

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6729687号
(P6729687)

(45) 発行日 令和2年7月22日(2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日(2020.7.6)

(51) Int.Cl. F I
 CO9D 183/06 (2006.01) CO9D 183/06
 CO9D 5/16 (2006.01) CO9D 5/16

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2018-516897 (P2018-516897)	(73) 特許権者	000002060
(86) (22) 出願日	平成29年4月6日(2017.4.6)		信越化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/014339		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(87) 国際公開番号	W02017/195508	(74) 代理人	100080089
(87) 国際公開日	平成29年11月16日(2017.11.16)		弁理士 牛木 護
審査請求日	平成30年10月12日(2018.10.12)	(72) 発明者	坂本 隆文
(31) 優先権主張番号	特願2016-93587 (P2016-93587)		群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
(32) 優先日	平成28年5月9日(2016.5.9)	(72) 発明者	藤原 晃嗣
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物でコーティングされた水中構造物、水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物及び水中構造物表面への水生生

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記成分(A)~(C)及び(G)を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物でコーティングされた水中構造物。

(A) 下記一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン 100質量部

【化1】



10

(式(1)中、R¹は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数のR¹は同一であっても、異なってもよい。nは30~2,000の整数である。)

(B) 下記一般式(2)で示される加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1~30質量部

【化2】



20

(式(2)中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。 $R^{1'}$ は、両方水素原子であるか、又は両方メチル基である。 R^2 は置換基を有してもよい炭素数1から20のアルキル基又は炭素数3から20のシクロアルキル基である。 a は1から3の整数である。)

(C) 硬化触媒 0.001~20質量部

(G) プリードオイル 0.01~100質量部

【請求項2】

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、

(D) (A)成分及び(B)成分以外の加水分解性オルガノシラン及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1~30質量部、

(E) 充填剤 0.5~1000質量部 及び

(F) 接着促進剤 0.1~30質量部

から選ばれる1種以上を含有する、請求項1記載の水中構造物。

【請求項3】

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が有機スズ化合物を含有しないものである、請求項1又は2記載の水中構造物。

【請求項4】

下記成分(A)~(C)及び(G)を含有する水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

(A) 下記一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン 100質量部

【化3】



(式(1)中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一であっても、異なってもよい。 n は30~2,000の整数である。)

(B) 下記一般式(2)で示される加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1~30質量部

【化4】



(式(2)中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。 $R^{1'}$ は、両方水素原子であるか、又は両方メチル基である。 R^2 は置換基を有してもよい炭素数1から20のアルキル基又は炭素数3から20のシクロアルキル基である。 a は1から3の整数である。)

(C) 硬化触媒 0.001~20質量部

(G) プリードオイル 0.01~100質量部

【請求項5】

更に、

(D) (A)成分及び(B)成分以外の加水分解性オルガノシラン及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1~30質量部、

(E) 充填剤 0.5~1000質量部 及び

(F) 接着促進剤 0.1~30質量部

から選ばれる1種以上を含有する、請求項4記載の水中構造物コーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項6】

10

20

30

40

50

有機スズ化合物を含有しないものである、請求項 4 又は 5 記載の水中構造物コーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 7】

水生生物の付着・生育を防止するためのものである、請求項 4～6 のいずれか 1 項記載の水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 8】

下記成分 (A)～(C) 及び (G) を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物で水中構造物表面をコーティングする工程を有する、水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法。

(A) 下記一般式 (1) で示されるオルガノポリシロキサン 100 質量部

【化 5】



(式 (1) 中、R¹ は、置換基を有してもよい炭素数 1 から 20 の 1 価炭化水素基であり、複数の R¹ は同一であっても、異なってもよい。n は 30～2,000 の整数である。)

(B) 下記一般式 (2) で示される加水分解性有機ケイ素化合物及び / 又はその部分加水分解縮合物 0.1～30 質量部

【化 6】



(式 (2) 中、R¹ は、置換基を有してもよい炭素数 1 から 20 の 1 価炭化水素基であり、複数の R¹ は同一でも異なってもよい。R^{1'} は、両方水素原子であるか、又は両方メチル基である。R² は置換基を有してもよい炭素数 1 から 20 のアルキル基又は炭素数 3 から 20 のシクロアルキル基である。a は 1 から 3 の整数である。)

(C) 硬化触媒 0.001～20 質量部

(G) プリードオイル 0.01～100 質量部

【請求項 9】

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、

(D) (A) 成分及び (B) 成分以外の加水分解性オルガノシラン及び / 又はその部分加水分解縮合物 0.1～30 質量部、

(E) 充填剤 0.5～1000 質量部 及び

(F) 接着促進剤 0.1～30 質量部

から選ばれる 1 種以上を含有する、請求項 8 記載の水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法。

【請求項 10】

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が有機スズ化合物を含有しないものである、請求項 8 又は 9 記載の水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水中構造物等の基材のコーティング材として好適な室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物及びこの硬化物でコーティングされた基材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、室温でゴム状弾性体を与える室温硬化性シリコンゴム組成物としては種々

10

20

30

40

50

のものが知られている。室温硬化性シリコーンゴム組成物（以下、R T Vシリコーンゴム組成物という）から得られる硬化ゴムは、他の有機系ゴムに比較して優れた耐候性、耐久性、耐熱性、耐寒性等を具備することから種々の分野で使用され、特に建築分野においては、ガラス同士の接着用、金属とガラスとの接着用、コンクリート目地のシール用等に多用されている。また、近年では、建築物、プラント類、水管内面、水管外面等のコーティング材として広く利用されるようになってきた。

【0003】

一方、水中構造物が設置され又は就航すると、その飛沫部から没水部表面にわたって、海、河川等の水中に棲息しているフジツボ、ホヤ、セルプラ、ムラサキガイ、カラスガイ、フサコケムシ、アオノリ、アオサ等の水生生物が付着・生育して種々の被害が発生する。例えば、船体に生物が付着した場合、水との摩擦抵抗が増大し、航行速度の低下が生じ、一定の速度を維持するためには燃料消費量が増加し、経済的に不利である。また、港湾施設等の水中又は水面に固定させておく構造物に生物が付着すると、これらが有する個々の機能を十分に発揮することが困難となり、基材を侵食することもある。更に、養殖網、定置網等に生物が付着すると網目が閉塞して魚類が死亡してしまうことがある。

10

【0004】

水中構造物への水生生物の付着・生育の防止対策としては、有機錫化合物、亜酸化銅等の毒性防汚剤を配合した防汚塗料を構造物に塗装して対応していたが、水生生物の付着・生育はほぼ防止できたものの、毒性防汚剤を用いているために、塗料の製造や塗装時において環境安全衛生上好ましくなく、しかも水中において塗膜から毒性の防汚剤が徐々に溶出し、長期的にみれば水域を汚染するおそれがあることから、その使用が法的に禁止されることとなった。

20

【0005】

そこで、水生生物の付着・生育の防止効果があり、毒性防汚剤を含有しない塗料として、塗膜の表面張力を低くして防汚性を付与させる、R T Vシリコーンゴム組成物に流動パラフィン又はペトロラタムを配合した無毒性防汚塗料が提案された（特開昭58-13673号公報：特許文献1、特開昭62-84166号公報：特許文献2）。また、反応硬化型シリコーン樹脂の硬化に伴う体積収縮によって、相溶性が乏しく非反応性の極性基含有シリコーン樹脂が表面へにじみ出し、反応硬化型シリコーン樹脂のもつ低表面張力と相俟って防汚性を示す無毒性防汚塗料組成物（特許第2503986号公報：特許文献3、特許第2952375号公報：特許文献4）も提案されている。しかしながら、前記無毒性防汚塗料組成物は、相溶性が乏しく非反応性の極性基含有シリコーン樹脂がSi原子にC-C結合を介してエチレンオキシド、プロピレンオキシド等が付加しているポリオキシエチレン基を有するシリコーン樹脂、又はSi原子にエチレンオキシド又はプロピレンオキシド基を介して分子末端にアルコキシ基が導入されたシリコーン樹脂をオイルブリードさせているために、環境安全衛生に問題があった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭58-13673号公報

【特許文献2】特開昭62-84166号公報

【特許文献3】特許第2503986号公報

【特許文献4】特許第2952375号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明の目的は、環境安全衛生面で問題のある有機スズ化合物を非含有でありながら、優れた硬化性を有し、得られる硬化塗膜はゴム強度、表面平滑性に優れ、長期間優れた防汚性能が発揮される室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物及び該組成物の硬化物で被覆された基材を提供することにある。

40

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、アルコキシシリル基に隣接する結合基がビニレン基（エテニレン基）である場合に限り、該アルコキシシリル基中のアルコキシ基の加水分解性が飛躍的に向上する事を知見し、下記式（2）で示される、分子内に2つの加水分解性シリル基と、該加水分解性シリル基中に存在する2つのケイ素原子同士を炭素-炭素二重結合（エテニレン基）で連結する構造を有することを特徴とするビスシリル型のオルガノシラン等の加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物（加水分解性シロキサンオリゴマー）を架橋剤（硬化剤）として使用することにより、速硬化性に優れ、保存安定性も良好な硬化物を与える脱アルコールタイプの室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られ、さらに、特定のブリードオイルを配合する事により、得られた硬化塗膜はゴム強度、表面平滑性に優れ、長期間優れた防汚性能が発揮されることを見出し、本発明を完成した。

10

【0009】

従って、本発明は、下記に示す室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物によりコーティングされた水中構造物、水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物及び水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法を提供するものである。

【0010】

〔1〕

下記成分（A）～（C）及び（G）を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物でコーティングされた水中構造物。

20

（A）下記一般式（1）で示されるオルガノポリシロキサン 100質量部

【0011】

【化1】



30

【0012】

（式（1）中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一であっても、異なってもよい。 n は30～2,000の整数である。）

（B）下記一般式（2）で示される加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1～30質量部

【0013】

【化2】



【0014】

（式（2）中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。 R^1 は、両方水素原子であるか、又は両方メチル基である。 R^2 は置換基を有してもよい炭素数1から20のアルキル基又は炭素数3から20のシクロアルキル基である。 a は1から3の整数である。）

（C）硬化触媒 0.001～20質量部

（G）ブリードオイル 0.01～100質量部

【0015】

〔2〕

50

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、
 (D) (A) 成分及び (B) 成分以外の加水分解性オルガノシラン及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1 ~ 30 質量部、
 (E) 充填剤 0.5 ~ 1000 質量部 及び
 (F) 接着促進剤 0.1 ~ 30 質量部
 から選ばれる 1 種以上を含有する、〔1〕記載の水中構造物。

【0016】

〔3〕

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が有機スズ化合物を含有しないものである、
 〔1〕又は〔2〕記載の水中構造物。

10

【0017】

〔4〕

下記成分 (A) ~ (C) 及び (G) を含有する水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

(A) 下記一般式 (1) で示されるオルガノポリシロキサン 100 質量部

【化3】

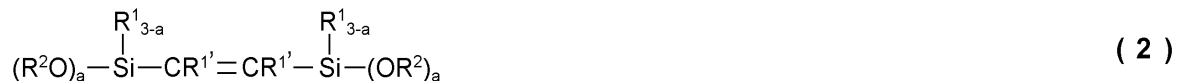


20

(式(1)中、R¹は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数のR¹は同一であっても、異なってもよい。nは30 ~ 2,000の整数である。)

(B) 下記一般式(2)で示される加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1 ~ 30 質量部

【化4】



30

(式(2)中、R¹は、置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数のR¹は同一でも異なってもよい。R^{1'}は、両方水素原子であるか、又は両方メチル基である。R²は置換基を有してもよい炭素数1から20のアルキル基又は炭素数3から20のシクロアルキル基である。aは1から3の整数である。)

(C) 硬化触媒 0.001 ~ 20 質量部

(G) プリードオイル 0.01 ~ 100 質量部

〔5〕

更に、

(D) (A) 成分及び (B) 成分以外の加水分解性オルガノシラン及び/又はその部分加水分解縮合物 0.1 ~ 30 質量部、
 (E) 充填剤 0.5 ~ 1000 質量部 及び
 (F) 接着促進剤 0.1 ~ 30 質量部
 から選ばれる 1 種以上を含有する、〔4〕記載の水中構造物コーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

40

〔6〕

有機スズ化合物を含有しないものである、〔4〕又は〔5〕記載の水中構造物コーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

50

〔 7 〕

水生生物の付着・生育を防止するためのものである、〔 4 〕～〔 6 〕のいずれか 1 項記載の水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

〔 8 〕

下記成分 (A) ～ (C) 及び (G) を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物で水中構造物表面をコーティングする工程を有する、水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法。

(A) 下記一般式 (1) で示されるオルガノポリシロキサン 100 質量部

【化 5】



(式 (1) 中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数 1 から 20 の 1 価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一であっても、異なってもよい。 n は 30 ～ 2,000 の整数である。)

(B) 下記一般式 (2) で示される加水分解性有機ケイ素化合物及び / 又はその部分加水分解縮合物 0.1 ～ 30 質量部

【化 6】



(式 (2) 中、 R^1 は、置換基を有してもよい炭素数 1 から 20 の 1 価炭化水素基であり、複数の R^1 は同一でも異なってもよい。 R^1 は、両方水素原子であるか、又は両方メチル基である。 R^2 は置換基を有してもよい炭素数 1 から 20 のアルキル基又は炭素数 3 から 20 のシクロアルキル基である。 a は 1 から 3 の整数である。)

(C) 硬化触媒 0.001 ～ 20 質量部

(G) プリードオイル 0.01 ～ 100 質量部

〔 9 〕

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、更に、

(D) (A) 成分及び (B) 成分以外の加水分解性オルガノシラン及び / 又はその部分加水分解縮合物 0.1 ～ 30 質量部、

(E) 充填剤 0.5 ～ 1000 質量部 及び

(F) 接着促進剤 0.1 ～ 30 質量部

から選ばれる 1 種以上を含有する、〔 8 〕記載の水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法。

〔 10 〕

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が有機スズ化合物を含有しないものである、〔 8 〕又は〔 9 〕記載の水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法。

【発明の効果】

【0018】

本発明の水中構造物コーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硬化触媒としては有用であるものの環境安全衛生面で問題のあるスズ化合物を非含有でありながら、優れた硬化性を有し、しかも得られる硬化塗膜は、ゴム強度、表面平滑性、塗膜強度、塗膜硬度にも優れ、また防汚塗料として用いれば、長期間優れた防汚性能が奏され

10

20

30

40

50

る。特に水中構造物に塗装され、水中構造物の表面への水生生物の付着・生育を防止するために好適であり、その効果の持続性が良好である。

すなわち、本発明の水中構造物コーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物より得られる塗膜は、無毒であり、該塗膜を水中構造物に設けた場合、長期間にわたって水生生物の付着・生育を防止し、優れた防汚性を示すものである。従って、本発明の組成物は、船底塗料、発電所海水導入管用塗料、魚網塗料等の耐水性が必要なコーティング材料、LCDやPDP等の耐湿性が必要な防湿コーティング材料、電線と樹脂被覆間の接着シール、樹脂ケース、又は樹脂コネクタと電線の間の接着シール、減圧又は加圧チャンパーの接着シール等の用途に対する適合性が高く、とりわけ、船底塗料、発電所海水導入管用塗料、魚網塗料等として、これらの表面への水生生物の付着・生育を防止することが有用である。

10

【0019】

さらに、上記一般式(2)で示される、分子内に2つの加水分解性シリル基と、該加水分解性シリル基中に存在する2つのケイ素原子同士を炭素-炭素二重結合(エテニレン基)で連結する構造を有することを特徴とするビスシリル型のオルガノシラン等の加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(加水分解性シロキサンオリゴマー)を硬化剤成分(B)として使用することにより、とりわけ速硬化性に優れ、同時に保存安定性、耐久性も良好な硬化物を与えることができる。(B)成分の出発原料としては汎用品のビニルシラン(モノビニルアルコキシシラン等)を用いることができ、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を工業的に有利に製造することができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

<室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物>

- (A)成分 -

(A)成分は、下記一般式(1)で示される、分子鎖両末端がケイ素原子に結合した水酸基(即ち、シラノール基あるいはジオルガノヒドロキシシロキシ基)で封鎖された直鎖状のオルガノポリシロキサンであり、本発明の組成物において主剤(ベースポリマー)として作用するものである。

【0021】

30

【化3】



【0022】

(式(1)中、R¹は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数のR¹は同一であっても、異なってもよい。nは、1以上の整数である。)

40

上記式(1)中、R¹の置換又は非置換の1価炭化水素基は、炭素数が1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~8程度であり、複数のR¹は同一または異なってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、-、-ナフチル基等のアリアル基；ベンジル基、2-

50

フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、F、Cl、Br等のハロゲン原子やシアノ基等で置換された基、例えば、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基等を例示することができる。これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、入手の容易さ、生産性、コストの面からメチル基、フェニル基が特に好ましい。

【0023】

また、(A)成分のオルガノポリシロキサンは、25における粘度が10~1,000,000 mPa・sのものが好ましく、より好ましくは50~500,000 mPa・s、特に好ましくは100~100,000 mPa・s、更に好ましくは500~80,000 mPa・sのものである。前記オルガノポリシロキサンの粘度が10 mPa・s以上であれば、物理的・機械的強度に優れたコーティング塗膜を得ることが容易であり、1,000,000 mPa・s以下であれば、組成物の粘度が高くなり過ぎず使用時における作業性が良いので好ましい。ここで、粘度は回転粘度計(例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメーター等、以下同様。)による数値である。

10

なお、(A)成分のオルガノポリシロキサンが上記の粘度を取り得る範囲として、上記一般式(1)におけるnの値(分子中に存在する2官能性ジオルガノシロキサン単位の数又は重合度)は、通常、10~2,000、好ましくは30~1,500、より好ましくは50~1,200、更に好ましくは100~1,000程度の整数であることが望ましい。なお、重合度(又は分子量)は、例えば、トルエン等を展開溶媒としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析におけるポリスチレン換算の数平均重合度(又は数平均分子量)等として求めることができる。

20

(A)成分のオルガノポリシロキサンは1種又は2種以上を併用することができる。

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物中、25~98質量%含有することが好ましく、特に60~90質量%含有することが好ましい。

【0024】

- (B)成分 -

(B)成分である下記一般式(2)で示される、分子内に2つの加水分解性シリル基と、該加水分解性シリル基中に存在する2つのケイ素原子同士を炭素-炭素二重結合(エテニレン基)で連結する構造を有することを特徴とするビスシリル型のオルガノシラン等の加水分解性有機ケイ素化合物及び/又はその部分加水分解縮合物(即ち、該加水分解性有機ケイ素化合物を部分加水分解して得られる分子中に残存加水分解性基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有する加水分解性シロキサンオリゴマー)は、本発明の組成物において硬化剤(架橋剤)として作用する成分であり、組成物の速硬化性に寄与し、かつ得られた硬化物(シリコンゴム)は耐湿性に優れる。

30

【0025】

【化4】



40

【0026】

(式(2)中、R¹は、水素原子、又は置換基を有してもよい炭素数1から20の1価炭化水素基であり、複数のR¹は同一でも異なっていてもよい。R²は置換基を有してもよい炭素数1から20のアラルキル基又は炭素数3から20のシクロアラルキル基である。aは、1から3の整数である。)

【0027】

ここで、上記一般式(2)中、R¹の置換又は非置換の1価炭化水素基は、炭素数が1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~8程度のものであり、複数のR¹は同一または異なっていてもよく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペン

50

チル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、 $\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ 、 $\text{-C}_6\text{H}_5$ -ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、2-フェニルエチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；また、これらの基の水素原子の一部又は全部が、F、Cl、Br等のハロゲン原子やシアノ基等で置換された基、例えば、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基等を例示することができる。これらの中でも、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、入手の容易さ、生産性、コストの面からメチル基、フェニル基が特に好ましい。なお、一般式(2)において2つの加水分解性シリル基中に存在するそれぞれのケイ素原子同士を炭素-炭素二重結合(エテニレン基)で連結している2個の炭素原子上にそれぞれ結合している2個のR¹は、いずれも水素原子であることが好ましい。

10

【0028】

R²の非置換又は置換アルキル基は、炭素数が1~20、好ましくは1~6、より好ましくは1~4程度であり、複数のR²は同一または異なってもよく、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等が挙げられる。非置換又は置換シクロアルキル基としては、炭素数が3~20、好ましくは4~8、より好ましくは5~6程度であり、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらのアルキル基やシクロアルキル基の水素原子の一部又は全部が、F、Cl、Br等のハロゲン原子やシアノ基、あるいは炭素数が1~4程度の低級アルコキシ基等で置換されていてもよく、これには、例えば、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、2-シアノエチル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基等のアルコキシ置換アルキル基などが挙げられる。R²としては、これらの中でも、加水分解性などの点から、メチル基、エチル基、メトキシエチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

20

30

【0029】

(B)成分の一般式(2)で表される加水分解性有機ケイ素化合物は、主に硬化剤(架橋剤)として使用される。一般式(2)において、aは、それぞれ独立に、1から3の整数であるが、2又は3であることが硬化性の点から好ましい。特に、分子中、同一ケイ素原子上に3個の(即ち、分子中に合計6個の)メトキシ基等のアルコキシ基を有するものは、3官能のアルコキシシラン部位が1分子中に2個あるため脱アルコールタイプのシリコーンRTV(室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物)の硬化剤(架橋剤)として有用である。(B)成分の合成例を以下に示す。

40

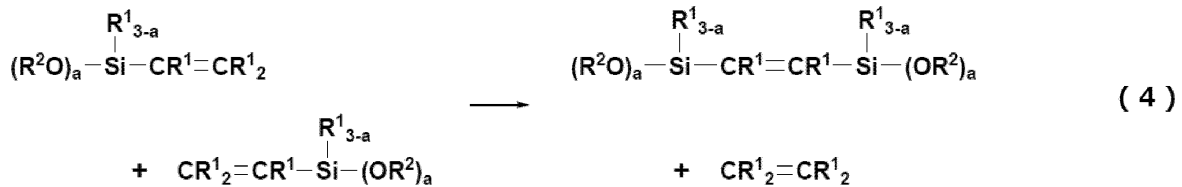
【0030】

<(B)成分のケイ素含有化合物の製造>

(B)成分の、分子内に2つの加水分解性シリル基と、該加水分解性シリル基中に存在する2つのケイ素原子間を炭素-炭素二重結合(エテニレン基)で連結する構造を有することを特徴とするビスシリル型のオルガノシラン等の加水分解性有機ケイ素化合物は、例えばケイ素原子上にビニル基等の炭素-炭素二重結合を有するアルコキシシランのオレフィンメタセシス反応による、オレフィンの組換え反応により容易に製造することができる。この反応は、例えば次の反応式で表される。

【0031】

【化5】



【0032】

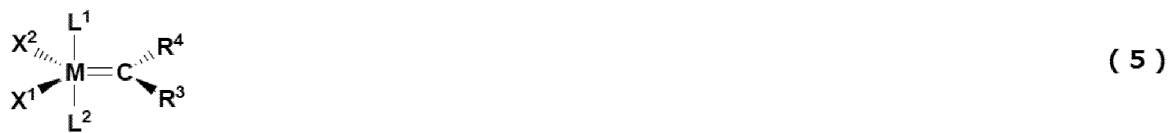
(式(4)中、 R^1 、 R^2 、 a は前記一般式(2)の通りである。)

メタセシス反応によるオレフィンの組換えを行う際に用いるオレフィンメタセシス触媒のとしては、ルテニウムカルベン錯体またはオスミウムカルベン錯体で、形式的に+2の酸化状態で、電子数を16有し、下記一般式(5)のように五配位の金属中心を有するものが挙げられる。

10

【0033】

【化6】



【0034】

式(5)中、 M はルテニウムまたはオスミウムであり、 X^1 、 X^2 は任意の陰イオン配位子であり、各々同一であっても、異なってもよく、 L^1 、 L^2 は任意の中性の電子供与配位子であり、各々同一であっても、異なってもよい。

20

また、式(5)中、 R^3 、 R^4 は水素原子、または、置換基を有してもよい炭素数1から20のアルキル基、炭素数2から20のアルケニル基、炭素数2から20のアルキニル基、アリール基、炭素数2から20のカルボキシレート基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数2から20のアルケニルオキシ基、炭素数2から20のアルキニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2から20のアルコキシカルボニル基、炭素数1から20のアルキルチオ基、炭素数1から20のアルキルスルホニル基及び、炭素数1から20のアルキルスルフィニル基のうちから選択される基である。

30

【0035】

R^3 または R^4 で表される基が有してもよい置換基としては、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から10のアルコキシ基、及びアリール基のうちから選択される1つ以上の置換基が挙げられ、さらに、これらの置換基がハロゲン原子、炭素数1から5のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基、及びフェニル基のうちから選択される1つ以上の基で置換されていてもよい。

さらに、触媒配位子のいずれも、1つ以上の官能基をさらに有してもよい。適当な官能基の例としては、水酸基、チオール、チオエーテル、ケトン、アルデヒド、エステル、エーテル、アミン、イミン、アミド、ニトロ、カルボン酸、ジスルフィド、カルボネート、イソシアネート、カルボジイミド、カルボアルコキシ、カーバメイト及びハロゲンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0036】

上記触媒の好ましいものは、 R^3 が水素原子であり、 R^4 が炭素数1から20のアルキル基、炭素数2から20のアルケニル基、及びアリール基のうちから選択される基を有するものであり、さらにより好ましいものは、 R^4 が、炭素数1から5のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基、フェニル基、及び官能基のうちから選択される1以上の基で任意に置換されたフェニル基またはビニル基を有するものである。特に好ましいものは、 R^4 が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子、ニトロ基、アミノ基、メチル基、メトキシ基、及びフェニル基のうちから選択される1つ以上の基で置換されたフェニル基またはビニル基を有するものであり、最も好ましいものは、 R^4 がフェニル基を有するも

50

のである。

【0037】

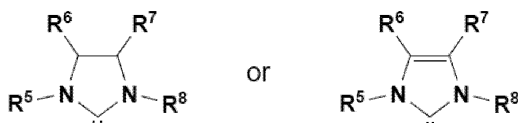
一般式(5)中、 L^1 、 L^2 は各々同一であっても、異なってもよく、ホスフィン、スルホン化ホスフィン、ホスファイト、ホスフィナイト、ホスホナイト、アルシン、スチピン、エーテル、アミン、アミド、イミン、スルホキシド、カルボキシル、ニトロシル、ピリジン、及びチオエーテル、のうちから選択されるものである。より好ましいものは、 L^1 、および L^2 が、各々、構造式 $PR^6R^7R^8$ で表されるホスフィンであるものである。該式中、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立して、アリール基、または、炭素数1から10のアルキル基であるが、特に第一級アルキル基、第二級アルキル基、またはシクロアルキル基が好ましい。最も好ましいものは、 L^1 及び L^2 配位子は各々、 $-P$ (シクロヘキシル)₃、 $-P$ (シクロペンチル)₃、 $-P$ (イソプロピル)₃、及び $-P$ (フェニル)₃のうちから選択されるものである。

10

これらの触媒のまた別の好ましいものとしては、 L^1 が任意の中性電子供与体であり、 L^2 はイミダゾリジン配位子であるものが挙げられる。例えば、 L^2 としては、下記構造式(6)で示されるものが挙げられる。

【0038】

【化7】



(6)

20

【0039】

上記(6)式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、各々独立して、水素原子、または、置換基を有してもよい炭素数1から20のアルキル基、炭素数2から20のアルケニル基、炭素数2から20のアルキニル基、アリール基、炭素数2から20のカルボキシレート基、炭素数1から20のアルコキシ基、炭素数2から20のアルケニルオキシ基、炭素数2から20のアルキニルオキシ基、アリールオキシ基、炭素数2から20のアルコキシカルボニル基、炭素数1から20のアルキルチオ基、炭素数1から20のアルキルスルホニル基及び、炭素数1から20のアルキルスルフィニル基のうちから選択される1つの基である。また、 R^6 と R^7 は末端部で結合して一緒にシクロアルキル環構造または芳香族環構造を形成しているか、または、未置換である。

30

さらに、 L^1 及び L^2 は共に二座配位子であってもよい。

【0040】

上記触媒のうち好ましいものは、 X^1 及び X^2 が、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、もしくは、炭素数1から20のアルキル基、アリール基、炭素数1から20のアルコキシド基、アリールオキシド基、炭素数3から20のアルキルジケトネート基、アリールジケトネート基、炭素数1から20のカルボキシレート基、アリールスルホネート基、炭素数1から20のアルキルスルホネート基、炭素数1から20のアルキルチオ基、炭素数1から20のアルキルスルホニル基または、炭素数1から20のアルキルスルフィニル基のものであるものである。更に、 X^1 及び X^2 は、任意に、各々がハロゲン原子、炭素数1から5のアルキル基、炭素数1から5のアルコキシ基、及びフェニル基のうちから選択される1つ以上の原子又は基でさらに置換された、炭素数1から10のアルキル基、炭素数1から10のアルコキシ基、及びアリール基のうちから選択される1つ以上の基であってもよい。より好ましくは、 X^1 、 X^2 が、ハロゲン原子、 CF_3CO_2 、 CH_3CO_2 、 CFH_2CO_2 、 $(CH_3)_3CO$ 、 $(CF_3)_2(CH_3)CO$ 、 $(CF_3)(CH_3)_2CO$ 、 PhO 、 MeO 、 EtO 、トシレート、メシレートまたはトリフルオロメタンスルホネートであるものである。(ここで、 Me 、 Et 、 Ph は、それぞれメチル基、エチル基、フェニル基を示す。)最も好ましいものは、 X^1 及び X^2 が各々塩素原子であるものである。さらに、 X^1 及び X^2 は、ともに二座配位子であってもよい。

40

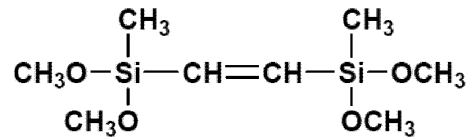
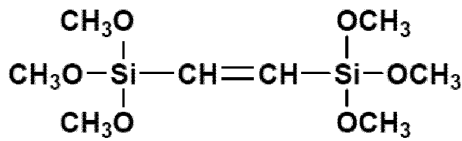
【0041】

50

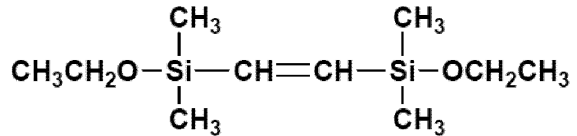
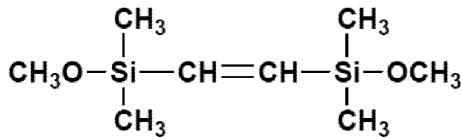
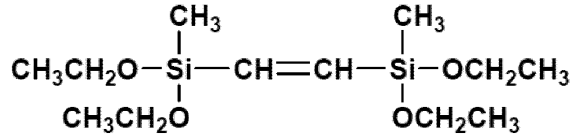
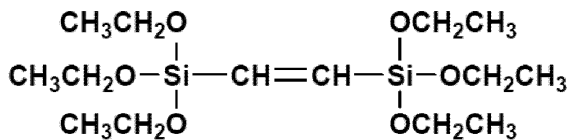
前記一般式(2)のケイ素原子間をビニレン基(エテニレン基)で連結した加水分解性有機ケイ素化合物の具体例としては、例えば、下記構造式で表されるものが挙げられ、これらは1種を単独で又は、2種以上を併用して使用することができる。

【0042】

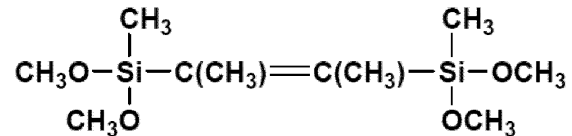
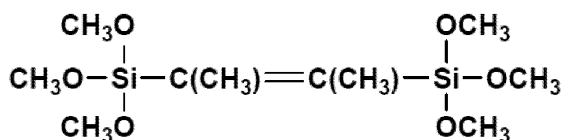
【化8】



10



20



【0043】

上記(B)成分の加水分解性有機ケイ素化合物は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して、0.1~30質量部、好ましくは1~25質量部、より好ましくは3~20質量部の範囲で使用し、これが0.1質量部未満では十分な架橋が得られず、目的とする速硬化性を有する組成物とならず、30質量部を超えると得られるゴム物性の機械特性も低下し、経済的に不利となるという問題が発生する場合がある。

30

【0044】

- (C)成分 -

(C)成分の硬化触媒は、本組成物と空気中の水分との加水分解縮合反応を促進させるために使用され、一般的に硬化触媒と呼ばれるものである。これは湿分の存在下で硬化する室温硬化性シリコーン樹脂組成物に通常使用されている公知のものを使用することができるが、環境安全面に問題のある有機スズ化合物は除く。

40

【0045】

(C)成分の硬化触媒としては、例えば、N,N,N',N',N'',N''-ヘキサメチル-N''''-(トリメチルシリルメチル)-ホスホリミディクトリアミド等のホスファゼン含有化合物；3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノアルキル基置換アルコキシシラン；ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミン等のアミン化合物又はその塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセテート等の第4級アンモニウム塩；ジメチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン等のジアルキルヒドロキシルアミン；テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルメチルジメトキシシラン、テトラメチルグアニジルプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン等のグアニジ

50

ル基を含有するシラン及びシロキサン等が挙げられるが、(C)成分はこれらに限定されない。また、(C)成分は1種でも2種以上混合して使用してもよい。

これらの硬化触媒の使用量はいわゆる触媒量でよく、(C)成分の配合量は前記(A)成分のオルガノポリシロキサン100質量部に対して0.001~20質量部であり、特に0.005~10質量部、更に0.01~5質量部が好ましい。0.001質量部未満であると良好な硬化性を得ることができないため、硬化速度が遅れる不具合を生じる。逆に、20質量部を超える量になると、組成物の硬化性が速すぎるため、組成物塗布後の作業時間の許容範囲が短くなったり、得られるゴムの機械特性が低下したりするおそれがある。

【0046】

本発明組成物には、任意成分として、必要に応じて、以下の(D)、(E)及び(F)成分から選ばれる1種又は2種以上を配合してもよい。

【0047】

- (D)成分 -

(D)成分の、上記(A)成分及び(B)成分以外の加水分解性オルガノシラン及び/又はその部分加水分解縮合物(即ち、(B)成分以外の加水分解性オルガノシランを部分加水分解して得られる分子中に残存加水分解性基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するシロキサンオリゴマー)は、必要に応じて配合してもよい任意の架橋剤成分である。具体例としては、エチルシリケート、プロピルシリケート、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリス(メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、メチルトリプロペノキシシラン、ビニルトリプロペノキシシラン、フェニルトリプロペノキシシラン等及びこれらの部分加水分解縮合物が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

【0048】

(D)成分の配合量は、前記(A)成分100質量部に対して、通常、0~30質量部であるが、0.1~20質量部であることが好ましく、より好ましくは0.5~15質量部である。前記配合量が30質量部を超えると硬化物が硬くなり過ぎたり、経済的に不利となったりするという問題が発生する場合がある。

【0049】

- (E)成分 -

(E)成分は充填剤(無機質充填剤及び/又は有機樹脂充填剤)であり、必要に応じて配合できる任意成分であり、この組成物から形成される硬化物に十分な機械的強度を与えるために使用される。この充填剤としては公知のものを使用することができ、例えば微粉末シリカ、煙霧質シリカ(乾式シリカ)、沈降性シリカ(湿式シリカ)、これらのシリカ表面を有機ケイ素化合物で疎水化处理したシリカなどの補強性シリカ系充填剤、ガラスビーズ、ガラスバルーン、透明樹脂ビーズ、シリカエアロゲル、珪藻土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、煙霧状金属酸化物などの金属酸化物、湿式シリカあるいはこれらの表面をシラン処理したものの、石英粉末(結晶性シリカ微粉末)、カーボンブラック、タルク、ゼオライト及びベントナイト等の補強剤、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛などの金属炭酸塩、アスベスト、ガラスウール、微粉マイカ、溶融シリカ粉末、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成樹脂粉末等が使用される。これらの充填剤のうち、シリカ、炭酸カルシウム、ゼオライトなどの無機質充填剤が好ましく、特に表面を疎水化处理した煙霧質シリカ、炭酸カルシウムが好ましい。

【0050】

(E)成分の配合量は、前記(A)成分100質量部当たり、通常、0~1000質量部とすることが好ましく、特には0.5~600質量部、とりわけ5~300質量部程度であることが好ましい。1000質量部よりも多量に使用すると、組成物の粘度が増大して作業性が悪くなるばかりでなく、硬化後のゴム強度が低下してゴム弾性が得難くなる。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

- (F) 成分 -

(F) 成分は接着促進剤であり、必要に応じて配合できる任意成分であり、この組成物から形成される硬化物に十分な接着性を与えるために使用される。接着促進剤（官能性基含有加水分解性シラン等のシランカップリング剤）としては公知のものが好適に使用され、ビニルシランカップリング剤、(メタ)アクリルシランカップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アミノシランカップリング剤、メルカプトシランカップリング剤などが例示され、具体的には、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、 -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - (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、 - 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メチルジエトキシシラン、 N - - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - 2 - (アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン、 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、イソシアネートシラン等が例示される。

10

これらの内、特に - アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 - 2 - (アミノエチルアミノ) プロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン類、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 - (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等のエポキシシラン類、イソシアネートシランが好ましい。

【 0 0 5 2 】

(F) 成分は前記 (A) 成分 1 0 0 質量部に対して 0 ~ 3 0 質量部、特に 0 . 1 ~ 2 0 質量部、とりわけ 0 . 3 ~ 1 5 質量部程度配合するのが好ましい。充填剤及び被着体により接着促進剤を使用しなくても接着するときは、これを使用しなくてもよい。

20

【 0 0 5 3 】

- (G) 成分 -

(G) 成分は、ブリードオイルであり、本発明組成物の必須成分である。この (G) 成分のブリードオイルとしては、特に、(A) 成分のジオルガノポリシロキサンと縮合反応しない非反応性（非縮合反応性）の主鎖がシロキサン骨格であるシリコーンオイル（例えば、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリメチルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状ジオルガノポリシロキサンなど）で、組成物の硬化（架橋）反応に関与せず、硬化物中からブリードしていくシリコーンオイルなら特に制限されない。

30

例えば、主鎖を構成するジオルガノシロキサン単位中のケイ素原子に結合する一価の有機基（オルガノ基）の全てがメチル基であるジメチルシリコーンオイル、このジメチルシリコーンオイルのメチル基の一部が、フェニル基に置換されたメチルフェニルシリコーンオイル、モノアミン、ジアミン又はアミノ・ポリエーテル基に置換されたアミノ変性シリコーンオイル、エポキシ、脂環式エポキシ、エポキシ・ポリエーテル又はエポキシ・アラキル基に置換されたエポキシ変性シリコーンオイル、カルピノール基に置換されたカルピノール変性シリコーンオイル、メルカプト基に置換されたメルカプト変性シリコーンオイル、カルボキシル基に置換されたカルボキシル変性シリコーンオイル、メタクリル基に置換されたメタクリル変性シリコーンオイル、ポリエーテル又はポリエーテル・長鎖 (C₆ - 1 8) アルキル・アラキル基に置換されたポリエーテル変性シリコーンオイル、長鎖 (C₆ - 1 8) アルキル又は長鎖 (C₆ - 1 8) アルキル・アラキル基に置換された長鎖 (C₆ - 1 8) アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル基に置換された高級脂肪酸変性シリコーンオイル、フロロアルキル基に置換されたフロロアルキル変性シリコーンオイル等が挙げられ、中でもメチルフェニルシリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、長鎖 (C₆ - 1 8) アルキル変性シリコーンオイル等が好ましい。

40

【 0 0 5 4 】

(G) 成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (G P C) によるポリスチレン換算数平均分子量は 2 5 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であることが好ましく、より好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 6 0 , 0 0 0 である。数平均分子量が 2 5 0 未満であると防汚性が劣る場合があ

50

り、100,000より大きいと組成物の粘度が高すぎて使用しにくい場合がある。

また、(G)成分の25における粘度は20~30,000 mPa・sであることが好ましく、より好ましくは50~10,000 mPa・sである。25における粘度が20 mPa・s未満であると防汚性が劣る場合があり、30,000 mPa・sより高いと組成物の粘度が高すぎて使用しにくい場合がある。

【0055】

本発明においては、(G)成分のうちのいずれか1種又は2種以上が、(A)成分100質量部に対して、合計で0.01~100質量部、好ましくは0.1~80質量部、より好ましくは1~60質量部、更に好ましくは5~50質量部程度の量で含有されていることが望ましい。このシリコンオイルの量が上記範囲にあると、例えば、防汚塗料として用いた場合に、防汚性、塗膜強度共に優れた(防汚)塗膜が得られる傾向があり、上記範囲より少ないと防汚性が低下する場合があり、また上記範囲より多いと塗膜強度が低下することがある。

10

【0056】

- その他の成分 -

また、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物には、更に、添加剤として、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、酸化アンチモン、塩化パラフィン等の難燃剤など公知の添加剤を配合することができる。更に、チクソ性向上剤としてのポリエーテル、防かび剤、抗菌剤、を配合することもできる。更に、硬化性を向上させるため、スズ化合物以外の金属含有の硬化触媒を配合することができる。

20

【0057】

スズ化合物以外の金属含有の硬化触媒としては、例えば、テトライソプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、ジプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステル又はチタンキレート化合物、ナフテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、亜鉛-2-エチルオクトエート、鉄-2-エチルヘキソエート、コバルト-2-エチルヘキソエート、マンガン-2-エチルヘキソエート、ナフテン酸コバルト、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムセカンダリーブチレートなどのアルコレートアルミニウム化合物、アルミニウムアルキルアセテート・ジイソプロピレート、アルミニウムビスエチルアセトアセテート・モノアセチルアセトネート等のアルミニウムキレート化合物、ネオデカン酸ビスマス(III)、2-エチルヘキサン酸ビスマス(III)、クエン酸ビスマス(III)、オクチル酸ビスマス等の有機金属化合物、酢酸カリウム、酢酸ナトリウム、シュウ酸リチウム等のアルカリ金属の低級脂肪酸塩が例示されるが、その他の成分の硬化触媒はこれらに限定されない。また、その他の成分の硬化触媒は、1種類で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

30

【0058】

上記硬化用触媒を用いる場合、その使用量は特に制限されず、触媒としての有効量でよいが、通常、(A)成分100質量部に対して0.01~20質量部であることが好ましく、特に0.1~10質量部であることが好ましい。この触媒を用いる場合、この触媒の含有量が上記範囲の下限未満の量であると、架橋剤の種類によっては得られる組成物の硬化性が不十分となるおそれがあり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の貯蔵安定性が低下するおそれがある。

40

【0059】

[室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の製造]

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、例えば、上記各成分を常圧下又は減圧下、好ましくは0.09~0.01 MPaの減圧下で混合し、非加熱下、好ましくは60以下で、通常30分~3時間程度混合することによって製造することができる。また、予め(A)と(E)成分を減圧下で混合し、加熱下、好ましくは80~160で、30分~3時間程度混合し、残りの成分を、常圧下又は減圧下、好ましくは0.09~0.01 MPaの減圧下で混合し、非加熱下、好ましくは60以下で、通常30分~

50

3時間程度混合することによって製造することにより、硬化塗膜の表面平滑性、経時での粘度安定性がより優れたものが得られる。

【0060】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物をコーティング材、塗料、特に防汚塗料等として用いると、調製・保管・貯蔵時の安定性にも優れ、硬化性も良好であり、得られる塗膜は、硬さ、引張強さ、伸び等のゴム物性にバランスよく優れ、しかも、防汚性等にも優れたものであるため、特に防汚塗膜として好適に用いることができる。

なお、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、23における粘度が好ましくは500～200、000 mPa・s、特に好ましくは1,000～150,000 mPa・sであり、特に塗装に適した粘度である。

10

【0061】

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、船底塗料、発電所海水導入管用塗料、魚網塗料等の耐水性が必要なコーティング材料、LCDやPDP等の耐湿性が必要な防湿コーティング材料、電線と樹脂被覆間の接着シール、樹脂ケース、又は樹脂コネクタと電線との接着シール、減圧又は加圧チャンバーの接着シール等の用途に対する適合性が高く、とりわけ、船舶、港湾施設、ブイ、パイプライン、橋梁、海底基地、海底油田掘削設備、発電所の導水路管、養殖網、定置網等の水中構造物にコーティングすることができ、該組成物の硬化塗膜は、無毒であり、環境面において何らの問題もなく、且つ、長期間にわたって水生生物の付着・生育を防止し、優れた防汚性を示すものとなり得る。

【0062】

20

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の水中構造物へのコーティング量としては、特に限定されるものではないが、硬化後の膜厚が10～1,000 μm、特に50～500 μmとなる量とすることが好ましい。なお、本発明の製造方法で得られた室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、室温（常温）で塗布、硬化させればよい。

【実施例】

【0063】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に制限されるものではない。なお、下記の具体例において、「部」は「質量部」を意味し、また粘度は25での回転粘度計による測定値を示したものである。

【0064】

30

[合成例]

(B)成分の2つのケイ素原子間に炭素-炭素二重結合を有する加水分解性有機ケイ素化合物の合成方法は、以下の通りである。

【0065】

[合成例1]

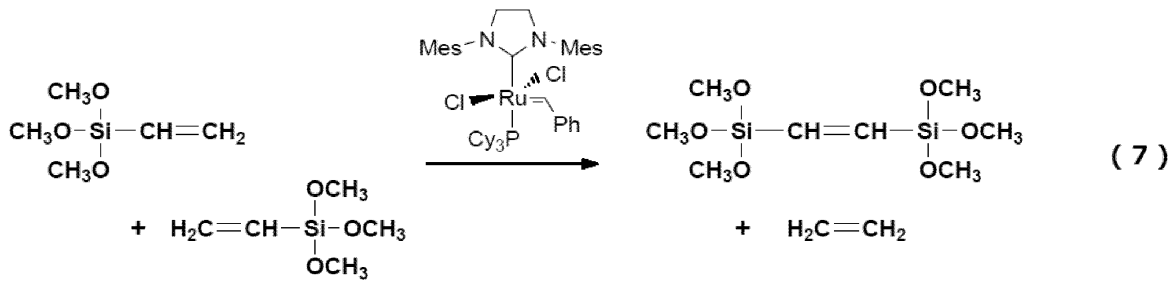
<2つのトリアルコキシシリル基をエチレン基で連結した加水分解性有機ケイ素化合物の合成-[ビス(トリメトキシシリル)エチレン]>

アルゴン雰囲気下、25で、ビニルトリメトキシシラン50g(0.337mol)、第二世代Grubbs触媒0.2g(0.235mmol)をトルエン中、120で、8時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、ビス(トリメトキシシリル)エチレン(ビス(トリメトキシシリル)エテン)は、収率85%で得られた。この反応を下記式(7)に示す。

40

【0066】

【化 9】



【 0 0 6 7 】

10

[合成例 2]

合成例 1 において、ビニルトリメトキシシランの代わりに、ビニルトリエトキシシランを用いた以外は同様の反応、および操作を行った。その結果、収率 90% で、ビス(トリエトキシシリル)エチレン(ビス(トリエトキシシリル)エテン)が得られた。

【 0 0 6 8 】

[合成例 3]

合成例 1 において、ビニルトリメトキシシランの代わりに、ビニルメチルジメトキシシランを用いた以外は同様の反応、および操作を行った。その結果、収率 85% で、ビス(メチルジメトキシシリル)エチレン(ビス(メチルジメトキシシリル)エテン)が得られた。

20

【 0 0 6 9 】

[合成例 4]

合成例 1 において、ビニルトリメトキシシランの代わりに、ビニルメチルジエトキシシランを用いた以外は同様の反応、および操作を行った。その結果、収率 90% で、ビス(メチルジエトキシシリル)エチレン(ビス(メチルジエトキシシリル)エテン)が得られた。

【 0 0 7 0 】

[実施例 1]

粘度が 1,500 mPa·s の、 γ -ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン(分子鎖両末端ヒドロキシジメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン)50部、粘度が 5,000 mPa·s の、 γ -ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン50部、ジメチルジクロロシランで表面処理された BET 比表面積が 120 m²/g の煙霧状シリカ10部を均一に混合し、30~40℃で1時間、常圧で混合した。

30

更に、合成例 1 で得られたビス(トリメトキシシリル)エチレンを 5.0部、テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシランを 0.5部、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 1.0部を加えて、0.04~0.06 MPa の減圧下、30~40℃にて均一になるまで混合した。更に、粘度が 300 mPa·s の、 γ -トリメチルシロキシ-ジメチルジフェニルポリシロキサン(分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体)30部を加えて0.04~0.06 MPa の減圧下、30~40℃にて均一になるまで混合して組成物を調製した。

40

【 0 0 7 1 】

[実施例 2]

実施例 1 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、合成例 2 で得られたビス(トリエトキシシリル)エチレン 6.0部を用いた以外は同様に組成物を調製した。

【 0 0 7 2 】

[実施例 3]

実施例 1 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、合成例 3 で得られたビス(メチルジメトキシシリル)エチレン 5.0部を用いた以外は同様に組成物を調製した。

【 0 0 7 3 】

[実施例 4]

50

実施例 1 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、合成例 4 で得られたビス(メチルジエトキシシリル)エチレン 6.0 部を用いた以外は同様に組成物を調製した。

【0074】

[実施例 5]

実施例 1 の粘度が 300 mPa・s の、 γ -トリメチルシロキシ-ジメチルジフェニルポリシロキサン 30 部を、粘度が 180 mPa・s の、 γ -トリメチルシロキシ-ジメチル-メチル(ポリエーテル)ポリシロキサン(分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(ポリエーテル)シロキサン共重合体)(HLB 4) 30 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして組成物を調製した。

【0075】

[実施例 6]

粘度が 1,500 mPa・s の、 γ -ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン 50 部、粘度が 5,000 mPa・s の、 γ -ジヒドロキシ-ジメチルポリシロキサン 50 部、BET 比表面積が 130 m²/g の煙霧状シリカ 10 部を均一に混合し、0.04~0.06 MPa の減圧下、110~120℃ で 2 時間混合した。60℃ 以下になるまで冷却し、更に、合成例 1 で得られたビス(トリメトキシシリル)エチレンを 5.0 部、テトラメチル Guanidylpropyltrimethoxysilane を 0.5 部、3-アミノプロピルトリエトキシシラン 0.5 部を加えて、0.04~0.06 MPa の減圧下、30~40℃ にて均一になるまで混合した。更に、粘度が 300 mPa・s の、 γ -トリメチルシロキシ-ジメチルジフェニルポリシロキサン 30 部を加えて 0.04~0.06 MPa の減圧下、30~40℃ にて均一になるまで混合して組成物を調製した。

【0076】

[実施例 7]

実施例 6 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、合成例 2 で得られたビス(トリエトキシシリル)エチレン 6.0 部を用いた以外は同様に組成物を調製した。

【0077】

[比較例 1]

実施例 1 の組成物から粘度が 300 mPa・s の、 γ -トリメチルシロキシ-ジメチルジフェニルポリシロキサン 30 部を除いたこと以外は、実施例 1 と同様にして組成物を調製した。

【0078】

[比較例 2]

実施例 1 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、ビス(トリメトキシシリル)エタン[下記構造式(8)]を 5.0 部用いた以外は同様に組成物を調製した。

【0079】

【化 10】



【0080】

[比較例 3]

実施例 1 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、ビス(トリエトキシシリル)エタン[下記構造式(9)]を 6.0 部用いた以外は同様に組成物を調製した。

【0081】

【化 11】



【0082】

[比較例 4]

実施例 1 のビス(トリメトキシシリル)エチレンの代わりに、トリメトキシシランを 4 . 0 部用いた以外は同様に組成物を調製した。

【 0 0 8 3 】

< 性能試験 >

上記で得られた組成物を用いて、下記に示す試験方法により各種性能試験を行った。

【 0 0 8 4 】

[試験方法]

(A) 硬化前物性 : タックフリータイムを J I S A 1 4 3 9 に準じて測定した。

【 0 0 8 5 】

(B) 硬化後物性 : 2 mm 厚のシートを成形し、2 3 / 5 0 % R H で 7 日間硬化させ、 J I S K 6 2 4 9 に準じてゴム物性 (硬さ、伸び、引張強さ) を測定した。 10

【 0 0 8 6 】

(C) 塗装作業性 : サンプル (組成物) 9 0 g とキシレン 1 0 g を混合し、試験用サンプルを調製した。大きさ 1 , 0 0 0 mm × 1 , 0 0 0 mm × 1 mm (厚) のブリキ板中央に、1 0 0 mm × 1 0 0 mm × 1 mm (厚) の軟鋼板を貼り付け、ブリキ板を垂直に立て掛けた状態でエアレススプレー塗装を行い、スプレー時の器具のツマリの有無 (スプレー性) の確認 (目視) 及び膜のタレが生じる限界膜厚を塗膜乾燥後測定した。

【 0 0 8 7 】

(D) 防汚性 : エポキシ系防食塗料 (膜厚 2 0 0 μ m) を用いて予め塗装した被塗板に、硬化膜厚が 3 0 0 μ m になるように塗装して試験塗板とした。このように作製した試験塗板を、2 3 / 5 0 % R H の条件で 7 日間かけて硬化させた。硬化後の試験塗板を神奈川県海岸の沖合いに 1 . 5 m の深さで 2 4 ヶ月間にわたって懸垂試験を行った。3 , 6 , 1 2 及び 2 4 ヶ月経過時のフジツボ等の貝類、海藻類の付着状況を観察した。 20

【 0 0 8 8 】

(E) 塗料安定性 : 塗料調製後、密閉した状態で 3 0 / 6 ヶ月経過後の塗料状態 (安定性) 及び塗装作業性について試験を行った。塗料状態 (安定性) は目視及び開缶後の塗料を攪拌し、ツブゲージにて検査した。塗装作業性は上記と同様にして測定した。

これらの試験結果を表 1、2 に示す。

【 0 0 8 9 】

【表 1】

		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
硬化前 物性	タックフリー (分)	20	30	25	40	20	25	35
硬化後 物性	硬さ Type-A	24	22	20	18	24	23	20
	伸び (%)	180	210	250	280	200	200	210
	引張強さ (MPa)	1.0	1.1	1.2	1.1	1.1	1.1	1.0
塗装 作業性	スプレー性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	限界膜厚 (μm)	150	150	150	150	150	100	100
防汚性	3ヶ月	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし
	6ヶ月	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし
	12ヶ月	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	全く付着 なし	全く付着 なし
	24ヶ月	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	全く付着 なし	全く付着 なし
塗料 安定性	塗料状態	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	スプレー性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	限界膜厚 (μm)	150	150	150	150	150	100	100

10

20

【0090】

【表 2】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
硬化前 物性	タックフリー (分)	20	60	60以上	60以上
硬化後 物性	硬さ Type-A	35	23	21	23
	伸び (%)	160	200	240	180
	引張強さ (MPa)	1.3	1.0	0.9	1.0
塗装 作業性	スプレー性	良好	良好	良好	良好
	限界膜厚 (μm)	200	150	150	150
防汚性	3ヶ月	多量に 付着	全く付着 なし	全く付着 なし	全く付着 なし
	6ヶ月	多量に 付着	僅かに 付着	僅かに 付着	僅かに 付着
	12ヶ月	多量に 付着	多量に 付着	多量に 付着	多量に 付着
	24ヶ月	多量に 付着	多量に 付着	多量に 付着	多量に 付着
塗料 安定性	塗料状態	良好	不良	不良	不良
	スプレー性	良好	不良	不良	不良
	限界膜厚 (μm)	200	測定不可	測定不可	測定不可

10

20

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の組成物は、環境面を重視した、有機スズを含有しない組成物である。また、硬化性に優れ、得られた塗膜は、塗膜強度、塗膜硬度、ゴム物性、耐水性、耐湿性を有することから、船底塗料、発電所海水導入管用塗料、魚網塗料等の耐水性が必要なコーティング材料、LCDやPDP等の耐湿性が必要な防湿コーティング材料、電線と樹脂被覆間の接着シール、樹脂ケース、又は樹脂コネクタと電線の間での接着シール、減圧又は加圧チャンバーの接着シール等の用途に対する適合性が高く、とりわけ、船底塗料、発電所海水導入管用塗料、魚網塗料等として、これらの表面への水生生物の付着・生育を防止することができる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 山口 貴大

群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開昭54-088225(JP,A)
特開昭54-088224(JP,A)
国際公開第2015/194340(WO,A1)
国際公開第2015/093139(WO,A1)
国際公開第2016/157948(WO,A1)
国際公開第2014/097573(WO,A1)
国際公開第2014/097574(WO,A1)
国際公開第2015/114939(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16
C08K 3/00 - 13/08
C09D183/00 - 183/16
C09J183/00 - 183/16
C09K 3/10
CAplus/REGISTRY(STN)

(54)【発明の名称】室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物でコーティングされた水中構造物、水中構造物のコーティング用の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物及び水中構造物表面への水生生物の付着・生育を防止する方法