

(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2016-527344

(P2016-527344A)

(43) 公表日 平成28年9月8日(2016.9.8)

|                              |             |             |
|------------------------------|-------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                 | F 1         | テーマコード (参考) |
| <b>C08L 101/10</b> (2006.01) | C08L 101/10 | 4 H 01 7    |
| <b>C08K 5/20</b> (2006.01)   | C08K 5/20   | 4 J 00 2    |
| <b>C08K 5/00</b> (2006.01)   | C08K 5/00   | 4 J 03 8    |
| <b>C08K 5/541</b> (2006.01)  | C08K 5/541  | 4 J 04 0    |
| <b>C09K 3/10</b> (2006.01)   | C09K 3/10   | G           |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 41 頁) 最終頁に続く

|               |                              |          |   |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号     | 特願2016-524341 (P2016-524341) | (71) 出願人 | 506390498<br>モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク<br>アメリカ合衆国 ニューヨーク州 121<br>88 ウォーターフォード ハドソン リバー ロード 260 |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年7月2日 (2014.7.2)         | (74) 代理人 | 100124431<br>弁理士 田中 順也  |
| (85) 翻訳文提出日   | 平成28年2月26日 (2016.2.26)       | (74) 代理人 | 100156845<br>弁理士 山田 威一郎   |
| (86) 国際出願番号   | PCT/US2014/045222            | (74) 代理人 | 100174160<br>弁理士 水谷 韶也  |
| (87) 国際公開番号   | W02015/003045                | (74) 代理人 | 100169281<br>弁理士 塚本 真由子   |
| (87) 国際公開日    | 平成27年1月8日 (2015.1.8)         |          |   |
| (31) 優先権主張番号  | 61/842,205                   |          |   |
| (32) 優先日      | 平成25年7月2日 (2013.7.2)         |          |   |
| (33) 優先権主張国   | 米国 (US)                      |          |   |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】湿気硬化性組成物

## (57) 【要約】

本発明は、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非スズ金属促進剤を含む硬化性組成物を提供する。詳細には、本発明は、シーラントおよびRTV調合物における有機スズの置き換えとして特に適切であるアミド化合物を含む促進剤を提供する。さらに、アミド化合物を用いる組成物は、DBTDLなどの有機スズに匹敵するかまたはより優れ、組成物の硬化特性の調整または調節を可能にする成分の存在下で一定の挙動を示し、良好な接着および貯蔵安定性を提供する。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

硬化性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；  
 (B)架橋剤または鎖伸長剤；  
 (C)アミド化合物を含む縮合促進剤；  
 (D)必要に応じて接着促進剤；  
 (E)必要に応じて充填剤成分；  
 (F)必要に応じて硬化修飾剤；  
 (G)必要に応じて有機官能性シリコン化合物、低分子量有機ポリマー、高沸点溶媒、  
 またはその2種以上の組み合わせ；および  
 (H)必要に応じて補助成分

を含む組成物。

## 【請求項 2】

前記アミド化合物が、式：  

$$R^{17}_n J (O)_x N R^{18} R^{19} \quad (7)$$
 [式中、Jは、炭素、リンおよび硫黄から選ばれ；Jが炭素またはリンの場合、xは1であり；Jが硫黄である場合、xは2であり；JがCである場合、nは1であり；JがPである場合、nは2であり、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、水素、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、炭素環、複素環、アリール、ヘテロアリール、置換オルガノシランまたは置換オルガノシロキサンから独立して選ばれる。]のものである、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 3】

R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>が、置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>アルキル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>アルケニル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>アルキニル；-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1-15</sub>OH；-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1-15</sub>OH；置換もしくは非置換、飽和もしくは不飽和の炭素環もしくは複素環；または置換もしくは非置換のアリールもしくはヘテロアリールから独立して選ばれる、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 4】

Jが炭素であり、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>が、置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>アルキル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>アルケニル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>アルキニル；-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1-15</sub>OH；-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1-15</sub>OH；置換もしくは非置換、飽和もしくは不飽和の炭素環もしくは複素環；または置換もしくは非置換のアリールもしくはヘテロアリールから独立して選ばれる、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記ポリマー(A)100重量部当たり約0.0001～約10重量部の促進剤(C)を含む、請求項1から4のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 6】

成分100部当たり約0.005～約0.05重量部の促進剤(C)を含む、請求項1から4のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 7】

前記促進剤(C)がスズを実質的に含まない、請求項1から6のいずれかの組成物。

## 【請求項 8】

前記ポリマー(A)が、式(1)：  

$$[R^1_c R^2_{3-c} Si - Z -]_n - X - Z - Si R^1_c R^2_{3-c} \quad (1)$$
 [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；ポリエステルエーテル；ならびにR<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、R<sub>2</sub>SiO、RSiO<sub>3/2</sub>および/またはSiO<sub>2</sub>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10

0 であり ; c は 0 から 2 であり ; R および R<sup>1</sup> は、同じ Si 原子で同一でも異なっていてもよく、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル；1 個または複数の C<sub>1</sub>、F、N、O または S で置換された C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル；フェニル；C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub> アルキルアリール；C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub> アリールアルキル；C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> 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<sup>2</sup> は、OH、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> 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<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルキレンの群から選択される二価単位、または 0 である。] を有する、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のポリマー組成物。

## 【請求項 9】

10

前記ポリマー成分 (A) が式 (2) :



[式中、x は 0 ~ 10,000 であり；y は 0 ~ 10,000 であり；c は 0 ~ 2 であり；R はメチルであり；R<sup>1</sup> は、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル；1 個または複数の C<sub>1</sub>、F、N、O または S で置換された C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> アルキル；フェニル；C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub> アルキルアリール；C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub> アリールアルキル；C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub> 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が 10 mol % 未満の量で存在してもよく、好ましくはメチル、ビニル、フェニルであり；R<sup>2</sup> は、OH、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub> アルコキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> アルコキシアルキル、オキシモアルキル、オキシモアリール、エノキシアルキル、エノキシアリール、アミノアルキル、アミノアリール、カルボキシアルキル、カルボキシリール、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキル、カルバマトアリール、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 -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- である。] を有する、請求項 1 から 7 のいずれかに記載のポリマー組成物。

20

## 【請求項 10】

ポリマー (A) が、シリル化ポリウレタン (PUR)、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、ポリエチレン様のシリル化ポリオレフィン、ポリプロピレン、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から選ばれる、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 11】

30

前記架橋剤 (B) が、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、アミノシロキサン、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、アルキルアリールアミノシロキサン、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、請求項 1 から 10 のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項 12】

40

前記架橋剤成分 (B) が、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モ) シラン；ビニルトリス (メチルエチルケトオキシモ) 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シロキサン；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モ) シラン；メチルメトキシビス (エチルメチルケトオキシモ) 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

50

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ペンオキシ)シラン；メチルメトキシジ(Ν-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(Ν,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(Ν,N-ジエチルアミノ)シラン；エチルジメトキシ(Ν-エチルプロピオニアミド)シラン；メチルジメトキシ(Ν-メチルアセトアミド)シラン；メチルトリス(Ν-メチルアセトアミド)シラン；エチルジメトキシ(Ν-メチルアセトアミド)シラン；メチルトリス(Ν-メチルベンズアミド)シラン；メチルメトキシビス(Ν-メチルアセトアミド)シラン；メチルジメトキシ(カプロラクタモ)シラン；トリメトキシ(Ν-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(Ν,N',N'-トリメチルウレイド)シラン；メチルジメトキシ(Ν-アリル-N',N'-ジメチルウレイド)シラン；メチルジメトキシ(Ν-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；メチルジメトキシイソチオシアナトシラン；メチルメトキシジイソチオシアナトシラン、その縮合物、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から9のいずれかに記載の組成物。

10

20

30

40

50

【請求項13】

接着促進剤成分(D)を含む、請求項1から12のいずれかに記載の組成物。

【請求項14】

前記接着促進剤が、(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、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、またはその2種以上の組み合わせから選ばれる、請求項13に記載の組成物。

【請求項15】

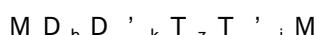
充填剤成分(E)を含む、請求項1から14のいずれかに記載の組成物。

【請求項16】

リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスホン酸、亜リン酸、ホスファイト、亜ホスホン酸エステル、スルファート、スルファイト、擬似ハロゲニド、カルボン酸、アルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、無機酸、アミン、グアニジン、アミジン、無機塩基、またはその2種以上の組み合わせから選ばれる、少なくとも1つの成分(F)を含む、請求項1から15のいずれかに記載の組成物。

【請求項17】

有機官能性シリコン化合物が、式：



[式中、Mは $R^6_3SiO_{1/2}$ であり；Dは $R^7_2SiO_{2/2}$ であり；D'は $R^8_2SiO_{2/2}$ であり、Tは $R^9SiO_{3/2}$ であり；T'は $R^{10}SiO_{3/2}$ であり； $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、水素および一価有機基、例えば、アルキル基、ヘテロアルキル基、アルケニル基、ヘテロアルケニル基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ヘテロアラルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基、エポキシ基、アミノ基、メルカブト基、ポリアルキレンオキシド基、シリコン含有アルキル基、シリコン含有アリール基、アルキル、アリール、アルキルアリール、または少なくとも2個の $R^6$ 、2個の $R^7$ もしくは2個の $R^8$ 基によって形成されたアラルキルブリッジから独立して選ばれ；h、k、zおよびjは、前記有機官能性シリコン化合物の粘度が2.5で約1センチストーク(cSt)～2.5で約2

, 0 0 0 , 0 0 0 センチストーク ( c S t ) となるように選ばれる。 ] の化合物から選ばれる、請求項 1 から 1 6 のいずれかに記載の組成物。

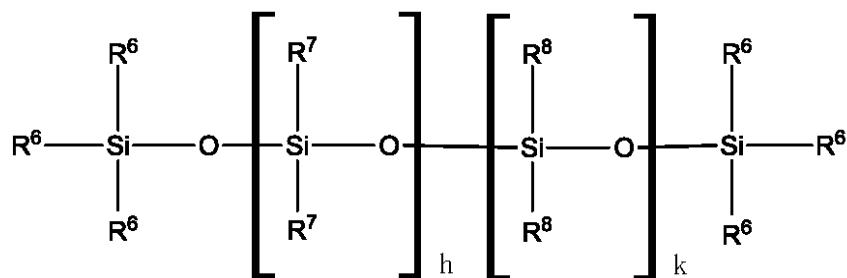
【請求項 1 8】

前記有機官能性基  $R^6 - R^{10}$  が、 C 1 - C 1 3 アルキル基、 C 1 - C 1 3 アルコキシ基、 C 2 - C 1 3 アルケニル基、 C 2 - C 1 3 アルケニルオキシ基、 C 3 - C 6 シクロアルキル基、 C 3 - C 6 シクロアルコキシ基、 C 6 - C 1 4 アリール基、 C 6 - C 1 0 アリールオキシ基、 C 7 - C 1 3 アラルキル基、 C 7 - C 1 3 アラルコキシ基、 C 7 - C 1 3 アルキルアリール基、 C 7 - C 1 3 アルキルアリールオキシ基および C 2 - C 8 エーテル基またはその 2 種以上の組み合わせから独立して選ばれる、請求項 1 7 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記有機官能性シリコン化合物が式 :

【化 1】



10

20

のものである、請求項 1 7 に記載の組成物。

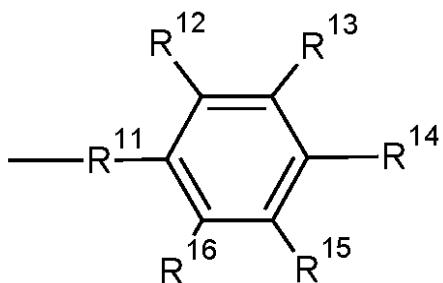
【請求項 2 0】

$R^6$  の少なくとも 1 つが、アルキル、アリール、ヘテロアラルキル、アルコキシおよびエーテル基から独立して選ばれる、請求項 1 9 に記載の組成物。

【請求項 2 1】

少なくとも 1 つの  $R^6$  基が、式 :

【化 2】



30

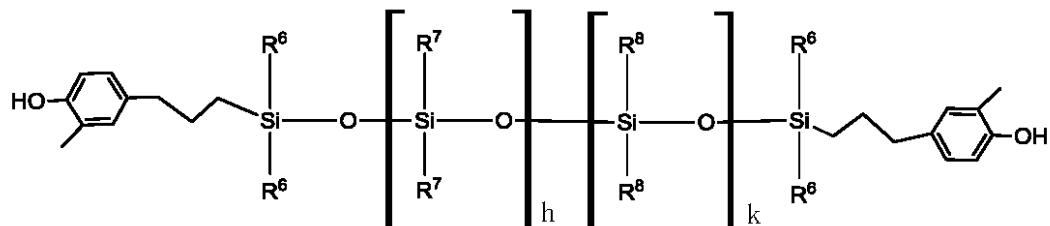
40

[式中、  $R^{11}$  は結合または二価炭化水素であり、  $R^{12}$  、  $R^{13}$  、  $R^{14}$  、  $R^{15}$  および  $R^{16}$  は、水素、ヒドロキシ、アルキル、ヘテロアルキル、アルコキシ、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルケニルオキシ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルコキシ、アリール、ヘテロアリール、アリールオキシ、アラルキル、ヘテロアラルキル、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、アルキルアリールオキシ、アルキル、アラルキル、アルキルアルコキシ、ジアルコキシ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル、または  $R^{12} - R^{13}$  、  $R^{13} - R^{14}$  、  $R^{14} - R^{15}$  および  $R^{15} - R^{16}$  の 1 つもしくは複数によって形成されたヘテロアルキルアリールブリッジ、またはその 2 種以上の組み合わせから独立して選ばれる。] の有機官能性基を含む、請求項 1 9 に記載の組成物。

【請求項 2 2】

前記有機官能性シリコン化合物が、式 :

## 【化3】



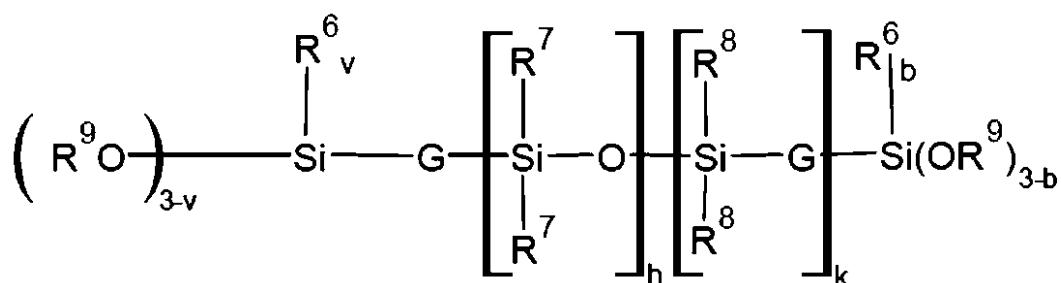
[式中、他のR<sup>6</sup>は、アルキル、アルコキシ、アルケニル、アルケニルオキシ、シクロアルキル、シクロアルコキシ、アリール、アリールオキシ、アラルキル、アルキルアリールおよびアルキルアリールオキシから独立して選ばれる。]のものである、請求項19に記載の組成物。

10

## 【請求項23】

前記有機官能性シリコン化合物が、式：

## 【化4】



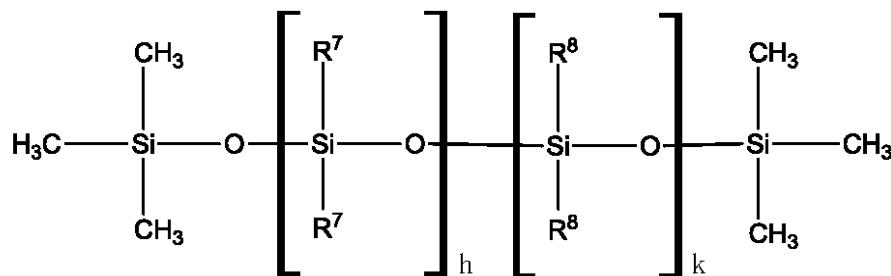
20

のものである、請求項19に記載の組成物。

## 【請求項24】

前記有機官能性シロキサンが、式：

## 【化5】



30

のものである、請求項19に記載の組成物。

## 【請求項25】

(G)が、反復エーテル連結-R-O-R-を含有し、末端官能基として2個以上のヒドロキシル基を有するポリエーテルポリオールから選ばれる低分子量有機ポリマー、および/または約150以上の中沸点を有する高沸点溶媒を含む、請求項1に記載の組成物。

40

## 【請求項26】

成分(A)100重量部当たり約0.1~約10重量部の量の前記有機官能性シリコン化合物、高沸点溶媒および/または低分子量有機ポリマーを含む、請求項1から25のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項27】

一液型組成物である、請求項1から26のいずれかに記載の組成物。

## 【請求項28】

(i)前記ポリマー成分(A)、必要に応じて充填剤成分(E)、および必要に応じて酸性化合物(F)を含む第1の部分；または(i)前記ポリマー成分(A)、必要に応じて前記充填剤成分(E)、および必要に応じて前記架橋剤(B)を含む第1の部分；なら

50

びに( i i )前記架橋剤( B )、前記硬化促進剤( C )、接着促進剤( D )、前記酸性化合物( F )および有機官能性シラン/シロキサン( G )を含む第2の部分を含む二液型組成物であり、前記成分( i )および( i i )の混合による硬化に適用されるまで( i )および( i i )は別々に貯蔵される、請求項1から26のいずれかに記載の組成物。

【請求項29】

( i )前記ポリマー成分( A )、必要に応じて接着促進剤( D )、および必要に応じて酸性化合物( F )を含む第1の部分；ならびに( i i )前記硬化促進剤( C )、少なくとも1個の水素を有する有機官能性シラン/シロキサン( G )、および必要に応じてヒドリド官能性架橋剤( B )を含む第2の部分を含む二液型組成物である、請求項1から16のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項30】

請求項1から29のいずれかに記載の前記組成物または方法から形成された硬化ポリマー。

【請求項31】

エラストマーシール、熱硬化性樹脂シール、接着剤、被膜、封止剤、成形物品、型または印象材の形態をしている、請求項30に記載の硬化ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の相互参照】

【0001】

本出願は、「湿気硬化性組成物」と題する2013年7月2日に出願された米国特許仮出願第61/842,205号明細書の利益を主張し、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。

20

【技術分野】

【0002】

本発明は、反応性シリル基を有する硬化性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金属を含まない触媒系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、水および有機金属の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様々な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強めてきたか、または強めると予想される。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IB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2から3年間で段階的に完全になくす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は、短期の矯正的計画としてのみ考慮することができ、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。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Sn金属系触媒を特定する努力が払われている。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必要がある。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、所望の時間計画中にバルク中にあってもよい。そのため、他の有機金属化合物による有機金属のスズ化合物の置き換えについて多数の提案がある。これらの化合物は、Ca、Ce、Bi、Fe、Mo、Mn、Pb、Ti、V、ZnおよびYなどの

40

50

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は、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ための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を克服する必要性がなお存在する。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、密封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）反応性組成物が硬化する能力を維持することである。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、シリル含有ポリマーおよび無毒な縮合硬化促進剤を含み、スズを含まない硬化性組成物を提供する。一実施形態において、本発明は、縮合硬化促進剤としてアミド化合物を用いる硬化性組成物を提供する。 10

【0006】

一実施形態において、硬化性組成物は、（A）少なくとも反応性シリル基を有するポリマー；（B）架橋剤または鎖伸長剤；および（C）アミド化合物を含む縮合硬化促進剤を含む。一実施形態において、アミドは、式：



[式中、Jは、炭素、リンおよび硫黄から選ばれ；Jが炭素またはリンの場合、xは1であり；Jが硫黄である場合、xは2であり；R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、炭素環、複素環、アリール、ヘテロアリール、置換オルガノシランまたは置換オルガノシロキサンから独立して選ばれる。] のものである。 20

【0007】

一実施形態において、硬化性組成物は、ポリマー（A）100重量部当たり約0.0001～約10重量部（「pt.wt.」）の促進剤（C）を含む。別の実施形態において、硬化性組成物は、ポリマー（A）100部当たり約0.005～約0.05重量部の促進剤（C）を含む。 30

【0008】

一態様において、本発明は、バルクを通して硬化する比較的短い指触乾燥時間、ならびにカートリッジ中で（すなわち湿分のない状態で）長い貯蔵安定性を示す硬化性組成物を提供する。アミド化合物は、予想外にも、有機スズ化合物と同様またははるかに良好な硬化挙動を示すことが見いだされ、したがって、RTV-1およびRTV-2調合物などにおいて、縮合反応を受けることができる反応性シリル基を有する組成物またはそのようなポリマーを含む組成物における有機スズ促進剤に対する置き換えとして適切になり得る。 30

【0009】

アミド化合物を使用する硬化性組成物はまた、カートリッジ中での未硬化組成物の特定の貯蔵安定性、数種の表面への接着、および予測可能な時間スキームにおける硬化速度を示すことができる。

【0010】

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1個の反応性シリル基を有するポリマー；（B）アルコキシシラン、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、エノキシロキサン、アミノシラン、アミノシリコサン、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、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コサン、アルコキシアミノシラン、アルコキシアミノシリコサン、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；（C）アミド化合物から選ばれる促進剤；（D）必要に応じて（B）に列挙された化合物以外のシランまたはシリコサンから選択される、少なくとも1種の接着促進剤；（E）必要に応じて充填剤成分；ならびに（F）リン酸エステル、ホスホン酸エステル、ホスホン酸、亜リン酸、ホスファイト、亜ホスホン酸エステ 40

ル、スルファート、スルファイト、擬似ハロゲニド、分岐C<sub>4</sub> - C<sub>25</sub>アルキルカルボン酸、またはその2種以上の組み合わせから選ばれる少なくとも1種の酸性化合物；ならびに(G)有機官能性シラン、有機官能性シロキサン、高沸点溶媒、低分子量有機ポリマー、ならびに補助成分(H)を含む組成物を提供する。

## 【0011】

一実施形態において、本発明は、スズを実質的に含まない硬化性組成物を提供する。

## 【0012】

一実施形態において、ポリマー(A)は、式：[R<sup>1</sup><sub>c</sub>R<sup>2</sup><sub>3-c</sub>Si - Z - ]<sub>n</sub>-X-Z-SiR<sup>1</sup><sub>c</sub>R<sup>2</sup><sub>3-c</sub>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；ポリエステルエーテル；およびR<sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>、RSiO<sub>3/2</sub>および/またはSiO<sub>4/2</sub>の単位を有するポリオルガノシロキサンから選択され、nは0から100であり、cは0から2であり、R、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同一のシリコン原子で同一でも異なっていてもよく、C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル；1個または複数のC<sub>1</sub>、F、N、OまたはSで置換されたC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>アルキル；フェニル；C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>アルキルアリール；C<sub>7</sub> - C<sub>16</sub>アリールアルキル；C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>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することができる。また別の態様において、R<sup>2</sup>は、OH、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>アルコキシアルキル、アルコキシアリール、オキシモアルキル、オキシモアリール、エノキシアルキル、エノキシアリール、アミノアルキル、アミノアリール、カルボキシアルキル、カルボキシアリール、アミドアルキル、アミドアリール、カルバマトアルキル、カルバマトアリール、またはその2種以上の組み合わせから選択され、Zは、結合、C<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>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。

## 【0013】

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)；MTMSの重縮合物；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；トリス(メチルエチルケトオキシモ)ビニルシラン；トリス(メチルエチルケトオキシモ)メチルシラン；トリス(アセトアミド)メチルシラン；ビス(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(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(プロペンオキシ)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；メチルエトキシビス(N-メチルベンズアミド)シラン；メチルエトキシジベンズアミドシラン；メチルジメトキシ(エチルメチルケトオキシモ)シラン；ビス(エチルメチルケトオキシモ)メチルメトキシシラン；(アセトアルドキシモ)メチルジメトキシシラン；(N-メチルカルバマト)メチルジメトキシシラン；(N-メチルカルバマト)エチルジメトキシシラン；(イソプロペンオキシ)メチルジメトキシシラン；(イソプロペンオキシ)トリメトキシシラン；トリス(イソプロペンオキシ)メチルシラン；(ブタ-2-エン-2-オキシ)メチルジメトキシシラン；(1-フェニルエテンオキシ)メチルジメトキシシラン；2-(1-カルボエトキシ)プロペンオキシメチルジメトキシシラン；ビス(N-メチルアミノ)メチルメトキシシラン；(N-メチルアミノ)ビニルジメトキシシラン；テトラキス(N,N-ジエチルアミノ)シラン；メチルジメトキシ(N-メチルアミノ)シラン；メチルトリス(シクロヘキシルアミノ)シラン；メチルジメトキシ(N-エチルアミノ)シラン；ジメチルビス(N,N-ジメチルアミノ)シラン；メチルジメトキシ(N-イソプロピルアミノ)シランジメチルビス(N,N-ジエチルアミノ)シラン；エチルジメトキシ(N-エチルプロピオニアミド)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 (O-エチルアセトイミダト) シラン；メチルジメトキシ (O-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 - イソチオシアナトシラン；メチルメトキシジイソチオシアナトシラン；メチルトリアセトキシシラン；メチルメトキシジアセトキシシラン；メチルエトキシジアセトキシシラン；メチルイソプロポキシジアセトキシシラン；メチル (n-プロポキシ) ジアセトキシシラン；メチルジメトキシアセトキシシラン；メチルジエトキシアセトキシシラン；メチルジイソプロポキシアセトキシシラン；メチルジ (n-プロポキシ) アセトキシシラン；またはその縮合物；またはその 2 種以上の組み合わせから選択される。

## 【0014】

一実施形態によると、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(トリアルコキシシリアルキル) アミン、トリス(トリアルコキシシリアルキル) アミン、トリス(トリアルコキシシリアルキル) シアヌラート、トリス(トリアルコキシシリアルキル) イソシアヌラート、(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択される。

## 【0015】

一実施形態によると、成分 (F) は、式:  $(R^3O)PO(OH)_2$  のリン酸エステル；式  $(R^3O)P(OH)_2$  の亜リン酸エステル；または式  $R^3P(O)(OH)_2$  のホスホン酸から選択される。別の態様において、 $R^3$  は、 $C_1 - C_{18}$  アルキル、 $C_2 - C_{20}$  アルコキシアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{12}$  アルキルアリール、 $C_2 - C_4$  ポリアルキレンオキシドエステルまたはジエステルとのその混合物；分岐  $C_4 - C_{14}$  アルキルカルボン酸；またはその 2 種以上の組み合わせから選択される。

## 【0016】

一実施形態によると、組成物は、ポリマー成分 (A) 100 重量 % に対して約 1 から約 10 重量 % の架橋剤成分 (B) を含む。

## 【0017】

一実施形態によると、架橋剤成分 (B) は、水および硬化速度修飾成分 (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。

## 【0018】

一実施形態によると、ポリマー成分 (A) は、骨格中の式  $[R_2SiO]$  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、 $C_1 - C_{10}$  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； $C_2 - C_{20}$  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。

## 【0019】

一実施形態によると、縮合促進剤 (C) は、成分 (A) 100 重量部当たり約 0.1 から約 7 重量部の量で存在する。

## 【0020】

一実施形態によると、硬化速度修飾成分 (F) は、成分 (A) 100 重量部当たり約 0.02 から約 7 重量部の量で存在する。

## 【0021】

一実施形態によると、ポリマー成分 (A) は式:  $R^{2_{3-c}}R^{1_c}Si - Z - [R_2SiO]_x - [R^{1_2}SiO]_y - Z - SiR^{1_c}R^{2_{3-c}}$  を有し、ここで、x は 0 から 10, 000 であり；y は 0 から 10, 000 であり；c は 0 から 2 であり；R はメチルである。別の態様において、 $R^1$  は、 $C_1 - C_{10}$  アルキル；1 個もしくは複数の C1、F、N、O または S で

10

20

30

40

50

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； $C_2$  -  $C_{20}$  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、他のシロキサン単位が 10 モル%未満の量で存在してもよく、好ましくはメチル、ビニル、フェニルであり、また別の実施形態において、R<sup>2</sup>は、O H、 $C_1$  -  $C_8$  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択され、Zは、-O-、結合または- $C_2H_4$ -である。

## 【0022】

一実施形態によると、本組成物は、アルキルベンゼン、リン酸トリアルキル、リン酸トリアリール、フタル酸エステル、アリールスルホン酸エステルから選択され、少なくとも 0.86 の粘度密度定数 (VDC) を有し、ポリオルガノシロキサンおよび促進剤成分 (C) と混和性である溶媒、反応基がなく 25 で 2000 MPa·s 未満の粘度を有するポリオルガノシロキサン、またはその 2 種以上の組み合わせをさらに含む。

10

## 【0023】

一実施形態によると、本組成物は一液型組成物として提供される。

## 【0024】

一実施形態によると、本組成物は、100 重量%の成分 (A)、0.1 ~ 約 10 重量% の少なくとも 1 種の架橋剤 (B)、0.01 ~ 約 7 重量% の促進剤 (C)、0.1 ~ 約 1.5 重量% の接着促進剤 (D)、0 ~ 約 300 重量% の成分 (E)、0.01 ~ 約 8 重量% の硬化速度修飾成分 (F)、0 ~ 15 重量% の有機官能性シロキサン、高沸点溶媒、低分子量有機ポリマー、またはその 2 種以上の組み合わせ (G) 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。

20

## 【0025】

一実施形態によると、本組成物は、二液型組成物であって、(i) ポリマー成分 (A)、必要に応じて充填剤成分 (E)、および必要に応じて酸性化合物 (F) を含む第 1 の部分；ならびに (ii) 架橋剤 (B)、硬化促進剤成分 (C)、接着促進剤 (D)、酸性化合物 (F)、有機官能性シラン、有機官能性シロキサン、高沸点溶媒、低分子量有機ポリマー、またはその 2 種以上の組み合わせ (G) を含む第 2 の部分を含み、成分 (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二液型組成物である。

30

## 【0026】

一実施形態によると、部分 (i) は、100 重量%の成分 (A)、および 0 ~ 70 重量部の成分 (E) を含み、部分 (ii) は、0.1 ~ 10 重量部の少なくとも 1 種の架橋剤 (B)、0.01 ~ 7 重量部の促進剤 (C)、0 ~ 10 重量部の接着促進剤 (D)、および 0.001 ~ 3 重量部の硬化速度修飾成分 (F) を含む。

## 【0027】

一実施形態によると、部分 (i) は、100 重量%の成分 (A)、0 ~ 70 重量部の成分 (E) を含み；部分は、0.1 ~ 10 重量部の少なくとも 1 種の架橋剤 (B)、0.01 ~ 3 重量部の硬化速度修飾成分 (F) を含み、部分 (ii) は、0.01 ~ 7 重量部の促進剤 (C)、必要に応じて 0 ~ 10 重量部の接着促進剤 (D)、必要に応じて 0 ~ 1.5 重量部の有機官能性シラン、有機官能性シロキサン、高沸点溶媒、低分子量有機ポリマー、またはその 2 種以上の組み合わせ (G)、必要に応じて 0.01 ~ 3 重量部の補助成分 (H) を含む。

40

## 【0028】

別の態様において、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) シロキサン結合を含まない、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、アミノシロキサン、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、アルキルアミドシロキサン、アリー

50

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、アルキルア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、その縮合物、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)アミド化合物を含む縮合促進剤とを含む組成物を提供する。

【0029】

別の態様において、本発明は、組成物を環境空気に曝露する工程を含む硬化物を得る方法を提供する。

【0030】

一実施形態によると、硬化物を得る方法は、第1の部分および第2の部分を合わせて混合物を硬化させる工程を含む。

【0031】

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および／または成形用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。

【0032】

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。

【0033】

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。

【0034】

別の態様において、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)反応性シリル基を有するポリマー、(C)アミド、(D)接着促進剤、および(G)有機官能性シラン、有機官能性シロキサン、高沸点溶媒、低分子量有機ポリマー、またはその2種以上の組み合わせを含み、ここで、成分(G)は、少なくとも1種のヒドリドシリル基を有する化合物を含む組成物を提供する。

【0035】

本組成物は、良好な貯蔵安定性を示し、様々な表面に接着することが見いだされた。一実施形態において、硬化性組成物は熱可塑性の表面に優れた接着を示す。

【発明の詳細な説明】

【0036】

本発明は、縮合硬化促進剤としてアミド化合物を用いる硬化性組成物を提供する。アミド化合物を含む組成物は、良好な硬化特性を示し、シリコーンの湿気支援縮合硬化の加速という点で、DBTDLなどの有機スズ化合物を用いる組成物と比べて、さらに同様のまたは優れた硬化特性を示し、その結果、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架橋シリコーンをもたらすことができる。さらに、アミド化合物はまた改善された貯蔵安定性を示す。

【0037】

本明細書において使用される場合、「アルキル」は、直鎖、分岐および環式アルキル基を含む。アルキルの特定の非限定的な例は、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、エチルヘキシル、シクロヘキシルなどを含むがこれらに限定されない。

【0038】

本明細書において使用される場合、「置換アルキル」は一個もしくは複数の置換基を含有するアルキル基を含み、その基を含有する化合物が受けるプロセス条件において置換基は不活性である。置換基は、また、実質的にプロセスと干渉しない。本明細書において使用される場合、非置換は、特定の部分がその構成原子上の水素原子を担持していること、例えば非置換メチルのCH<sub>3</sub>を意味する。置換は、有機化学において知られている通常の官能基を基が担持することができることを意味する。

【0039】

本明細書において使用される場合、「アリール」は、1個の水素原子が取り除かれた任意の芳香族炭化水素の非限定的な基を含む。アリールは、1個または複数の芳香環を有し

10

20

30

40

50

ていてもよく、縮合しているかまたは単結合もしくは他の基によって結合してもよい。アリールの非限定的な具体例は、トリル、キシリル、フェニルおよびナフタレン基を含むが、これらに限定されない。

【0040】

本明細書において使用される場合、「置換アリール」は、「置換アルキル」の上の定義に述べたように置換された芳香族基を含む。アリールと同様に、置換アリールは1個または複数の芳香族環を有していてもよく、縮合しているかまたは単結合もしくは他の基によって結合してもよい。しかし、置換アリールがヘテロ芳香族環を有する場合は、置換アリール基の自由原子価は、炭素の代わりにヘテロ芳香族環のヘテロ原子（窒素など）であってもよい。一実施形態において、本明細書の置換アリール基は1～約30個の炭素原子を含む。

10

【0041】

本明細書において使用される場合、「アルケニル」は、1個または複数の炭素-炭素二重結合を含有する任意の直鎖、分岐または環式アルケニル基を含み、ここで、置換の場所は炭素-炭素二重結合または基中のどこか他のところのいずれかであってもよい。アルケニルの特定および非限定的な例は、ビニル、プロペニル、アリル、メタリル、エチリデニルノルボルナンなどを含むがこれらに限定されない。

【0042】

本明細書において使用される場合、「アルキニル」は、1個または複数の炭素-炭素三重結合を含む任意の直鎖、分岐または環式アルキニル基を含み、ここで、置換の場所は炭素-炭素三重結合または基中のどこか他のところのいずれかであってもよい。

20

【0043】

本明細書において使用される場合、「不飽和」とは、1個または複数の二重または三重結合を指す。一実施形態において、それは炭素-炭素二重または三重結合を指す。

【0044】

一実施形態において、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）；架橋剤成分（B）；アミド化合物を含む硬化促進剤成分（C）；必要に応じて接着促進剤成分（D）；任意選択の充填剤成分（E）；任意選択の酸性化合物（F）；有機官能性シラン、有機官能性シロキサン、高沸点溶媒、低分子量有機ポリマー、またはその2種以上の組み合わせ（G）；および必要に応じて補助成分（H）を含む組成物を提供する。

30

【0045】

ポリマー成分（A）は、反応性シリル基を有する、液体または固体系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のために要望に応じて任意の架橋可能なポリマーから選ぶことができる。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（A1）またはシロキサン結合を含まない有機ポリマー（A2）を含み、ここで、ポリマー（A1）および（A2）は反応性シリル基を含む。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～約90重量%の量で存在してもよい。一実施形態において、硬化性組成物は、約100重量部のポリマー成分（A）を含む。

40

【0046】

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（1）：



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<sup>1</sup>は、直鎖もしくは分岐アルキル、直鎖もしくは分岐ヘテロアルキル、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、直鎖もしくは分岐アラルキル、直鎖もしくは分岐ヘテロアラルキル、またはその2種以上の組み合わせから選択されてもよい。一実施形態において、R<sup>1</sup>は、C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル；1個もしくは複数のC<sub>1</sub>、F、N、OまたはSで置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル；フェニル；C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>アルキルアリール；C<sub>7</sub>-C<sub>16</sub>アリー

50

ルアルキル；C<sub>2</sub> - C<sub>20</sub>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てもよい。例示の基は、メチル、トリフルオロプロピルおよび/またはフェニル基である。

【0047】

R<sup>2</sup>は水などのプロトン性剤に対して反応性の基であってもよい。R<sup>2</sup>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、アリールカルボキシ、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。一実施形態において、R<sup>2</sup>は、OH、C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>アルコキシ、C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>アルコキシアルキル、アミノ、アルケニルオキシ、アルキルオキシモ、アルキルアミノ、アリールアミノ、アルキルカルボキシ、アリールカルボキシ、アルキルアミド、アリールアミド、アルキルカルバマト、アリールカルバマトまたはその2種以上の組み合わせから選択される。  
10

【0048】

Zは、O、1個または複数の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の結合であってもよい。連結基Zが炭化水素基である場合、Zはシリコン-炭素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<sub>1</sub> - C<sub>14</sub>アルキレンから選択される。

【0049】

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；ポリエステルエーテル；およびR<sup>1</sup>が上記のように定義されるR<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO、R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>および/またはSiO<sub>2</sub>の単位を有するポリオルガノシロキサンから選ばれる。Xは、酸素または炭化水素基を越して、上記の反応基R<sup>2</sup>を含む末端シリル基に連結したシロキシ単位、炭化水素基を越して、上記の1個もしくは複数の反応基R<sup>2</sup>を含むシリコン原子に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のポリマー単位であってもよい。炭化水素基Xは、アミド、エステル、エーテル、ウレタン、エステル、および/またはウレアを形成するN、S、OまたはPなどの1個もしくは複数のヘテロ原子を含むことができる。一実施形態において、Xの平均重合度(P<sub>n</sub>)は、6を超える、例えばR<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>、R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>、R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>および/またはSiO<sub>4/2</sub>のポリオルガノシロキサン単位でなければならない。式(1)において、nは0から100；望ましくは1であり、cは0から2、望ましくは0から1である。  
20

【0050】

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、ポリオキシテトラメチレン、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またはラクトンの開環重合によって製造されたポリエステルポリマー；アクリル酸C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub>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；ポリカルボナート；ポリスルフィドポリマー；-カブ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、-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などのポリアミドポリマー、コポリマーのポリアミド、ポリウレタンまたはポリウレアを含む。  
30  
40  
50

## 【0051】

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、またはポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル、ポリカルボナート、ポリウレタン、ポリウレア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。

## 【0052】

式(1)中の反応性シリル基は、公知の方法によってヒドロシリル化による不飽和炭化水素と反応する能力を有する官能基を含むシラン、または縮合または開環反応によって反応性シリル基と連結するプレポリマー中のSiOH、アミノアルキルまたは-アリール、HOOC-アルキルまたは-アリール、HO-アルキルまたは-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) 脱離基(L基)および水素の付加生成物(L基+H)が放出される間にシロキシ結合 Si-O-SiR<sup>1c</sup>R<sup>2c</sup>が形成される、シラン(L基)SiR<sup>1c</sup>R<sup>2c</sup>との縮合反応を受けることができるSiOH基を有するシロキサンプレポリマー；

(ii) ヒドロシリル化またはラジカル反応によってシラン(SiHなど)もしくは不飽和基のSiH基またはラジカル活性基と反応することができる不飽和基を有するシラン；および、

(iii) シリル機能性高分子を得るために反応性プレポリマーを有機官能性シランと連結すべく、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することができる、OH、SH、アミノ、エポキシ、-COCl、-COOH基を有する有機または無機のプレポリマーを含むシラン。

## 【0053】

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-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モシラン、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。

## 【0054】

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)<sub>3</sub>)を含む。ハイドロジェンクロロシラン(Hydrogen chloride silane)は原理的に可能であるが、しかし、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き換え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、メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを含む。方法(iii)の下での反応

10

20

30

40

50

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基とラジカル誘発される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。

## 【0055】

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。

## 【0056】

シランとプレポリマーとの間の望ましい反応生成物は以下の構造を含む：

-SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>O-SiR<sup>1</sup><sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-SiR<sup>1</sup><sub>c</sub>R<sup>2</sup><sub>3-c</sub>、または(炭化水素)-[Z-SiR<sup>1</sup><sub>c</sub>R<sup>2</sup><sub>3-c</sub>]<sub>n</sub>。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に反応性がある有機官能基を有するシランを含むがこれらに限定されない。

## 【0057】

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-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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)エチルトリエトキシシラン、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。

## 【0058】

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ロック化したアミンまたはイソシアナート(-'-)-'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、欧州特許出願公開第0947531号明細書に開示され、複素環窒素化合物(カブ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。

## 【0059】

方法(iii)の下での反応に適するプレポリマーの例は、一実施形態では高分子量(M<sub>w</sub>、重量平均分子量>6000g/モル)および1.6未満の多分散性M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>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ナートなど)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。

## 【0060】

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

## 【0061】

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<sub>n</sub>に基づく平均重合度は、好ましくは

10

20

30

40

50

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300mPa·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。

## 【0062】

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方法、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金属-ポルフィリン錯体触媒を使用する重合方法、複合金属シアニド錯体触媒を使用する重合方法（例えば、米国特許第3,427,256号明細書；第3,427,334号明細書；第3,278,457号明細書；第3,278,458号明細書；第3,278,459号明細書；第3,427,335号明細書；第6,696,383号明細書；および第6,919,293号明細書に開示されている）を含むがこれらに限定されない。

10

## 【0063】

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。

## 【0064】

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、アルファメチルスチレン、ジメチルスチレン、ベータピネン、インデン、および、例えば、ビニルトリアルコキシシラン、例えは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-メタクリロイロキシプロピルトリメトキシシラン、およびガンマ-メタクリロイロキシプロピルメチルジメトキシシランを含むがこれらに限定されない。

20

## 【0065】

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。

30

## 【0066】

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)であつてもよい。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)イソシアナート末端ポリウレタン(PUR)プレポリマーを適切なシラン、例えは、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に例えはメルカプタン、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、例えは1から3個のアルコキシ基を有する適切なイソシアナ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ナ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

20

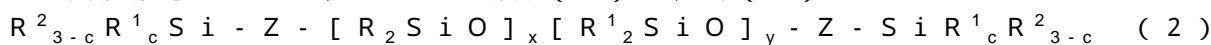
30

40

50

## 【0067】

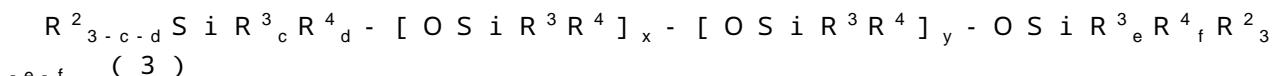
一実施形態において、ポリマー成分(A)は、式(2)：



のポリマーであってもよく、ここで、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Zおよびcは式(2)に関して上に定義され；RはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>アルキル(例示としてはメチルであるアルキル)であり；xは0から約10,000、一実施形態において11から約2500であり；yは0から約10,000；好ましくは0から500である。一実施形態において、式(2)の化合物中のZは、結合または二価C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>アルキレン基であり、特に-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-が好ましい。

## 【0068】

一実施形態において、ポリマー成分(A)は、式(3)：



のポリオルガノシロキサンであってもよい。R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、同じシリコン原子上で同一でも異なっていてもよく、水素；C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>アルキル；C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>ヘテロアルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>シクロアルキル；C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>ヘテロシクロアルキル；C<sub>6</sub>-C<sub>13</sub>アリール；C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>アルキルアリール；C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>アリールアルキル；C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>ヘテロアリール；C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>ヘテロアリールアルキル；C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>ヘテロアルキルアリール；C<sub>2</sub>-C<sub>100</sub>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。R<sup>2</sup>、c、xおよびyは上に定義された通りであり；dは0、1または2であり；eは0、1または2であり；fは0、1または2である。

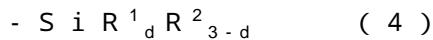
## 【0069】

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(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)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の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。

## 【0070】

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

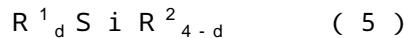
シリル基は式(4)：



であってもよく、ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $d$ は上に定義した通りである。

【0071】

ポリシリコン組成物は、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)：



であり、ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $d$ は上に定義した通りである。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、水の存在下で1個または複数の $\text{R}^2$ 基は加水分解され放出されるがすべてとは限らず、次いで中間のシラノールは縮合反応を受けて $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合および水を与える。平均重合度は、2から10の $\text{Si}$ 単位を有する化合物を結果として得ることができる。

10

【0072】

一実施形態において、架橋剤は、式 $\text{R}^3_d (\text{R}^1\text{O})_{4-d} \text{Si}$  [式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ および $d$ は上記のように定義されている。]を有するアルコキシシランである。別の実施形態において、架橋剤は式 $(\text{R}^3_d (\text{R}^1\text{CO}_2)_{4-d} \text{Si}$  [式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ および $d$ は上記のように定義されている。]を有するアセトキシシランである。なお別の実施形態において、架橋剤は式 $\text{R}^3_d (\text{R}^1\text{R}^4\text{C}=\text{N}-\text{O})_{4-d} \text{Si}$  [式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $d$ は上記のように定義される。]を有するオキシモシランである。

20

【0073】

本明細書において使用される場合、架橋剤という用語は、(A)で定義していない1分子当たり少なくとも2個の加水分解性基および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、アルコキシシラン、アルコキシシリコン、オキシモシラン、オキシモシリコン、エノキシシラン、エノキシシリコン、アミノシラン、アミノシリコン、カルボキシシラン、カルボキシシリコン、アルキルアミドシラン、アルキルアミドシリコン、アリールアミドシラン、アリールアミドシリコン、アルコキシアミノシラン、アルキルアリールアミノシリコン、アルコキシカルバマトシラン、アルコキシカルバマトシリコン、イミダトシラン、ウレイドシラン、イソシアナトシラン、イソチオシアナトシラン、その縮合物、およびその2種以上の組み合わせから選択されてもよい。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；TEOSの重縮合物、メチルトリメトキシシラン(MTMS)；MTMSの重縮合物、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ノキシシラン；メチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン；ビニルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン；3,3,3-トリフルオロプロピルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン；メチルトリス(イソプロペノキシ)シラン；ビニルトリス(イソプロペノキシ)シラン；ポリケイ酸エチル；ジメチルテトラアセトキシジシリコン；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モ)シラン；メチルメトキシビス(エチルメチルケトオキシモ)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ノキシシラン；トリメトキシイソプロペノキシシラン；メチルトリイソプロペノキシシラン；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-フェニルエテノキシ)シラン；メチルジメトキシ-2-(1-カルボエトキシプロペノキシ)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

30

40

50

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-エチルプロピオニアミド）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（カプロラクタモ）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；メチルジメトキシイソチオシアナトシラン；メチルメトキシジイソチオシアナトシラン、その縮合物またはその2種以上の組み合わせから選択されてもよい。

10

## 【0074】

一実施形態において、架橋剤は、組成物の約1～約10重量%の、またはポリマー成分（A）100重量部当たり約0.1～約10重量部の量で存在してもよい。別の実施形態において、架橋剤は、ポリマー成分（A）100重量部当たり約0.1～約5重量部の量で存在してもよい。なお別の実施形態において、架橋剤は、ポリマー成分（A）の100重量部当たり約0.5～約3重量部の量で存在してもよい。本明細書および特許請求の範囲中の他の箇所のように、ここでも、数値を組み合わせて新規または未開示の範囲を形成してもよい。

20

## 【0075】

プレポリマーZ'-X-Z'間の反応によって消費されず、R<sup>5</sup>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ができ、接着促進剤成分（D）および/または補助成分（H）に定義され数えられる。

20

## 【0076】

一実施形態において、縮合促進剤（C）はアミド化合物を含む。本発明者らは、アミド化合物が反応性シリル基を有する化合物を含む組成物の硬化を加速することができることを見いだした。アミド化合物は、一実施形態において、さらにそのような組成物における触媒と考えることができる。

30

## 【0077】

一実施形態において、縮合硬化促進剤（C）は、式（6）：



[式中、Jは、炭素、リンおよび硫黄から選ばれ；Jが炭素またはリンの場合、xは1であり；Jが硫黄である場合、xは2であり；R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、アルキル、置換アルキル、アルケニル、置換アルケニル、アルキニル、置換アルキニル、炭素環、複素環、アリールまたはヘテロアリール、置換オルガノシランまたは置換オルガノシロキサン、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>のポリマーまたはオリゴマーから独立して選ばれる。]のアミド化合物を含む。

40

## 【0078】

一実施形態において、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>アルキル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルケニル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>アルキニル；-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1-15</sub>OH；-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1-15</sub>OH；置換もしくは非置換、飽和もしくは不飽和の炭素環もしくは複素環；または置換もしくは非置換のアリールもしくはヘテロアリールから独立して選ばれる。一実施形態において、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>アルキル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>アルケニル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>アルキニル；-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>1-7</sub>-R；-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>1-7</sub>-R；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>アルキ

50

ル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖 C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>アルケニル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖 C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>アルキニル；置換もしくは非置換、飽和もしくは不飽和の炭素環もしくは複素環；または置換もしくは非置換のアリールもしくはヘテロアリールである。

【0079】

一実施形態において、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖 C<sub>1</sub> - C<sub>5</sub>アルキル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖 C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>アルケニル；置換もしくは非置換、分岐もしくは直鎖 C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>アルキニル；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ピロリジニル、ピペリジル、イミダゾリジニル、ピラゾリジニル、ピラゾリニル、ピペラジニル、モルホリニル、クロマニル、インドリニルなど（その対応するイソ形を含めて）から選択される、置換もしくは非置換、飽和もしくは不飽和の炭素環もしくは複素環；またはフェニル、ベンジル、ナフチル、フリル、ベンゾフラニル、ピラニル、ピラジニル、チエニル、ピロリル、イミダゾリル、ピリジル、ピリミジニル、ピリダジニル、インドリル、インドリジニル、インドアゾリル、ブリニル、キノリル、チアゾリル、フタラジニル、キノキサリニル、キナゾリニル、ベンゾチエニル、アントリル、フェナントリルなど（その対応するイソ形を含めて）から選択される、置換もしくは非置換、縮合もしくは非縮合のアリールもしくはヘテロアリールから独立して選ばれる。

10

【0080】

一実施形態において、R<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、ピリジニルまたはピロリジニルから独立して選ばれる。

20

【0081】

今論じたR<sup>17</sup>、R<sup>18</sup>およびR<sup>19</sup>基は、アルキル、アルケニル、アルキニル、炭素環および複素環がそれ自体、非置換でも置換であってもよいことを企図する。アルキル、アルケンおよびアルキン基は、示すように、直鎖または分岐構造であってもよい。不飽和の部分、例えばアルケン、アルキン、不飽和炭素環または不飽和複素環について、不飽和度は、特定の部分内で1個の不飽和から可能な最大値に変化してもよい。不飽和基はまた、二重および三重結合の混合であってもよい。

30

【0082】

一実施形態において、R<sup>18</sup>は水素であり、R<sup>19</sup>はC<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>直鎖または分岐アルキル基であり、R<sup>17</sup>はC<sub>10</sub> - C<sub>30</sub>直鎖または分岐アルキル基である。

【0083】

アミドは任意の適切なプロセスまたは反応によって調製することができる。一実施形態において、アミドは、アミンを好適な酸と反応させることにより調製される（例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸などと反応させたアミド）。一実施形態において、アミドは、組成物の調合前に他の成分と一緒に適切な酸およびアミンを混合し約30～約90

40

の温度でそれらを加熱することにより、または約30～約90の温度でアミンおよび酸を混合し他の成分と混合することによってインサイチューで製造することができる。

【0084】

一実施形態において、アミド化合物が、成分(A)100重量部に対して約0.0001～約10重量部；成分(A)100重量部当たり約0.001～約7重量部；成分(A)100重量部当たり約0.01～約5重量部；成分(A)100重量部当たり約0.1～約2.5重量部の量で存在するか加えられるように縮合硬化促進剤(C)を硬化性組成物に加えることができる。なお別の実施形態において、アミド化合物は、ポリマー(A)100重量部当たり約0.005～約7.0重量部；0.01～約7.0重量部；約0.05～約5重量部；約0.1～2.5重量部；約0.5～約2重量部；さらに約1～約1.5重量部の量で硬化性組成物に加えることができる。別の実施形態において、アミド化合物は、成分(A)100重量部当たり約0.005～約0.05重量部の量で存在する。本明細書および特許請求の範囲中の他の箇所のように、ここでも、数値を組み合わせて

50

新規または未開示の範囲を形成することができる。促進剤としてのアミド化合物の量の増加は、表面硬化の硬化速度を高め、指触乾燥表面およびバルクを通しての完全硬化の硬化時間を減少させる。

#### 【0085】

本組成物は、成分(A)または(B)とは異なる接着促進剤成分(D)をさらに含む。一実施形態において、接着促進剤(D)は、成分(B)のシランと同一でないか、またはポリマー(A)を末端封鎖するのに必要なシランの量を超える量で存在する、基R<sup>5</sup>、例えば、アミノシランおよび他のシランを含む有機官能性シランであってもよい。(A)を作製する反応における未反応シラン(B)または(D)の量は、末端封鎖反応の後、200までより高温および1mbarまでの真空で(A)の0.1重量%を超えて遊離シランを蒸発させることで規定することができる。

10

#### 【0086】

したがって、有利には、所望の場合、反応性シリル基を含有するシリコーン/非シリコーンポリマーの金属錯体の触媒作用による縮合硬化の速度を微調整するために、幾つかの選択されるアミンを添加することができる。

#### 【0087】

一実施形態において、本組成物は、一般式(7)：

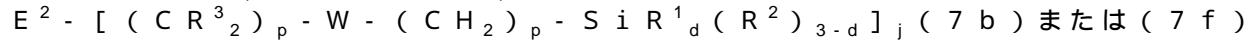
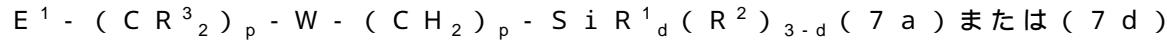


[式中、R<sup>5</sup>はE-(CR<sup>3</sup>)<sub>2</sub>h-W-(CH<sub>2</sub>)<sub>h</sub>-であり；R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびdは上記の通りであり；gは1または2であり；d+g=1~2であり；pは0~8であり、同一でも異なっていてもよい。]によって記載される基R<sup>5</sup>を含む接着促進剤(D)を含む。

20

#### 【0088】

適切な化合物の非限定的な例は以下を含む：



式中、jは2~3である。

20

#### 【0089】

基Eは、基E<sup>1</sup>またはE<sup>2</sup>のいずれかから選択されてもよい。E<sup>1</sup>は、アミン、-NH<sub>2</sub>、-NHR、-(NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>a</sub>NHR、NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、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を含む一価の基から選択されてもよい。E<sup>2</sup>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からなる群から選択されてもよい。基Wは基W<sup>1</sup>またはW<sup>2</sup>のいずれかから選択されてもよい。W<sup>1</sup>は、単結合、-CR<sub>2</sub>-、-O-、-NR-、-S-、-S-S-、-S-S-S-S-、-SiR<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(O)O-、-C(O)NR-、-O-C(O)-O-、-O-C(O)-NR-、-NR-C(O)-O-、-RN-CO-NR-、-S-C(S)-O-、-O-C(S)-S-、-NR-C(O)-S-、-S-C(O)-NR-、-S-C(S)-S-、-SO<sub>2</sub>-、-S(O)-、-P(O)(R)-、-O-P(O)(OR)-O-から選択されるヘテロ原子基、およびエポキシ単位からなる群から選択されてもよい。W<sup>2</sup>は、単結合、-CR<sub>2</sub>-、-O-、-S-、-S-S-、-S-S-S-、-S-、-SiR<sub>2</sub>-、-C(O)-、-C(O)O-、-O-C(O)-O-、-S-C(S)-O-、-O-C(S)-S-、-S-C(S)-S-、-SO<sub>2</sub>-、-S(O)-、-P(O)(R)-、-O-P(O)(OR)-O-から選択されるヘテロ原子基およびエポキシ単位からなる群から選択されてもよい。R<sup>5</sup>は、水素および上に定義されるRから選択されてもよい。R<sup>1</sup>は、上に定義されるのと同一でも異なっていてもよい。

30

R<sup>3</sup>は、メチル、エチルなどのC<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-アルキル、C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-アルコキシアルキル、C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-アルキルカルボキシ、およびC<sub>4</sub>-C<sub>100</sub>-ポリアルキレンオキシドから選択されてよく、同一でも異なっていてもよい。

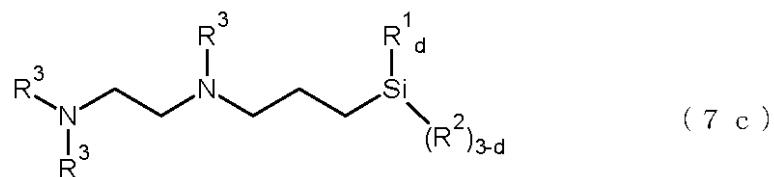
40

#### 【0090】

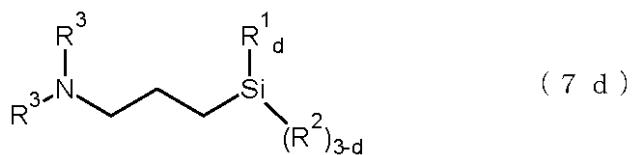
接着促進剤成分(D)の非限定的な例は以下を含む：

50

【化 1】

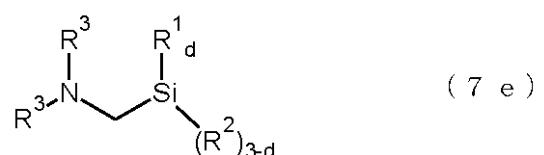


( 7 c )

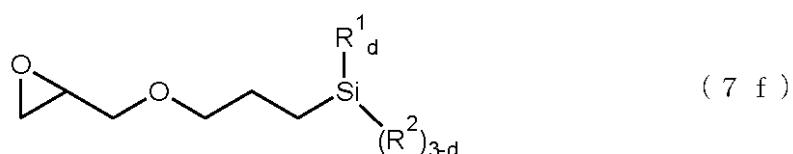


( 7 d )

10

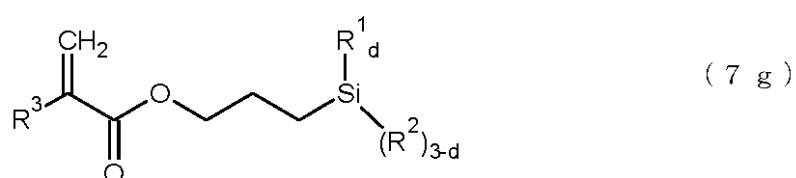


( 7 e )

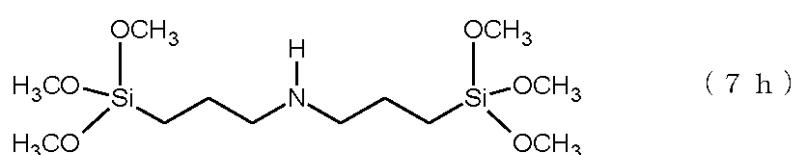


( 7 f )

20

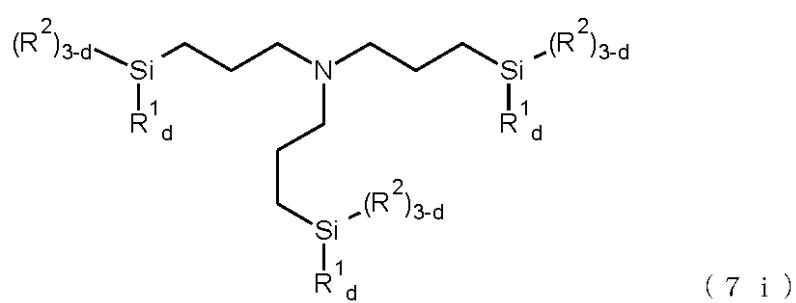


( 7 g )

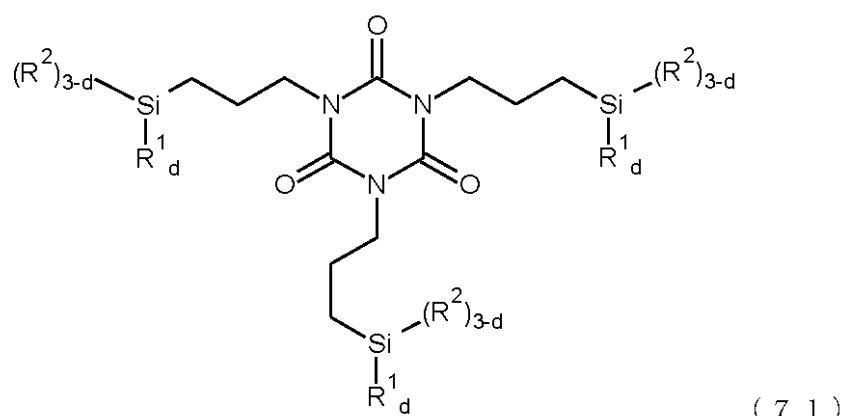
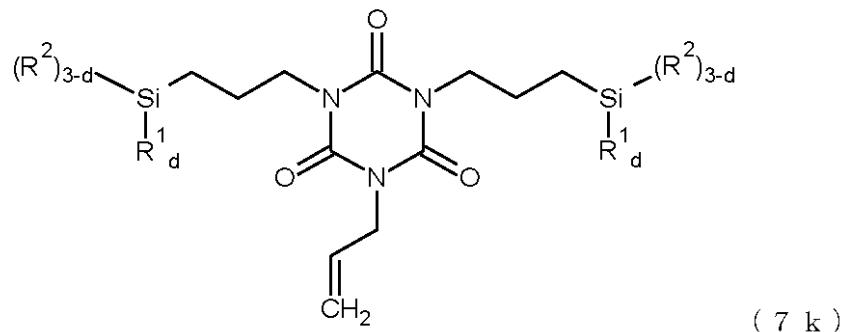
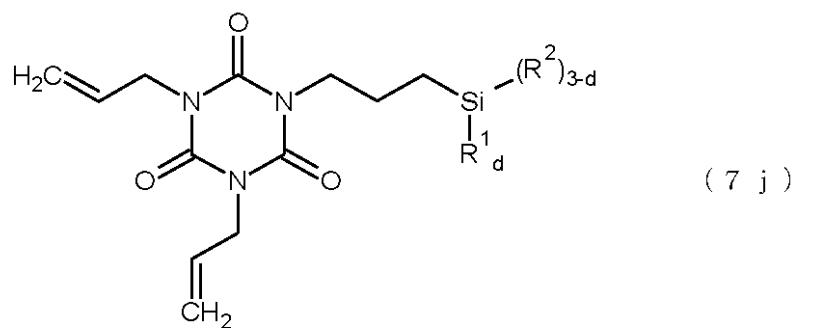


( 7 h )

30

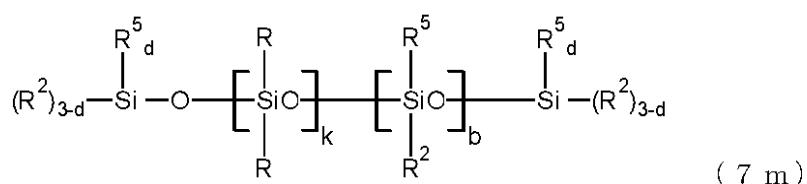


( 7 i )



[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびdは上に定義された通りである。]。接着促進剤成分(D)の例は、式(7a-7l)の化合物を含む。さらに、化合物(D)の式(7b)は、式(7m)：

【化2】



[式中、R、R<sup>2</sup>、R<sup>5</sup>およびdは上に定義された通りであり；kは0～6（一実施形態において、望ましくは0）であり；bは上記の通り（一実施形態において望ましくは0～5）であり；1+b=10である。]の化合物を含むものとする。一実施形態において、R<sup>5</sup>は以下から選択される：

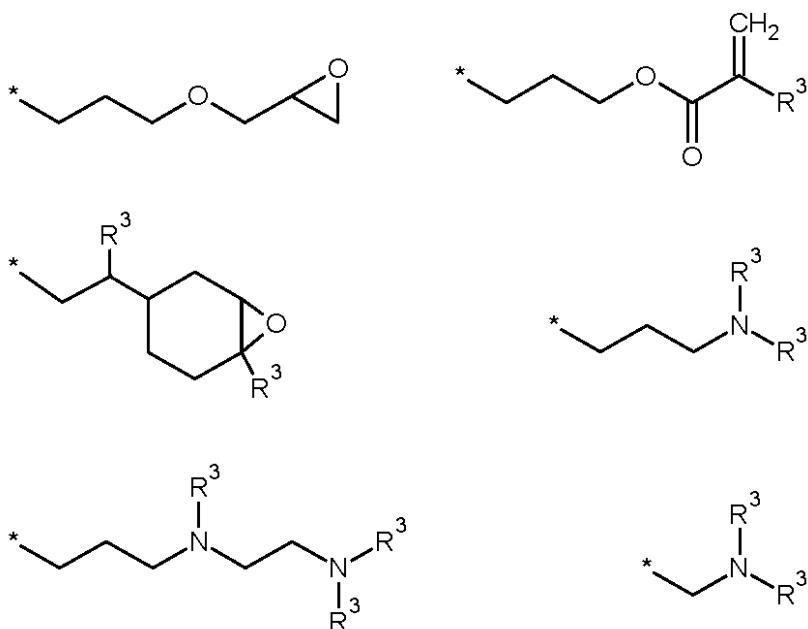
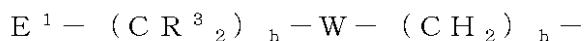
10

20

30

40

## 【化3】



10

20

30

40

50

## 【0091】

接着促進剤の例示の基は、アミノ基含有シランカップリング剤からなる群から選択される。アミノ基含有シラン接着促進薬剤(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称する)およびアミノ基を有する酸性化合物である。その特定の例は、上記の加水分解性基を有する同一のシリル基を含む。これらの基の中でも、メトキシ基およびエトキシ基が特に適切である。加水分解性基の数は2個以上であってもよく、3個以上の加水分解性基を有する化合物が特に適切である。

## 【0092】

他の適切な接着促進剤(D)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(3-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、メタクリルオ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-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、エチルメチルジエトキシシラン、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,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-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、およびN-エチル-3-トリメトキシリル-2-メチルプロパンアミン、3-(N,N-ジエチルアミノプロピル)トリメトキシ

シランまたはその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。特に適切な接着促進剤は、ビス(アルキルトリアルコキシシリル)アミンおよびトリス(アルキルトリアルコキシシリル)アミンを含み、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびトリス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミンを含むがこれらに限定されない。

【0093】

また、これらの修飾により得られる誘導体、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使用することが可能である。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2種類以上のこれらを組み合わせて使用されてもよい。

10

【0094】

また、上記の窒素含有接着促進剤成分と異なる接着促進剤成分を使用することが可能である。そのような他の接着促進剤は、EがE<sup>1</sup>またはE<sup>2</sup>であってもよい先に記載されたような式(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、E<sup>1</sup>は、ハロゲン、擬ハロゲン、最大14の炭素原子を有する不飽和脂肪族基、および最大14の炭素原子を有するエポキシ基含有脂肪族基から選択されてもよい。E<sup>2</sup>は、スルフィド、スルファート、ホスファート、ホスファイトからなる二価または多価の基、ならびにR<sup>4</sup>およびOR<sub>3</sub>基を含むことができるポリオルガノシロキサン基からなる群から選択されてもよい。窒素を含まない接着促進剤成分については、基Wは、上記のように、基W<sup>2</sup>から選択される。適切な接着促進剤の例は、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシ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)エチルトリエトキシシラン、ベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、エポキシリモニルトリメトキシシラン、エポキシリモニルトリエトキシシラン、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、またはその2種以上の組み合わせを含む。

20

【0095】

接着促進剤(D)は、ポリマー成分(A)100部に対して約0.1から約15.0重量%の量で存在してもよい。一実施形態において、接着促進剤は、ポリマー成分(A)100部に対して約0.15から約2.0重量%の量で存在してもよい。別の実施形態において、接着促進剤は、ポリマー成分(A)の約0.5から約1.5重量%の量で存在してもよい。このように(A)の組成物中の(D)の量を定義するが、ポリマー(A)の末端封鎖から来る遊離シランの含有量は、0.1重量%未満である。

30

【0096】

本組成物は、充填剤成分(E)をさらに含んでよい。充填剤成分(複数可)(E)には、補強または半補強充填剤として使用する、すなわち硬化後、より高い引張強度を達成するなどの様々な機能があってもよい。充填剤成分には、また、粘度を上げ擬似塑性/剪断薄化を確立しチキソトロピー挙動を示す能力があってもよい。非補強充填剤は体積增量剤として働いてもよい。補強充填剤は、BET表面に関連する50m<sup>2</sup>/gを超える比表面積を有することを特徴とし、半補強充填剤は、10-50m<sup>2</sup>/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法による10m<sup>2</sup>/g未満の比表面積および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、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、オルガノシランまたはシロキサンで部分的にまたは完全に処理してそれほど親水性でなくし、水含有率を減らすか、

40

50

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 (A e r o s i l) (登録商標)、H D K (登録商標)、C a b - O - S i l (登録商標) などである。

【0097】

適切な增量充填剤の例は、粉碎シリカ (セライト (C e l i t e) (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必要に応じて処理される) ; 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 ; 碎き粉碎した石英、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およびグラファイトなどの粉末化熱可塑性樹脂、またはカオリン、ベントナイトまたはモンモリロナイト (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。

10

【0098】

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。

【0099】

本組成物は、硬化修飾剤 (F) を必要に応じて含み、これは、接着促進剤およびアミド促進剤と組み合わせて、(そのような化合物のない状態での硬化と比較して) 硬化を加速することができる。硬化速度修飾成分 (F) は、組成物の約0.01 ~ 約5重量%の量で存在してもよい。別の実施形態において、成分 (A) 100重量部当たり0.01 ~ 約8重量部使用され、より好ましくは成分 (A) 100重量部当たり0.02 ~ 3重量部、最も好ましくは成分 (A) 100重量部当たり0.02 ~ 1重量部が使用される。

20

【0100】

成分 (F) は、限定されずに、様々なリン酸エステル ; ホスホナート ; ホスファイト ; ホスホナイト ; スルファイト ; スルファート ; 擬似ハロゲニド ; 酢酸、ラウリン酸、ステアリン酸およびバーサティック酸 (v e r s a t i c a c i d) を含むがこれらに限定されないカルボン酸 ; p - トルエンスルホン酸およびメタンスルホン酸を含むがこれらに限定されないアルキルおよびアリールスルホン酸 ; 塩酸、リン酸およびホウ酸を含むがこれらに限定されない無機酸などの酸性化合物 ; トリオクチルアミンを含むがこれらに限定されないアミン ; テトラメチルグアニジンを含むがこれらに限定されないグアニジン ; 1, 8 - ジアザビシクロ [5.4.0] - 7 - ウンデセン (D B U) および1, 5 - ジアザビシクロ [4.3.0] ノナ - 5 - エン (D B N) を含むがこれらに限定されないアミジン ; ならびに水酸化リチウムおよびナトリウムメトキシドを含むがこれらに限定されない無機塩基 ; またはその2種以上の組み合わせなどを含む様々な物質から選ばれてもよい。いかなる特定の理論にも束縛されないが、成分 (F) は、一実施形態において、環境空気に接する使用の前にカートリッジ中に密封される場合、より長い貯蔵期間を保証するための安定剤として有用である。例えば、アルコキシ末端ポリシロキサンは、カートリッジ中の貯蔵後、硬化能力を失う場合があり、硬化条件下で硬度の低下を示す。そのため、数か月にわたり貯蔵期間または硬化能力を延長することができる、式 (8)

30

$$O = P (O R^{20})_{3-c} (O H)_c \quad (8)$$

40

の化合物を添加することは有用であり得る。ここで、c は上に定義した通りであり ; R<sup>20</sup> は、直鎖または分岐、必要に応じて置換された C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> アルキル基、直鎖もしくは分岐 C<sub>5</sub> - C<sub>14</sub> シクロアルキル基、C<sub>6</sub> - C<sub>14</sub> アリール基、C<sub>6</sub> - C<sub>31</sub> アルキルアリール基、直鎖もしくは分岐 C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub> アルケニル基、または直鎖もしくは分岐 C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub> アルコキシリル基、C<sub>4</sub> - C<sub>300</sub> ポリアルケニレンオキシド基 (ポリエーテル) 、例えばマルロホール (M a r l o p h o r) (登録商標) N 5 酸、トリオルガニルシリル - およびジオルガニル (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>) アルコキシリル基の群から選択される。ホスファートはまた、第1級

50

および第2級のエステルの混合物を含むことができる。適切なホスホナートの非限定的な例は、1-ヒドロキシエタン-(1,1-ジホスホン酸)(HEDP)、アミノトリス(メチレンホスホン酸)(ATMP)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)(DTPMP)、1,2-ジアミノエタン-テトラ(メチレンホスホン酸)(EDTMP)、およびホスホノブタントリカルボン酸(PBTC)を含む。

【0101】

別の実施形態において、式  $O = P (OR^{21})_{3-g} (OH)_g$  [式中、gは1または2であり、 $R^{21}$ は、 $R^{20}$ または1個または複数のアミノ基を有する二価または多価炭化水素として定義される。] の化合物が存在してもよくまたは加えられてもよい。

【0102】

別の種類は、アルキルホスホン酸、好ましくはヘキシルまたはオクチルホスホン酸などの式  $R^6P(O)(OH)_2$  のホスホン酸化合物である。

【0103】

一実施形態において、酸性化合物は、式  $(R^{22}O)PO(OH)_2$  のリン酸モノエステル；式  $R^{22}P(O)(OH)_2$  のホスホン酸；または式  $(R^8O)P(OH)_2$  の亜リン酸モノエステルから選択されてもよく、ここで、 $R^{22}$ は、 $C_1 - C_{18}$ アルキル、 $C_2 - C_{20}$ アルコキシアルキル、フェニル、 $C_7 - C_{12}$ アルキルアリール、 $C_2 - C_4$ ポリアルキレンオキシドエステルまたはジエステルとのその混合物などである。

【0104】

別の実施形態において、成分(F)は、アルファ第三級炭素を有する  $C_5 - C_{19}$ 酸を含む分岐  $C_4 - C_{30}$ アルキルカルボン酸またはその2種以上の組み合わせのような酸性化合物である。そのような適切な化合物の例は、Versatilic (商標) Acid、ラウリノ酸、およびステアリン酸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、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。

【0105】

一般に、硬化速度修飾成分(F)は、促進剤(C)に対して1以下のモル比で加えられる。実施形態において、硬化速度修飾成分(F)は、(F):(C)が1:15~1:1のモル比で加えられる。

【0106】

一実施形態において、本組成物は、(G)有機官能性シリコン化合物、低分子量有機ポリマー、高沸点溶媒、またはその2種以上の組み合わせをさらに含むことができる。有機官能性シリコン化合物は、有機官能性シランおよび/または有機官能性シロキサンを含むがこれらに限定されない。カルボン酸触媒成分を含めた、有機官能性シラン、有機官能性シロキサンおよび/または低分子量有機ポリマーの使用は、組成物の特性を高めることができることがわかった。本組成物は、貯蔵中の安定性を保持し相分離を示さないだけでなく、なお良好な硬化能力および接着も示す。

【0107】

低分子量有機ポリマー、高沸点溶媒および有機官能性シリコン化合物も、本明細書において增量剤と称されてもよい。

【0108】

增量剤として適切な低分子量有機ポリマーは、150より高い沸点；一実施形態において150~450の沸点を有する化合物または材料を含む。增量剤として適切な低分子量化合物の例は、反復エーテル連結-R-O-R-を含有するポリエーテルポリオールを含むがこれらに限定されず、末端官能基として2個以上のヒドロキシル基、またはその2種以上の組み合わせを有する。一実施形態において、ポリエチレングリコールは增量剤として用いることができる。

【0109】

增量剤として適切な高沸点分子は、少なくとも150の沸点、例えば、150~450の間、225~375の間、さらに275~325の間の沸点を有する高

10

20

30

40

50

沸点溶媒を含む。增量剤としての高沸点溶媒の例は、D M F、D M S O、カルビトールまたはその2種以上の組み合わせを含むがこれらに限定されない。

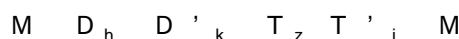
### 【0110】

有機官能性シリコン化合物は、カルボン酸、エステル、ポリエーテル、アミド、アミン、アルキル、アリール、芳香族グラフト化シロキサンもしくは末端封鎖シロキサン、有機ポリマー、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様々な化合物から選ぶことができる。例えば、有機官能性シリコンは、例えば、メチル停止P D M Sなどのアルキル停止シロキサンであってもよい。有機官能性シリコン化合物は、有機シリコン化合物と称することができる。有機シリコン化合物は直鎖でも分岐していてもよい。適切な有機官能性シリコン化合物の例は、ヒドリド官能性シロキサン、ビニル官能性シロキサン、ヒドロキシル官能性シロキサンおよびアミノ官能性シロキサンを含むがこれらに限定されない。一実施形態において、增量剤は、例えば、ヒドリド末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、ビニル末端ポリジメチルシロキサンまたはアミノ末端ポリジメチルシロキサンなどの有機官能性ポリジメチルシロキサン化合物である。

10

### 【0111】

一実施形態において、本組成物は、式：



[式中、Mは $R^6_3SiO_{1/2}$ を表し；Dは $R^7_2SiO_{2/2}$ であり；D'は $R^8_2SiO_{2/2}$ であり、Tは $R^9SiO_{3/2}$ であり；T'は $R^{10}SiO_{3/2}$ であり； $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および $R^{10}$ は、水素および一価有機基、例えば、アルキル基、ヘテロアルキル基、アルケニル基、ヘテロアルケニル基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、ヘテロアラルキル基、アルキルアリール基、ヘテロアルキルアリール基、エポキシ基、アミノ基、メルカブト基、トリフルオロプロピル基、ポリアルキレンオキシド基、シリコン含有アルキル基、シリコン含有アリール基、アルキル、アリール、アルキルアリール、または少なくとも2個の $R^6$ 、2個の $R^7$ または2個の $R^8$ 基によって形成されたアラルキルブリッジから独立して選ばれる。]の有機官能性シロキサンを含む。h、k、zおよびjの値は変化してもよく、本発明のポリマーの所望の最終粘度に強く依存する。一実施形態において、有機官能性シリコン化合物の粘度は、25で約1センチストーク(c S t)～25で約2,000,000センチストーク(c S t)の範囲の間にある。別の実施形態において、有機官能性シリコン化合物の粘度は、25で約1c S t～25で約200,000c S tの範囲の間にある。また別の実施形態において、有機官能性シリコン化合物の粘度は、25で約1c S t～25で約10,000c S tの範囲の間にある。また別の実施形態において、有機官能性シリコン化合物の粘度は、25で約1c S t～25で約3,000c S tの範囲の間にある。本明細書および特許請求の範囲中の他の箇所のように、ここでも、数値を組み合わせて新規または未開示の範囲を形成することができる。有機官能性シリコン化合物は少なくとも1個の有機基を含む。一実施形態において、 $R^6$ 、 $R^7$ および $R^8$ は、C1-C13アルキル基、C1-C13アルコキシ基、C2-C13アルケニル基、C2-C13アルケニルオキシ基、C3-C6シクロアルキル基、C3-C6シクロアルコキシ基、C6-C14アリール基、C6-C10アリールオキシ基、C7-C13アラルキル基、C7-C13アラルコキシ基、C7-C13アルキルアリール基およびC2-C8エーテル基から独立して選ばれる。一実施形態において、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ および/または $R^{10}$ 基の少なくとも1つは水素である。

20

30

40

### 【0112】

一実施形態において、有機官能性シロキサン化合物は、アルコキシ基、アルキルアリール基、エーテル基またはその2種以上の組み合わせを含む。適切なアルコキシ基の例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシなどを含むがこれらに限定されない。適切なアルキルアリール基の例は、アルキルフェノールを含むがこれらに限定されない。適切なエーテル基の例は、限定されずに、メチルエーテル基、

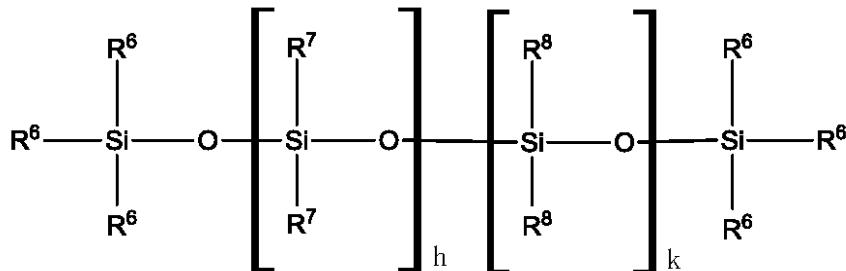
50

エチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基など、およびその2種以上の組み合わせなどのアルキルエーテルを含む。

## 【0113】

一実施形態において、有機官能性シロキサンは式：

## 【化4】



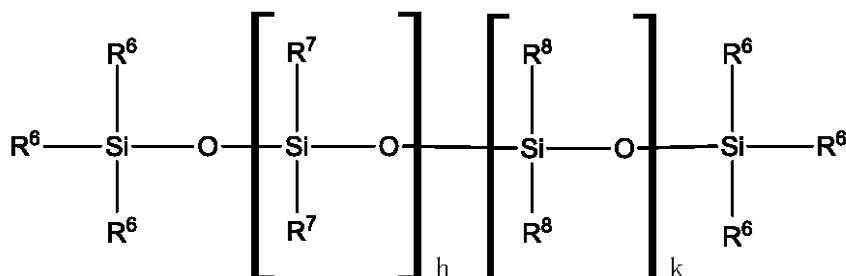
10

[式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、hおよびkは上に記載されている。]であってもよい。一実施形態において、有機官能性シリコン化合物の粘度は、25で約1cSt～25で約2,000cStである。一実施形態において、R<sup>6</sup>の少なくとも1つは、アルキル、アリール、アルコキシ、エーテル基、またはその2種以上の組み合わせから選ばれる。

## 【0114】

一実施形態において、有機官能性シリコン化合物は式：

## 【化5】

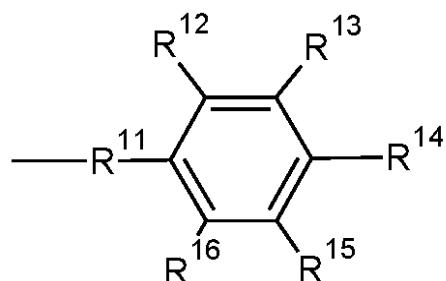


20

[式中、hおよびkは上に記載されており、少なくとも1つのR<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>またはR<sup>8</sup>は、式：

30

## 【化6】

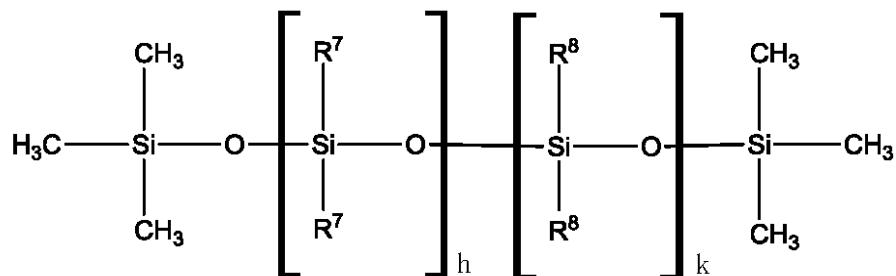


{式中、R<sup>11</sup>は結合または二価炭化水素であり、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>は、水素、ヒドロキシ、アルキル、ヘテロアルキル、アルコキシ、アルケニル、ヘテロアルケニル、アルケニルオキシ、シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、シクロアルコキシ、アリール、ヘテロアリール、アリールオキシ、アラルキル、ヘテロアラルキル、アルキルアリール、ヘテロアルキルアリール、アルキルアリールオキシ、アルキル、アラルキル、アルキルアルコキシ、ジアルコキシ、ヘテロアルキル、ヘテロアリール、ヘテロアラルキル、またはR<sup>12</sup>-R<sup>13</sup>、R<sup>13</sup>-R<sup>14</sup>、R<sup>14</sup>-R<sup>15</sup>およびR<sup>15</sup>-R<sup>16</sup>の1つまたは複数によって形成されたヘテロアルキルアリールブリッジ、またはその2種以上の組み合わせから独立して選ばれる。}の群から選ばれる。]のものである。一実施形態において、有機官能性シロキサンはアルキル停止されている。一実施形態において、有機官能性シロキサンはメチル停止されている。一実施形態において、有機官能性シロキサンは式：

40

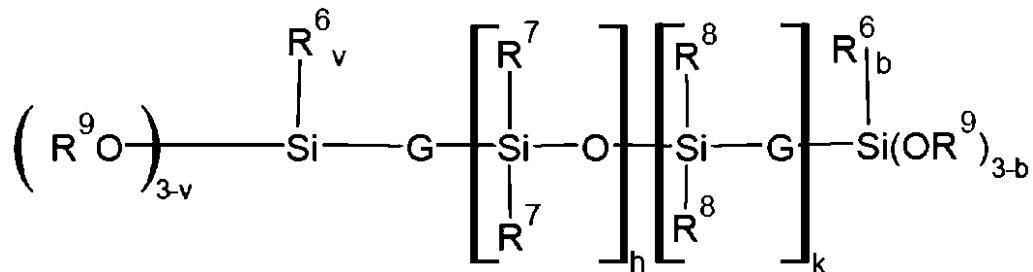
50

## 【化7】



[式中、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、hおよびkは上に記載されている。]のものである。一実施形態において、有機官能性シロキサンは式：

## 【化8】

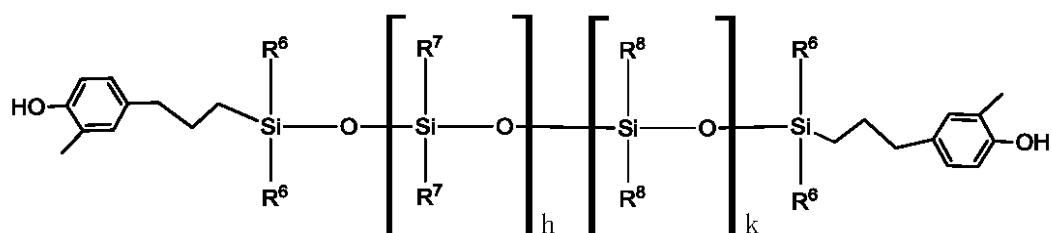


[式中、v = 0または1であり、b = 0または1であり、Gは酸素原子または非置換二価炭化水素基を表し、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>、hおよびkは上に記載されている。]のものである。

## 【0115】

一実施形態において、有機官能性シロキサンは、例えばアルキルフェノール基などのアルキルアリール基を含む。一実施形態において、有機官能性シロキサンは式：

## 【化9】



[式中、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、hおよびkは上に記載されている。]のものである。

## 【0116】

一実施形態において、有機官能性シリコン化合物は、加水分解性基を有する有機シリコン化合物である。適切な加水分解性基の例は、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、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。適切な加水分解性基の非限定的な例は、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、メトキシエトキシなど、およびその2種以上の組み合わせを含む。適切な有機シリコン化合物のなおさらなる例は、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、オルトケイ酸エチル、オルトケイ酸プロピル、そのような化合物の部分的加水分解物、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。

## 【0117】

硬化性組成物はまた、可塑剤、顔料、安定剤、抗菌剤、殺菌剤、殺生剤Jおよび/または溶媒などの補助成分(H)を含んでもよい。反応性ポリオルガノシロキサン(A)用の好ましい可塑剤は、10から300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。好ましいものは、25で100から1000 MPa·sの粘度を

10

20

30

40

50

有するトリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサンである。任意選択の溶媒（分散媒体または增量剤）の選択には、促進剤の一様な分散を確実にし、それによって硬化速度を変える役割があつてもよい。そのような溶媒には、トルエン、ヘキサン、クロロホルム、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、ジメチルホルムアミド（D M F）、ジメチルスルホキシド（D M S O）、N-メチルピロリジノン（ ）および炭酸プロピレンなどの極性および無極性溶媒が含まれる。水は、高速硬化二液型組成物 R T V - 2 を加速する追加の成分（G）であつてもよく、それによって水は、二種の組成物の一液中にあつてもよい。溶媒を硬化および適用後に蒸発させなければならぬ場合、特に適切な無極性溶媒は、トルエン、ヘキサンなどを含むがこれらに限定されない。別の実施形態において、溶媒は、アルキルベンゼン、フタル（p h t a l i c）酸エステル、アリールスルホン酸エステル、リン酸トリアルキルエステルまたはリン酸トリアリールエステルなどの高沸点炭化水素を含み、これらは低い蒸気圧を有しており、体積を増量して低コストを提供することができる。参考によって引用される例は、米国特許第6,599,633号明細書；米国特許第4,312,801号明細書のものであつてもよい。溶媒は、促進剤組成物の約20から約99重量%の量で存在することができる。

10

## 【0118】

本出願人は、促進剤としてアミド化合物を使用すると、スズ触媒を使用して製造された組成物に匹敵する、指触乾燥時間、硬度、および／または硬化時間を示すが、スズ触媒を使用して製造された材料と比較して良好な接着を提供する硬化ポリマーを与える硬化性組成物を提供し得ることを見いだした。さらに、硬化特性は、1種または複数の接着促進剤を含めたアミド化合物の使用により制御することができる。

20

## 【0119】

一実施形態において、本発明による組成物は、100重量%のポリマー成分（A）；約0.1～約10重量%の架橋剤成分（B）；および約0.01～約7重量%の硬化促進剤（C）を含む。一実施形態において、本組成物は、約0.1～約15、一実施形態において、0.15～1重量%の接着促進剤成分（D）；約0～約300重量部の充填剤成分（E）；約0.01～約7重量%の酸性化合物（F）；必要に応じて0～約15重量%の補助成分（G）をさらに含み、ここで、成分（B）-（G）の重量%は、それぞれポリマー成分（A）100部に対する。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0.001～約1重量%の量の硬化速度修飾成分（F）を含む。なお別の実施形態において、組成物は、成分（A）100重量%当たり約0.1～約0.8重量%の量の促進剤（C）を含む。

30

## 【0120】

硬化性組成物が一液型組成物、二液型組成物のいずれとして提供されてもよいことは理解されよう。一液型組成物は、上記の様々な成分の混合物を含む組成物を指す。二液型組成物は、別々に保存され、その後、硬化の適用直前に一緒に混合される第1の部分および第2の部分を含むことができる。一実施形態において、二液型組成物は、ポリマー成分（A）および架橋剤成分（B）を含む第1の部分（P1）、ならびにアミド化合物を含む硬化促進剤成分（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他の成分（F）および／または（G）および／またはJ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、接着促進剤（D）および／または充填剤（E）を必要に応じて含んでよく、第2の部分（P2）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、有機官能性シラン／シロキサン（G）など、および補助物質（H）、硬化速度修飾成分（F）および水を必要に応じて含んでもよい。

40

## 【0121】

一実施形態において、二液型組成物は、（i）ポリマー成分（A）、必要に応じて充填剤成分（E）、および必要に応じて酸性化合物（F）を含む第1の部分；および（ii）架橋剤（B）、促進剤成分（C）、接着促進剤（D）および酸性化合物（F）を含む第2

50

の部分を含み、ここで、成分 (i) および (ii) の混合により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。

【0122】

例示の二液型組成物は、100重量部の成分 (A) および 0 から 70 重量部の成分 (E) を含む第1の部分 (i) ; ならびに 0.1 から 5 重量部の少なくとも 1 種の架橋剤 (B) ; 0.01 から 4 重量部の促進剤 (C) ; 0.1 から 2 重量部の接着促進剤 (D) ; および 0.02 から 1 重量部の硬化速度修飾成分 (F) を含む第2の部分 (ii) を含む。

【0123】

別の例示の二液型組成物は、100重量部の成分 (A) 、0.1 ~ 5 重量部の少なくとも 1 種の架橋剤 (B) 、0 ~ 70 重量部の成分 (E) ; および 0.02 ~ 1 重量部の硬化速度修飾成分 (F) を含む第1の部分 (i) 、ならびに 0.01 ~ 4 重量部の促進剤 (C) ; 必要に応じて 0.1 ~ 2 重量部の接着促進剤 (D) ; 必要に応じて有機官能性シラン / シロキサン (G) 、および補助物質 (H) を含む第2の部分 (ii) を含む。

10

【0124】

本硬化性組成物は、シーリング、型作製、グレイジング、原型作製の材料として；接着剤として；汚物処理室の被膜として；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脂の間のシーラント）として；紙の離型として；含浸材料としてなどの材料としてを含む広範囲の用途において使用されてもよい。促進剤としてアミド含有化合物を含む本発明による硬化性組成物は、例えば、一般目的および産業用のシーラント、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被膜、板ガラスが金属枠に固定され密封される断熱ガラス、構造グレイジング；金属板、車体、車両、電子機器用のコーティング、接着剤などの広く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-1 または二液 RTV-2 調合物のいずれとしても使用されてよく、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。

20

【0125】

硬化促進剤としてアミド化合物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

実施例 1 - 16

30

【0126】

実施例 1 - 16 を、表 1 - 4 の調合に従って成分 A (シラノール停止 P D M S + シリカ充填剤 + 低分子量 P D M S ) を成分 B (架橋剤（例えばポリケイ酸エチル (E P S) 、接着促進剤およびアミド硬化促進剤）に加えハウシルト (Hauschmidt) ミキサーを 1.5 分間使用して混合することにより調製する。混合した調合物を、換気フード内に置いたテフロン型（長さ × 間口 × 深さ 約 10 cm × 10 cm × 1 cm）に注ぐ。表面硬化 (TFT) およびバルク硬化を、時間（最大 7 日）の関数としてモニターする。比較例はアミド化合物を用いずに調製する。

表面硬化 (TFT) およびバルク硬化の測定

40

【0127】

表面硬化は指触乾燥時間 (TFT) によって示す。通常の TFT 測定において、ステンレス鋼 (SS) のおもり（重さ約 10 g）をテフロン型上に広げた調合物表面に置いて、SS おもりの表面に材料が付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ために要する時間として定義する。バルク硬化は、厚み全体（すなわち、最上部から底部まで）にわたる調合物の完全硬化に要する時間であり、Shore A 硬度の測定または目視検査により時間の関数としてモニターする。

貯蔵安定性の測定

【0128】

エージングの調査について、架橋剤、接着促進剤および硬化促進剤または保存安定化剤を含有する予備混合した調合物を、(1) 50 で 4 時間、または (2) 70 で 5 日間

50

オープン中に維持し、その所定期間の後、混合物をオープンから取り出し、室温にした。ハウシルトミキサーを1.5分間使用して、混合物を化合物Aと混合する。混合した調合物は、換気フード内に置いたテフロン型（長さ×幅×深さ約10cm×10cm×1cm）に注ぐ。表面硬化（TFT）およびバルク硬化は、硬化ケーキの加速条件（湿度85%および85℃）下で貯蔵した後、完全硬化および組成物がどの程度性能を維持するかを求めるために時間（最大7日）およびShore A硬度の関数としてモニターする。貯蔵試験のために上げた温度は、室温（25℃、相対湿度50%）で一種類の時間経過においてより長い時間にわたって貯蔵効果をシミュレートするはずである。

【表1】

|   | 比較例1      | 実施例1      | 実施例2      | 実施例3      | 実施例4      | 実施例5      | 比較例2      | 実施例6      | 実施例7      | 実施例8      |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 成分A   |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| OH末端封鎖P D M S 4 P a . s                             | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   | 6 0 . 3   |
| OH P D M S (3 5 0 0 c p s)                          | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       | 1 0       |
| シリカ   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   | 2 9 . 7   |
| 成分B   |           |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| ポリケイ酸エチル  | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         | 1         |
| ビス(3-プロピルトリメトキシシリル)アミン                              | 0 . 6     | 0 . 6     |           |           |           |           | 0 . 8     | 0 . 8     | 0 . 8     | 0 . 8     |
| N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシリル                     |           |           | 0 . 6     |           |           |           | 0 . 6     | 0 . 6     |           |           |
| 3-アミノプロピルトリメトキシシリル<br>(A 1 1 0)                     |           |           |           | 0 . 6     |           |           |           |           | 0 . 6     | 0 . 6     |
| 3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシリル                     |           |           |           |           | 0 . 6     |           |           |           | 0 . 6     |           |
| トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)イソシアヌラート                      |           |           |           |           |           | 0 . 6     |           |           |           |           |
| ジブチルスズジラウラート(DBTDL)                                 | 0 . 1     |           |           |           |           |           |           |           |           |           |
| N-(2-エチルヘキシル)-7,7-ジメチルオクタンアミド                       | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 1     | 0 . 2     | 0 . 4     |
| 指触乾燥時間(分)-成分B 5 0 °Cで4時間                            | 1 1       | 1 0       | 2 2       | 2 3       | 1 9       | 2 2 0     | 3 2       | 1 8       | 1 2       | 6         |
| Shore-A硬度(最上部/底部)-(成分B)<br>5 0 °Cで4時間エージング後(1日後に試験) | 6 8 / 6 0 | 6 8 / 6 2 | 5 0 / 1 9 | 4 6 / 2 2 | 6 2 / 4 8 | 5 2 / 2 3 | 5 0 / 1 5 | 5 2 / 1 2 | 5 3 / 1 4 | 6 0 / 1 8 |
| 指触乾燥時間(分)-(成分B) 7 0 °Cで5時間<br>エージング後                | N T       | 1 1       | 2 3       | 1 4       | 2 3       | 2 4 0     | 3 8       | 2 1       | 1 6       | 1 1       |
| Shore-A硬度(最上部/底部)-(成分B)<br>7 0 °Cで5日エージング後(3日後に試験)  | N T       | 7 0 / 6 3 | 6 2 / 5 6 | 6 1 / 5 3 | 6 5 / 6 3 | 4 2 / 5 5 | N T       | 6 3 / 5 1 | 6 5 / 5 0 | 6 5 / 5 5 |

【表2】

|  | 比較例3      | 実施例9      | 実施例10     | 実施例11     |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 成分A  |           |           |           |           |
| O H - 末端封鎖 P D M S 4 P a . s                   | 8 0       | 8 0       | 8 0       | 8 0       |
| シリカ  | 2 0       | 2 0       | 2 0       | 2 0       |
| 成分B  |           |           |           |           |
| ポリケイ酸エチル                                       | 0 . 8     | 1         | 1         | 1         |
| N - $\beta$ (アミノエチル) - ガンマーアミノプロピル - トリメトキシシラン | 0 . 8     | 0 . 6     | 0 . 7     | 0 . 7     |
| アミノシロキサン (S F 1 7 0 6)                         |           |           | 0 . 3     | 0 . 3     |
| 3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン                        | 0 . 9     |           |           |           |
| ビス (3 - プロピル - トリメトキシシリル)アミン                   |           | 0 . 8     | 0 . 7     | 0 . 7     |
| トリス (3 - (トリメトキシシリル)プロピル) イソシアヌラート (I S O - T) | 0 . 3     |           | 0 . 3     | 0 . 3     |
| ジブチルスズジラウラート (D B T D L)                       | 0 . 1     |           |           |           |
| N - (2 - エチルヘキシル) - 7 , 7 - ジメチルオクタンアミド        |           | 0 . 1     |           | 0 . 1     |
| N - (2 - エチル) ドデカンアミド                          |           |           | 0 . 0 7   |           |
| 特性 - 5 0 °C 4 時間                               |           |           |           |           |
| 指触乾燥時間 (分) - (成分B) 5 0 °C で 4 時間エージング後         | 2 0       | 1 7       | 2 4       | 2 0       |
| S h o r e - A 硬度 (最上部 / 底部) - 硬化直後             | 3 1 / 2 0 | 3 1 / 2 4 | 3 1 / 1 5 | 3 1 / 1 7 |
| 接着試験   |           |           |           |           |
| C U  | ○         | ○         | ○         | ○         |
| A 1  | ○         | ○         | ○         | ○         |
| ガラス  | ○         | ○         | ○         | ○         |
| エポキシガラス  | ○         | ○         | ○         | ○         |
| P C  | ○         | ○         | ○         | ○         |
| P V C  | ○         | ○         | ○         | ○         |
| P B T  | ○         | X         | ○         | X         |
| A B S  | ○         | X         | ○         | ○         |
| A C  | ○         | X         | ○         | ○         |
| N o r y l                                      | ○         | ○         | ○         | ○         |

○ = 表面への良好な接着

X = 接着せず

10

20

30

【表3】

|                                  | 比較例<br>4 | 実施例<br>1 2 | 実施例<br>1 3 | 実施例<br>1 4 |
|----------------------------------|----------|------------|------------|------------|
| 成分A                              |          |            |            |            |
| OH末端封鎖PDMS 4 Pa. s               | 60.3     | 60.3       | 60.3       | 60.3       |
| OH PDMS (3500 cps)               | 10       | 10         | 10         | 10         |
| シリカ                              | 29.7     | 29.7       | 29.7       | 29.7       |
| 成分B                              |          |            |            |            |
| ポリケイ酸エチル                         |          | 1          |            |            |
| ケイ酸n-プロピル                        | 3        |            | 3          |            |
| メチルトリメトキシシラン                     |          |            |            | 3          |
| ビス(3-プロピルトリメトキシシリル)アミン           | 0.8      | 0.8        | 0.8        | 0.8        |
| N-β(アミノエチル)-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン | 0.6      | 0.6        | 0.6        | 0.6        |
| ジブチルスズジラウラート(DBTDL)              | 0.4      |            |            |            |
| N-(2-エチルヘキシル)-7,7-ジメチルオクタンアミド    |          | 0.4        | 0.4        | 0.4        |
| 指触乾燥時間(分) - 成分B、50°Cで4時間エージング    | 25       | 6          | 20         | 25         |
| 指触乾燥時間(分) (成分B) 70°Cで5日間エージング後   |          | 12         | 22         | 12         |

【表4】

|  | 比較例<br>6 | 実施例<br>1 5 | 実施例<br>1 6 |
|--|----------|------------|------------|
| 成分A  |          |            |            |
| OH末端封鎖PDMS 4 Pa. s                               | 60.3     | 60.3       | 60.3       |
| OH PDMS (3500 cps)                               | 10       | 10         | 10         |
| シリカ  | 29.7     | 29.7       | 29.7       |
| 成分B  |          |            |            |
| ポリケイ酸エチル   | 1        | 1          | 1          |
| ビス(3-プロピルトリメトキシシリル)アミン                           | 0.8      | 0.7        | 0.7        |
| アミノプロピルトリメトキシシラン                                 | 0.6      | 0.7        | 0.7        |
| 3-(N-エチルアミノ)-2-メチルプロピルトリメトキシシラン                  |          | 0.3        | 0.3        |
| アミノシロキサン   |          | 0.3        | 0.3        |
| トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)イソシアヌラート(ISO-T)            |          | 0.3        | 0.2        |
| N-(2-エチルヘキシル)-7,7-ジメチルオクタンアミド                    |          |            | 0.06       |
| N-(2-エチル)ドデカンアミド                                 |          | 0.08       |            |
| Versatilic acid                                  | 0.06     |            |            |
| 指触乾燥時間(分) - 成分B 50°Cで4時間エージング                    | 15       | 24         | 20         |
| Shore-A硬度(最上部/底部) - (成分B) 50°Cで4時間エージング後(1日後に試験) | 36/24    | 31/15      | 31/17      |
| PBT, ACおよびABSへの接着                                |          |            |            |
| PBT  | X        | O          | X          |
| AC   | X        | O          | O          |
| ABS  | X        | O          | O          |

O=表面への良好な接着

X=接着せず

【0129】

表1-4中のデータは、アミド化合物の使用が縮合硬化性系における硬化促進剤または触媒としてスズの適切な置き換えとなり得ることを示す。実施例4-6は、接着促進剤のアミド系化合物との組み合わせの使用が、組成物の硬化特性を改善し得ることを示す。異

10

20

30

40

50

なる水準のアミド系化合物を使用し接着促進剤を変えることによって、組成物の特性は、特定の目的または意図した適用のために調整または制御することができる。

【 0 1 3 0 】

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 PCT/US2014/045222 31.10.2014

International application No.

PCT/US2014/045222

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>IPC(8) - C08K 5/20 (2014.01)<br>CPC - C08K 5/0025 (2014.09)<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
|--|--|-----------------------|--|-----------------------|---|---|---------|---|---|---------|---|---|---------|
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC(8) - C08K 5/20, 5/435, 5/49 (2014.01)<br>CPC - C08K 5/0025, 5/20 (2014.09)   |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>USPC - 528/18, 23   |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>Orbit, Google Patents, Google Scholar  |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 5,502,144 A (KUO et al) 26 March 1996 (26.03.1996) entire document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-6, 25</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 6,153,749 A (KODAMA et al) 28 November 2000 (28.11.2000) entire document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-6, 25</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">A</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">US 3,133,891 A (CEYZERIAT) 19 May 1964 (19.05.1964) entire document</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-6, 25</td> </tr> </tbody> </table> |  | Category*             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | US 5,502,144 A (KUO et al) 26 March 1996 (26.03.1996) entire document | 1-6, 25 | A | US 6,153,749 A (KODAMA et al) 28 November 2000 (28.11.2000) entire document | 1-6, 25 | A | US 3,133,891 A (CEYZERIAT) 19 May 1964 (19.05.1964) entire document | 1-6, 25 |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| X  | US 5,502,144 A (KUO et al) 26 March 1996 (26.03.1996) entire document              | 1-6, 25               |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| A  | US 6,153,749 A (KODAMA et al) 28 November 2000 (28.11.2000) entire document        | 1-6, 25               |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| A  | US 3,133,891 A (CEYZERIAT) 19 May 1964 (19.05.1964) entire document                | 1-6, 25               |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>   |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| * Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| Date of the actual completion of the international search<br>15 September 2014   | Date of mailing of the international search report<br>31 OCT 2014                  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| Name and mailing address of the ISA/US<br>Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents<br>P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450<br>Facsimile No. 571-273-3201  |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |
| Authorized officer:<br>Blaine R. Copenheaver<br>PCT Helpdesk: 571-272-4300<br>PCT OSP: 571-272-7774  |  |                       |  |                       |   |   |         |   |   |         |   |   |         |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT PCT/US2014/045222 31.10.2014

International application No.

PCT/US2014/045222

## Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
  
  
  
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
  
  
  
  
3.  Claims Nos.: 7-24, 26-31  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
  
  
  
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

## Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.             | F I            | テーマコード(参考) |
|--------------------------|----------------|------------|
| C 0 9 D 201/10 (2006.01) | C 0 9 D 201/10 |            |
| C 0 9 D 7/12 (2006.01)   | C 0 9 D 7/12   |            |
| C 0 9 D 175/04 (2006.01) | C 0 9 D 175/04 |            |
| C 0 9 D 167/00 (2006.01) | C 0 9 D 167/00 |            |
| C 0 9 D 171/00 (2006.01) | C 0 9 D 171/00 |            |
| C 0 9 D 169/00 (2006.01) | C 0 9 D 169/00 |            |
| C 0 9 D 123/00 (2006.01) | C 0 9 D 123/00 |            |
| C 0 9 J 201/10 (2006.01) | C 0 9 J 201/10 |            |
| C 0 9 J 11/04 (2006.01)  | C 0 9 J 11/04  |            |
| C 0 9 J 11/06 (2006.01)  | C 0 9 J 11/06  |            |
| C 0 9 J 175/04 (2006.01) | C 0 9 J 175/04 |            |
| C 0 9 J 167/00 (2006.01) | C 0 9 J 167/00 |            |
| C 0 9 J 171/00 (2006.01) | C 0 9 J 171/00 |            |
| C 0 9 J 169/00 (2006.01) | C 0 9 J 169/00 |            |
| C 0 9 J 123/00 (2006.01) | C 0 9 J 123/00 |            |
|                          | C 0 9 K 3/10   | D          |
|                          | C 0 9 K 3/10   | Q          |

(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, T M), 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, RS, 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, HR, 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

(72) 発明者 ディンカー スミ

インド共和国 5 6 0 0 6 6 バンガロール ヴァーサー メイン ロード サバラハリ ニア  
クンダナハリ ゲート スリラム サムルディ アパートメンツ ピー 3 0 2

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA24 AA27 AA29 AB03 AB07 AB13 AB15 AB17 AC03

AC05 AC14 AC15 AC16 AC17 AD03

4J002 AA051 BB201 CF271 CG021 CH051 CK021 CP032 CP061 CP062 DA039

DE109 DE119 DE139 DE149 DE239 DJ019 DJ039 EN009 EP007 EP017

ER009 ER029 EV239 EW019 EW069 EW129 EX036 EX068 EX076 EX078

EX086 FD019 FD146 FD157 FD158 GJ01 GJ02

4J038 CB001 DD001 DE001 DF001 DG001 DL032 GA02 GA03 GA15

HA026 HA216 HA446 HA556 JA03 JA35 JA61 JB01 JB12 JB20

JC13 JC16 JC20 JC27 JC30 JC32 JC34 JC35 KA03 KA04

KA08 KA20 MA09 NA11 NA12 NA27 PA19 PA20

4J040 DA001 ED001 EE001 EE011 EF001 EK032 EL021 GA04 GA05 GA31

HA026 HA136 HA306 HB03 HB34 HC01 HC16 HD17 HD21 HD28

HD30 HD34 HD35 HD36 JA01 JA02 JA13 JB02 JB03 KA16

KA17 KA23 KA26 KA42 LA06 LA11