

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/032745 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 77/50 (2006.01) C09D 183/14 (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01) C09J 183/14 (2006.01)
C08L 83/14 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/031647

(22) 国際出願日: 2022年8月23日(23.08.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-143977 2021年9月3日(03.09.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 打它 晃 (UTA Akira); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地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 Gunma (JP). 坂本 隆文 (SAKAMOTO

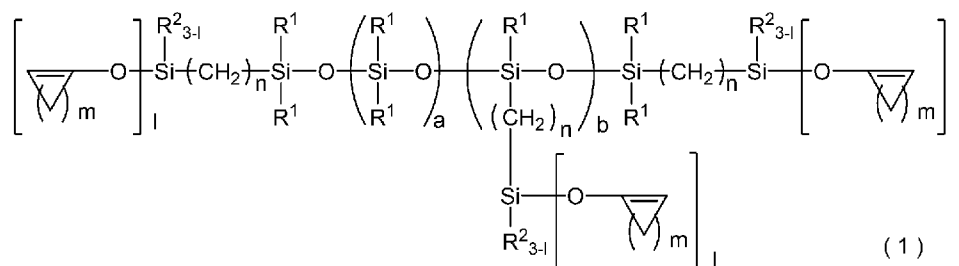
Takafumi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人英明国際特許事務所 (PATENT PROFESSIONAL CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

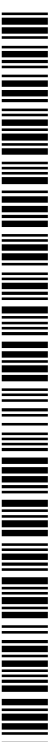
(54) Title: ORGANOPOLYSILOXANE COMPOUND, ROOM TEMPERATURE-CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, AND ARTICLE

(54) 発明の名称: オルガノポリシロキサン化合物、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、及び物品



(57) Abstract: Provided are: a novel organopolysiloxane compound represented by general formula (1); a room temperature-curable organopolysiloxane composition which contains said compound and a hydrolyzable organosilane compound having a cycloalkenyl oxysilyl group and/or a partially hydrolyzed condensate thereof, has curing properties equivalent to those of conventional products even when various catalysts are used, reduces harmfulness to the human body and environmental load, and has favorable rubber physical properties, moisture resistance, and LLC resistance after curing; and various articles having said composition or a cured product of said composition.

(57) 要約: 下記一般式(1)で示される新規なオルガノポリシロキサン化合物、該化合物とシクロアルケニルオキシシリル基を有する加水分解性オルガノシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物とを含有する、様々な触媒を使用しても従来品同等の硬化性を有し、人体に対する有害性や環境負荷を軽減し、硬化後に良好なゴム物性、耐湿性、耐LLC性を有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、及びこの組成物又はこの組成物の硬化物を有する各種物品を提供する。



WO 2023/032745 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

オルガノポリシロキサン化合物、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、及び物品

技術分野

[0001] 本発明は、分子鎖末端に特定構造の加水分解性シリル基がシルアルキレン結合を介して結合している新規なオルガノポリシロキサン化合物、及び該化合物をベースポリマーとして含む、室温（ $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ）において大気中の湿気（水分）により加水分解・縮合反応にて架橋（硬化）する縮合硬化型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に、硬化時の加水分解反応によってベースポリマー及び架橋剤から発生する脱離化合物がシクロペントノン等の環状ケトン化合物であり、縮合硬化反応によって良好に硬化し、かつ接着性に優れるシリコンゴム硬化物（エラストマー状オルガノポリシロキサン硬化物）を与える室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、及び該組成物又はその硬化物（シリコンゴム）を有する各種物品等に関する。

背景技術

[0002] 室温で硬化してシリコンゴムとなる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は従来から知られており、産業界で広く使用されてきた。室温で硬化する機構には、ヒドロシリル化付加反応によって硬化する機構、紫外線によってラジカル硬化する機構、ケイ素原子に結合する加水分解性基と水酸基との縮合反応によって硬化する機構などが知られている。中でも、縮合反応により硬化する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、室温にて容易に硬化することができ、また、ヒドロシリル化付加反応などで起こる、不純物による硬化阻害を起こしにくいという利点を有する。そのため、車載ガスケットやシール材、建築用シーラント、電気・電子部品などの分野で幅広く使用されている。また、近年では、様々な産業の電動化に対応するため、それらのシール材や接着剤として使用する室温硬化性オルガノポリシロキサン組

成物の硬化物には、加熱時の耐湿性や耐ロングライフクーラント性（耐LLC性）といった特性が要求される。

[0003] 縮合反応により硬化する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硬化剤（架橋剤）として加水分解性基を有する加水分解性オルガノシラン化合物を含有するものであり、すでに広く利用されている硬化剤としては、硬化時に2-ブタノンオキシム等のオキシム化合物を放出する脱オキシム型の加水分解性オルガノシラン化合物や、メタノール等のアルコール化合物を放出する脱アルコール型の加水分解性オルガノシラン化合物などが知られている。これらの硬化剤を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化して得られるゴム状硬化物は、シリコーン（シロキサン構造）由来の高い耐熱性、耐薬品性、耐候性を有している。

一方で、脱オキシム型の硬化剤が硬化時に発生する2-ブタノンオキシムなどのオキシム化合物は、発がん性のおそれが疑われており好ましくなく、脱アルコール型の硬化剤が硬化時に発生するメタノール等は、人体に対して有毒で劇物に指定されていることから、人体の健康の観点から好ましくない。更に、これらの室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物では、硬化触媒として、環境負荷物質として規制が強化されている錫触媒を使用するケースもあり、環境保護の観点から好ましくない。

[0004] 更に、脱アルコール型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に使用される硬化剤（架橋剤）は、脱オキシム型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に使用される硬化剤と比較して反応性に劣ることから、脱オキシム型よりも硬化性が劣るという欠点がある。

環境保護や健康被害抑制といった観点から、性能向上とともにより環境・安全に配慮された製品が特に望まれており、脱離する化合物の安全性が高く、性能に優れる室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に対する需要が高まっている。

[0005] 特表2018-515634号公報（特許文献1）では、脱アルコール型、脱オキシム型硬化剤の代替として、乳酸エチルを代表とする α -ヒドロキ

シカルボン酸エステル化合物を脱離・放出する、シラン化合物を架橋剤として含有する縮合硬化型オルガノポリシロキサン組成物を提案している。こちらの系では脱離基である乳酸エチルは安全性の高い化合物であるが、触媒として錫触媒の使用を必須としている。錫触媒は水生生物に対しての有害性が指摘されており、環境保護の観点から錫触媒の使用は好ましくない。

[0006] 特公昭51-39673号公報（特許文献2）では、アセトン我代表とするケトン系化合物を放出する、縮合硬化型オルガノポリシロキサン組成物を提案している。アセトンは2-ブタノンオキシムやメタノールと比較して、人体に対しては有害性の低い化合物であり、更に従来の硬化形態よりも速硬化で耐久性に優れたシリコンゴム硬化物を与える組成物を提供している。しかし、アセトンの引火点は -20°C と低く、揮発性が高いため、使用環境に制限があるという問題がある。

[0007] 特許第5997778号公報（特許文献3）では、末端にアルコキシシリル-エチレン結合を有する有機ケイ素化合物をベースポリマーとすることで、硬化性、耐湿性が向上した脱アルコール型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が開示されている。しかし、この室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物では、硬化時の脱離ガスは劇物であるメタノールであり、人体、環境保護の観点から好ましくない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特表2018-515634号公報

特許文献2：特公昭51-39673号公報

特許文献3：特許第5997778号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、人体に対しての発がん性や生殖毒性など健康有害性、水生生物毒性など環境有害性の報告例がなく、比較

的引火点の高い、シクロペンタノン等の環状ケトン化合物を脱離基（脱離化合物）とする特定の加水分解性シリル基（シクロアルケニルオキシシリル基）で末端（及び側鎖）が封鎖された、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物のベースポリマーとして好適な、新規なオルガノポリシロキサン化合物、及び該化合物をベースポリマーとすると共に、シクロペンタノン等の環状ケトン化合物を脱離基（脱離化合物）とする特定の加水分解性基（シクロアルケニルオキシ基）を有する加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物を架橋剤として併用することで、様々な触媒を使用しても従来品同等の硬化性を有し、人体に対する有害性や環境負荷を軽減し、硬化後に良好なゴム物性、耐湿性、耐LLC性を有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、並びにこの組成物又はこの組成物を硬化させることにより得られる硬化物（シリコンゴム）を有する各種物品等を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

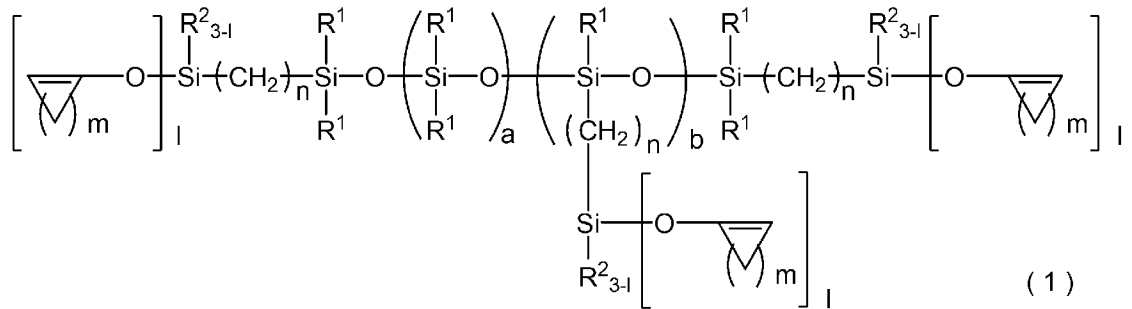
[0010] 本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物において、下記一般式（1）で示される、末端（及び側鎖）がシリアルキレン結合を介して脱離基（脱離化合物）としてシクロペンタノン等の環状ケトン化合物を放出する加水分解性基（シクロアルケニルオキシシリル基）で封鎖された新規なオルガノポリシロキサン化合物をベースポリマーとし、シクロペンタノン等の環状ケトン化合物を脱離基（脱離化合物）とする特定の加水分解性基（シクロアルケニルオキシ基）を有する加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物を架橋剤として含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、上記人体・環境に対する有害性や安全性の問題を解決するものであることを見出し、更には耐湿性、耐LLC性に優れ、この組成物の硬化触媒としてチタン、グアニジン等を含む有機化合物を添加した場合でも、錫触媒を添加した場合と同等の硬化性及び硬化物性能を示すことを見出し、本発明をなすに至った。

数であり、 m は独立に1～8の整数であり、 l は結合するケイ素原子毎に独立に2又は3であり、 a は50～3,000の整数であり、 b は0～10の整数である。)

[2]

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

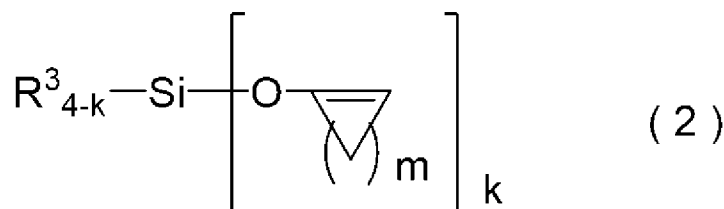
[化3]



(式中、 R^1 、 R^2 は炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、互いに同一であっても異種の基であってもよい。 n は独立に2～10の整数であり、 m は独立に1～8の整数であり、 l は結合するケイ素原子毎に独立に2又は3であり、 a は50～3,000の整数であり、 b は0～10の整数である。)

(B) 下記一般式(2)で示される加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物：1～40質量部

[化4]



(式中、 R^3 は炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 m は独立に1～8の整数であり、 k は3又は4である。)

を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[3]

(A) 成分のオルガノポリシロキサン化合物並びに (B) 成分の加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物が、それぞれ加水分解によって環状ケトン化合物を脱離するものである [2] に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[4]

環状ケトン化合物が、シクロペンタノンである [3] に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[5]

更に、(C) 硬化触媒：(A) 成分 100 質量部に対して 0.01～10 質量部を含有する [2]～[4] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[6]

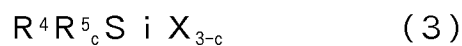
(C) 硬化触媒が、錫触媒、チタン触媒、有機強塩基触媒及び有機ビスマス触媒の少なくともいずれか 1 つを含む [5] に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[7]

錫触媒を含有しないものである [2]～[6] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[8]

更に、(D) 下記一般式 (3) で示されるシランカップリング剤及び／又はその部分加水分解縮合物：(A) 成分 100 質量部に対して 0.01～10 質量部



(式中、 R^4 は窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる 1 種以上のヘテロ原子を含む官能性基を少なくとも 1 個有する炭素数 1～20 の一価炭化水素基である。 R^5 は独立に炭素数 1～10 の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 X は独立に加水分解性基である。 c は 0、1 又は 2 である。)

を含有する [2]～[7] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロ

キサン組成物。

[9]

更に、(E) 無機質充填剤：(A) 成分 100 質量部に対して 1～500 質量部を含有する [2] ～ [8] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[10]

(E) 成分が、炭酸カルシウム、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、カーボンブラック及び酸化アルミニウムから選ばれる 1 種又は 2 種以上の無機質充填剤である [9] に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[11]

[2] ～ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する自動車用部品。

[12]

[2] ～ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する自動車用オイルシール。

[13]

[2] ～ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する電気・電子用部品。

[14]

[2] ～ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する建築用構造物。

[15]

[2] ～ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する土木工事用構造物。

[16]

[2] ～ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有する接着剤。

[17]

[2] ~ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有するシーリング剤。

[18]

[2] ~ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有するポッティング剤。

[19]

[2] ~ [10] のいずれかに記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有するコーティング剤。

発明の効果

[0012] 本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硬化時の加水分解反応によってベースポリマー及び架橋剤から発生する化合物（脱離化合物）が安全性の高いシクロペンタノン等の環状ケトン化合物であり、組成物の硬化性や硬化後の接着性に優れ、耐久性も良好であるシリコーンゴム硬化物（エラストマー状オルガノポリシロキサン硬化物）を与えるため、人体の健康や安全性に配慮された、各種接着剤、シーリング剤、ポッティング剤、コーティング剤等として好適に使用できる。

更に、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、シルアルキレン結合を介して環状ケトン化合物を脱離基として放出する加水分解性シリル基（シクロアルケニルオキシシリル基）を、分子鎖末端に（あるいは側鎖にも）有する新規なオルガノポリシロキサン化合物をベースポリマーとして用いると共に、環状ケトン化合物を脱離基として放出する加水分解性基（シクロアルケニルオキシ基）を有する加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物を架橋剤として併用することにより、高い耐湿性、耐LLC性を有するため、環境保護（負荷軽減）に配慮した、各種接着剤、シーリング剤、ポッティング剤、コーティング剤等として好適に使用できる。

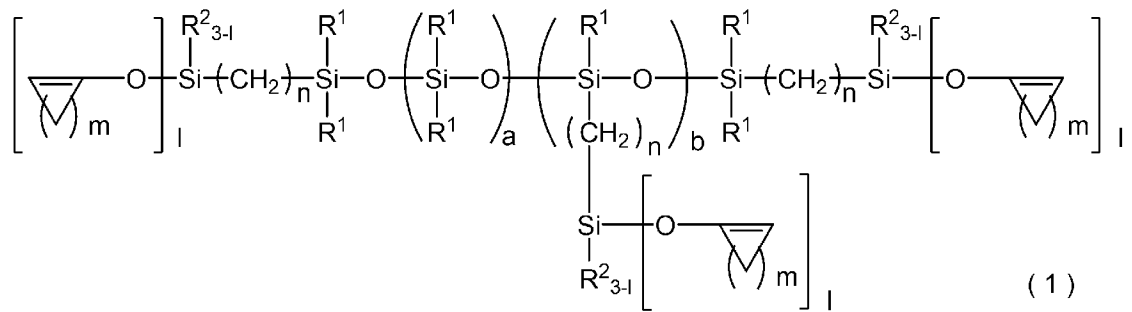
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、本発明において、粘度は、J I S Z 8803に規定する方法に順じた回転粘度計による測定値である。「室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物」における「室温」とは温度23℃±1.5℃、湿度50%RH±5%RHの状態をいう。

[0014] [オルガノポリシロキサン化合物]

本発明の新規なオルガノポリシロキサン化合物は、下記一般式(1)で示される。

[化5]



(式中、R¹、R²は炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、互いに同一であっても異種の基であってもよい。nは独立に2～10の整数であり、mは独立に1～8の整数であり、lは結合するケイ素原子毎に独立に2又は3であり、aは50～3,000の整数であり、bは0～10の整数である。)

[0015] 上記式(1)中、R¹は炭素数1～10、特に炭素数1～6の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、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、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。あるいはこれらの炭化水素基の水素原子が部分的に塩素、フッ素、臭素といったハロゲン原子等で置換された基、例えばトリフルオロプロピル基などが挙げられる。R¹

の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、脂肪族不飽和結合を含まないものが好ましく、具体的には、メチル基等のアルキル基、フェニル基等のアリール基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。このR¹は同一の基であっても異種の基であってもよい。

[0016] 上記式(1)中、分子鎖末端の加水分解性シリル基(シクロアルケニルオキシシリル基)上のケイ素原子に結合した置換基であるR²は、炭素数1~10の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、特に炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の一価脂肪族炭化水素基、炭素数6~10のアリール基又は炭素数7~10のアラルキル基であり、このR²としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、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、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などを例示することができる。あるいはこれらの炭化水素基の水素原子が部分的に塩素、フッ素、臭素といったハロゲン原子等で置換された基、例えばトリフルオロプロピル基などが挙げられる。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、メチル基、エチル基が特に好ましい。

[0017] 上記式(1)中、主鎖を構成する2官能性のジオルガノシロキサン単位(SiR¹₂O_{2/2})の繰り返し数(又は重合度)を示すaは50~3,000の整数であり、好ましくは50~2,000の整数であり、より好ましくは100~1,500の整数であり、特に好ましくは200~1,200の整数である。

本発明において、重合度(又は分子量)は、例えば、トルエン、テトラヒドロフラン(THF)等を展開溶媒とした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。

[0018] 上記式(1)中、側鎖分岐構造を示す b は0~10の整数であり、好ましくは0~8の整数であり、より好ましくは0~4の整数であり、特に好ましくは0~2の整数である。

なお、 a と b が付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

[0019] 上記式(1)中、シリアルキレン結合の鎖長を示す n は独立に2~10の整数であり、好ましくは2~8の整数であり、より好ましくは2~6の整数であり、特に好ましくは2である。

[0020] 上記式(1)中、 m は独立に1~8の整数、好ましくは2~6の整数、より好ましくは2~4の整数、更に好ましくは2又は3である。 m が0では環状構造とならない。 m が8を超える整数となると、原料となるヒドロシリル基及び加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の精製が困難となる。

[0021] また、上記式(1)中、 l は結合するケイ素原子毎に独立に2又は3である。この数が2未満である場合は架橋反応によるゴム硬化が起こらず、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物のベースポリマーとして不適である。

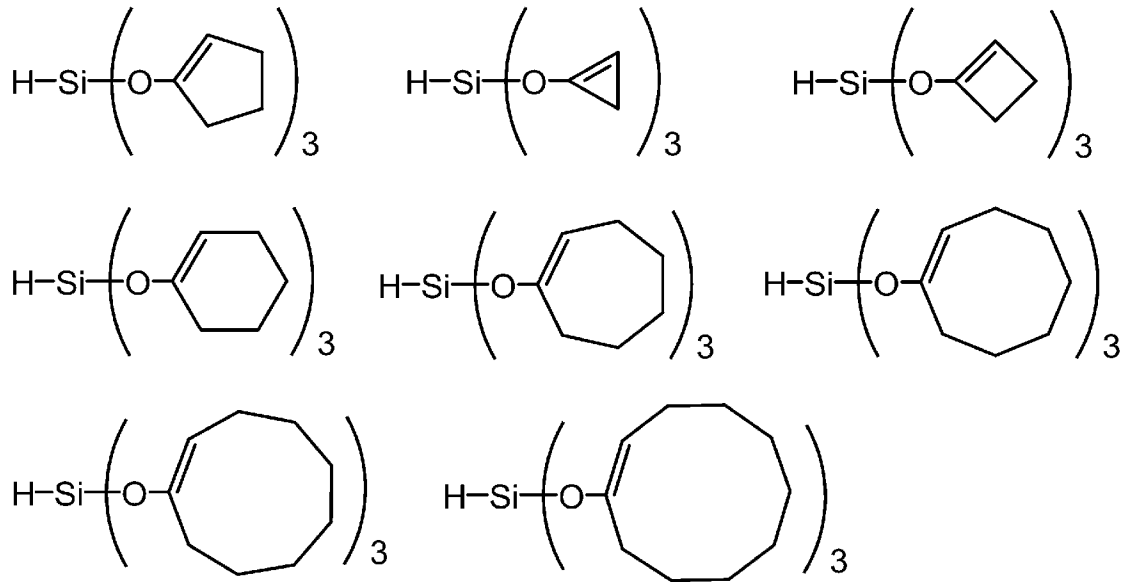
[0022] 上記式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物は、23℃における粘度が20~1,000,000 mPa·sであることが好ましく、100~300,000 mPa·sであることがより好ましく、1,000~200,000 mPa·sであることが更に好ましく、10,000~100,000 mPa·sであることが特に好ましい。

[0023] 上記式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物の加水分解によって生じる脱離基(脱離化合物)は、シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノンなどの環状ケトン化合物であり、好ましくはシクロブタノン、シクロペンタノンであり、更に好ましくはシクロペンタノンである。シクロブタノン、シクロペンタノンは人体に対しての発がん性や生殖毒性など健康有害性、水生生物毒性など環境有害性の報告例がない。また、シクロペンタノンは工業的に大量生産されており、入手も容易でコ

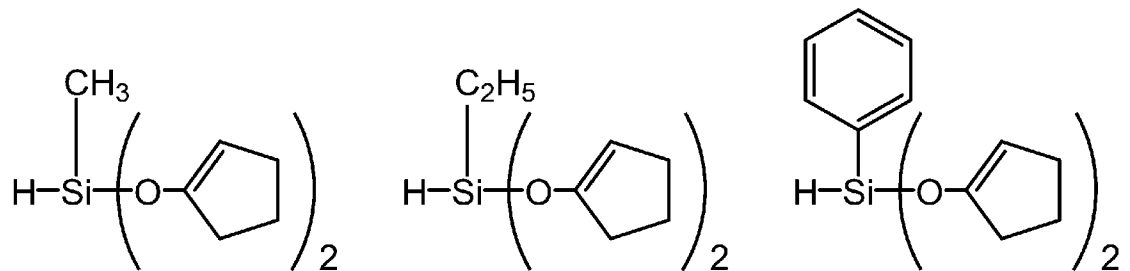
1～8の整数であり、より好ましくは1～4の整数であり、特に好ましくは1又は2である。)

[0026] また、ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化8]



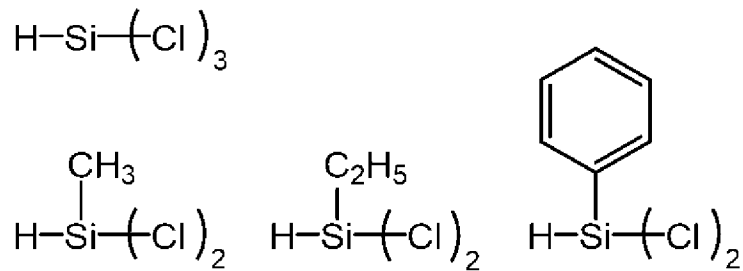
[化9]



[0027] ここで、ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物は、例えば、クロロシラン化合物と環状ケトン化合物を触媒及び塩基性物質の存在下に反応（例えば脱塩酸反応）させることで製造できる。

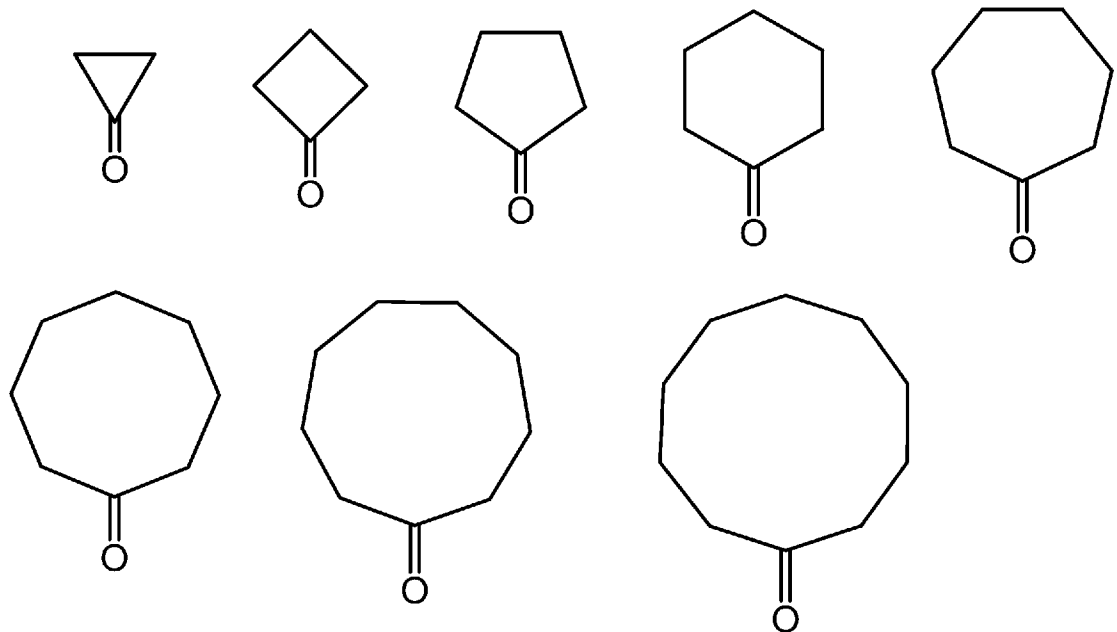
[0028] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の製造において、クロロシラン化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化10]



[0029] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の製造において、環状ケトン化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化11]



[0030] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の製造において、クロロシラン化合物と反応させる環状ケトン化合物の添加量は、クロロシラン化合物中の塩素原子数 1 モルに対して、0.95～3.0モルが好ましく、0.99～2.5モルがより好ましく、1.0～2.0モルが更に好ましい。環状ケトン化合物の添加量が少なすぎると反応が終結しないおそれがあり、環状ケトン化合物の添加量が多すぎると精製に時間がかかり、製造時間が増加してしまう場合がある。

[0031] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有す

る有機ケイ素化合物の製造において、反応に使用する触媒としては、1価もしくは2価の金属銅化合物が挙げられ、例えば、塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、塩基性炭酸銅、ギ酸銅、酢酸銅、酪酸銅などが例示できるがこれらに限られるものではない。

触媒（金属銅化合物）の添加量としては、クロロシラン化合物1モルに対して0.001~0.5モルが好ましく、0.002~0.2モルがより好ましく、0.003~0.1モルが更に好ましい。触媒の添加量が少なすぎると反応が終結しないおそれがあり、触媒の添加量が多すぎるとコスト的に不利となる。

[0032] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の製造において、反応に使用する塩基性物質としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、尿素、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネンなどの求核性の低い塩基性物質が使用できる。この中でもトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好ましい。

塩基性物質の添加量としては、クロロシラン化合物中の塩素原子数1モルに対して0.95~2.5モルが好ましく、0.99~2.0モルがより好ましく、1.0~1.5モルが更に好ましい。塩基性物質の添加量が少なすぎると反応が終結しないおそれがあり、塩基性物質の添加量が多すぎると経済的に不利である。

[0033] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の製造においては、一般に使用される溶剤を使用してもよく、溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、パークロロエタン、パークロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化

炭化水素、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの有機溶剤が挙げられる。

溶剤の使用量としては特に限定されないが、通常、使用する環状ケトン化合物100質量部に対して、10～500質量部、好ましくは30～400質量部、より好ましくは50～300質量部等の範囲で使用される。

[0034] ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の製造において、クロロシラン化合物と環状ケトン化合物との反応条件としては、通常、0～120℃、好ましくは0～100℃の温度下でクロロシラン化合物を環状ケトン化合物に滴下し、50～120℃、好ましくは60～100℃で1～48時間、更に好ましくは3～30時間程度反応させることが好ましい。反応時の温度が低すぎると反応が完結しない場合があり、反応時の温度が高すぎると生成物の着色が大きくなる場合がある。また、反応時間が短すぎると反応が完結しない場合があり、反応時間が長すぎると生産性に不利に働く。

また、反応終了後の精製は減圧環境下で目的物を蒸留することで可能であり、減圧度は好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 3,000$ Pa、より好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 2,000$ Paであり、精製時の温度は好ましくは100～250℃、より好ましくは120～230℃である。減圧時の圧力（減圧度）が高すぎると蒸留が困難となる場合がある。また、精製時の温度が低すぎると、蒸留による精製が困難となる場合があり、高すぎると反応物の着色や分解を招くおそれがある。

[0035] 一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物の製造において、分子鎖末端（及び側鎖）にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと反応させるヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の使用量は、オルガノポリシロキサン中のアルケニル基1モルに対して、1～10モルが好ましく、1.1～8モルがより好ましく、1.2～6モルが更に好ましい。有機ケイ素化合物が少なすぎるとヒドロシリル化付加反応が十分進行しない（完結しない）場合があり、有

機ケイ素化合物が多すぎるとコスト的に不利になる場合がある。

[0036] 一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物の製造において、反応に使用する白金触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、白金-オレフィン化合物錯体、白金-ビニル基含有シロキサン錯体、白金担持カーボンなどが挙げられる。

白金触媒の添加量としては、通常、分子鎖末端(及び側鎖)にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物の合計質量に対し、白金原子(質量換算)として1~200ppmであることが好ましく、3~100ppmであることがより好ましい。白金触媒が少なすぎるとヒドロシリル化付加反応が十分進行しない(完結しない)場合があり、白金触媒が多すぎるとコスト的に不利になる場合がある。

[0037] 一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物の製造においては、一般に使用される溶剤を使用してもよく、溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、パークロロエタン、パークロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの有機溶剤が挙げられる。

溶剤を用いる場合の使用量としては特に限定されないが、通常、分子鎖末端(及び側鎖)にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100質量部に対して、10~500質量部、好ましくは20~400質量部、より好ましくは50~200質量部等の範囲で使用される。

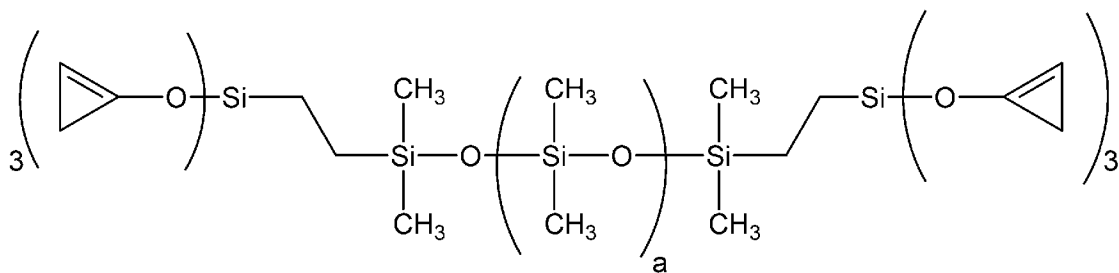
[0038] 一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物の製造において、分子鎖末端(及び側鎖)にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと

、ヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物との反応条件としては、通常、30～120℃、好ましくは50～100℃の温度下で分子鎖末端（及び側鎖）にアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンにヒドロシリル基及び環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を滴下し、40～140℃、好ましくは60～120℃で1～24時間、更に好ましくは4～12時間程度反応させることが好ましい。反応時の温度が低すぎるとヒドロシリル化付加反応が十分進行しない（完結しない）場合があり、反応時の温度が高すぎると目的物が着色（黄色変化）する場合がある。また、反応時間が短すぎるとヒドロシリル化付加反応が完結しない場合があり、反応時間が長すぎると生産性の面で不利になる場合がある。

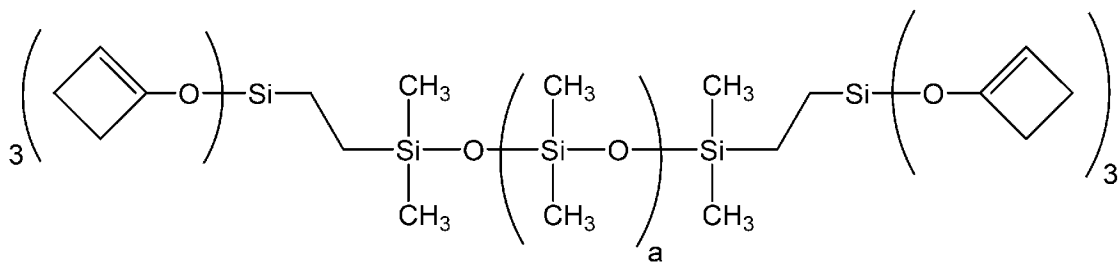
また、反応終了後の精製は減圧環境下で目的物を蒸留することで可能であり、減圧度は好ましくは 1×10^{-5} ～10,000 Pa、より好ましくは 1×10^{-5} ～3,000 Paであり、精製時の温度は好ましくは120～250℃、より好ましくは150～230℃である。減圧時の圧力（減圧度）が高すぎると蒸留が困難となる場合がある。また、精製時の温度が低すぎると、蒸留による精製が困難となる場合があり、高すぎると反応物の着色や分解を招くおそれがある。

[0039] 本発明の式（1）で示されるオルガノポリシロキサン化合物の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

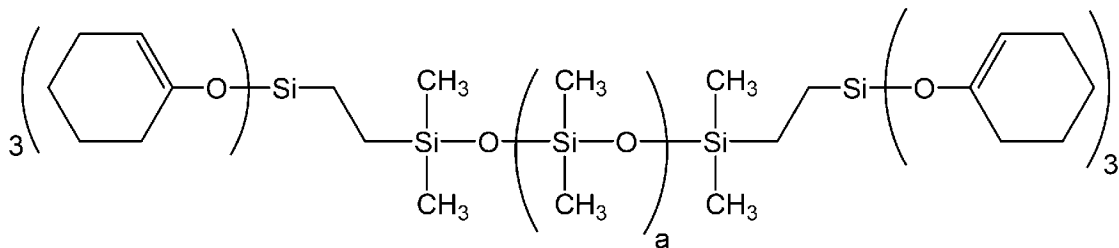
[化16]



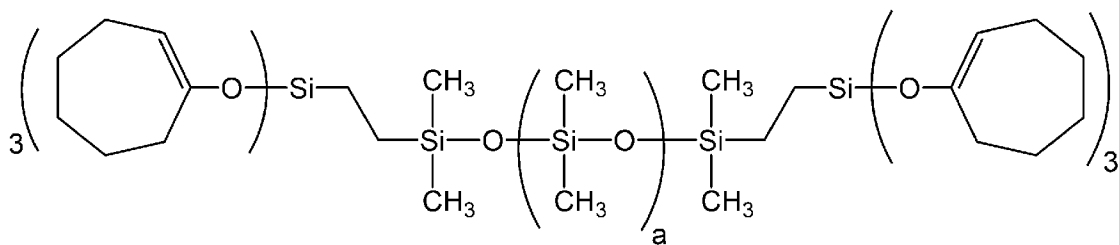
[化17]



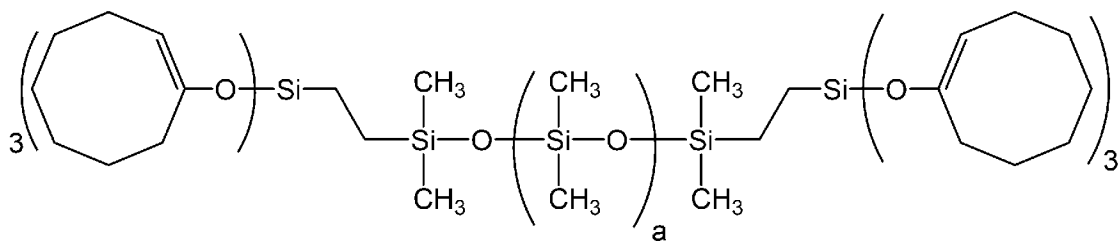
[化18]



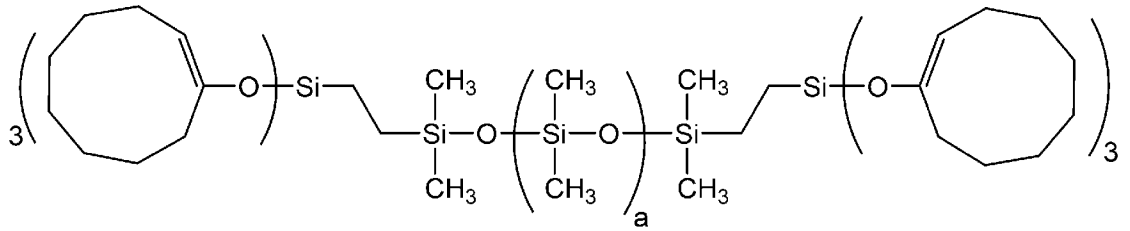
[化19]



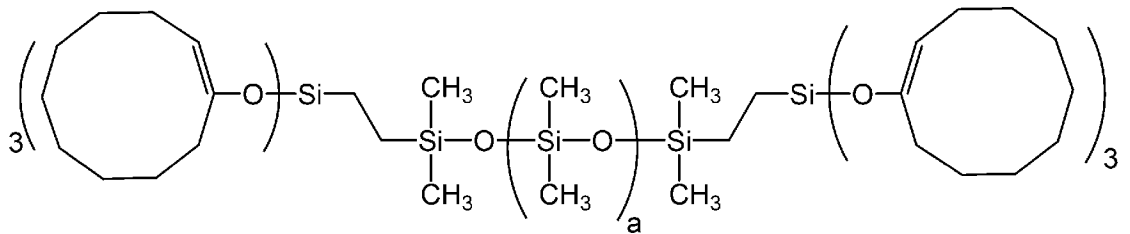
[化20]



[化21]



[化22]



(式中、a、b' は上記と同じである。)

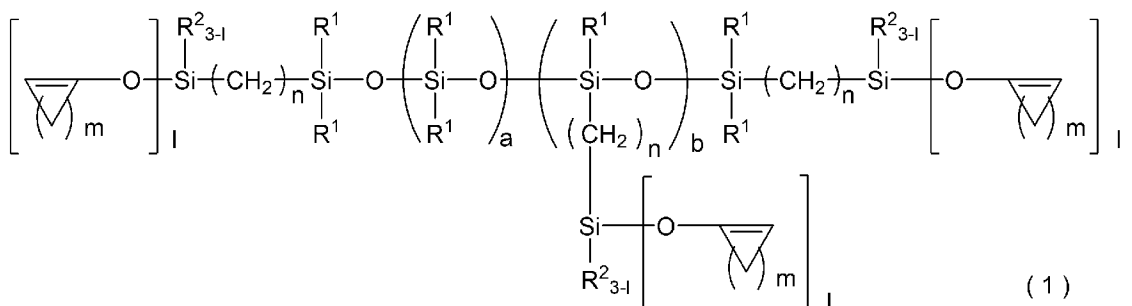
[0040] [室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物]

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、上述した一般式(1)で示される、新規なオルガノポリシロキサン化合物をベースポリマー(A)成分)とし、特定構造の加水分解性オルガノシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物を架橋剤(B)成分)として含有するものである。以下に、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に配合される各成分について詳述する。

[0041] [(A)成分 オルガノポリシロキサン化合物]

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に用いられる(A)成分は、上述した下記一般式(1)で示されるオルガノポリシロキサン化合物である。

[化23]



(式中、 R^1 、 R^2 、 n 、 m 、 l 、 a 、 b は上記と同じである。)

[0042] (A)成分は、式(1)に示すように主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、シルアルキレン結合を介して、分子鎖両末端(及び、場合により分子鎖側鎖の一部)が環状ケトン化合物を脱離基とする加水分解性シリル基(シクロアルケニルオキシシリル基)で封鎖されている、好ましくは23℃における粘度が20~1,000,000 mPa·sの、直鎖状又は分岐鎖構造を有するジオルガノポリシロキサンであり、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の主剤(ベースポリマー)として作用するものであり、加水分解によってシクロペンタノン等の環状ケトン化合物を脱離基(脱離物質)として放出するものである。

[0043] (A)成分のオルガノポリシロキサン化合物は、23℃における粘度が好ましくは20~1,000,000 mPa·sであり、より好ましくは100~300,000 mPa·sであり、更に好ましくは1,000~200,000 mPa·sであり、特に好ましくは10,000~100,000 mPa·sである。オルガノポリシロキサン化合物の粘度が上記下限値(20 mPa·s)未満であると、後述する(B)成分が多量に必要となるため、経済的に不利となる。また、オルガノポリシロキサン化合物の粘度が上記上限値(1,000,000 mPa·s)超では、作業性が低下するので、好ましくない。

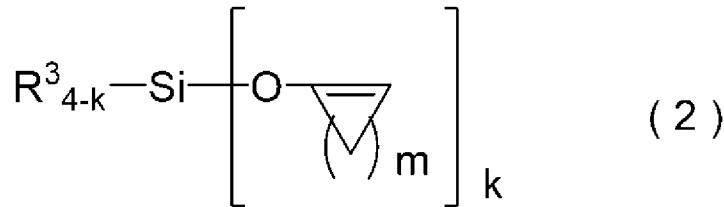
[0044] (A)成分のオルガノポリシロキサン化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0045] [(B)成分 加水分解性オルガノシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物]

本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物に用いられる(B)成分は、下記一般式(2)で示される加水分解性オルガノシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物で、架橋剤(硬化剤)として用いられるものであり、加水分解によってシクロペンタノン等の環状ケトン化合物を脱離基(脱離物質)として放出するものである。

なお、本発明において「部分加水分解縮合物」とは、該加水分解性オルガノシラン化合物を部分的に加水分解・縮合して生成する、分子中に残存加水分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有するオルガノシロキサンオリゴマーを意味する。

[化24]



(式中、 R^3 は炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 m は独立に1～8の整数であり、 k は3又は4である。)

[0046] 上記式(2)中、 R^3 は炭素数1～10の一価炭化水素基であり、特に炭素数1～10、好ましくは炭素数1～6の一価脂肪族炭化水素基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基であり、この R^3 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、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、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基など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、ビニル基、フェニル基が好ましく、ビニル基、フェニル基が特に好ましい。

[0047] 上記式(2)中、 m は独立に1～8の整数、好ましくは2～6の整数、より好ましくは2～4の整数、更に好ましくは2又は3である。 m が0では環状構造とならない。 m が8を超える整数となると、加水分解性オルガノシラン化合物の分子量が大きくなり、蒸留による精製が困難となったり、保存性を確保するのに必要な添加量が多くなり、コスト的に不利になる。

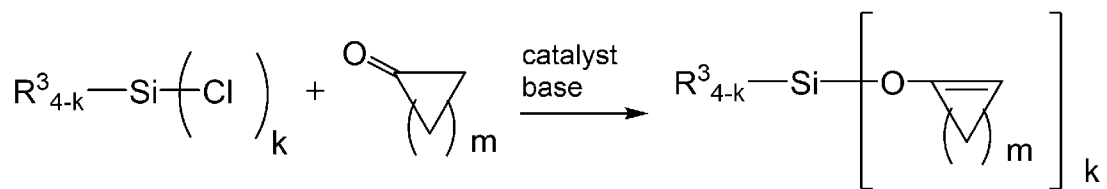
[0048] 上記式(2)中、 k は3又は4である。この数が3未満である場合(即ち

、kが0、1又は2である場合)は架橋反応によるゴム硬化が起こらず、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の架橋剤として不適である。

[0049] また、上記一般式(2)で示される加水分解性オルガノシラン化合物の加水分解によって生じる脱離基(脱離化合物)は、シクロプロパノン、シクロブタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、シクロノナノン、シクロデカノンなどの環状ケトン化合物であり、好ましくはシクロブタノン、シクロペンタノンであり、更に好ましくはシクロペンタノンである。シクロブタノン、シクロペンタノンは人体に対するの発がん性や生殖毒性など健康有害性、水生生物毒性など環境有害性の報告例がない。また、シクロペンタノンは、工業的に大量生産されており、入手も容易で安価であるため、後述するように(B)成分の加水分解性オルガノシラン化合物の製造にも有利である。

[0050] (B)成分の加水分解性オルガノシラン化合物は、例えば、生成物である一般式(2)で示される加水分解性オルガノシラン化合物に対応するクロロシラン化合物と環状ケトン化合物を触媒及び塩基性物質の存在下に反応(例えば脱塩酸反応)させることで製造できる。この反応式は、例えば下記式[2]で表される。

[化25]

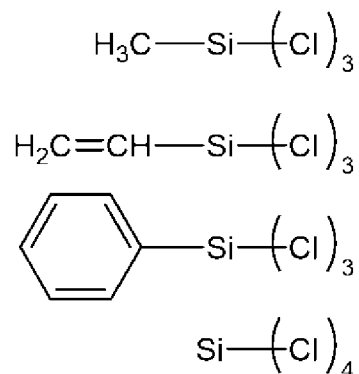


[2]

(式中、R³、m、kは前記の通りである。)

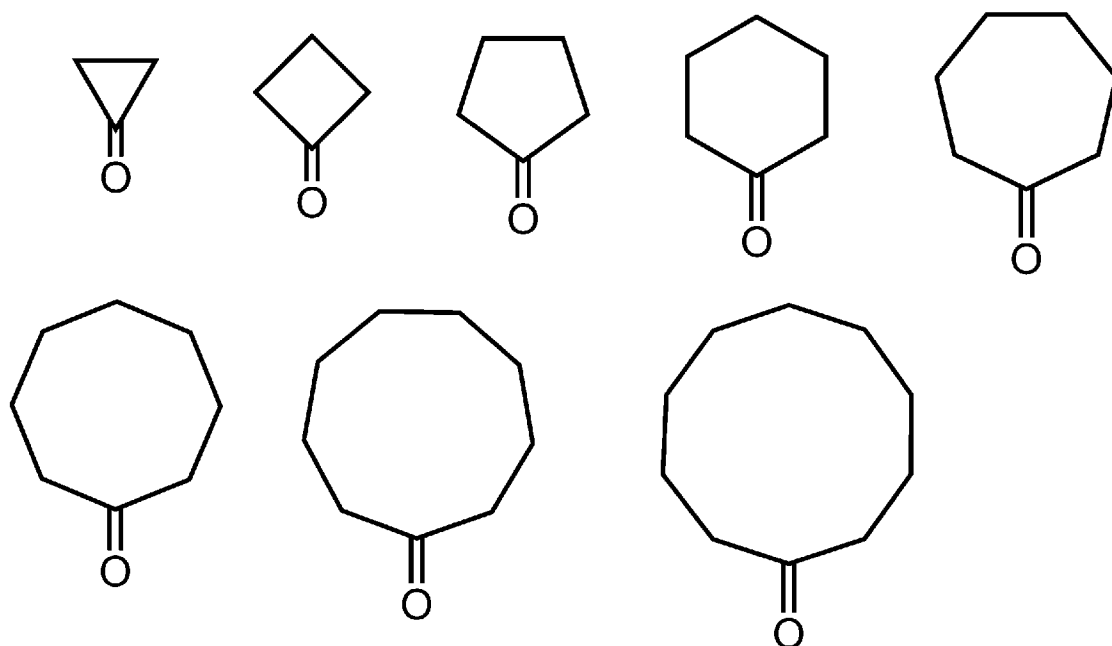
[0051] ここで、クロロシラン化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化26]



[0052] また、環状ケトン化合物としては、下記に示すものが例示できる。

[化27]



[0053] クロロシラン化合物と反応させる環状ケトン化合物の添加量は、クロロシラン化合物中の塩素原子数 1 モルに対して、0.95～3.0モルが好ましく、0.99～2.5モルがより好ましく、1.0～2.0モルが更に好ましい。環状ケトン化合物の添加量が少なすぎると反応が終結しないおそれがあり、環状ケトン化合物の添加量が多すぎると精製に時間がかかり、製造時間が増加してしまう場合がある。

[0054] 反応に使用する触媒としては、1 価もしくは 2 価の金属銅化合物が挙げられ、例えば塩化銅、臭化銅、ヨウ化銅、硫酸銅、硝酸銅、炭酸銅、塩基性炭

酸銅、ギ酸銅、酢酸銅、酪酸銅などが例示できるがこれらに限られるものではない。

触媒（金属銅化合物）の添加量としては、クロロシラン化合物 1 モルに対して 0.001～0.5 モルが好ましく、0.002～0.2 モルがより好ましく、0.003～0.1 モルが更に好ましい。触媒の添加量が少なすぎると反応が終結しないおそれがあり、触媒の添加量が多すぎるとコスト的に不利となる。

[0055] 反応に使用する塩基性物質としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、尿素、ジアザビスクロウンデン、ジアザビスクロノネンなどの求核性の低い塩基性物質が使用できる。この中でもトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンが好ましく、特にトリエチルアミンが好ましい。

塩基性物質の添加量としては、クロロシラン化合物中の塩素原子数 1 モルに対して 0.95～2.5 モルが好ましく、0.99～2.0 モルがより好ましく、1.0～1.5 モルが更に好ましい。塩基性物質の添加量が少なすぎると反応が終結しないおそれがあり、塩基性物質の添加量が多すぎると経済的に不利である。

[0056] (B) 成分の加水分解性オルガノシラン化合物の製造には、一般に使用される溶剤を使用してもよく、溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ノナン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、パークロロエタン、パークロロエチレン、トリクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチルなどのエステル類などの有機溶剤が挙げられる。

溶剤の使用量としては特に限定されないが、通常、使用する環状ケトン化合物 100 質量部に対して、10～500 質量部、好ましくは 30～400

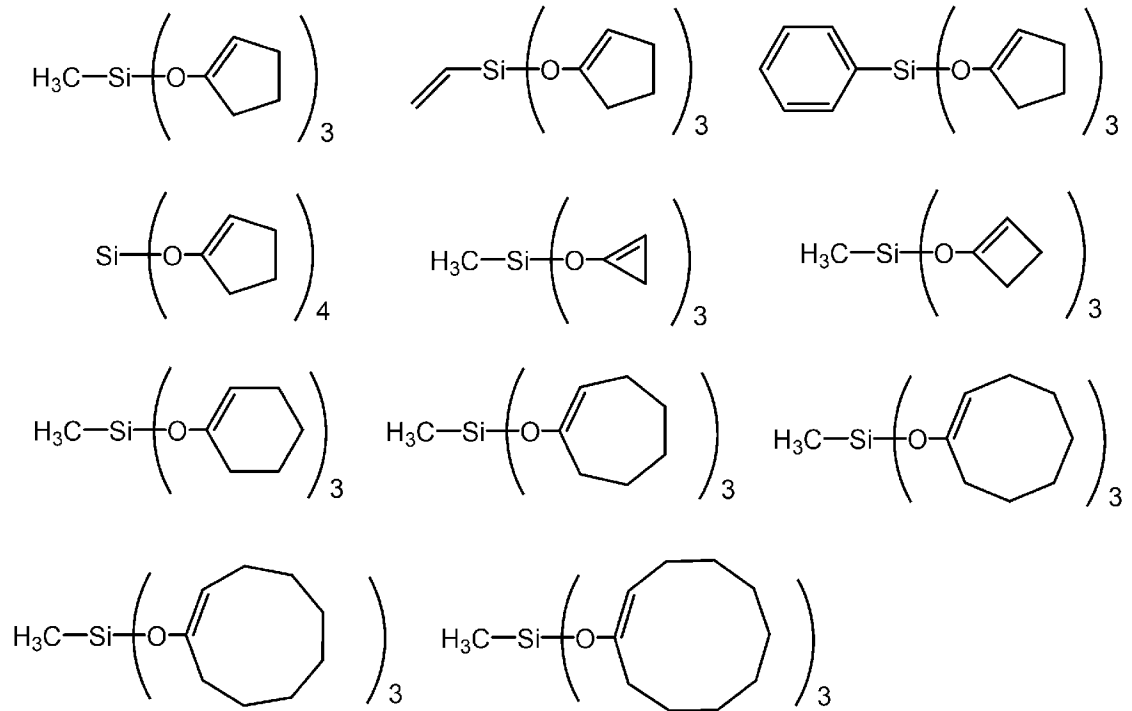
質量部、より好ましくは50～300質量部等の範囲で使用される。

[0057] クロロシラン化合物と環状ケトン化合物との反応条件としては、通常、0～120℃、好ましくは0～100℃の温度下でクロロシラン化合物を環状ケトン化合物に滴下し、50～120℃、好ましくは60～100℃で1～48時間、更に好ましくは3～30時間程度反応させることが好ましい。反応時の温度が低すぎると反応が完結しない場合があり、反応時の温度が高すぎると生成物の着色が大きくなる場合がある。また、反応時間が短すぎると反応が完結しない場合があり、反応時間が長すぎると生産性に不利に働く。

また、反応終了後の精製は減圧環境下で目的物を蒸留することで可能であり、減圧度は好ましくは 1×10^{-5} ～3,000 Pa、より好ましくは 1×10^{-5} ～2,000 Paであり、精製時の温度は好ましくは100～250℃、より好ましくは120～230℃である。減圧時の圧力（減圧度）が高すぎると蒸留が困難となる場合がある。また、精製時の温度が低すぎると、蒸留による精製が困難となる場合があり、高すぎると反応物の着色や分解を招くおそれがある。

[0058] (B)成分の加水分解性オルガノシラン化合物の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

[化28]



[0059] (B) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(B) 成分の配合量は、(A) 成分100質量部に対して1～40質量部であり、好ましくは3～30質量部であり、更に好ましくは5～20質量部である。(B) 成分の配合量が上記下限値の1質量部未満であると、密封容器中に保管した際の保存性が悪化する場合がある。また、(B) 成分の配合量が上記上限値の40質量部を超えると、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化性が著しく低下し、更には接着性が悪化する場合がある。

なお、(B) 成分の加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物は、分子中に、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含む官能性基を少なくとも1個有する一価炭化水素基を有しないものである点において、後述する任意成分としての(D) 成分のシランカップリング剤及び／又はその部分加水分解縮合物とは明確に区別されるものである。

[0060] [(C) 成分 硬化触媒]

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、必要に応じて(

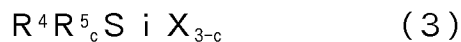
C) 成分の硬化触媒を任意成分として配合することができる。(C) 成分の硬化触媒としては、室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化促進剤として従来から一般的に使用されている金属系又は非金属系の縮合触媒を使用できる。例えば、ジブチル錫メトキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジオクテート、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジメチル錫ジメトキサイド、ジメチル錫ジアセテート等の有機錫化合物(錫触媒)、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、ジメトキシチタンジアセチルアセトナート、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)等の有機チタン化合物(チタン触媒)、トリエチルアミン、ヘキシルアミン、テトラメチルグアニジン、 γ -テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン等のアミン化合物やこれらの塩(有機強塩基触媒)、ビスマストリス(2-エチルヘキサノエート)、ビスマストリス(ネオデカノエート)等の有機ビスマス化合物及びそれらの混合物(有機ビスマス触媒)などが挙げられ、これらの少なくともいずれか1つ、即ち1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

なお、本発明においては、上記触媒のうち、チタン触媒、有機強塩基触媒及び有機ビスマス触媒のいずれを配合しても錫触媒を配合した場合と同等の硬化性及び硬化物性能を示すことから、錫触媒を配合せずにチタン触媒、有機強塩基触媒又は有機ビスマス触媒を配合することが環境保護の観点から好ましい。

[0061] (C) 成分を配合する場合、その配合量は、(A) 成分100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部であり、より好ましくは0.05~8質量部であり、更に好ましくは0.1~5質量部である。(E) 成分の配合量が上記下限値の0.01質量部未満であると、触媒効果が得られない場合があり、上記上限値の10質量部を超えると組成物の保存安定性に劣る場合がある。

[0062] [(D) 成分 シランカップリング剤及び/又はその部分加水分解縮合物]

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、必要に応じて（D）成分のシランカップリング剤及び／又はその部分加水分解縮合物を任意成分として配合することができる。（D）成分は、下記一般式（3）で示されるシランカップリング剤（即ち、官能性基含有一価炭化水素基を有する加水分解性オルガノシラン化合物又はカーボンファンクショナルシラン）及び／又はその部分加水分解縮合物であり、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物に良好な接着性を発現させるための成分である。



（式中、 R^4 は窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含む官能性基（但し、グアニジル基を除く）を少なくとも1個有する炭素数1～20の一価炭化水素基である。 R^5 は独立に炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、 X は独立に加水分解性基である。 c は0、1又は2である。）

[0063] 上記式（3）中、 R^4 は、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含む官能性基（例えば、非置換又は置換アミノ基、非置換又は置換イミノ基、アミド基、ウレイド基、メルカプト基、エポキシ基、（メタ）アクリロキシ基等であるが、グアニジル基を除く）を少なくとも1個有する炭素数1～20の一価炭化水素基であり、具体的には、 β -（2，3-エポキシシクロヘキシル）エチル基、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -メタクリロキシプロピル基、 γ -アクリロキシプロピル基、 N - β （アミノエチル）- γ -アミノプロピル基 [別名： N -2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基]、 γ -アミノプロピル基、 N -フェニル- γ -アミノプロピル基、 γ -ウレイドプロピル基、 γ -メルカプトプロピル基、 γ -イソシアネートプロピル基等の窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれるヘテロ原子の少なくとも1種を含む、好ましくは炭素数3～20、より好ましくは炭素数3～14の一価炭化水素基が挙げられる。 R^4 としては、 γ -グリシドキシプロピル基、 γ -アミノプロピル基、 N - β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピ

ル基が特に好ましい。

[0064] また、上記式(3)中、R⁵は、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、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、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基が挙げられる。あるいはこれらの炭化水素基の水素原子が部分的に塩素、フッ素、臭素といったハロゲン原子等で置換された基、例えばトリフルオロプロピル基などが挙げられる。これらの中でもメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が好ましい。なお、R⁵は同一の基であっても異種の基であってもよい。

[0065] 上記式(3)中、加水分解性基Xとしては、例えば、ケトオキシム基、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシロキシ基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。具体的には、ジメチルケトオキシム基、ジエチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、メチルイソブチルケトオキシム基等の炭素数3~8のケトオキシム基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の炭素数1~4、好ましくは1又は2のアルコキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等の炭素数2~4のアルコキシアルコキシ基、アセトキシ基、プロピオノキシ基等の炭素数2~4のアシロキシ基、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基等の炭素数2~4のアルケニルオキシ基などが例示できる。Xとして、好ましくはメトキシ基である。なお、加水分解性基Xは同一の基であっても異種の基であってもよい。

[0066] (D)成分の式(3)で示されるシランカップリング剤として、具体的には、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -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
[別名：N-2-(アミノエチル)-3-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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 β -(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、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、
 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等の(メタ)アクリ
ルシラン類、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシ
ラン類、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等のイソシアネー
トシラン類などが挙げられる。

[0067] (D)成分のシランカップリング剤及び/又はその部分加水分解縮合物は、
1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(D)成分を配合する場合、その配合量は、(A)成分100質量部に対
して、好ましくは0.01~10質量部であり、より好ましくは0.1~8
質量部である。0.01質量部未満では、硬化物が十分な接着性能を示さな
いものとなる場合があり、10質量部を超えて配合すると、硬化後のゴム強
度が低下したり、硬化性が低下したりする場合がある。

[0068] [(E)成分 無機質充填剤]

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、必要に応じて (E)成分の無機質充填剤を任意成分として配合することができる。(E)成分の無機質充填剤は、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物にゴム物性を付与するための補強性、非補強性充填剤である。(E)成分の無機質充填剤としては、表面疎水化処理又は無処理の、焼成シリカ、熔融シリカ、破碎シリカ、煙霧質シリカ(ヒュームドシリカ)等の乾式シリカ、沈降性シリカ、ゾルーゲル法シリカ等の湿式シリカ、結晶性シリカ(微粉末石英)などのシリカ系充填剤、珪藻土、カーボンブラック、タルク、ベントナイト、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等が例示され、その中でも炭酸カルシウム、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、カーボン

ブラック、酸化アルミニウムが好ましく、より好ましくは無機質充填剤の表面が疎水化処理された、炭酸カルシウム、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、カーボンブラック、酸化アルミニウムである。この場合、これら無機質充填剤は、水分量が少ないことが好ましい。

なお、該表面処理剤（疎水化処理剤）の種類、量や処理方法等については特に制限はないが、代表的には、クロロシラン、アルコキシシラン、オルガノシラザン等の有機ケイ素化合物や、脂肪酸、パラフィン、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等の処理剤が適用できる。

[0069] (E) 成分の無機質充填剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(E) 成分を配合する場合、その配合量は、(A) 成分100質量部に対して、好ましくは1～500質量部であり、より好ましくは3～300質量部であり、更に好ましくは5～200質量部であり、特に好ましくは8～150質量部である。1質量部未満では十分なゴム強度が得られないため、使用用途に適さないという問題が生じる場合があり、500質量部を超えるとカートリッジからの吐出性が悪化し、並びに保存安定性が低下するほか、得られるゴム物性の機械特性も低下してしまう場合がある。

[0070] [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、上記成分以外に一般に知られている添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で使用しても差し支えない。添加剤としては、チクソ性向上剤としてのポリエーテル、可塑剤としてのシリコーンオイル（無官能性オルガノポリシロキサン）、イソパラフィン等が挙げられ、必要に応じて顔料、染料、蛍光増白剤等の着色剤、防かび剤、抗菌剤、海洋生物忌避剤等の生理活性添加剤、ブリードオイルとしてのフェニルシリコーンオイル、フロロシリコーンオイル、シリコーンと非相溶の有機液体等の表面改質剤、溶剤揮発油、低沸点イソパラフィン等の溶剤も添加できる。

[0071] 本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、上記各成分、更に

はこれに上記各種添加剤の所定量を、乾燥雰囲気中において均一に混合することにより得ることができる。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は、室温で放置することにより硬化するが、その成形方法、硬化条件などは、組成物の種類に応じた公知の方法、条件を採用することができる。

[0072] 本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、特に1成分型の組成物は、水分の非存在下、即ち湿気を遮断した密閉容器中で保存し、使用時に空気中の水分に曝すことによって室温（ $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ）で容易に硬化する。

[0073] 本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硬化時の加水分解反応によってベースポリマー及び架橋剤から発生する化合物が安全性の高いシクロペンタノン等の環状ケトン化合物であり、人体、環境に配慮されているものである。更に、シクロペンタノンでは、引火点が 35°C と、組成物の硬化時にメタノール等のアルコール化合物を放出する脱アルコール型のものよりも引火点が高く、安全性の高いものである。このような本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、既存の様々な触媒を使用することで良好な硬化性を示し、その硬化物（シリコーンゴム）は接着性にも優れる。また、錫以外の触媒を使用することで更に環境負荷に考慮した組成物を与えることが可能である。

[0074] そのため、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、接着剤、シーリング剤、ポッティング剤、又はコーティング剤等として有用である。本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を接着剤、シーリング剤、ポッティング剤、又はコーティング剤として使用方法は、従来公知の方法に従えばよい。

[0075] 対象となる物品としては、例えば、自動車用部品、自動車用オイルシール、電気・電子用部品、建築用構造物、土木工事用構造物等が挙げられる。

実施例

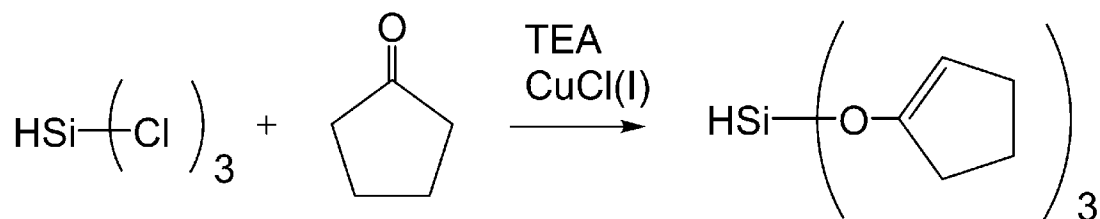
[0076] 以下、合成例と実施例及び比較例を挙げ、本発明をより詳細に説明するが

、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。また、粘度はJIS Z 8803に規定する方法に準じた23℃における回転粘度計による測定値である。

[0077] [合成例1] 加水分解性オルガノシラン化合物1の合成

機械攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた5,000mLの四つ口セパラブルフラスコに、シクロペンタノン834g(9.9mol)、トリエチルアミン825g(8.2mol)、塩化銅(I)5g(0.05mol)、ヘキサン1,500mlを仕込み、40~60℃の範囲でトリクロロシラン332g(2.47mol)を約2時間かけて滴下した。その後、80℃で12時間攪拌後、生成したトリエチルアミン塩酸塩を濾過して取り除き、ろ液から100℃、常圧の条件でヘキサンを留去したのち、180℃、300Paの条件で蒸留することで加水分解性オルガノシラン化合物1を得た(収量339g、収率58%)。この反応式は、下記式[3]で表される。

[化29]



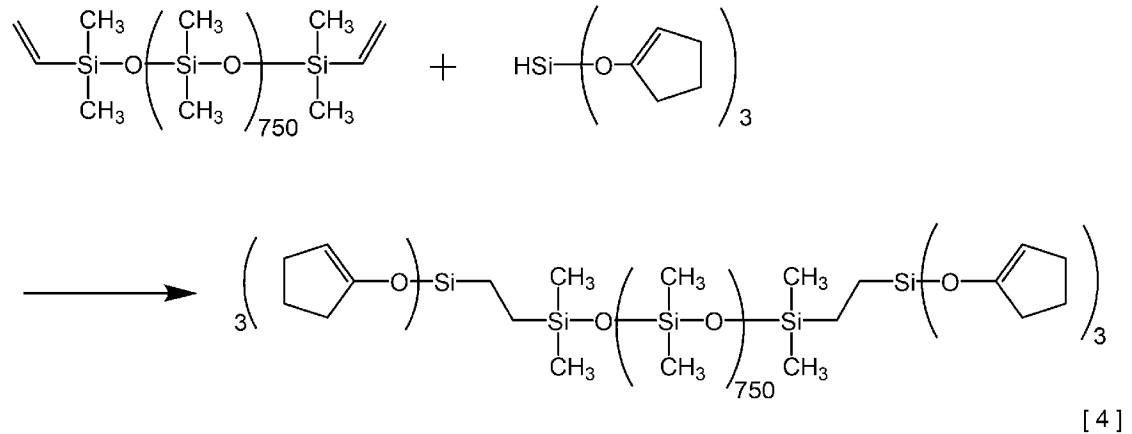
[3]

[0078] [合成例2] オルガノポリシロキサン化合物1の合成

機械攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた1,000mLの四つ口セパラブルフラスコに、粘度が28,000mPa·sの分子鎖両末端がケイ素原子に結合したビニル基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン(重合度約750)500gとカールステッド触媒(白金-オレフィン化合物錯体)の0.5質量%トルエン溶液2gを仕込み、80℃まで昇温した。次に、加水分解性オルガノシラン化合物1を25g滴下ロートに仕込み、1時間かけて滴下した。滴下後、80℃で6時間反応させたのち、180℃

、300Paで5時間減圧留去することで、トルエンと過剰の加水分解性オルガノシラン化合物1を除去し、オルガノポリシロキサン化合物1を得た（収量498g、収率95%）。この反応式は、下記式〔4〕で表される。

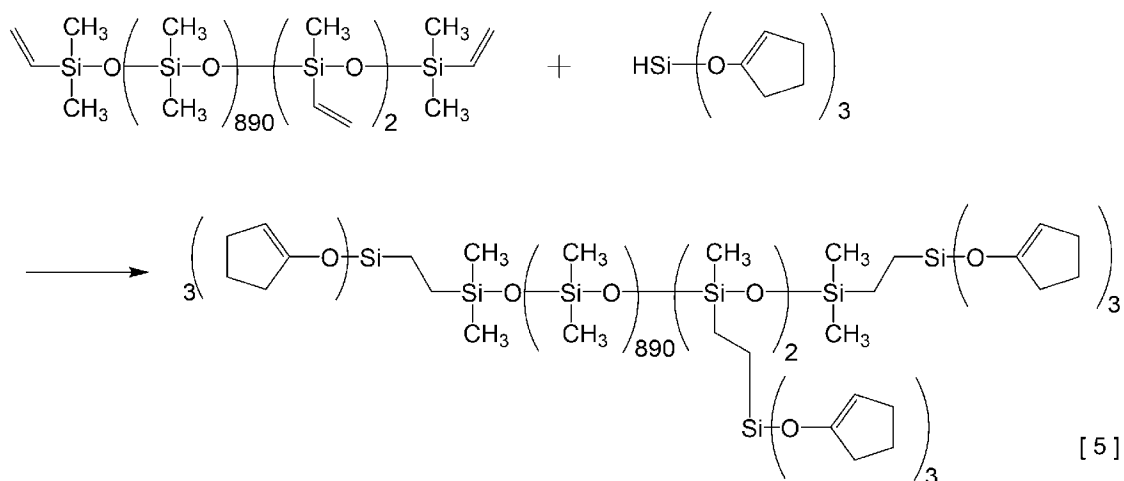
〔化30〕



〔0079〕〔合成例3〕オルガノポリシロキサン化合物2の合成

機械攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた1,000mLの四つ口セパラブルフラスコに、粘度が31,000mPa・sの分子鎖両末端、及び分岐側鎖の一部がケイ素原子に結合したビニル基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン（重合度約890）500gとカールステッド触媒（白金-オレフィン化合物錯体）の0.5質量%トルエン溶液2gを仕込み、80℃まで昇温した。次に、加水分解性オルガノシラン化合物1を30g滴下ロートに仕込み、1時間かけて滴下した。滴下後、80℃で6時間反応させたのち、180℃、300Paで5時間減圧留去することで、トルエンと過剰の加水分解性オルガノシラン化合物1を除去し、オルガノポリシロキサン化合物2を得た（収量495g、収率93%）。この反応式は、下記式〔5〕で表される。

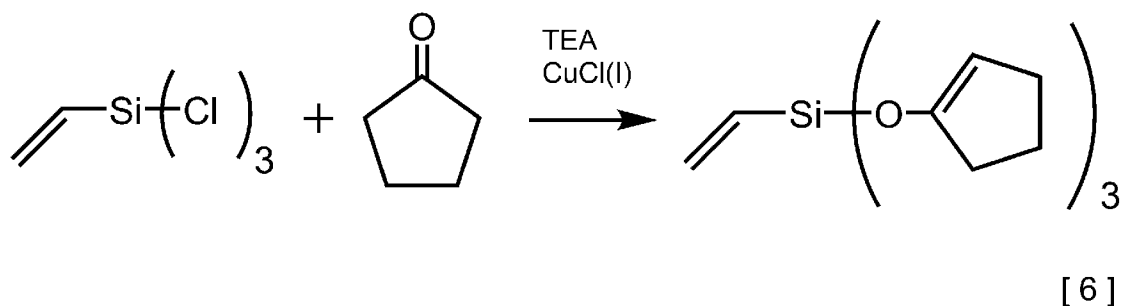
[化31]



[0080] [合成例4] 加水分解性オルガノシラン化合物2の合成

機械攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた5,000 mLの四つ口セパラブルフラスコに、シクロペンタノン834 g (9.9 mol)、トリエチルアミン825 g (8.2 mol)、塩化銅(I) 5 g (0.05 mol)、ヘキサン1,500 mLを仕込み、40~60℃の範囲でビニルトリクロロシラン400 g (2.47 mol)を約2時間かけて滴下した。その後、80℃で12時間攪拌後、生成したトリエチルアミン塩酸塩を濾過して取り除き、ろ液から100℃、常圧の条件でヘキサンを留去したのち、180℃、300 Paの条件で蒸留することで加水分解性オルガノシラン化合物2を得た(収量532 g、収率69%)。この反応式は、下記式[6]で表される。

[化32]

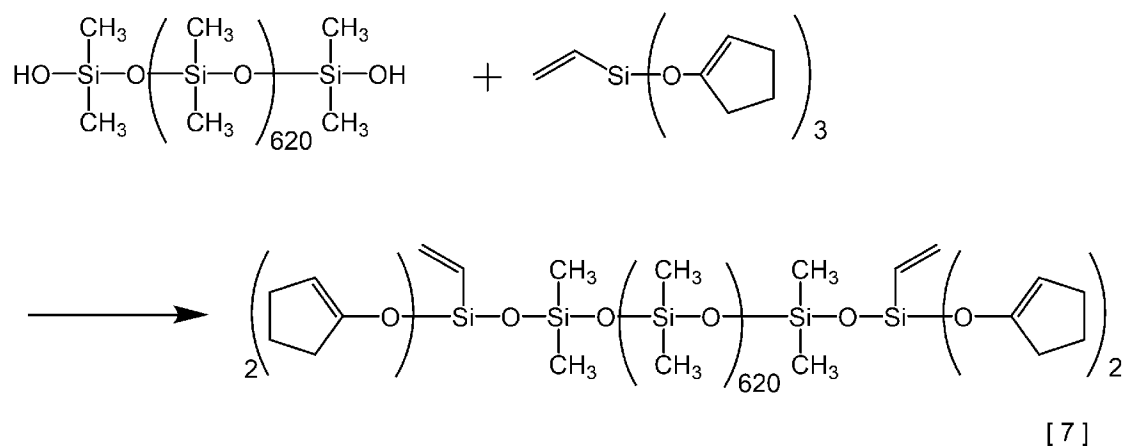


[0081] [比較合成例1] オルガノポリシロキサン化合物3の合成

機械攪拌機、温度計、還流管及び滴下ロートを備えた1,000 mLの四

つ口セパラブルフラスコに、粘度が20,000 mPa・sの分子鎖がシラノール基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン（重合度約620）500gとトリエチルアミン5gを仕込み、80℃まで昇温した。次に、加水分解性オルガノシラン化合物2を40g滴下ロートに仕込み、1時間かけて滴下した。滴下後、100℃で6時間反応させたのち、180℃、300Paで5時間減圧留去することで、トリエチルアミンと過剰の加水分解性オルガノシラン化合物2を除去し、オルガノポリシロキサン化合物3を得た（収量492g、収率91%）。この反応式は、下記式〔7〕で表される。

[化33]



[0082] [実施例1]

(A-1) 前記オルガノポリシロキサン化合物1を100質量部に、(E) 表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、(B) 前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に(D) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、(C-1) ジオクチル錫ジラウレート0.1質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物1を得た。

[0083] [実施例2]

(A-1) 前記オルガノポリシロキサン化合物1を100質量部に、(E) 表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；M

U-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-2）チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）（製品名；オルガチックSTC750、マツモトファインケミカル（株）製）を4質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物2を得た。

[0084] [実施例3]

（A-1）前記オルガノポリシロキサン化合物1を100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-3） γ -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0.6質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物3を得た。

[0085] [実施例4]

（A-2）前記オルガノポリシロキサン化合物2を100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-1）ジオクチル錫ジラウレート0.1質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物4を得た。

[0086] [実施例5]

（A-2）前記オルガノポリシロキサン化合物2を100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；M

U-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-2）チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）（製品名；オルガチックSTC750、マツモトファインケミカル（株）製）を4質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物5を得た。

[0087] [実施例6]

（A-2）前記オルガノポリシロキサン化合物2を100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-3） γ -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0.6質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物6を得た。

[0088] [比較例1]

（A'）23℃における粘度が20,000 mPa·sの分子鎖両末端がシラノール基（ケイ素原子に結合した水酸基）で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン（重合度約620）100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B'）メチルトリスメチルエチルケトオキシムシランを8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-1）ジオクチル錫ジラウレート0.1質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物7を得た。

[0089] [比較例2]

（A''）23℃における粘度が20,000 mPa·sの分子鎖両末端が

メチルジメトキシ基で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン（重合度約620）100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B'）メチルトリメトキシシランを10質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-2）チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）（製品名；オルガチックスTC750、マツモトファインケミカル（株）製）を4質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物8を得た。

[0090] [比較例3]

（A'）23℃における粘度が20,000 mPa·sの分子鎖両末端がシラノール基（ケイ素原子に結合した水酸基）で封鎖された直鎖状ジメチルポリシロキサン（重合度約620）100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-3） γ -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0.6質量部加え、減圧下で完全に混合し、組成物9を得た。

[0091] [比較例4]

（A'''）オルガノポリシロキサン化合物3を100質量部に、（E）表面がジメチルジクロロシランにて処理された煙霧質シリカ（製品名；MU-215、信越化学工業（株）製）を10質量部加えて十分に混合した後、（B）前記加水分解性オルガノシラン化合物2を8質量部加え、十分に混合した。最後に（D） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（製品名；KBM-903、信越化学工業（株）製）を1質量部、（C-3） γ -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0.6質量部加え、減圧下で完全

に混合し、組成物 10 を得た。

[0092] 〔試験方法〕

上記実施例 1～6、比較例 1～4 で調製された各組成物（室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物）について、下記の評価を行った。実施例 1～6、比較例 1～4 の配合量と共に、下記評価結果を表 1、2 に示す。

[0093] （初期評価）

初期評価として上記調製直後の各組成物を用いて、以下のタックフリータイム、硬化速度、ゴム物性、接着性を評価した。

[0094] タックフリータイム

上記実施例、比較例で調製された各組成物を用いて、JIS A 5758 に規定する方法に準じてタックフリータイム（指触乾燥時間）を測定した。

[0095] 硬化速度

硬化速度試験方法は、内径 10 mm のガラスシャーレに、上記実施例、比較例で調製された各組成物を充填し、23℃、50%RH で 1 日（24 時間）後に、探針を差し込むことで空気に触れた部分から硬化した厚さ（深さ）を測定した。

[0096] ゴム物性

上記実施例、比較例で調製された各組成物を 2 mm の型枠に流し込み、23℃、50%RH で 7 日間養生して 2 mm 厚さのゴムシートを得た。JIS K 6249 に準じてゴム物性（タイプ A デュロメータ硬さ、引張強度、切断時伸び）を測定した。

[0097] 接着性

上記実施例、比較例で調製された各組成物を、幅 25 mm、長さ 100 mm のアルミニウム板 2 枚の間で 23℃、50%RH で 7 日間養生して硬化させ、上下それぞれのアルミニウム板との接着面積 2.5 cm²、接着厚さ 1 mm のシリコンゴム硬化物層を形成して、せん断接着試験体を作製した。この各試験体を用いてアルミニウムに対するせん断接着力と凝集破壊率を J I

S K 6 2 4 9 に規定する方法に準じて測定した。

[0098] (耐湿熱性評価)

耐湿熱性能を確認するため、得られた硬化後のシリコーンゴムシート及びせん断接着試験体を 85℃、85%RH の環境に暴露し、1,000 時間劣化させて、その後製造初期 (初期評価) と同様の試験 (ゴム物性、接着性) を行うことで、耐湿熱性の確認試験を行った。

[0099] (耐 L L C 性評価)

耐 L L C 性能を確認するため、得られた硬化後のシリコーンゴムシート及びせん断接着試験体をトヨタスーパーロングライフクーラントと水道水の 50 : 50 質量% 溶液に浸漬したものを、120℃ の環境に暴露し、250 時間劣化させて、その後製造初期 (初期評価) と同様の試験 (ゴム物性、接着性) を行うことで、耐 L L C 性の確認試験を行った。

[0100]

[表1]

配合量(質量部)		実施例					
		1	2	3	4	5	6
A-1	オルガノポリシロキサン化合物1	100	100	100			
A-2	オルガノポリシロキサン化合物2				100	100	100
A'	シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン						
A''	メチルジメトキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン						
A'''	オルガノポリシロキサン化合物3						
B	加水分解性オルガノシラン化合物2	8	8	8	8	8	8
B'	メチルトリメチルエチルケトオキシムシラン						
B''	メチルトリメトキシシラン						
C-1	ジオクチル錫ジラウレート	0.1			0.1		
C-2	チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)		4			4	
C-3	γ-テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン			0.6			0.6
D	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	1	1	1	1	1	1
E	煙霧質シリカ	10	10	10	10	10	10
評価結果							
タックフリータイム(分)	初期	4	8	3	3	7	3
硬化速度(mm/24h)	初期	2.7	2.1	2.8	2.6	2.0	2.8
硬さ (タイプAデュロメータ)	初期	28	22	29	31	26	32
	耐湿熱性	24	19	26	28	24	30
	耐LLC性	18	17	24	26	22	28
引張強度 (MPa)	初期	2.5	2.4	2.6	2.6	2.5	2.5
	耐湿熱性	2.5	2.3	2.5	2.4	2.4	2.6
	耐LLC性	2.2	2.3	2.4	2.1	2.2	2.4
切断時伸び (%)	初期	460	540	510	420	450	410
	耐湿熱性	480	360	660	440	430	400
	耐LLC性	490	480	360	440	450	410
剪断接着力 (MPa)	初期	1.8	1.6	1.6	1.7	1.8	1.7
	耐湿熱性	1.8	1.7	1.6	1.7	1.8	1.6
	耐LLC性	1.4	1.5	1.6	1.6	1.6	1.7
凝集破壊率 (%)	初期	100	100	100	100	100	100
	耐湿熱性	100	100	100	100	100	100
	耐LLC性	100	100	100	100	100	100
硬化時に脱離する化合物		シクロペンタノン					
脱離する化合物の健康有害性、 環境有害性の有無		なし					
脱離する化合物の引火点(°C)		35					
脱離する化合物の沸点(°C)		130					

[0101]

[表2]

配合量(質量部)		比較例			
		1	2	3	4
A-1	オルガノポリシロキサン化合物1				
A-2	オルガノポリシロキサン化合物2				
A'	シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン	100		100	
A''	メチルジメトキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン		100		
A'''	オルガノポリシロキサン化合物3				100
B	加水分解性オルガノシラン化合物2			8	8
B'	メチルトリメチルエチルケトオキシムシラン	8			
B''	メチルトリメトキシシラン		10		
C-1	ジオクチル錫ジラウレート	0.1			
C-2	チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)		4		
C-3	γ-テトラメチルグアニジルプロピルトリメトキシシラン			0.6	0.6
D	γ-アミノプロピルトリメトキシシラン	1	1	1	1
E	煙霧質シリカ	10	10	10	10
評価結果					
タックフリータイム(分)	初期	8	15	3	4
硬化速度(mm/24h)	初期	2.4	1.8	2.8	2.7
硬さ (タイプAデュロメータ)	初期	26	22	28	29
	耐湿熱性	12	12	18	19
	耐LLC性	2	8	11	11
引張強度 (MPa)	初期	2.4	2.2	2.6	2.5
	耐湿熱性	1.4	1.6	2.1	2.2
	耐LLC性	0.1	0.8	1.2	1.2
切断時伸び (%)	初期	510	460	480	460
	耐湿熱性	820	480	620	590
	耐LLC性	200	580	740	660
剪断接着力 (MPa)	初期	1.8	1.6	1.8	1.9
	耐湿熱性	0.8	1.1	1.6	1.5
	耐LLC性	0.1	0.4	0.7	0.9
凝集破壊率 (%)	初期	100	100	100	100
	耐湿熱性	30	50	80	90
	耐LLC性	0	0	40	40
硬化時に脱離する化合物		2-ブタンジオキシム	メタノール	シクロペンタノン	
脱離する化合物の健康有害性、環境有害性の有無		発がん性の おそれの疑い、 水生生物毒性	劇物 臓器への障害	なし	
脱離する化合物の引火点(°C)		58	11	35	
脱離する化合物の沸点(°C)		153	65	130	

[0102] 上記の結果から、本発明（実施例1～6）の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、錫触媒、チタン触媒、有機強塩基触媒のいずれを使用して

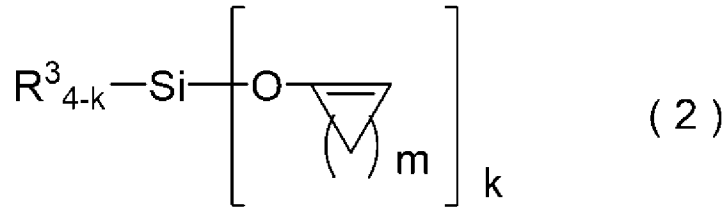
も、初期評価において良好な硬化性（タックフリータイム、硬化速度）、ゴム物性及び接着性を有し、耐湿熱性評価、耐LLC性評価でも良好な特性を有することが示された。

一方で、比較例1の脱オキシム型組成物、比較例2の脱アルコール型組成物は、耐久性、特に耐LLC性評価後の物性低下が激しいことが分かる。また、比較例3、4の脱環状ケトン型架橋剤を用いた組成物と本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を比較しても、ベースポリマーの構造が異なるため、耐湿熱性評価、耐LLC性評価においては、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が優位であった。

また、本発明（実施例1～6）の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物が硬化中に放出する化合物は、シクロペンタノンであり、人体に対しての発がん性や生殖毒性など健康有害性、水生生物毒性など環境有害性の報告例がなく安全性の高い化合物である。一方で、比較例1、2の組成物が硬化中に放出する化合物はいずれもSDS（安全データシート）等で健康有害性が表示されており、発がん性のおそれ、水生生物への毒性を有する2-ブタノンオキシム、劇物に指定され、人体に強い有害性を有しているメタノールである。また、メタノールは、シクロペンタノンと比較して引火点や沸点が低いことから、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、人体の健康、環境保護の観点からより優れていることが分かる。

[0103] 以上の結果から、本発明の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、硬化時により安全性の高い化合物を脱離し、各種触媒を使用しても良好な硬化性を有し、その硬化物は、良好な物性・接着性・耐久性（耐湿熱性、耐LLC性）を有していることが確認され、様々な用途（接着剤、シーリング剤、ポッティング剤、コーティング剤等）において好適に使用できることが分かった。

[化3]



(式中、 R^3 は炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 m は独立に1～8の整数であり、 k は3又は4である。)

を含有する室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項3]

(A)成分のオルガノポリシロキサン化合物並びに(B)成分の加水分解性オルガノシラン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物が、それぞれ加水分解によって環状ケトン化合物を脱離するものである請求項2に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項4]

環状ケトン化合物が、シクロペンタノンである請求項3に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項5]

更に、(C)硬化触媒：(A)成分100質量部に対して0.01～10質量部を含有する請求項2～4のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項6]

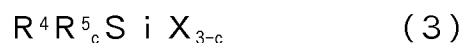
(C)硬化触媒が、錫触媒、チタン触媒、有機強塩基触媒及び有機ビスマス触媒の少なくともいずれか1つを含む請求項5に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項7]

錫触媒を含有しないものである請求項2～6のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項8]

更に、(D)下記一般式(3)で示されるシランカップリング剤及び／又はその部分加水分解縮合物：(A)成分100質量部に対して0.01～10質量部



(式中、 R^4 は窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選ばれる1種以上のヘテロ原子を含む官能性基を少なくとも1個有する炭素数1～2

0の一価炭化水素基である。R⁵は独立に炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基であり、Xは独立に加水分解性基である。cは0、1又は2である。)

を含有する請求項2～7のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

- [請求項9] 更に、(E)無機質充填剤：(A)成分100質量部に対して1～500質量部を含有する請求項2～8のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項10] (E)成分が、炭酸カルシウム、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、カーボンブラック及び酸化アルミニウムから選ばれる1種又は2種以上の無機質充填剤である請求項9に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項11] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する自動車用部品。
- [請求項12] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する自動車用オイルシール。
- [請求項13] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する電気・電子用部品。
- [請求項14] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する建築用構造物。
- [請求項15] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物を有する土木工事用構造物。
- [請求項16] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有する接着剤。
- [請求項17] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有するシーリング剤。
- [請求項18] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有するポッティング剤。

[請求項19] 請求項2～10のいずれか1項に記載の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を含有するコーティング剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031647

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 77/50</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/5425</i> (2006.01)i; <i>C08L 83/14</i> (2006.01)i; <i>C09D 183/14</i> (2006.01)i; <i>C09J 183/14</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/10</i> (2006.01)i FI: C08G77/50; C08K5/5425; C08L83/14; C09D183/14; C09J183/14; C09K3/10 G		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G77/00-77/62; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/16; C09D1/00-201/10; C09J1/00-201/10; C09K3/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-36810 A (DOW CORNING SA) 10 February 1998 (1998-02-10) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 10-168320 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 23 June 1998 (1998-06-23) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 11-228700 A (DOW CORNING SA) 24 August 1999 (1999-08-24) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 11-246768 A (DOW CORNING CORP.) 14 September 1999 (1999-09-14) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 2000-169713 A (DOW CORNING CORP.) 20 June 2000 (2000-06-20) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 2001-254025 A (DOW CORNING ASIA LTD.) 18 September 2001 (2001-09-18) claims, examples, etc.	11-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 31 October 2022		Date of mailing of the international search report 08 November 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/031647

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-73553 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 12 March 2003 (2003-03-12) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 2004-35631 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 05 February 2004 (2004-02-05) claims, examples, etc.	11-15
X	JP 2006-213780 A (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 17 August 2006 (2006-08-17) claims, examples, etc.	11-15
A	JP 55-27390 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 27 February 1980 (1980-02-27)	1-19
A	JP 55-29574 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 01 March 1980 (1980-03-01)	1-19
A	JP 55-27179 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 27 February 1980 (1980-02-27)	1-19
A	JP 55-27182 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 27 February 1980 (1980-02-27)	1-19
A	JP 58-125747 A (GENERAL ELECTRIC CO.) 26 July 1983 (1983-07-26)	1-19
A	US 4395507 A (GENERAL ELECTRIC SILICONES) 26 July 1983 (1983-07-26)	1-19
P, A	WO 2022/113437 A1 (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 02 June 2022 (2022-06-02)	1-19
P, A	WO 2022/163436 A1 (SHIN ETSU CHEM. CO., LTD.) 04 August 2022 (2022-08-04)	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/031647

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	10-36810	A	10 February 1998	US	5833798	A	
				claims, examples, etc.			
				EP	802233	A2	
JP	10-168320	A	23 June 1998	US	5959018	A	
				claims, examples, etc.			
				EP	846730	A2	
JP	11-228700	A	24 August 1999	US	6300453	B1	
				claims, examples, etc.			
				EP	916702	A1	
JP	11-246768	A	14 September 1999	US	6008284	A	
				claims, examples, etc.			
				EP	926206	A2	
JP	2000-169713	A	20 June 2000	EP	1008613	A2	
				claims, examples, etc.			
JP	2001-254025	A	18 September 2001	US	2004/0214965	A1	
				claims, examples, etc.			
				WO	2001/049789	A2	
				WO	2001/049774	A2	
JP	2003-73553	A	12 March 2003	(Family: none)			
JP	2004-35631	A	05 February 2004	US	2004/0002571	A1	
				claims, examples, etc.			
JP	2006-213780	A	17 August 2006	US	2006/0173126	A1	
				claims, examples, etc.			
JP	55-27390	A	27 February 1980	US	4176111	A	
JP	55-29574	A	01 March 1980	US	4176112	A	
JP	55-27179	A	27 February 1980	US	4238401	A	
JP	55-27182	A	27 February 1980	US	4210596	A	
JP	58-125747	A	26 July 1983	US	4358575	A	
US	4395507	A	26 July 1983	(Family: none)			
WO	2022/113437	A1	02 June 2022	(Family: none)			
WO	2022/163436	A1	04 August 2022	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 77/50(2006.01)i; C08K 5/5425(2006.01)i; C08L 83/14(2006.01)i; C09D 183/14(2006.01)i; C09J 183/14(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08G77/50; C08K5/5425; C08L83/14; C09D183/14; C09J183/14; C09K3/10 G		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G77/00-77/62; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/16; C09D1/00-201/10; C09J1/00-201/10; C09K3/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 10-36810 A (ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム) 10.02.1998 (1998-02-10) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 10-168320 A (信越化学工業株式会社) 23.06.1998 (1998-06-23) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 11-228700 A (ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム) 24.08.1999 (1999-08-24) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 11-246768 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 14.09.1999 (1999-09-14) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 2000-169713 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 20.06.2000 (2000-06-20) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
31.10.2022	08.11.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-254025 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 18.09.2001 (2001 - 09 - 18) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 2003-73553 A (信越化学工業株式会社) 12.03.2003 (2003 - 03 - 12) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 2004-35631 A (信越化学工業株式会社) 05.02.2004 (2004 - 02 - 05) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
X	JP 2006-213780 A (信越化学工業株式会社) 17.08.2006 (2006 - 08 - 17) 特許請求の範囲, 実施例欄等	11-15
A	JP 55-27390 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 27.02.1980 (1980 - 02 - 27)	1-19
A	JP 55-29574 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 01.03.1980 (1980 - 03 - 01)	1-19
A	JP 55-27179 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 27.02.1980 (1980 - 02 - 27)	1-19
A	JP 55-27182 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 27.02.1980 (1980 - 02 - 27)	1-19
A	JP 58-125747 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 26.07.1983 (1983 - 07 - 26)	1-19
A	US 4395507 A (GENERAL ELECTRIC SILICONES) 26.07.1983 (1983 - 07 - 26)	1-19
P, A	WO 2022/113437 A1 (信越化学工業株式会社) 02.06.2022 (2022 - 06 - 02)	1-19
P, A	WO 2022/163436 A1 (信越化学工業株式会社) 04.08.2022 (2022 - 08 - 04)	1-19

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/031647

引用文献	公表日	特許請求の範囲, 実施例欄等	公表日
JP 10-36810 A	10.02.1998	US 5833798 A 特許請求の範囲, 実施例欄等 EP 802233 A2	
JP 10-168320 A	23.06.1998	US 5959018 A 特許請求の範囲, 実施例欄等 EP 846730 A2	
JP 11-228700 A	24.08.1999	US 6300453 B1 特許請求の範囲, 実施例欄等 EP 916702 A1	
JP 11-246768 A	14.09.1999	US 6008284 A 特許請求の範囲, 実施例欄等 EP 926206 A2	
JP 2000-169713 A	20.06.2000	EP 1008613 A2 特許請求の範囲, 実施例欄等	
JP 2001-254025 A	18.09.2001	US 2004/0214965 A1 特許請求の範囲, 実施例欄等 WO 2001/049789 A2 WO 2001/049774 A2	
JP 2003-73553 A	12.03.2003	(ファミリーなし)	
JP 2004-35631 A	05.02.2004	US 2004/0002571 A1 特許請求の範囲, 実施例欄等	
JP 2006-213780 A	17.08.2006	US 2006/0173126 A1 特許請求の範囲, 実施例欄等	
JP 55-27390 A	27.02.1980	US 4176111 A	
JP 55-29574 A	01.03.1980	US 4176112 A	
JP 55-27179 A	27.02.1980	US 4238401 A	
JP 55-27182 A	27.02.1980	US 4210596 A	
JP 58-125747 A	26.07.1983	US 4358575 A	
US 4395507 A	26.07.1983	(ファミリーなし)	
WO 2022/113437 A1	02.06.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/163436 A1	04.08.2022	(ファミリーなし)	