブチレン、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブチレンとイソブレンのコポリマー、イソブレンもしくはブタジエンとアクリロニトリルおよび / またはスチレンのコポリマー、またはこれらのポリオレフィンポリマーの水素化により製造された水素化ポリオレフィンポリマーなどの炭化水素ポリマー；二塩基酸（アジピン酸またはフタル酸など）とグリコールの縮合によって製造されたポリエステルポリマー、ポリカルボナート、またはラクトンの開環重合；アクリル酸 $C_2 - C_8$ アルキルなどのモノマーのラジカル重合によって製造されたポリアクリル酸エステル、ビニルポリマー、例えばアクリル酸エステル（アクリル酸エチルまたはアクリル酸ブチルなど）と、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、アクリルアミドまたはスチレンのアクリル酸エステルコポリマー；上記有機ポリマーのビニルモノマーとの重合により製造されたグラフトポリマー；ポリスルフィドポリマー； - カプロラクタムの開環重合によって製造されたナイロン 6 、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸などの重縮合によって製造されたナイロン 6.6 、 - アミノラウロ - ラクタムの開環重合によって製造されたナイロン 12 、コポリマーのポリアミド、ポリウレタンまたはポリ尿素などのポリアミドポリマーを含む。

10

20

30

【0036】

特に適切なポリマーは、ポリシロキサン、ポリオキシアルキレン、飽和炭化水素ポリマー（ポリイソブチレン、水素化ポリブタジエンおよび水素化ポリイソブレンなど）、またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリカルボナート、ポリウレタン、ポリ尿素ポリマーなどを含むがこれらに限定されない。さらに、飽和炭化水素ポリマー、ポリオキシアルキレンポリマーおよびビニルコポリマーは、そのガラス転移温度が低く、低温、すなわち 0 未満で高い可撓性を提供するので特に適切である。

【0037】

式(2)の反応性シリル基は、ヒドロシリル化による不飽和炭化水素を用いる公知の方法、または縮合または開環反応による、反応性シリル基に連結すべきプレポリマー中の SiOH 、アミノアルキル、 HOOC-アルキル 、 HO-アルキル または HO-アリール 、 HS-アルキル または $-アリール$ 、 Cl(O)C-アルキル または $アリール$ 、エポキシアルキルまたはエポキシシクロアルキル基の反応によって反応する能力を有する官能基を含有するシランを用いることによって導入することができる。主要な実施形態の例は、以下を含む：

(i) シラン (L - 基) $\text{SiR}^{1a}\text{R}^{2a}$ との縮合反応を受けることができ、脱離基 (L - 基) および水素の付加生成物を放出しつつ (L - 基 + H) 、シロキシ結合 $\text{Si-O-SiR}^{1a}\text{R}^{2a}$ をそれによって形成する SiOH 基を有するシロキサンプレポリマー；

40

(ii) ヒドロシリル化または SiH 基とのラジカル反応によって反応することができる不飽和基、または、 SiH などのシランもしくは不飽和基のラジカル活性化基を有するシラン；ならびに

(iii) OH 、 SH 、アミノ、エポキシ、 $-COCl$ 、 $-COOH$ 基を有する有機もしくは無機のプレポリマーを含むシランであって、反応性プレポリマーを有機官能性シランと連結すべきエポキシ、イソシアナト、 OH 、 SH 、シアナト、カルボン酸ハロゲニド、反応性アルキルハロゲニド、ラクトン、ラクタムまたはアミンと相補的に反応して、シリル官能性ポリマーを与えることができるシラン。

【0038】

方法 (i) に適するシランは、アルコキシシラン、特にテトラアルコキシシラン、ジ -

50

およびトリアルコキシシラン、ジ-およびトリアセトキシシラン、ジ-およびトリケトオキシマトシラン、ジ-およびトリアルケニルオキシシラン、ジ-およびトリカルボンアミドシランを含み、ここで、シランのシリコン原子の位置での残基は置換または非置換の炭化水素である。方法(i)のための他の非限定的なシランは、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、アミノアルキルトリメトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、メチル-もしくはプロピルトリアセトキシシラン、メチルトリブタノンオキシモシラン、メチルトリプロペニルオキシシラン、メチルトリベンズアミドシラン、またはメチルトリアセトアミドシランなどのアルキルトリアルコキシシランを含む。方法(i)の下での反応に適するプレポリマーは、シリコン原子に結合した加水分解性基を有するシランとの縮合反応を受けることができるSiOH末端ポリアルキルシロキサンである。例示のSiOH末端ポリアルキルジシロキサンは、ポリジメチルシロキサンを含む。

10

【0039】

方法(ii)に適するシランは、アルコキシシラン、特にトリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびフェニルジメトキシシランなどのトリアルコキシシラン(HSi(OR)₃)；メチルジアセトキシシランおよびフェニルジアセトキシシランを含む。ヒドロゲンクロロシランは、原理的には可能であるが、アルコキシ、アセトキシ基などによるハロゲンの追加の置換によりそれほど望ましくない。他の適切なシランは、ビニル、アリル、メルカプトアルキルまたはアクリル酸基などのラジカルによって活性化することができる不飽和基を有する有機官能性シランを含む。非限定的な例は、ビニルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルアクリルオキシプロピルトリメトキシシランを含む。方法(ii)の下で反応に適するプレポリマーは、ビニル末端ポリアルキルシロキサン、好ましくはポリジメチルシロキサン、ヒドロシリル化を受けることができる、または例えば不飽和炭化水素もしくは-SiH基を含むシランの対応する有機官能性基とラジカル誘発されたグラフト反応を受けることができる不飽和基を有する炭化水素を含む。

20

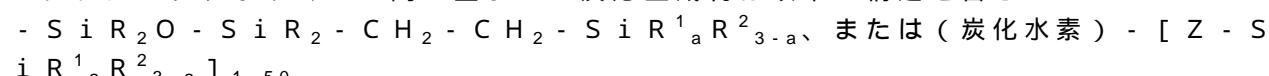
【0040】

炭化水素ポリマーにシリル基を導入する別の方法は、不飽和炭化水素モノマーのシランの不飽和基との共重合であってもよい。炭化水素プレポリマーへの不飽和基の導入は、シリコンを含まない炭化水素部分の重合後の、例えば、鎖停止剤としてのアルケニルハロゲニドの使用を含んでもよい。

30

【0041】

シランとプレポリマーの間の望ましい反応生成物は以下の構造を含む：



方法(iii)に適するシランは、アルコキシシラン、特に-OH、-SH、アミノ、エポキシ、-COClまたは-COOHに反応性を有する有機官能性基を有するシランを含むがこれらに限定されない。

40

【0042】

一実施形態において、これらのシランは、例えば、ガンマ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、ガンマ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、エポキシリモニルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシランガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルメチルジエトキシシランなどのイソシアナトアルキル基を有する。

【0043】

一実施形態において、まず完全混合および次いで次のカップリング反応を行うためのブ

50

ロック化したアミンまたはイソシアネート(-)_nのいずれかを選択することが望ましい。ブロック剤の例は、欧洲特許出願公開第0947531号明細書に開示され、複素環窒素化合物(カプロラクタムまたはブタノンオキシムまたは環式ケトンなど)を用いる他のブロック手順は、米国特許第6,827,875号明細書中に言及され、その両方が参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

【0044】

方法(iii)の下での反応に適するプレポリマーの例は、好ましくは高分子量(M_w 、重量平均分子量>6000g/モル)および1.6未満の多分散性 M_w/M_n を有する、OH基を有するポリアルキレンオキシド；残存NCO基(NCO官能化ポリアルキレンオキシド、特にブロック化イソシアネートなど)を有するウレタンを含むがこれらに限定されない。プレポリマーは、最終硬化に有用なさらなる反応基を有する、対応するシランのエポキシ、イソシアナト、アミノ、カルボキシハロゲニドまたはハロゲンアルキル基と相補的に反応することができる-OH、-COOH、アミノ、エポキシ基を有する炭化水素の群から選択される。

10

【0045】

ポリエーテルへのNCO基の導入に適するイソシアネートは、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、またはキシレンジイソシアネート、またはイソフォロンジイソシアネートもしくはヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートを含むことができる。

20

【0046】

単位Xの重合度は、硬化生成物の粘度および機械的性質の要件に依存する。Xがポリジメチルシロキサン単位である場合、数平均分子量 M_n に基づく平均重合度は、好ましくは7から5000のシロキシ単位、好ましくは、200から2000単位である。>5MPaの十分な引張強度を達成するためには、ポリジメチルシロキサンが25で1000mPa·sを超える粘度を有する>250の平均重合度 P_n が適切である。Xがポリシロキサン単位以外の炭化水素単位である場合、重合度に対する粘度ははるかに高い。

30

【0047】

ポリオキシアルキレンポリマーを合成する方法の例は、KOHなどのアルカリ触媒を使用する重合法、有機アルミニウム化合物を反応させることにより得られる錯体などの遷移金属化合物ポルフィリン錯体触媒を使用する重合法、例えば、米国特許第3,427,256号；第3,427,334号；第3,278,457号；第3,278,458号；第3,278,459号；第3,427,335号；第6,696,383号；および第6,919,293号明細書に開示されている複合金属シアニド錯体触媒を使用する重合法を含むがこれらに限定されない。

【0048】

基Xが炭化水素ポリマーから選択される場合、イソブチレン単位を有するポリマーまたはコポリマーは、優れた耐候性、優れた耐熱性、ならびに低い気体および湿気透過性などのその物理的性質により特に望ましい。

【0049】

モノマーの例は、4から12の炭素原子を有するオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシランおよびアリルシランを含む。コポリマー成分の例は、1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキセン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、-メチルスチレン、ジメチルスチレン、-ピネン、インデン、および、例えば、ビニルトリアルコキシシラン、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ジビニルジクロロシラン、ジビニルジメトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルメチルジクロロシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ジアリルジクロロシラン、ジアリルジメトキシシラン、ガンマ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、およびガンマ-メタクリロイルオキシ-プロピル-メチルジメトキシシランを含む

40

50

がこれらに限定されない。

【0050】

一実施形態において、ポリマー成分(A)は式(3)：



[式中、 R^1 、 R^2 および Z は式(2)に関して上記に定義され； R は C_1 ～ C_6 -アルキルであり（例示のアルキルはメチルである）； a は0～2であり、 x は0から約10,000；好ましくは11から約2500であり； y は0から約1,000；好ましくは0から500である]のポリマーであってもよい。一実施形態において、式(3)の化合物中の Z は、結合または二価の C_2 から C_{14} -アルキレン基であり、特に、- C_2H_4 -が好ましい。

10

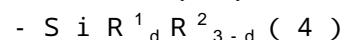
【0051】

適切なポリシロキサン含有ポリマー(A1)の非限定的な例は、例えば、シラノール停止ポリジメチルシロキサン、シラノールまたはアルコキシ停止ポリオルガノシロキサン、例えば、メトキシ停止ポリジメチルシロキサン、アルコキシ停止ポリジメチルシロキサン-ポリジフェニルシロキサンコポリマー、およびポリ(メチル3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサンおよびポリ(メチル3,3,3-トリフルオロプロピル)シロキサン-ポリジメチルシロキサンコポリマーなどのシラノールまたはアルコキシ停止フルオロアルキル置換シロキサンを含む。ポリオルガノシロキサン成分(A1)は、組成物の約10から約90重量%または100重量部の量で存在してもよい。好ましい一実施形態において、ポリオルガノシロキサン成分は、約10から約2500シロキシ単位の範囲の平均鎖長を有し、粘度は25で約10から約500,000 MPa·sの範囲にある。

20

【0052】

代替として、本組成物は、シロキサン単位を含まず、シロキサン含有ポリマー(A1)のそれに匹敵する縮合反応によって硬化を受けるシリル末端有機ポリマー(A2)を含んでもよい。ポリオルガノシロキサンポリマー(A1)と同様に、ポリマー成分(A)として適切である有機ポリマー(A2)は末端シリル基を含む。一実施形態において、末端シリル基は式(4)：



[式中、 R^1 、 R^2 および a は上に定義された通りである]のものであってもよい。

30

【0053】

適切なシロキサンを含まない有機ポリマーの例は、シリル化ポリウレタン(SPUR)、シリル化ポリエステル、シリル化ポリエーテル、シリル化ポリカルボナート、シリル化ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレンのような)、シリル化ポリエステルエーテルおよびその2種以上の組み合わせを含むがこれらに限定されない。シロキサンを含まない有機ポリマーは、組成物の約10から約90重量%または約100重量部の量で存在してもよい。

【0054】

一実施形態において、ポリマー成分(A)はシリル化ポリウレタン(SPUR)であってもよい。そのような湿気硬化性化合物は、一般に当業界で公知であり、(i)イソシアネート末端ポリウレタン(PUR)プレポリマーを適切なシラン、例えば、シリコン原子に、アルコキシなどの加水分解可能な官能基を有し、かつ第2に例えばメルカプタン、第一級または第二級アミン(好ましくは後者)などの活性水素含有官能基を有するシランと反応させる、または(ii)ヒドロキシル末端PUR(ポリウレタン)プレポリマーを、例えば1から3個のアルコキシ基を有する適切なイソシアネート末端シランと反応させることを含む様々な方法によって得ることができる。これらの反応の詳細、およびその中に用いられるイソシアネート末端およびヒドロキシル末端PURプレポリマーの調製についての詳細は、とりわけ米国特許第4,985,491号明細書；第5,919,888号明細書；第6,207,794号明細書；第6,303,731号明細書；第6,359,101号明細書；および第6,515,164号明細書；ならびに米国特許出願公開第2004/0122253号明細書および米国特許出願公開第2005/0020706

40

50

号明細書（イソシアナート末端PURプレポリマー）；米国特許第3,786,081号明細書および第4,481,367号明細書（ヒドロキシル末端PURプレポリマー）；米国特許第3,627,722号明細書；第3,632,557号明細書；第3,971,751号明細書；第5,623,044号明細書；第5,852,137号明細書；第6,197,912号明細書；および第6,310,170号明細書（イソシアナート末端PURプレポリマーと反応性シラン（例えば、アミノアルコキシシラン）の反応から得られた湿気硬化性SPUR（シラン修飾／末端ポリウレタン）；および、米国特許第4,345,053号明細書；第4,625,012号明細書；第6,833,423号明細書；ならびに米国特許出願公開第2002/0198352号明細書（ヒドロキシル末端PURプレポリマーとイソシアナトシランの反応から得られた湿気硬化性SPUR）に見いだすことができる。前述の米国特許文書の全体内容は、参照によって本明細書に組み込まれる。湿気硬化性SPUR材料の他の例は、米国特許第7,569,653号明細書に記載されたものを含み、その開示は全体が参照によって組み込まれる。

10

【0055】

ポリシリコサン組成物は、成分（B）として架橋剤または鎖伸長剤をさらに含んでもよい。一実施形態において、架橋剤は式（5）：



[式中、R¹、R²は上記の通りであってもよく、R¹は上記の通りであってもよく、aは0-3である]のものである。代替として、架橋剤成分は、式（5）の縮合生成物であってもよく、ここで、1個または複数であるがすべてではないR²基は加水分解され、水の存在下で放出され、次いで、中間シラノールは、縮合反応を受けてSi-O-Si結合および水を与える。平均重合度が、結果として2-10のSi単位を有する化合物をもたらすことができる。

20

【0056】

本明細書において使用される場合、架橋剤という用語は、少なくとも2個の加水分解性基および（A）に定義されない分子当たり3個未満のシリコン原子を有する追加の反応性成分を含む化合物を含む。一実施形態において、架橋剤または鎖伸長剤は、アルコキシラン、アルコキシロキサン、オキシモシラン、オキシモシリコサン、エノキシシラン、エノキシシリコサン、アミノシラン、カルボキシシラン、カルボキシリコサン、アルキルアミドシラン、アルキルアミドシリコサン、アリールアミドシラン、アリールアミドシリカサン、アルコキシアミノシラン、アルカリールアミノシリコサン、アルコキシカルバマトシラン、アルコキシリカルバマトシリコサン、イミダトシラン、ウレイドシラン、イソシアナトシラン、チオイソシアナトシラン、またはその2種以上の組み合わせから選ばれてもよい。適切な架橋剤の例は、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）；メチルトリメトキシシラン（MTMS）；メチルトリエトキシシラン；ビニルトリメトキシシラン；ビニルトリエトキシシラン；メチルフェニルジメトキシシラン；3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン；メチルトリアセトキシシラン；ビニルトリアセトキシシラン；エチルトリアセトキシシラン；ジ-ブトキシジアセトキシシラン；フェニルトリプロピオンオキシシラン；メチルトリス（メチルエチルケトオキシム）シラン；ビニルトリス（メチルエチルケトオキシム）シラン；3,3,3-トリフルオロプロピルトリス（メチルエチルケトオキシム）シラン；メチルトリス（イソプロペンオキシ）シラン；ビニルトリス（イソプロペンオキシ）シラン；ポリケイ酸エチル；ジメチルテトラアセトキシジロキサン；オルトケイ酸テトラ-n-プロピル；メチルジメトキシ（エチルメチルケトオキシム）シラン；メチルメトキシビス-（エチルメチルケトオキシム）シラン；メチルジメトキシ（N-メチルカルバマト）シラン；エチルジメトキシ（N-メチルカルバマト）シラン；メチルジメトキシイソプロペンオキシシラン；トリメトキシイソプロペンオキシシラン；メチルトリ-イソ-プロペンオキシシラン；メチルジメトキシ（ブタ-2-エン-2-オキシ）シラン；メチルジメトキシ（1-フェニルエテンオキシ）シラン；メチルジメトキシ-2（1-カルボエトキシプロパンオキシ）シラン；メチルメトキシジ-N-メチルアミノシラン；ビニルジメトキ

30

40

50

シメチルアミノシラン；テトラ - N , N - ジエチルアミノシラン；メチルジメトキシメチルアミノシラン；メチルトリシクロヘキシルアミノシラン；メチルジメトキシエチルアミノシラン；ジメチルジ - N , N - デメチルアミノシラン；メチルジメトキシソプロピルアミノシランジメチルジ - N , N - ジエチルアミノシラン。エチルジメトキシ (N - エチルプロピオンアミド) シラン；メチルジメトキシ (N - メチルアセトアミド) シラン；メチルトリス (N - メチルアセトアミド) シラン；エチルジメトキシ (N - メチルアセトアミド) シラン；メチルトリス (N - メチルベンズアミド) シラン；メチルメトキシビス (N - メチルアセトアミド) シラン；メチルジメトキシ (カブロラクタモ) シラン；トリメトキシ (N - メチルアセトアミド) シラン；メチルジメトキシエチルアセトイミダトシラン；メチルジメトキシプロピルアセトイミダトシラン；メチルジメトキシ (N , N' , N' - トリメチルウレイド) シラン；メチルジメトキシ (N - アリル - N' , N' - ジメチルウレイド) シラン；メチルジメトキシイソシアナトシラン；ジメトキシジイソシアナトシラン；メチルジメトキシチオイソシアナトシラン；メチルメトキシジチオイソシアナトシラン、またはその 2 種以上の組み合わせから選ばれてよい。架橋剤は、組成物の約 1 から約 10 重量% またはポリマー成分 (A) 100 重量部当たり約 0.1 から約 10 重量部の量で存在してもよい。

10

【0057】

プレポリマー Z' - X - Z' 間の反応によって消費されず、R⁴ から選択される追加の官能基を含む成分 (A) の 0.1 重量% を超える量の追加のアルコキシシランは、また接着促進剤として働くこともでき、成分 (D) の下に定義され、数えられる。

20

【0058】

本組成物は、シリル化カルボン酸成分 (C) を含む触媒を用いる。シリル化カルボン酸は、接着促進剤 (D)、例えばアミノ含有シランまたはアミノ含有シランの混合物、アミノ含有シロキサン成分 (E)、またはその組み合わせと共に使用することができる。シリル化カルボン酸の、1種または複数の成分 (D) および (E) との組み合わせは、環境空気条件へ曝露すると組成物の硬化を触媒することが見いだされた。一実施形態において、成分 (C)、(D) および / または (E) は、総体として触媒システムの一部と見なされてもよい。

30

【0059】

シリル化カルボン酸は、カルボン酸成分およびそのカルボン酸に結合したシリル基を含む。シリル基は、カルボン酸のヒドロキシル基およびシリル基の Si 原子を介してカルボン酸に結合することができる。シリル化カルボン酸はまた、本明細書においてカルボン酸のシリルエステルと呼ぶことができる。

【0060】

シリル化カルボン酸のカルボン酸成分は、任意の適切なカルボン酸成分から与えられてもよい。一実施形態において、カルボン酸成分は、脂肪族または不飽和長鎖または環式カルボン酸から選ばれてもよい。カルボン酸成分 (C) に適するカルボン酸は、アルファ第三級炭素を有する C₅ - C₁₉ 酸を含む直鎖状または分岐アルキル C₄ - C₃₀ - アルキルカルボン酸、直鎖状または分岐不飽和 C₄ - C₃₀ カルボン酸、またはその 2 種以上の組み合わせを含むがこれらに限定されない。本明細書において使用することができる適切なカルボン酸の例は、プロパン酸、2 - メチルプロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸 (吉草酸)、ヘキサン酸 (カブロン酸)、2 - エチルヘキサン酸、ヘプタン酸 (エナント酸)、オクタン酸 (カプリル酸)、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキシル酢酸、シクロヘキセンカルボキシル酸、安息香酸、ベンゼン酢酸、プロパン二酸 (マロン酸)、ブタン二酸 (コハク酸)、ヘキサン二酸 (アジピン酸)、2 - プテン二酸 (マレイン酸)、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリストン酸、パルミチン酸、is oanoic acid、Versatilic (商標) Acid (モメンティップから入手可能) など、またはその 2 種以上の組み合わせを含むがこれらに限定されない。一実施形態において、酸性化合物は分岐アルキルカルボン酸を含む混合物であってもよい。一実施形態において

40

50

て、酸性化合物は、主として第三級脂肪族 C_{10} カルボン酸の混合物である。

【0061】

シリル化カルボン酸に適する不飽和カルボン酸は、少なくとも1個の不飽和を有する任意のカルボン酸を含む。不飽和カルボン酸は少なくとも1個の二重結合(不飽和)を含み、また少なくとも2、少なくとも3または少なくとも4個の二重結合を含んでもよい。1個の二重結合を有するカルボン酸は、単不飽和カルボン酸であり、2個の二重結合を有するカルボン酸は二不飽和カルボン酸である。不飽和カルボン酸は直鎖状、分岐または環式のカルボン酸であってもよい。一実施形態において、不飽和モノカルボン酸が使用される。

【0062】

適切な単不飽和カルボン酸は、ブテン酸(C_4)、ペンテン酸(C_5)、ヘキセン酸(C_6)、ヘプテン酸(C_7)、オクテン酸(C_8)、ノネン酸(C_9)、デセン酸(C_{10})、ウンデセン酸(C_{11})、ドデセン酸(C_{12})、トリデセン酸(C_{13})、テトラデセン酸(C_{14})、ペントデセン酸(C_{15})、ヘキサデセン酸(C_{16})、ヘプタデセン酸(C_{17})、オクタデセン酸(C_{18})、ノナデセン酸(C_{19})、エイコセン酸(C_{20})、ドコセン酸(C_{22})、テトラコセン酸(C_{24})を含むがこれらに限定されず、ここで、不飽和の位置はアルキル鎖内の任意の位置であってもよい。括弧内の数は、カルボン酸の炭素原子の合計数を示す。

【0063】

一実施形態において、直鎖状単不飽和カルボン酸が使用される。なお別の実施形態において、直鎖状単不飽和モノカルボン酸が使用される。適切な直鎖状単不飽和カルボン酸は、ブテン酸(C_4)、ペンテン酸(C_5)、ヘキセン酸(C_6)、ヘプテン酸(C_7)、オクテン酸(C_8)、ノネン酸(C_9)、デセン酸(C_{10})、 n -ウンデセン酸(C_{11})、 n -ドデセン酸(C_{12})、 n -トリデセン酸(C_{13})、 n -テトラデセン酸(C_{14})、 n -ペントデセン酸(C_{15})、 n -ヘキサデセン酸(C_{16})、 n -ヘプタデセン酸(C_{17})、 n -オクタデセン酸(C_{18})、 n -ノナデセン酸(C_{19})、 n -エイコセン酸(C_{20})、 n -ドコセン酸(C_{22})、 n -テトラコセン酸(C_{24})などを含むがこれらに限定されない。

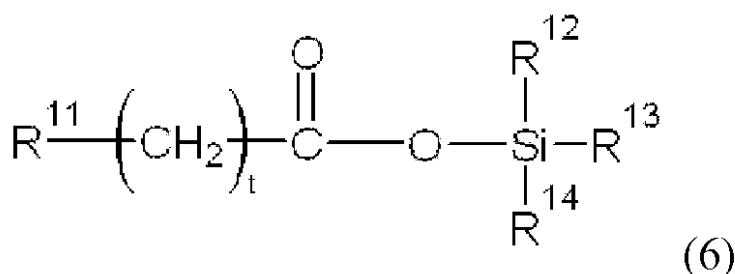
【0064】

シリル基はアルキルシリル基、アルコキシシリル基などから選ぶことができる。一実施形態において、シリル基は、 C_1 - C_{10} アルキル基を含むトリアルキルシリル基である。一実施形態において、シリル基はトリメチルシリルである。

【0065】

一態様において、シリル化カルボン酸成分(C)は、一般式(6)：

【化1】



[式中、 R^{11} は、 CH_3 、アルケンまたはシロキサン基であり； R^{12} 、 R^{13} および R^{14} は、 C_1 - C_{10} アルキル、式 OR^{15} のアルコキシ基から独立して選ばれ、ここで、 R^{15} は C_1 - C_{10} アルキル基であり； t は4-30である。]を有する。一実施形態において、 R^{11} として適切な基は、式 $\text{CR}^{16} = \text{CR}^{17}\text{R}^{18}$ [式中、 R^{16} 、 R^{17} および R^{18} は独立してH、 CH_3 、 C_1 - C_{10} ；または式 $-(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O})_2-\text{Si}(\text{CH}_3)-$ を有するシロキサンである。]のものであってもよい。

【0066】

10

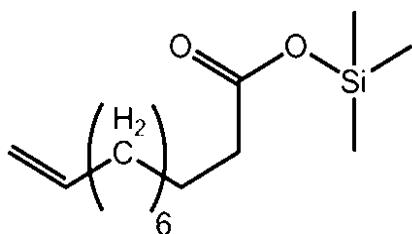
20

30

40

50

一実施形態において、シリル化カルボン酸は式：
【化2】



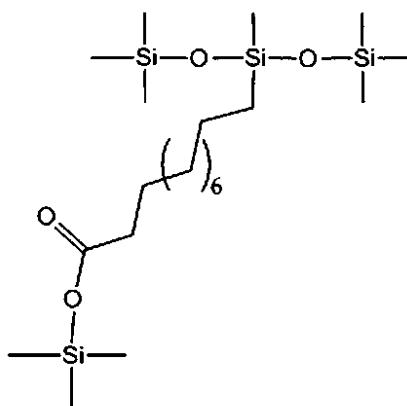
を有するトリメチルシリルウンデカン酸であってもよい。

10

【0067】

別の実施形態において、シリル化カルボン酸成分(C)は、式：

【化3】



20

の化合物などのシロキサン修飾シリル化カルボン酸であってもよい。

【0068】

一実施形態において、シリル化カルボン酸成分(C)は、成分(A)100重量部に対して約0.01から約7.0重量部の量で組成物に加えられてもよい。別の実施形態において、シリル化カルボン酸成分(C)は約0.1から約1.0重量部の量で加えられてもよい。なお別の実施形態において、シリル化カルボン酸成分(C)は約0.2から約0.4重量部の量で加えられてもよい。触媒としてシリル化カルボン酸成分錯体の量を増加させると、組成物の表面硬化時間およびバルクまたは完全硬化時間の速さを増すことができる。さらに、組成物に加えられるシリル化カルボン酸成分錯体の量は、組成物の粘性に影響を与える。特に、シリル化カルボン酸成分の量の増加は、組成物の最終粘度を高め得る。

30

【0069】

本組成物は、成分(A)または(B)とは異なるアミノ含有接着促進剤成分(D)をさらに含む。アミノ基含有シラン接着促進剤薬剤(D)は、加水分解性基に結合したシリコン原子を含有する基(以下、シリコン原子に結合した加水分解性基と呼ぶ)およびアミノ基を有する化合物である。その特定の例は、上記の加水分解性基と同じシリル基を含む。これらの基の中で、メトキシ基およびエトキシ基は特に適切である。加水分解性基の数は2以上であってもよく、3以上の加水分解性基を有する化合物は特に適切である。一実施形態において、接着促進剤(D)は、基R⁴を含む有機官能性シラン、例えばアミノシラン、および成分(B)のシランと同一でないか、またはポリマー(A)の末端封鎖に必要な量のシランを超える量で存在する他のシランであってもよい。(A)を製造するための反応中の未反応のシラン(B)または(D)の量は、末端封鎖反応後に遊離シランが、(A)の0.1重量%を超えるように200までより高い温度および1ミリバールまでのより高い真空度で蒸発させることで規定することができる。

40

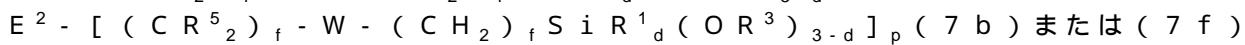
【0070】

50

一実施形態において、アミノ含有接着促進剤(D)は、一般式(7)：



[式中、R⁴はE - (CR⁵)_f - W - (CH₂)_fであり；R¹は上記の通りであり；dは0、1または2であり；e = 1、2または3であり；d + e = 1から2であり；fは0から8であり、同一でも異なっていてもよく、Eは、本明細書において記載されるE¹またはE²であってもよい。]によって記載されてもよい。適切な化合物の非限定的な例は以下を含む：



[式中、p = 2 - 3である。]。

10

【0071】

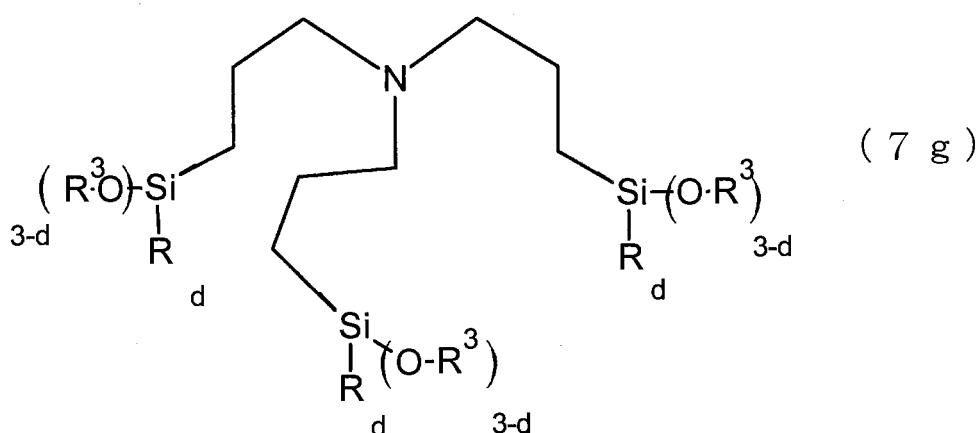
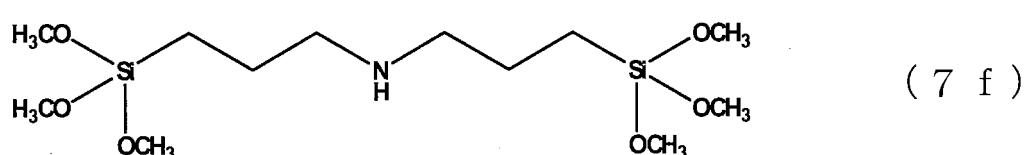
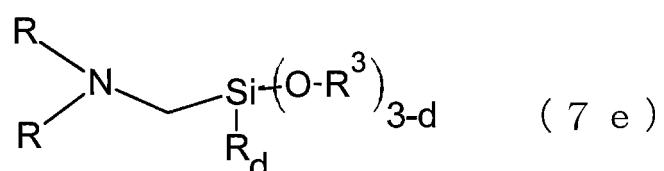
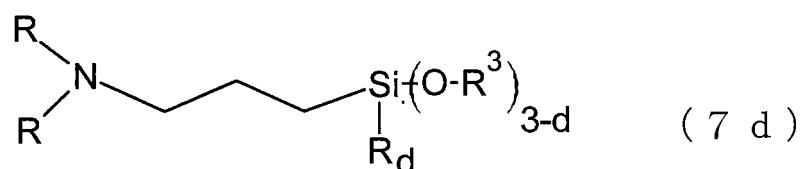
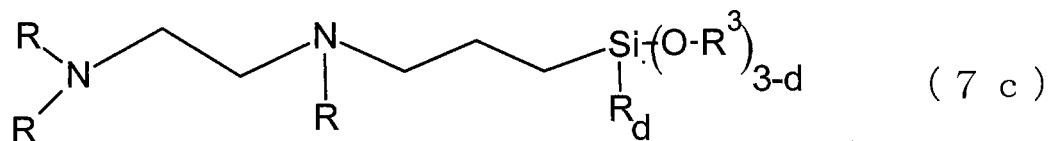
基Eは、基E¹またはE²のいずれから選択されてもよい。E¹は、アミン、-NH₂、-NHR、-(NHC₂H₅)₁₋₁₀NHRおよびNHC₆H₅を含む一価の基から選択されてもよい。E²は、アミンおよびポリアミンからなる二価または多価の基で構成される群から選択されてもよい。Wは、単結合、-COO-、-O-、エポキシ、-S-、-CONH-、-HN-CO-NH-単位から選択されるヘテロ原子基からなる群から選択されてもよい。R⁵は、水素および上に定義されるRから選択されてもよい。上に定義されるように、R¹は同じでも異なっていてもよい。R³は、同じでも異なっていてもよいメトキシ、エトキシ、C₃-C₁₂-アルコキシアルキル、C₂-C₂₂-アルキルカルボキシおよびC₄-C₁₀₀-ポリアルキレンオキシドなどのC₁-C₈-アルコキシから選択されてもよい。

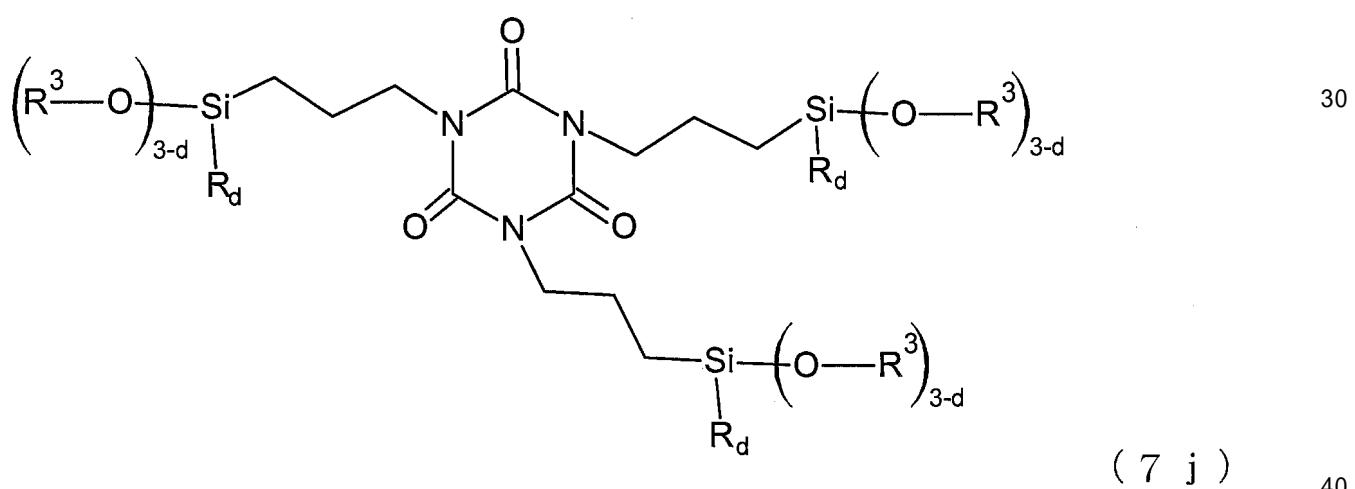
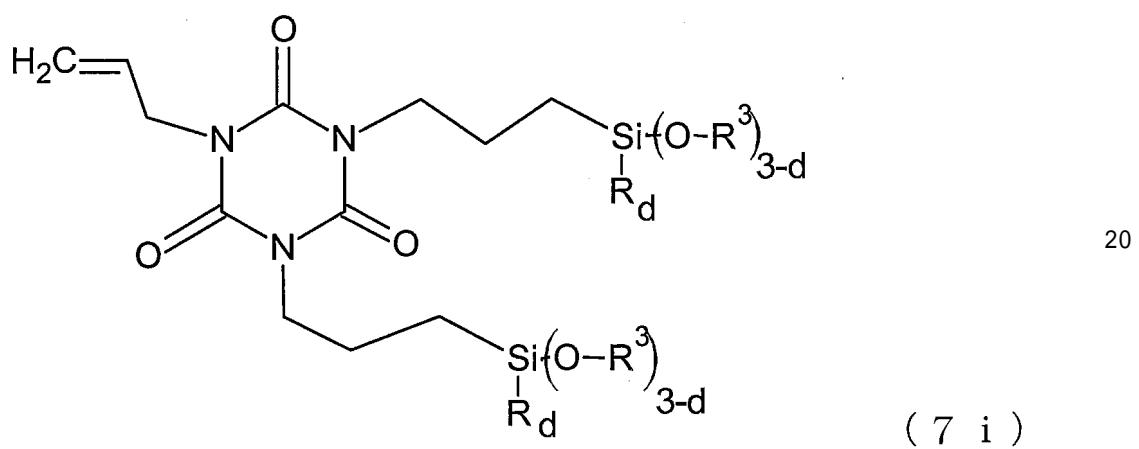
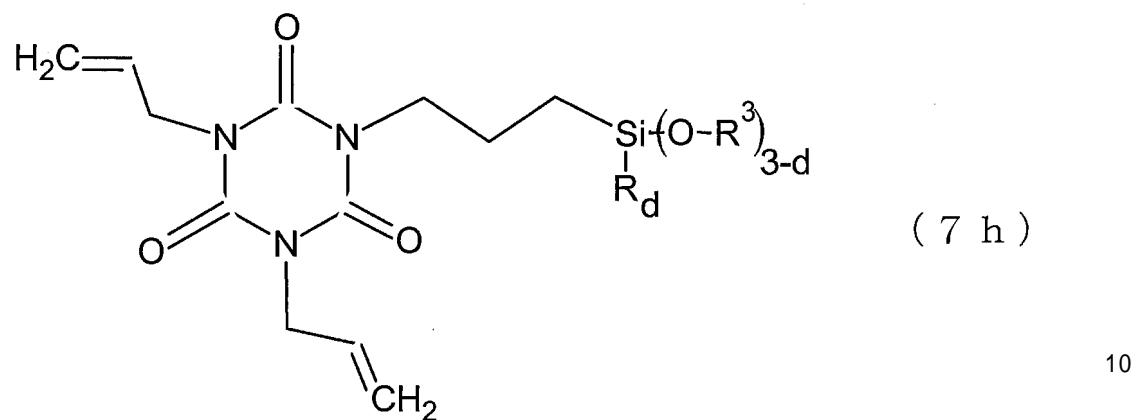
20

【0072】

アミノ含有成分(D)の非限定的な例は、以下のものを含む：

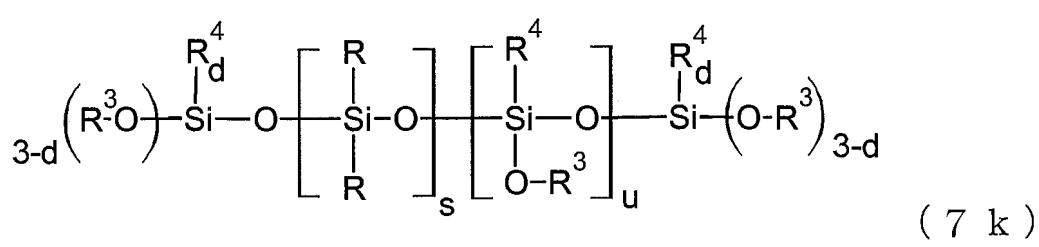
【化 4】





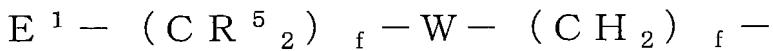
[式中、 R および d は上に定義された通りである]。成分 (D) の例は、式 (6 a - 6 k) の化合物を含む。さらに、化合物 (D) の式 (7 b) は、式 (7 k) :

【化 5】

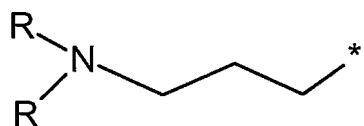
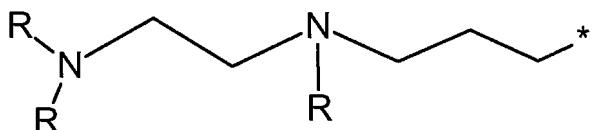


[式中：R、R¹、R³およびR⁴は、R⁴がアミノ含有化合物である場合、上に定義された通りであり；R⁶は、水素、R、直鎖状および分岐C₃-C₁₆アルキル、C₅-C₁₄シクロアルキル、フェニル、ならびにC₁-C₈アルキルで置換されたフェニルであり；sは0-6（および一実施形態においては望ましくは0）であり；uは0-10（一実施形態において望ましくは0-5）であり；s+uは10以下である]の化合物を含むものとする。一実施形態において、R⁴は：

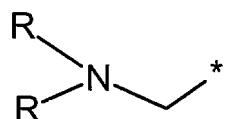
【化6】



10



20



から選択される。

【0073】

他の接着促進剤(D)に適する物質の例は、N-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリエトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(ガンマ-トリメトキシシリルプロピル)アミン、N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノ官能性トリメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ガンマ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、オメガ-ビス-(アミノアルキル-ジエトキシシリル)-ポリジメチルシロキサン(Pn=1-7)、アルファ,オメガ-ビス-(アミノアルキル-ジエトキシシリル)-オクタ-メチルテトラシロキサン、4-アミノ-3,-ジメチル-ブチル-トリ-メトキシシラン、N-エチル-3-トリ-メトキシ-シリル-2-メチルプロパンアミンおよび、3-(ジエチル-アミノプロピル)-トリメトキシシラン、その2種以上の組み合わせなどを含むがこれらに限定されない。特に適切なアミノ含有接着促進剤は、ビス(3-プロピルトリメトキシシリル)アミンおよびトリス(3-プロピルトリメトキシシリル)アミンを含むがこれらに限定されないビス(アルキルトリアルコキシリル)アミンおよびトリス(アルキルトリアルコキシリル)アミンを含む。

30

40

【0074】

また、それら、例えばアミノ修飾シリルポリマー、シリル化アミノポリマー、不飽和アミノシラン錯体、フェニルアミノ長鎖アルキルシランおよびアミノシリル化シリコーンを修飾することによって得られる誘導体を使用することは可能である。これらのアミノ基含有シランカップリング剤は単独で使用されてもよく、またはその2種類以上を組み合わせて使用されてもよい。

【0075】

50

アミノ含有接着促進剤(D)は、100部のポリマー成分(A)に対して約0.1から約5.0重量部の量で存在してもよい。一実施形態において、アミノ含有接着促進剤は約0.15から約2.0重量部の量で存在してもよい。別の実施形態において、アミノ含有接着促進剤は、ポリマー成分(A)の約0.5から約1.5重量部の量で存在してもよい。これによって、(A)の組成物中の(D)の量を定義するが、ここで、ポリマー(A)の末端封鎖から来る遊離シランの含有率は、0.1重量%未満である。

【0076】

一実施形態において、組成物は、場合によって、アミノ官能性シロキサン成分(E)を含んでもよい。いかなる特定の理論にも束縛されないが、アミノ官能性シリコーンは、シリル化カルボン酸成分およびアミノ含有接着促進剤の組み合わせの触媒活性をさらに増強することができる。本組成物は、成分(A)100重量部当たり約0から約5重量部のアミノ官能性シロキサン成分(E)を含んでもよい。一実施形態において、本組成物は、成分(A)100重量部当たり約0.1から約5重量部のアミノ官能性シロキサン成分(E)を含んでもよい。一実施形態において、本組成物は、成分(A)100重量部当たり約0.1から約2重量部のアミノ官能性シロキサン成分(E)を含んでもよい。別の実施形態において、本組成物は、成分(A)100重量部当たり約0.2から約1重量部のアミノ官能性シロキサン成分(E)を含んでもよい。別の実施形態において、本組成物は、成分(A)100重量部当たり約0.3から約0.8重量部のアミノ官能性シロキサン成分(E)を含んでもよい。

10

【0077】

本発明において有用なアミノ官能性シロキサンは、第一級、第二級または第三級アミノ官能基を含むシリコーンポリマーを含む。一実施形態において、アミノ官能性シリコーンは、ジアルキルシロキサンおよびアミノ官能性シロキサンコモノマーのコポリマーである。アミノ官能性シリコーンは、約1から約50モルパーセントのアミノ官能性シロキサンコモノマー単位、望ましくは約1から約30モルパーセントのアミノ官能性シロキサンコモノマー単位を含んでよい。これらのシリコーン流体は、アミノ官能性ジアルキルポリシロキサンに加えて、出発物質および反応副生成物を含んでよい。

20

【0078】

適切なアミノ官能性シリコーンは、Kornhaber et al.に対する、共同所有の米国特許第4,665,116号明細書に開示されているものを含み、その関連開示は参照によって本明細書に組み込まれる。適切なアミノ官能性シリコーンの例は、(2-アミノエチル)メチルポリシロキサン、(3-アミノプロピル)メチルポリシロキサン、(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)メチルポリシロキサン、(3-(2-アミノエトキシ)プロピル)メチルポリシロキサン、(7-アミノヘキシル)メチルポリシロキサン、(3-(2-アミノエトキシ)プロピル)メチルポリシロキサン、(3-(2-アミノエチルアミノ)プロピル)メチルシロキサン、そのジメチルシロキサンコポリマーなどを含む。有用なアミノ官能性ジアルキルポリシロキサンおよびそれらを調製するための方法は、米国特許第3,890,269号、第3,960,575号および第4,247,330号明細書に記載されており、その関連開示は参照によって本明細書に組み込まれる。

30

【0079】

特に適切なアミノ官能性ポリジメチルシロキサンは、モメンティブからの記号S F - 1706で市販されており、製品についての製造業者の化学物質安全データシート(M S D S)によれば、アミノエチルアミノプロピルポリシロキサンとメトキシ末端ジメチルシロキサンポリマーの混合物である。他の適切なアミノ官能性シリコーンは、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズおよびO S i S p e c i a l t i e s , I n c (コネチカット州ダンベリー)から入手可能である。

40

【0080】

場合によって、本組成物は、上記のアミノ含有接着促進剤成分(D)と異なる接着促進剤をさらに含んでもよい。他のそのような接着促進剤は、EがE1またはE2であっても

50

よい、先に記載された式(7)、(7a)および(7b)によって記載されるものを含んでもよい。これらの他の接着促進剤において、E¹は、ハロゲン、擬ハロゲン、最大14個の炭素原子を有する不飽和脂肪族基、最大14個の炭素原子を有するエポキシ基含有脂肪族基、シアヌラート含有基およびイソシアヌラート含有基から選択されてもよい。E²は、イソシアヌラート含有、およびイソシアヌラート含有基、スルフィド、スルファート、ホスファート、ホスファイトおよびポリオルガノシロキサン基からなる二価または多価基で構成される群から選択されてもよく、R⁴およびOR³基を含むことができる。Wは、接着促進剤成分(D)に関して上に記載された通りであってもよい。

【0081】

適切な接着促進剤の例には、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、ガンマ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、エポキシリモニルトリメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、ベータ-シアノエチルトリメトキシシラン、ガンマ-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ガンマ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、アルファ、またはその2種以上の組み合わせが含まれる。

【0082】

本組成物は、例えば、アミノ官能性シロキサン(E)、充填剤成分(F)、および/または補助成分(G)などの硬化性組成物中に使用されてもよい他の任意選択の成分をさらに含んでもよい。本組成物の硬化を制御するために、アミノ官能性シロキサン成分(E)は、シリル化カルボン酸成分(C)および接着促進剤成分(D)と共に使用されてもよい。いかなる特定の理論にも束縛されないが、アミノ官能性シロキサン成分(E)は、シリル化カルボン酸成分(C)およびアミノ含有シラン接着促進剤の触媒活性を高めることができる。

【0083】

充填剤成分(複数可)(F)は、補強または半補強充填剤として、すなわち、硬化後より大きい引張強さを達成し、さらに粘度を高める能力を有し、擬似塑性/剪断薄化およびチキソトロピーの挙動を確立し、さらには主として体積增量剤として働く非補強充填剤として使用されるなどの異なる機能があつてもよい。補強充填剤は、50m²/gを超える関連BET表面の比表面積を有することを特徴とし、それにより半補強充填剤は10-50m²/gの範囲の比表面積を有する。いわゆる增量充填剤は、好ましくはBET方法に従って10m²/g未満の比表面および100μm未満の平均粒径を有する。一実施形態において、半補強充填剤は炭酸カルシウム充填剤であり、補強充填剤はシリカ充填剤またはその混合物である。適切な補強充填剤の例は、フュームドシリカまたは沈降シリカを含むがこれらに限定されず、これは、部分的にまたは完全にオルガノシランまたはシロキサンで処理して、それらをそれほど親水性でなくし含水率を減少させまたは組成物の粘度および貯蔵安定性を制御することができる。これらの充填剤は疎水性充填剤と命名される。商品名はアエロジル(登録商標)、HDK(登録商標)、Cab-O-Sil(登録商標)などである。

【0084】

適切な增量充填剤の例は、粉碎シリカ(セライト(Celite)(商標))、沈降性およびコロイド質炭酸カルシウム(これらはステアラートまたはステアリン酸などの化合物で場合によって処理される);フュームドシリカ、沈降シリカ、シリカゲルならびに疎水化シリカおよびシリカゲルなどの補強シリカ;砕き粉碎した石英、クリストバライト、アルミナ、水酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、珪藻土、酸化鉄、カーボンブラック、アクリロニトリル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレンなどの粉末化熱可塑性樹脂、およびグラファイトまたはカオリン、ベントナイトまたは

10

20

30

40

50

モンモリロナイト(処理/未処理の)などの粘土などを含むがこれらに限定されない。

【0085】

添加される充填剤の種類および量は、硬化したシリコーン/非シリコーン組成物の所望の物理的性質に依存する。したがって、充填剤は、単一の種または2種以上の混合物であってもよい。增量充填剤は、成分(A)100部に対して組成物の約0から約300重量%存在することができる。補強充填剤は、成分(A)100部に対して、組成物の約5から約60重量%、好ましくは5から30重量%存在することができる。

【0086】

硬化性組成物はまた、可塑剤、顔料、安定剤、抗菌剤または殺菌剤、殺生物剤および/または溶媒などの補助物質(G)を含んでもよい。反応性ポリオルガノシロキサン(A)に対する好ましい可塑剤は、10-300のシロキシ単位の鎖長を有するポリオルガノシロキサンの群から選択される。25で100-1000mPa·sの粘度を有するトリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンが好ましい。水は、高速硬化性二液組成物RTV2-Kを加速する追加成分(G)となることができ、水は、そのため2つの組成物の片側にあってよい。

10

【0087】

一実施形態において、本発明による組成物は、100重量部のポリマー成分(A)と;約0.1から約10重量部の架橋剤成分(B)と;約0.01から約7重量部のシリル化カルボン酸成分(C)と;約0.1から約5、一実施形態においては0.15-1重量部のアミノ含有接着促進剤成分(D)と;0から5重量部のアミノ官能性シロキサン(E)と;約0から約300重量部の充填剤成分(F)と;場合によって、0から約15重量部の成分(G)とを含み、ここで、成分(B)-(G)の重量部は、それぞれポリマー成分(A)100部に基づく。

20

【0088】

硬化性組成物が一液組成物または二液組成物いずれとして提供されてもよいことは理解されよう。一液組成物は、上記の様々な成分の混合物を含む組成物を指す。二液組成物は、別々に保存され、その後硬化に適用する直前に一緒に混合される、第1の部分および第2の部分を含んでもよい。一実施形態において、二液組成物は、ポリマー成分(A)および充填剤(F)を含む第1の部分(P1)、ならびに架橋剤成分(B)、シリル化カルボン酸成分(C)を含む第2の部分(P2)を含む。第1および第2の部分は、特定の目的または意図した使用のために要望に応じて(G)などの他の成分を含んでもよい。例えば、一実施形態において、第1の部分(P1)は、場合によってアミノ含有接着促進剤(D)、アミノ官能性シリコーンおよび/または充填剤(E)を場合によって含んでよく、第2の部分(P2)は、場合によって補助物質(G)および水を含んでよい。

30

【0089】

一実施形態において、二液組成物は、(i)ポリマー成分(A)および場合によって充填剤成分(F)を含む第1の部分;および(ii)架橋剤(B)と、シリル化カルボン酸成分(C)と、アミノ含有接着促進剤またはアミノ含有接着促進剤の混合物(D)と、場合によってアミノ官能性シロキサン(E)とを含む第2の部分を含み、ここで、成分(i)と(ii)の混合による硬化に適用されるまで部分(i)および(ii)は別々に貯蔵される。

40

【0090】

本発明は、またシリル化カルボン酸を使用する脱水素縮合によって硬化性となる組成物を提供する。一実施形態において、脱水素縮合によって硬化する組成物は、1個または複数のヒドリドシリル基を含むポリマーと;1個または複数のシラノール基を含むポリマーと;シリル化カルボン酸化合物を含む触媒組成物とを含む。本発明は、またそのような組成物を硬化させることにより形成された材料を提供する。

【0091】

本硬化性組成物は、シーリング、型作製、接着剤、汚物処理室の塗膜、グレイジング、原型作製、異なる材料間の継手シール(例えばセラミックまたは無機質表面と熱可塑性樹

50

脂の間のシーラント)、紙の離型、含浸材料などの材料として含まれる広範囲の用途において使用されてもよい。触媒としてシリル化カルボン酸およびアミノ含有接着促進剤の組み合わせを含む本発明による硬化性組成物は、例えば、一般目的および工業用のシーラント、ポッティング化合物、コーティング材、建築使用のための接着剤または塗膜、板ガラスが金属枠に固定され密封される断熱ガラス(IG)、構造グレイジング(SSG)；金属板、車体、車両、電子機器用のコーティング、接着剤などの種々様々な用途に適している可能性がある。さらに、本組成物は、一液RTV-1Kまたは二液室温加硫(RTV-2K)調合物のいずれとして使用されてもよく、広く様々な金属、無機質、セラミック、ゴムまたはプラスチック表面に接着することができる。

【0092】

10

シリル化カルボン酸およびアミノ含有接着促進剤を含む非金属触媒システムを含む硬化性組成物は、以下の実施例を参照してさらに理解することができる。

実施例

比較例 1 - 7

【0093】

比較例 1 - 7 を表 1 の調合に従って調製する。表面硬化(TFT)およびバルク硬化を時間(最長 7 日)の関数としてモニターする。

表面硬化(TFT)およびバルク硬化の測定

【0094】

表面硬化は指触乾燥時間(TFT)によって示す。典型的な TFT 測定では、ステンレス鋼(SS)のおもり(約 10 g の重さ)をテフロン型に広げた調合物表面に置いて何らかの材料が SS のおもりの表面に接着するか否かで表面の粘着性を推量する。TFT は、非粘着性表面を得るのにかかる時間として定義される。バルク硬化は、厚さの全体(すなわち上部から底部まで)にわたる調合物の完全な硬化にかかる時間であり、時間の関数として 7 日までモニターする(目視検査)。表 1 は、アミノシランを有する、および有しないシリル化カルボン酸を含む組成物の TFT の特性およびバルク硬化特性を比較する。

20

【表 1】

成分	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
成分 A							
P D M S + シリカ	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
成分 B							
E P S	1	1	1	1	1	1	1
A - 1 1 1 0	0 . 5	0	0	0	0 . 5	0	0
A - 1 1 2 0	0	0 . 5	0	0	0	0 . 5	0
A - 1 1 7 0	0	0	0 . 5	0	0	0	0 . 5
トリメチルシリル ウンデセン酸	0	0	0	0 . 4	0	0	0
D B T D L	0	0	0	0	0 . 1	0 . 1	0 . 1
T F T (分)	7 2	8 0	6 2	D N C *	1 1	1 3	1 0
バルク硬化 (時間)	< 4 8 時間	< 4 8 時間	< 4 8 時間	D N C *	8 時間	8 時間	8 時間

30

DNC = 硬化せず、* 成分はすべてグラムで表す。

40

実施例 1 - 1 9 : 硬化性組成物

【0095】

1 g のポリケイ酸エチル(EPS)、0 . 5 g のアミノシランおよびシリル化カルボン酸(0 . 4 g)の混合物(液 2)に、シラノール停止 P D M S およびシリカ充填剤の混合物 9 . 6 6 g(液 1)を加え、ハウシルトミキサーを 1 . 5 分間使用して混合する。調合物を換気フード内に置いたテフロン型(長さ × 幅 × 深さ 約 1 0 c m × 1 0 c m × 1 c m)に注ぐ。表面硬化(TFT)およびバルク硬化は時間(最長 7 日)の関数としてモニターする。実施例に使用したシリル化カルボン酸は、トリメチルシリルウンデカン酸(UA-TMS)、Versatric acid 10 - トリメチルシリルエステル(VA10)

50

- T M S)、またはトリシロキサン - ウンデカン酸 - トリメチルシリルエステル (T S - U S - T M S) である。調合物を表 2 および 3 に示す。

【 0 0 9 6 】

表 2 および 3 における調合物の T F T およびバルク硬化の測定は、表 1 に関して上に記載したものと同様の測定プロセスである。表 2 は、0 . 4 g のトリメチルシリルウンデセン酸を使用する組成物の特性を比較する。

【表2】

成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
成分A										
P D M S + シリカ	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
成分B										
E P S	1	1	1	0	0	0	0	0	0	1
N P S	0	0	0	3	3	3	0	0	0	0
M T M S	0	0	0	0	0	0	3	3	3	0
A - 1 1 1 0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0	0
A - 1 1 2 0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0 . 2 5
A - 1 1 7 0	0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0 . 2 5
U A - T M S	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4
T F T (分)	6 5	4 0	1	> 2 4 0	1 9 0	1	> 2 0 0	1 9 0	1	1 3
バルク硬化 (時間)	< 4 8 時間	< 4 8 時間	3 時間	D N C	D N C	3 時間	D N C	D N C	3 時間	< 4 8 時間
硬度	良好	良好	良好	N A	N A	良好	N A	N A	良好	良好

N A = 該当せず；E P S = ポリケイ酸エチル；N P S = ケイ酸n-プロピル；M T M S = メチルトリメトキシシラン；U A - T M S = ウンデセン酸トリメチルシリルエステル；*成分はすべてグラムで表す。

【表3】

成分	実施例1 1	実施例1 2	実施例1 3	実施例1 4	実施例1 5	実施例1 6	実施例1 7	実施例1 8	実施例1 9
成分A									
P D M S + シリカ	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
成分B									
E P S	1	1	1	1	1	1	1	0	0
N P S	0	0	0	0	0	0	0	3	0
M T M S	0	0	0	0	0	0	0	0	3
A - 1 1 1 0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0	0	0	0
A - 1 1 2 0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0	0 . 2 5	0	0
A - 1 1 7 0	0	0	0 . 5	0	0	0 . 5	0 . 2 5	0 . 5	0 . 5
V A 1 0 - T M S	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0	0	0	0	0	0
T S - U A - T M S	0	0	0	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4	0 . 4
T F T (分)	3 2	2 1	1	4 2	3 1	3	1 6	3	8
パルク硬化 (時間)	< 48 時間	< 48 時間	3 時間	3 0	2 4	4	2 4	5	6
硬度	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

V A 1 0 - T M S = V e r s a t i c a c i d 1 0 - ト リメチルシリルエスチル ; T S - U A - T M S = トリシロキサン - ウンデカン酸トリメチルシリルエスチル ; * 成分はすべてグラムで表す。

【0097】

比較例 C 1 - C 7 および実施例 1 - 19 は、例えば、トリメチルシリルウンデセン酸、Versatic acid 10 - トリメチルシリルエステル、またはトリシロキサン - ウンデカン酸 - トリメチルシリルエステルなどのシリル化カルボン酸と、スズ系触媒を含む金属系触媒の置き換え触媒としてのアミノシランとの組み合わせの影響を示す。比較例 C 1 - C 6 に示すように、スズ触媒をシリル化カルボン酸（例えばトリメチルシリルウンデセン酸）またはアミノシラン単独と置き換える場合、指触乾燥時間およびバルク硬化時間は延びる。シリル化カルボン酸およびアミノ含有シランの組み合わせを実施例 1 - 19 に示すように使用する場合、指触乾燥時間およびバルク硬化時間はより短くなる。さらに、硬度の水準は影響を受ける。

【0098】

10

実施例 1 - 19 および比較例 C 1 - C 7 は、スズ触媒の置き換えに対する、触媒としてのアミノシランおよび / またはアミノシロキサンとのトリメチルシリルウンデセン酸の本発明の組み合わせの影響を示す。低い装填率のトリメチルシリルウンデセン酸（表 1 に記載した調合の 0 . 2 部の代わりに 0 . 03 部）のアミノシランとの組み合わせによるスズ触媒の単純な置き換えは、結果として TFT の延長をもたらす（比較例 1 - 7 を参照）が、しかし実施例 1 - 19 に示すように、より高い装填率のシリル化カルボン酸（例えばトリメチルシリルウンデセン酸、Versatic acid 10 - トリメチルシリルエステル、トリシロキサン - ウンデカン酸 - トリメチルシリルエステル）の、アミノシランおよびアミノシロキサンを合わせた組み合わせは、結果として比較例 C 1 - C 4 と比較して改善された TFT およびバルク硬化をもたらす。シリル化カルボン酸とアミノシランおよび / またはアミノシロキサンの組み合わせは、従来のスズ触媒を用いて観察された程度の TFT およびバルク硬化を与えることができる。表に示すように、シリル化カルボン酸ならびにアミノシランおよび / またはアミノシロキサンの選択は、組成物の硬化特性の制御または調整を可能にすることができる。

20

実施例 20 - 24

【0099】

実施例 20 - 24 は表 4 の調合に従って調製した。

【表 4】

30

成分	実施例 20	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24
成分 A					
P D M S + シリカ + C a C o ₃	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
成分 B					
E P S	1	1	1	0	0
N P S	0	0	0	3	0
M T M S	0	0	0	0	3
A - 1 1 1 0	0 . 6	0	0	0	0
A - 1 1 2 0	0	0 . 6	0 . 6	0 . 6	0 . 6
A - 1 1 7 0	0	0 . 8	0 . 8	0 . 8	0 . 8
U A - T M S	0 . 2	0 . 2	0 . 4	0 . 4	0 . 4
T F T (分)	4 0	2 5	2 2	5 8	3 8
硬度 (3 日)	2 3 / 2 6	3 2 / 2 4	3 3 / 2 6	2 3 / 1 2	2 3 / 0

40

【0100】

これらの実施例において、組成物の安定性を点検するために、成分 B を 50 ℃ で 4 時間加熱熟成した。表 4 に示す結果は、成分 B の貯蔵寿命特性を示す。結果は、触媒性能が成分を加熱熟成した後ですら変わらないことを示す。この調合物は多種多様な金属およびプ

50

ラスチック基材に対し優れた接着性を示す。

【0101】

本発明の実施形態を上に記載したが、本明細書を読んで理解すれば改変および変更を他の者は思い付くことができる。以下の特許請求の範囲は、改変および変更が特許請求の範囲またはその均等物の範囲内に含まれる限りそれらをすべて含むように意図される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				
				International application No PCT/US2014/037486
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G77/442 C08G77/445 C08G77/448 C08G77/458 C08G77/46 C08L83/04 C08L83/10 ADD. <small>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</small>				
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> C08G C08L C08K C07F				
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>				
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> EPO-Internal				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
Y	US 2012/065308 A1 (SUMI [IN] ET AL) 15 March 2012 (2012-03-15)	1-9, 11-29		
A	page 2, paragraph 12 page 3, paragraph 26 page 3, paragraph 38 page 8, paragraph 79 - page 9, paragraph 79 claims 1-23	10,30-40		
Y	US 4 379 766 A (MACK MARK P ET AL) 12 April 1983 (1983-04-12)	1-9, 11-29		
A	column 1, lines 11-17 column 1, lines 52-64	10,30-40		
	----- ----- -----	-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<small>* Special categories of cited documents :</small> <small>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</small> <small>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</small> <small>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</small> <small>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</small> <small>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</small>				
<small>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but added to understand the principle or theory underlying the invention</small> <small>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</small> <small>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</small> <small>"&" document member of the same patent family</small>				
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report		
14 November 2014		21/11/2014		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Denis, Cécile		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/037486

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 604 997 A2 (SHINETSU CHEMICAL CO [JP]) 6 July 1994 (1994-07-06) page 3, line 17 - page 4, line 9 page 7, lines 29-46 examples 1-3 ----- WO 2007/064621 A2 (GEN ELECTRIC [US]; HUANG MISTY [US]; WILLIAMS DAVID A [US]) 7 June 2007 (2007-06-07) page 3, lines 7-14 claim 1 -----	1,11-15, 17-23, 26,28,29
A		1-40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/037486

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2012065308	A1 15-03-2012	CN EP JP KR TW US WO	103201316 A 2614107 A1 2013541610 A 20140065371 A 201217438 A 2012065308 A1 2012033886 A1	10-07-2013 17-07-2013 14-11-2013 29-05-2014 01-05-2012 15-03-2012 15-03-2012
US 4379766	A 12-04-1983	NONE		
EP 0604997	A2 06-07-1994	EP JP JP	0604997 A2 2877645 B2 H06200162 A	06-07-1994 31-03-1999 19-07-1994
WO 2007064621	A2 07-06-2007	BR CA CN EP HK JP KR US WO	P10619083 A2 2631475 A1 101336258 A 1963393 A2 1126235 A1 2009517534 A 20080077971 A 2007129528 A1 2007064621 A2	20-09-2011 07-06-2007 31-12-2008 03-09-2008 14-06-2013 30-04-2009 26-08-2008 07-06-2007 07-06-2007

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(74)代理人 100112896
弁理士 松井 宏記
(74)代理人 100124039
弁理士 立花 順治
(72)発明者 パテル ミヒルクマール マヘシュバイ
インド共和国 560076 バンガロール ビーティーエム セカンド ステージ 21スト
メイン サード シー クロス ナンバー 16
(72)発明者 ダナバラン アナンサラマン
インド共和国 560075 バンガロール ニュー ティッパサンドラ ポスト マレッシュバ
ラヤ エクステンション ビグナン ナガル 5ス クロス ナンバー 7
(72)発明者 ディンカー スミ
インド共和国 560036 カルナタカ バンガロール ニアー クダナハリ ゲート ヴা
サー ロード スリラム サムルディ アパートメンツ ナンバー ピー 302
(72)発明者 サーカー アロク
インド共和国 732124 マルダ(ディストリクト) カナイナガ
F ターム(参考) 4J002 AA011 AA031 AC031 AC061 AC071 AC091 AC111 BB032 BB122 BB151
BB181 BD152 BF021 BG041 BG102 BG131 BN151 CF031 CF181 CG001
CH011 CK011 CK021 CL011 CL031 CQ011 DA019 DE109 DE139 DE149
DE239 DJ009 DJ019 DJ039 EX036 EX037 EX076 EX078 EX079 FB121
FD012 FD019 FD146 FD157 FD159 FD208 GF00 GG00 GH01 GH02
GJ01 GJ02 GM00 GN00