

(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12月7日(07.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/234084 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/06 (2006.01) C09D 183/06 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01) C09J 183/06 (2006.01)
C08K 5/5425 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/018853
- (22) 国際出願日: 2023年5月22日(22.05.2023)
- (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 2022-087309 2022年5月30日(30.05.2022) 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: 藤原 晃嗣 (FUJIWARA Akitsugu); 〒3790224 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 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人牛木国際特許事務所 (USHIKI & ASSOCIATES); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目14番1号 郵政福祉琴平ビル3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, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: TWO-PACK TYPE ROOM TEMPERATURE CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION AND VARIOUS ARTICLES CONTAINING SAID COMPOSITION

(54) 発明の名称: 二成分型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を含有する各種物品

(57) Abstract: The present invention provides a two-pack type room temperature curable organopolysiloxane composition which exhibits both excellent fast curing properties and excellent bonding properties without the addition of a metal-based condensation catalyst that has a high environmental load, and which is capable of providing a cured product hat has good durability (heat resistance and moisture resistance). The present invention provides a two-pack type room temperature curable organopolysiloxane composition which is composed of: a first agent that contains (A) an organopolysiloxane having both molecular chain ends blocked with organoxy groups and (B) a hydrolyzable organosilane compound having two hydrolyzable silyl-vinylene groups on the same silicon atom; and a second agent that contains (C) an organopolysiloxane having both molecular chain ends blocked with silanol groups, (D) an amino functional group-containing hydrolyzable organosilane compound having three or more nitrogen atoms in each molecule and/or a partial hydrolysis-condensation product thereof, and (E) 0.1 to 5 parts by mass of an organic compound having a ketone group.

(57) 要約: 環境負荷の大きな金属系縮合触媒を添加することなしに、速硬化性、接着性に優れると共に、良好な耐久性(耐熱性、耐湿性)を有する硬化物を与えることのできる二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物の提供。(A) 分子鎖両末端がオルガノオキシ基で封鎖されたオルガノポリシロキサン及び(B) 同一ケイ素原子上に加水分解性シリルービニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物を含有する第一剤と、(C) 分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたオルガノポリシロキサン(D) 1分子中に窒素原子を3個以上有するアミノ官能性基含有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及び(E) ケトン基を有する有機化合物0.1~5質量部、を含有する第二剤とからなる二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

WO 2023/234084 A1

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：

二成分型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を含有する各種物品

技術分野

[0001] 本発明は、大気中の湿気（水分）により室温（ $23^{\circ}\text{C} \pm 15^{\circ}\text{C}$ ）において硬化してシリコーンゴム硬化物（シリコーンエラストマー弾性体）を与える室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物（室温硬化性シリコーンゴム組成物）に関するものであり、特には、分子鎖両末端が加水分解性シリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンをベースポリマーとして、同一ケイ素原子上に加水分解性シリルービニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物を架橋剤（硬化剤）とした第一剤と、分子鎖両末端がヒドロキシル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンをベースポリマーとして、特定のアミノ官能性基含有加水分解性オルガノシラン化合物を縮合触媒として配合した第二剤とを、任意の割合で混合することで従来の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物において常用されていた環境負荷の大きな金属系縮合触媒を添加することなしに、良好な硬化性（速硬化性）と優れた接着性を有すると共に、湿熱条件下においても耐久性に優れたシリコーンゴム硬化物を与えることのできる二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、並びに該組成物を含有する接着剤、シール剤及びコーティング剤に関する。

背景技術

[0002] 湿気により架橋・硬化する室温硬化性（RTV）シリコーンゴム組成物（室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物）は、その取り扱いが容易な上、耐候性や電気特性に優れているため、建材用のシーリング材、電気・電子分野での接着剤やコーティング剤（封止剤）などの様々な用途に適している。一般的な室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、分子鎖末端にシラノール基（ケイ素原子に結合した水酸基）やアルコキシシリル基を有するジオ

ルガノポリシロキサン（ベースポリマー）、硬化剤、アミノアルキル基含有アルコキシシラン及び硬化触媒を含み、難燃性や熱伝導性、引張り強度等を付与するため、必要に応じて各種フィラーが添加される。

[0003] 一般的な建築、構造物シーリング材として知られる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は、硬化性、耐久性、各種被着体に対する接着性を有することで汎用的に用いられているが、得られる硬化物が高温高湿環境に置かれた際のゴム物性変化が大きく、耐久性に劣ることが知られている。また、建築、構造物シーリング材としては脱酢酸型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物も汎用的に使用されており、硬化性、接着性に優れ、かつUV照射に対する変色も僅かであることが知られているが、硬化中に発生する酢酸のため作業性が悪い。

[0004] 一方、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は、上記脱オキシム型や脱酢酸型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物と比べると調製方法が容易ではない。ベースポリマーとして分子鎖両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンを使用した場合、シラノール基をアルコキシシリル化する（アルコキシシリル基で末端封鎖する）必要が有るが、その反応速度は上記脱オキシム型や脱酢酸型の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物と比べて遅いことが、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の調製方法が容易ではない理由として挙げられる。この問題を回避するためベースポリマーとして予め分子鎖両末端がアルコキシシリル化されたオルガノポリシロキサンを使用する方法が知られている。

[0005] 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の硬化触媒としては、有機スズ化合物あるいは有機チタン化合物が一般的に知られている。しかし、有機スズ化合物に関しては、その毒性の問題から環境ないし人体への悪影響が懸念されている。一方、有機チタン化合物に関しては、いまだ毒性の問題は確認されていないものの、調製された室温硬化性オルガノポリシロキサンが経時で黄変する等の課題も残されている。

[0006] 脱アルコール型の室温硬化性オルガノポリシロキサンの代表例としては、

シラノール基末端封鎖ポリオルガノシロキサンとアルコキシシランと有機チタン化合物とを含む組成物、アルコキシシリル基末端封鎖ポリオルガノシロキサンとアルコキシシランとアルコキシチタンとを含む組成物、末端がシルエチレン基を介してアルコキシシリル基で封鎖された直鎖状のポリオルガノシロキサンとアルコキシシランとアルコキシチタンとを含む組成物、更に、シラノール基末端封鎖ポリオルガノシロキサン又はアルコキシシリル基末端封鎖ポリオルガノシロキサンとアルコキシ- α -シリルエステル化合物とを含む組成物が挙げられる（特許文献1～4）。

これらの特許文献に記載された室温硬化性オルガノポリシロキサンは、ある程度の保存安定性、耐水性、耐湿性が得られているが、これらの要求特性を全て満足するには至っていない。さらに、速硬化性に関しては、まだ不十分であった。

[0007] 特許文献5には、脱アルコールタイプの室温硬化性オルガノシロキサン組成物であって、加水分解性シリル-ビニレン基を有するオルガノシラン化合物を架橋剤として用い、二成分型で速硬化性に優れた二成分型室温速硬化性オルガノシロキサン組成物の記載がある。速硬化性については議論されているが、硬化したゴムに対する耐久性については議論されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特公昭39-27643号公報
特許文献2：特開昭55-43119号公報
特許文献3：特公平7-39547号公報
特許文献4：特開平7-331076号公報
特許文献5：国際公開第2022/009759号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、従来の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物におい

て常用されていた環境負荷の大きな金属系縮合触媒を添加することなしに、速硬化性、接着性に優れると共に、良好な耐久性（耐熱性、耐湿性）を有する硬化物を与えることのできる二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、接着剤、シール剤及びコーティング剤を提供することにある。

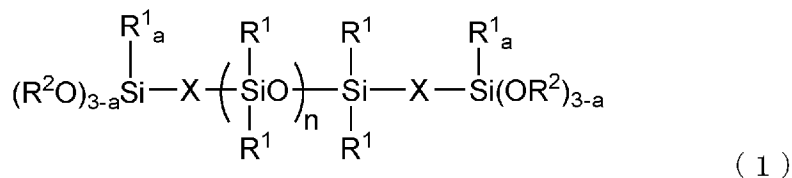
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意研究の結果、分子鎖両末端がシルアルキレン基を介して又は介さずに加水分解性シリル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンを主剤（ベースポリマー）とし、同一ケイ素原子上に加水分解性シリルービニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物を架橋剤（硬化剤）とした第一剤と、分子鎖両末端がヒドロキシル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンを主剤（ベースポリマー）とし、特定のアミノ官能性基含有加水分解性オルガノシラン化合物を縮合触媒として配合し、ケトン基を有する有機化合物をさらに配合した第二剤とを、特定の配合比で混合して得られる室温硬化性（RTV）シリコーンゴム組成物及びその硬化物が、上記目的を達成することができることを見出し、本発明をなすに至った。

[0011] 即ち、本発明は下記の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物、接着剤、シール剤及びコーティング剤を提供するものである。

[0012] [1]

(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]

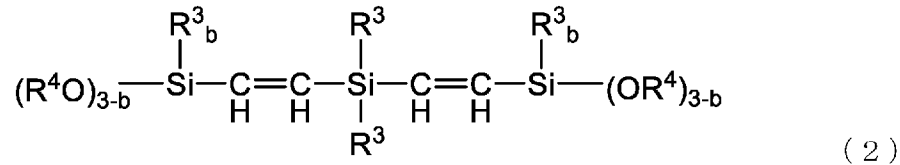


(式中、R¹は独立に炭素数1～10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、nは10以上の数であり、Xは独立に酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基であり、R²は独立に炭素数1～6の置換又は非置換1価炭化水素基であり、aは結合するケイ素原子毎に独立に0又は1である。)

及び

(B) 下記一般式(2)で示される同一ケイ素原子上に加水分解性シリルビニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物0.1~10質量部、

[化2]

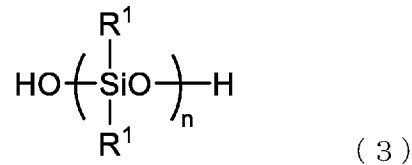


(式中、R³は独立に炭素数1~20の非置換又は置換1価炭化水素基であり、R⁴は独立に炭素数1~20の非置換若しくは置換アルキル基又は炭素数3~20の非置換若しくは置換シクロアルキル基である。bは0~2の整数である。)

を含有する第一剤と

(C) 下記一般式(3)で示されるオルガノポリシロキサン100質量部、

[化3]



(式中、R¹は独立に炭素数1~10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、nは10以上の数である。)

(D) 1分子中に窒素原子を3個以上有するアミノ官能性基含有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0.1~5質量部、

及び

(E) ケトン基を有する有機化合物0.1~5質量部、

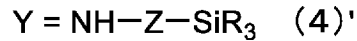
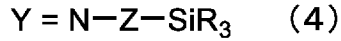
を含有する第二剤と

からなる二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[2]

(D) 成分が、下記一般式 (4) 又は (4)' で表されるアミノ官能性基含有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ある [1] に記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[化4]



(各式中、Yは、その構造中に窒素原子を2個以上含有する炭素数1～15の1価又は2価炭化水素基を示し、Zは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の非置換又は置換の2価炭化水素基を示す。Rは、炭素数1～6の加水分解性基及び炭素数1～6の1価炭化水素基から選ばれる1種又は2種以上の1価の基であり、ケイ素原子に結合する3個のRのうち、少なくとも2個のRは加水分解性基である。

[3]

有機金属化合物を含有しないものである [1] 又は [2] に記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[4]

第一剤と第二剤の混合割合が体積比で第一剤：第二剤＝1：1～10：1である [1] ～ [3] のいずれかに記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[5]

第一剤と第二剤を混合して成型されたオルガノポリシロキサン組成物を85℃／85％RH環境下に1,000時間放置した時の物性変化率が、放置前の物性と比較して50％以内である硬化物を与えるものである [1] ～ [4] のいずれかに記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物

[6]

[1] ～ [4] のいずれかに記載の二成分型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。

[7]

[1] ~ [4] のいずれかに記載の二成分型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ル剤。

[8]

[1] ~ [4] のいずれかに記載の二成分型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

[0013] 本発明は、従来の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物において常用されていた環境負荷の大きな金属系縮合触媒を添加することなしに、耐久性（耐熱性、耐湿性）を有する硬化物を与えることのできる速硬化性、接着性に優れた二成分型室温硬化性（RTV）シリコーンゴム組成物を提供することができる。したがって、本発明の組成物は、接着剤、シール剤及びコーティング剤として有用である。

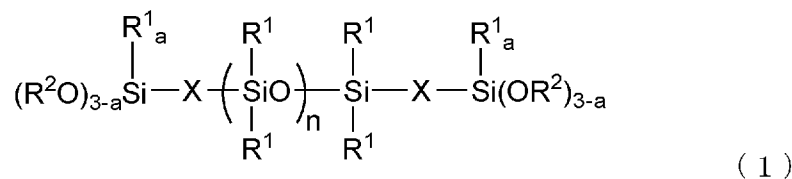
発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明について詳しく説明する。

[0015] [(A)成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物の(A)成分は、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って、下記一般式(1)で示される、分子鎖両末端がシルアルキレン基を介して(Xがアルキレン基の場合)又は介さずに(Xが酸素原子の場合)、それぞれ2個又は3個のケイ素原子に結合したオルガノオキシ基を加水分解性基として有する加水分解性シリル基で封鎖された直鎖状のオルガノポリシロキサンである。

[0016] [化5]



(式中、R¹は独立に炭素数1~10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、nは10以上の数であり、Xは独立に酸素原子又は炭素数1~4のアルキレン基であり、R²は独立に炭素数1~6の置換又は非置換1価炭化

水素基であり、 a は結合するケイ素原子毎に独立に0又は1である。)

[0017] 上記式(1)中、 R^1 は炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6の非置換又はハロゲン置換1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、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、デシル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基など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、シクロヘキセニル基などのアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、 α -、 β -ナフチル基などのアリール基；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、及びこれらの基の水素原子が部分的にハロゲン原子で置換された基、例えば3,3,3-トリフルオロプロピル基等である。これらの中では、特にメチル基が好ましい。また、複数の R^1 は同一の基であっても異種の基であってもよい。

[0018] 上記式(1)中の n は10以上の数であり、10~2,000の数が好ましく、20~1,500の数がより好ましく、30~1,000の数が更に好ましく、50~800の数が特に好ましい。また、この n の値は、特に(A)成分のジオルガノポリシロキサンの23℃における粘度が25~500,000 mPa·sの範囲、好ましくは500~100,000 mPa·sの範囲となる数であることが好ましい。

[0019] なお、本発明において、(A)成分のジオルガノポリシロキサンの主鎖を構成する($(R^1)_2SiO_{2/2}$)で示される2官能性のジオルガノシロキサン単位の繰り返し数である n (又は重合度)は、通常、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(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。また、粘度は通常、23℃において回転粘度計(例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメータ等)により測定することができる。

る。

[0020] 上記式(1)中、Xは独立に酸素原子又は炭素数1~4のアルキレン基であり、炭素数1~4のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基などの直鎖アルキレン基、及びこれらの異性体、例えば、プロピレン基(メチルエチレン基)、2-メチルトリメチレン基などの分岐アルキレン基等が該当する。Xとしては、特に、エチレン基が好ましい。エチレン基の場合、 α 、 ω -ジビニル末端オルガノポリシロキサンに対し、対応するヒドロシランを金属触媒存在化でヒドロシリル化付加反応させることにより容易に製造できることから、非常に汎用性がある。

[0021] また上記式(1)中、 R^2 は独立に炭素数1~6の置換又は非置換1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、ヘキシル基などのアルキル基；メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基などのアルコキシ置換アルキル基；シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基などのアルケニル基；フェニル基等が挙げられるが、特にメチル基、エチル基が好ましい。

[0022] 上記式(1)中、aは、結合するケイ素原子毎に独立に0又は1であり、好ましくは0である。

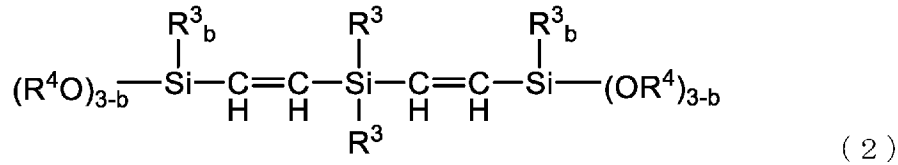
なお、(A)成分の分子鎖両末端加水分解性シリル基封鎖直鎖状オルガノポリシロキサンは、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

[0023] [(B)成分]

本発明のオルガノポリシロキサン組成物の(B)成分は、下記一般式(2)で示される、同一ケイ素原子上に加水分解性シリル-ビニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物(即ち、分子中に2個存在する加水分解性シリル基($-Si(R^3)_b(OR^4)_{3-b}$)のケイ素原子が、それぞれ分子中に1個存在するジオルガノシリレン基($-Si(R^3)_2-$)のケイ素原子とビ

ニレン基（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）で連結された、加水分解性オルガノトリシラン化合物）であって、本発明の組成物において架橋剤（硬化剤）として作用するものである。

[0024] [化6]



（式中、 R^3 は独立に炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基であり、 R^4 は独立に炭素数1～20の非置換若しくは置換アルキル基又は炭素数3～20の非置換若しくは置換シクロアルキル基である。 b は0～2の整数である。）

[0025] ここで、上記一般式（2）中、 R^3 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、同一または異なってもよく、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、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、シクロ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、 α -、 β -ナフチル基等のアリアル基；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。

[0026] 上記一般式(2)中、R⁴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、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、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、例えば、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、2-シアノエチル基等が挙げられる。R⁴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、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0027] 上記一般式(2)のbは、それぞれ独立に、0~2の整数であるが、0又は1であることが硬化性の点から好ましい。

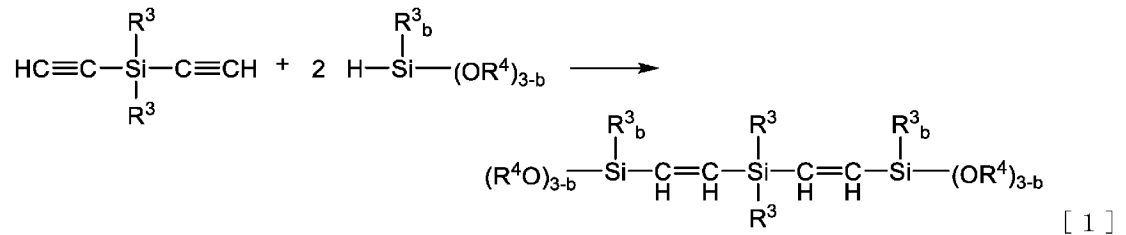
[0028] ここで(B)成分の製造例を以下に示す。

[0029] <同一ケイ素原子上に加水分解性シリルービニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物の製造方法>

(B)成分の同一ケイ素原子上に加水分解性シリルービニレンを2個有する加水分解性オルガノシラン化合物は、例えば、同一ケイ素原子上にエチニル基を2個有するシランと、2倍モルのアルコキシヒドロシラン等の加水分解性基含有ヒドロシランをヒドロシリル化反応による、付加反応で容易に製造することができる。この反応式は、例えば下記式[1]で表される。

[0030]

[化7]



(式中、 R^3 、 R^4 、 b は前記一般式(2)と同一のものである。)

[0031] アルコキシヒドロシランを付加する際に用いる付加反応触媒としては、白金族金属系触媒、例えば白金系、パラジウム系、ロジウム系、ルテニウム系のものがあるが、白金系のものが特に好適である。この白金系のものとしては、白金黒あるいはアルミナ、シリカ等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィンとの錯体あるいは白金とビニルシロキサンとの錯体等を例示することができる。これらの白金の使用量は、所謂触媒量でよく、例えばアルコキシヒドロシラン類に対して、白金族金属換算で0.1~1,000ppm、特に0.5~100ppmの質量で使用できる。

[0032] この反応は、一般に50~120℃、特に60~100℃の温度で、0.5~12時間、特に1~6時間行うことが望ましく、また溶媒を使用せずに行うことができるが、上記付加反応等に悪影響を与えない限りにおいて、必要によりトルエン、キシレン等の適当な溶剤を使用することができる。

[0033] アルコキシヒドロシラン等の加水分解性基含有ヒドロシランのアセチレニル基(エチニル基)に対する付加反応では、幾何異性体が生成される。E体(trans体)の生成が高選択的であるが、本発明で使用する(B)成分は、Z体(cis体)も、その特性に悪影響を与えないことから、これらを分離することなく使用することができる。

[0034] 前記一般式(2)の同一ケイ素原子上にアルコキシシリルービニレン基等の加水分解性シリルービニレン基を2個有する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、下記構造式で表されるものが挙げられ、(B)成分としては、これら1種を単独で又は2種以上を併用して使用するこ

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、10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。

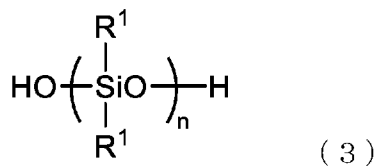
なお、(B)成分の加水分解性オルガノシラン化合物は、1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。

第一剤中の(A)成分及び(B)成分の合計量は100質量%であってもよいが、20~95質量%であることが好ましく、30~90質量%であることがより好ましい。

[0037] [(C)成分]

(C)成分は、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のジオルガノポリシロキサンであり、本発明組成物の第二剤の主剤(ベースポリマー)として作用するものである。

[0038] [化9]



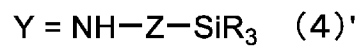
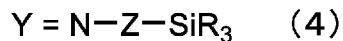
[0039] 式中、R¹は独立に炭素数1~10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、具体的なものは(A)成分の一般式(1)中のR¹で例示したものと同様である。nは10以上の数、好ましくは10~2,000の数、より好ましくは50~1,500の数、更に好ましくは100~1,000の数であり、特に該ジオルガノポリシロキサンの23℃における粘度が25~500,000mPa・s、好ましくは50~100,000mPa・s、より好ましくは100~50,000mPa・sとなる数である。なお、本発明において、粘度は回転粘度計(例えば、BL型、BH型、BS型、コーンプレート型、レオメータ)等による23℃での測定値であり、ジオルガノポリシロキサン中の主鎖を構成する繰り返し単位((R¹)₂SiO_{2/2})の繰り返し数nの値(又は重合度)は、例えば、トルエン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）等として求めた値である。（C）成分は1種単独でも又は2種以上を併用してもよい。

[0040] [(D)成分]

(D)成分は、本室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物において、縮合触媒として働く重要な化合物であり、具体的には、1分子中に窒素原子を3個以上、好ましくは3～6個、より好ましくは3～5個有するアミノ官能性基含有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あり、特に、下記一般式(4)又は(4)'で表される、触媒機能を発現する1価又は2価の塩基性部位(Y)を有するアミノ官能性基含有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好ましいものとして挙げられる。

[0041] [化10]

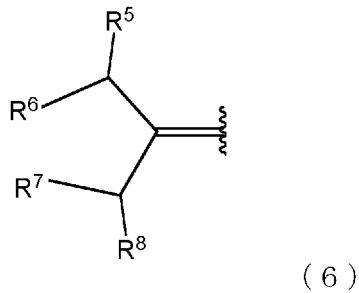
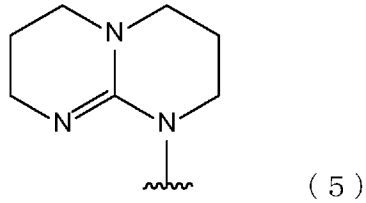


[0042] 式(4)又は(4)'中、Yは、その構造中に窒素原子を2個以上含有する炭素数1～15の1価又は2価炭化水素基を示し、Zは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の非置換又は置換の2価炭化水素基を示す。Rは、炭素数1～6の加水分解性基及び炭素数1～6の1価炭化水素基から選ばれる1種又は2種以上の1価の基であり、ケイ素原子に結合する3個のRのうち、少なくとも2個のRは加水分解性基である。

[0043] 一般式(4)又は(4)'において、触媒機能を発現する1価又は2価の塩基性部位(Y)は、その構造中に窒素原子を2個以上、好ましくは2～5個、より好ましくは2～4個有する炭素数1～15の1価又は2価炭化水素基を示し、塩基性部位(Y)のうち、1価の基としては、例えば、下記式(5)で示される1, 5, 7-トリアザビシクロ[4. 4. 0]デカ-5-エンから誘導される基など、2価の基としては、例えば、下記式(6)で示されるN-置換又は非置換のグアニジル基等が挙げられる。なお、下記式(5)及び(6)において、波線部は、式(4)又は式(4)'の窒素原子との

結合部位を示す。

[0044] [化11]



[0045] 式(6)中の $R^5 \sim R^8$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等の環状アルキル基；ビニル基、アリ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などが挙げられる。これらの中では、メチル基、エチル基、フェニル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。また、 $R^5 \sim R^8$ は同じであっても、異なってもよい。

[0046] また、上記式(4)又は(4)'において、Rは、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、tert-ブトキシ基等のアルコキシ基、ビロキシ基、アリロキシ基、プロペノキシ基、イソプロペノキシ基等のアルケニルオキシ基、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等のケトオキシム基、アセトキシ基等のアシルオキシ基などの炭素数1～6、好ましくは炭素数1～4の加水分解性基（即ち、ケイ素原子に結合してSi-O-C結合を形成し得る基）、及び、メチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基等のアリール基などの炭素数1～6、好ましくは炭素数1～4の1価炭化水素基から選ばれる1種又は2種以上の1価

の基であり、ケイ素原子に結合する3個のRのうち、少なくとも2個、好ましくは3個のRは加水分解性基である。

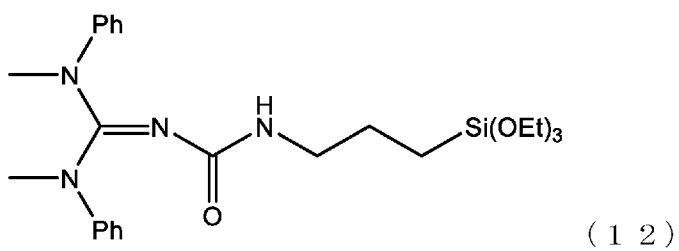
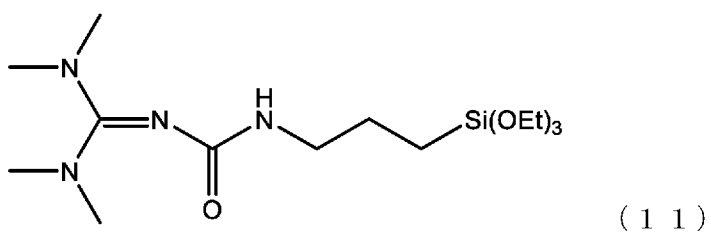
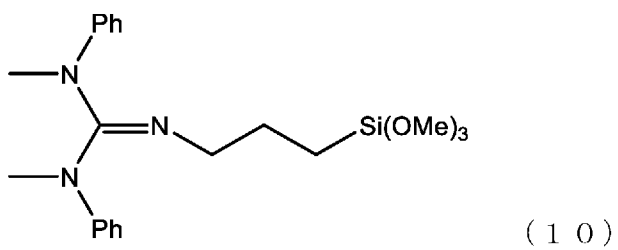
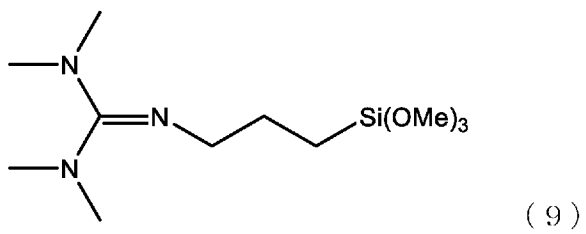
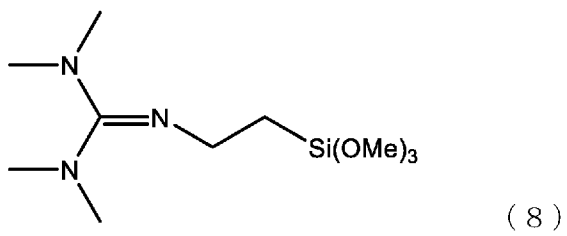
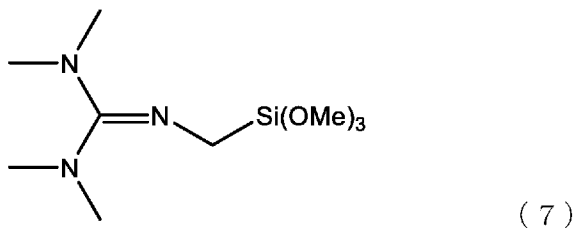
[0047] また、上記式(4)又は(4)'において、加水分解性シリル基(-SiR₃)としては、例えば、トリメトキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ビニルジメトキシシリル基、フェニルジメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等のアルコキシシリル基；トリスプロペノキシシリル基、メチルジイソプロペノキシシリル基、エチルジイソプロペノキシシリル基、ビニルジイソプロペノキシシリル基、フェニルジイソプロペノキシシリル基等のイソプロペノキシシリル基；トリス(ジメチルケトオキシム)シリル基、トリス(ジエチルケトオキシム)シリル基、トリス(エチルメチルケトオキシム)シリル基等のケトオキシムシリル基などが挙げられる。

[0048] 上記式(4)又は(4)'において、Zは、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子を含んでもよい、炭素数1~10、特に炭素数3~6の、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基等又はこれらが組み合わされた基などの非置換又は置換の2価炭化水素基を示す。Zとしては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、2-メチルプロピレン基等のアルキレン基；フェニレン基等のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基が結合した基、ケトン、エステル、アミド等が介在した上記アルキレン基などが挙げられるが、好ましくはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、アミド結合を介したプロピレン基等であり、特に好ましくはトリメチレン基である。

[0049] 一般式(4)又は一般式(4)'で示されるアミノ官能性基含有加水分解性オルガノシランの具体例としては、下記一般式(7)~(12)に示されるもの等を挙げることができる。なお、Me、Et、Phはそれぞれ、メチル基、エチル基、フェニル基を示す。

[0050]

[化12]



[0051] 上記一般式(7)～(12)のうち、式(7)、式(8)又は式(9)で示される、特には、式(9)で示される、N-メチル置換のグアニジル基含有トリメトキシシラン(例えば、 γ -(N,N'-ジメチルグアニジル)プロピルトリメトキシシラン)等の、N-メチル置換グアニジル基含有トリアルコキシシランが好ましい。

[0052] (D)成分の配合量は、(C)成分100質量部に対して、0.1～10質量部であり、0.1～5質量部が好ましく、0.5～5質量部がより好ましい。0.1質量部未満では、目的とする硬化触媒としての機能を果たさない場合がある。10質量部を超えると、コスト的に不利となり硬化性も低下するため好ましくない。

[0053] [(E)成分]

(E)成分は、ケトン基を有する有機化合物(ケトン類)であり、具体例としてはアセトン、2-ブタノン、3-ペンタノン、2-ヘプタノンなどの直鎖状ケトン化合物；メチルイソブチルケトン、4-メチルヘキサン-2-オン、4-メチルヘプタン-3-オン、6-メチルヘプタン-3-オンなどの分岐状ケトン化合物；シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、3-メチルシクロペンタン-1-オン、3,3-ジメチルシクロペンタン-1-オン、2-エチルシクロペンタン-1-オン、3-メチルシクロヘキサン-1-オン、4-メチルシクロヘキサン-1-オン、2,5-ジメチルシクロヘキサン-1-オンなどの環状ケトン化合物；シクロペンタン-1,3-ジオン、シクロペンタン-1,2-ジオン、3-メチルシクロペンタン-1,2-ジオン、シクロヘキサン-1,2-ジオン、3-メチルシクロヘキサン-1,2-ジオンなどのジケトン類；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸プロピル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸イソブチル、プロピオニル酢酸メチル、プロピオニル酢酸エチル等の β -ケトエステル類などが挙げられる。

[0054] (E)成分の配合量は、(C)成分100質量部に対して、0.1～5質量部であり、0.1～3質量部が好ましく、0.5～2質量部がより好まし

い。0.1質量部未満では、目的とする硬化性が発現しない場合がある。5質量部を超えると、コスト的に不利となるばかりか、硬化したゴムからのブリードや臭気が強くなるため好ましくない。

第二剤中の(C)成分、(D)成分及び(E)成分の合計量は100質量%であってもよいが、20~95質量%であることが好ましく、30~90質量%であることがより好ましい。

[0055] [その他の成分]

本発明の組成物の硬化物の各種被着体への接着性をさらに向上させるために、必要に応じて配合できる任意成分として、シランカップリング剤(1分子中に、窒素、硫黄及び酸素から選ばれるヘテロ原子を含有する官能性基(但し、グアニジル基を除く)を有する1価炭化水素基を有するアルコキシシラン等の加水分解性シラン化合物、又はいわゆるカーボンファンクショナルシラン化合物)を接着性付与剤として組成物に配合してもよい。シランカップリング剤としては、加水分解性基として、アルコキシシリル基又はアルケノキシシリル基を有するシラン化合物が挙げられ、ビニルトリス(β -メトキシエトキシ)シラン、 γ -メタクリロ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、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) 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-(N-アミノメチルベンジルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]エチレンジアミン、N, N'-ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロペノキシシラン、(メタ)アクリルシランとアミノシランの反応物、エポキシシランとアミノシランの反応物等、アミノシランとハロゲン化アルキル基含有シランとの反応物などが例示される。特にアミノ基を1分子内に少なくとも1つ有するシランカップリング剤の使用が好ましい。

- [0056] シランカップリング剤を配合する場合、第一剤及び第二剤のいずれに配合してもよいが、第一剤に配合することが好ましく、その配合量は、(A)成分100質量部当たり、通常、0.1～20質量部、好ましくは0.1～15質量部、特に好ましくは0.1～10質量部である。0.1質量部未満では十分な接着性が得られない場合があり、20質量部を超えると良好な機械特性が得られなかったり、また価格的に不利となる場合がある。
- [0057] また、本発明の組成物を硬化して得られるシリコーンゴム硬化物の機械的強度等の物性を向上させるため、任意成分として無機充填剤を組成物に配合してもよい。例えば、粉碎シリカ、煙霧質シリカ（ヒュームドシリカ）、湿式シリカ、結晶性シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、ペーマイト、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化チタン、カーボンブラック、ガラスビーズ、ガラスバルーンなどが挙げられ、単独で使用してもよく、また2種類以上を組み合わせてもよい。これらの無機充填剤は、表面処理されていなくても、公知の処理剤で表面処理されていてもよい。公知の処理剤としては例えば、特開2000-256558号公報に記載の加水分解性基含有ポリシロキサンが好ましいが、これに限定されるものではない。これらの中では、粉碎シリカ、煙霧質シリカ、湿式シリカ、結晶性シリカ等のシリカ系充填剤、あるいは炭酸カルシウムが好ましい。
- [0058] 無機充填剤を配合する場合、第一剤及び第二剤のいずれに配合してもよく、その配合量は、(A)成分ないし(C)成分の配合量100質量部に対して1～400質量部が好ましく、より好ましくは1～350質量部、特に好ましくは1～300質量部である。1質量部未満では、目的とするゴム強度やゴム弾性を有する硬化物が得難い場合がある。また400質量部を超えると、前記(A)成分ないし(C)成分との混練が困難となり、良好な室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製するのが難しい場合がある。
- [0059] また、本発明の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は上記成分以外に、各種の添加剤を任意成分として配合してもよい。添加剤として

は、公知の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で添加してもよい。例えば、ウェッターやチキソトロピー向上剤としてのポリエーテル化合物、可塑剤としての非反応性ジメチルシリコンオイル（分子鎖両末端トリアルキルシリル基封鎖ジメチルポリシロキサン）、イソパラフィン、架橋密度向上剤としてのトリメチルシロキシ単位〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位〕と SiO_2 単位とからなる三次元網状構造のオルガノポリシロキサンレジン等が挙げられる。

[0060] 更に、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；非反応性フェニルシリコンオイル（分子鎖両末端トリアルキルシリル基封鎖メチルフェニルポリシロキサン）、フルオロシリコンオイル（分子鎖両末端トリアルキルシリル基封鎖メチル（3，3，3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン）等のブリードオイル；シリコンと非相溶性である有機液体等の表面改質剤；及びトルエン、キシレン、溶剤揮発油、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、低沸点イソパラフィン等の溶剤も添加してよい。

[0061] 組成物の製造方法

本発明の二成分型室温速硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、（A）成分及び（B）成分を含有する第一剤と、（C）成分、（D）成分及び（E）成分を含有する第二剤とからなるものである。第一剤、第二剤ともに各成分を常法に従い混合することによって調製でき、混合方法は、従来の方法でよく、各成分は減圧下で混合されてもよい。

本発明の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、第一剤及び第二剤を、湿分を避けた雰囲気下で保存することができ、第一剤と第二剤を任意の配合比で混合し、これを室温（ $23^\circ\text{C} \pm 15^\circ\text{C}$ ）で空気雰囲気下に放置すると、従来の室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物において常用されていた環境負荷の大きな金属系縮合触媒を添加せずとも、空気中の水分（湿気）により通常5分～3日で硬化する。

第一剤と第二剤の混合比は、体積比で好ましくは第一剤：第二剤＝1：1～10：1、特に好ましくは第一剤：第二剤＝1：1～5：1となるように

配合することが作業性や第一剤と第二剤を混合する際の均一性（混ざり易さ）の点から好ましい。また、任意成分は第一剤と第二剤のどちらに配合してもよく、どちらか一方に配合しても両方に配合してもよい。

実施例

[0062] 以下、本発明を具体的に説明する実施例及び比較例を示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、実施例において、粘度は23℃における回転粘度計による測定値であり、重合度は、トルエン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分析におけるポリスチレン換算の数平均重合度を示す。

[0063] <第一剤の調製>

1. 第一剤A-1

分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖され、粘度が20,000 mPa・sのジメチルポリシロキサン（即ち、前記式（1）において、X=酸素原子、 $R^1=R^2$ =メチル基、 $a=0$ 、 n =約620に該当する、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン）50質量部と分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖され、粘度が900 mPa・sのジメチルポリシロキサン（即ち、前記式（1）において、X=酸素原子、 $R^1=R^2$ =メチル基、 $a=0$ 、 n =約270に該当する、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン）50質量部、BET比表面積130 m²/gの煙霧質シリカ8質量部及び炭酸カルシウム80質量部を減圧条件下で30分間均一に混合した。その後、ビス（ジメトキシメチルシリル）ジメチルシラン（即ち、前記式（2）において、 $R^3=R^4$ =メチル基、 $b=1$ に該当する。以下、同様）2.5質量部、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン1.0質量部を加え、減圧条件下15分間均一に混合して第一剤A-1を調製した。

[0064] 2. 第一剤A-2

分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖され、粘度が20,000 mPa・sのジメチルポリシロキサン（即ち、前記式（1）において、X=

酸素原子、 $R^1=R^2$ =メチル基、 $a=0$ 、 n =約620に該当する、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン) 50質量部と分子鎖両末端がトリメトキシシロキシ基で封鎖され、粘度が900 mPa·sのジメチルポリシロキサン(即ち、前記式(1)において、 X =酸素原子、 $R^1=R^2$ =メチル基、 $a=0$ 、 n =約270に該当する、分子鎖両末端トリメトキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン) 50質量部、BET比表面積130 m²/gの煙霧質シリカ8質量部及び炭酸カルシウム80質量部を減圧条件下で30分間均一に混合した。その後、ビス(ジメトキシメチルシリル-ビニレン)ジメチルシラン(即ち、前記式(2)において、 $R^3=R^4$ =メチル基、 $b=1$ に該当する。以下、同様) 2.5質量部、 N - β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン1.0質量部を加え、減圧条件下15分間均一に混合して第一剤A-2を調製した。

[0065] <第二剤の調製>

1. 第二剤B-1

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され、粘度が20,000 mPa·sのジメチルポリシロキサン(即ち、前記式(3)において、 R^1 =メチル基、 n =約620に該当する、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン) 100質量部とBET比表面積130 m²/gの煙霧質シリカ4質量部及び炭酸カルシウム90質量部を減圧条件下で30分間均一に混合した。その後、シクロヘキサノン1質量部、 γ -(N , N' -ジメチルグアニジル)プロピルトリメトキシシラン3質量部を加え、減圧条件下15分間均一に混合して第二剤B-1を調製した。

[0066] 2. 第二剤B-2

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され、粘度が20,000 mPa·sのジメチルポリシロキサン(即ち、前記式(3)において、 R^1 =メチル基、 n =約620に該当する、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン) 100質量部とBET比表面積130 m²/gの煙霧質シリカ4質量部及び炭酸カルシウム90質量部を減圧条件下で30分間均一に混合した。

その後、シクロヘキサノン1質量部、 γ -（N，N'-ジメチルグアニジル）プロピルトリメトキシシラン5質量部を加え、減圧条件下15分間均一に混合して第二剤B-2を調製した。

[0067] 3. 第二剤B-3

分子鎖両末端がシラノール基で封鎖され、粘度が20,000 mPa・sのジメチルポリシロキサン（即ち、前記式（3）において、R¹=メチル基、n=約620に該当する、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン）100質量部とBET比表面積130 m²/gの煙霧質シリカ4質量部及び炭酸カルシウム90質量部を減圧条件下で30分間均一に混合した。その後、シクロヘキサノン1質量部、ジオクチル錫ジネオデカノエート0.4質量部を加え、減圧条件下15分間均一に混合して第二剤B-3を調製した。

[0068] <第一剤と第二剤の混合>

下記表1の組み合わせで、上記第一剤と第二剤を混合比（体積比）1：1で均一に混合し組成物1～6を調製した。混合する方法は、Mixpac製の250 ml×250 mlのカートリッジを使用した。

[0069] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
第一剤	A-1	A-1	A-2	A-2	A-1	A-2
第二剤	B-1	B-2	B-1	B-2	B-3	B-3

[0070] 調製した組成物1～6を用いて、以下の特性を測定した。

[0071] ・硬化性、接着性

調製した組成物1～6のそれぞれを、23℃/50%RH環境下にて厚さが3 mmになるように3日放置し硬化させてシリコンゴム硬化物（厚さ3 mm）の測定用サンプルを作製し、JIS K 6249に従い2号ダンベル試験片を作製し、硬さ、切断時伸び、引張り強度を測定した。なお、硬さはデュロメーターAの値とした。接着性に関しては、トルエンで洗浄したア

ルミニウム基板（A1050P、 $t = 0.3\text{ mm}$ ）を用い、組成物1～6がそれぞれ接着面積 $25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ で厚み 2 mm になるようにそれぞれ2枚の上記アルミニウム基板で挟み込み $23^\circ\text{C} / 50\% \text{RH}$ 環境下にて3日放置し、上記組成物を硬化させた。その後、 $500\text{ mm} / \text{min}$ のスピードでそれぞれ2枚のアルミニウム基板をせん断方向に引張り、せん断接着強度を求めた。結果を表2に示す。

[0072] [表2]

	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
硬さ;Type-A	36	33	34	32	44	43
切断時伸び(%)	220	280	200	230	210	190
引張り強度(MPa)	1.9	1.5	1.8	1.5	2.1	2.0
せん断接着強度(MPa)	1.4	1.2	1.4	1.3	0.80	0.76

[0073] 組成物1～4は、いずれも良好な接着性を示した。一方組成物5と組成物6においては、組成物1～4と比べて硬さ、引張り強度が高い数値を示したが、せん断接着強度が低く接着性は悪い結果であった。

[0074] ・短時間硬化性の評価

上記組成物1～6のそれぞれを、 $23^\circ\text{C} / 50\% \text{RH}$ 環境下にて厚さが 3 mm になるように1日又は2日放置し硬化させてシリコンゴム硬化物（厚さ 3 mm ）の測定用サンプルを作製し、JIS K 6249に従い2号ダンベル試験片を作製し、硬さ、切断時伸び、引張り強度を測定した。3日放置して硬化させた結果（表2）と比較した。得られた結果を表3に示す。

[0075] [表3]

		組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
1日放置	硬さ;Type-A	33	30	30	29	42	42
	切断時伸び(%)	240	230	220	250	210	200
	引張り強度(MPa)	1.7	1.4	1.6	1.2	1.9	1.8
2日放置	硬さ;Type-A	35	33	33	32	43	43
	切断時伸び(%)	220	270	200	220	190	180
	引張り強度(MPa)	1.8	1.5	1.8	1.5	2.1	2.0
3日放置	硬さ;Type-A	36	33	34	32	44	43
	切断時伸び(%)	220	280	200	230	210	190
	引張り強度(MPa)	1.9	1.5	1.8	1.5	2.1	2.0

[0076] いずれの組成物も23℃/50%RH環境下 2日放置で硬化が完了していることが分かった。組成物1～4においては、従来の有機スズを配合した組成物5と組成物6と比較しても硬化性は同等である結果であった。

[0077] ・耐湿性の評価

上記組成物1～6のそれぞれを、23℃/50%RH環境下にて厚さが3mmになるように3日放置し硬化させてシリコンゴム硬化物（厚さ3mm）の測定用サンプルを作製し、JIS K 6249に従い、2号ダンベル試験片を作製した。それを85℃/85%RHのチャンバーにそれぞれ500時間又は1,000時間放置し、硬さ、切断時伸び、引張り強度の変化を測定した。得られた結果を表4に示す。なお、各チャンバーで500時間又は1,000時間放置する前のもので測定した値を初期値とした。

[0078] [表4]

		組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	組成物6
硬さ;Type-A	初期	36	33	34	32	44	43
	500時間後	20	23	19	20	36	35
	1000時間後	20	24	20	21	42	39
切断時伸び(%)	初期	220	280	200	230	210	190
	500時間後	260	220	210	200	100	80
	1000時間後	260	240	230	200	40	20
引張り強度(MPa)	初期	1.9	1.5	1.8	1.5	2.1	2.0
	500時間後	1.8	1.3	1.8	1.2	0.99	0.82
	1000時間後	1.8	1.6	2.0	1.4	0.74	0.61

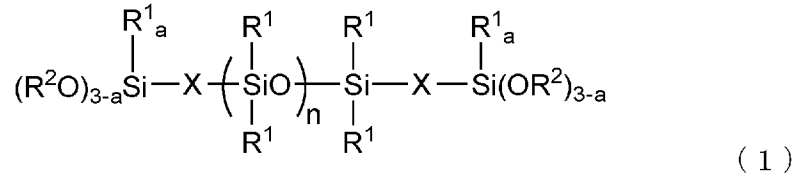
[0079] 85℃/85%RHのチャンバーで500時間又は1,000時間放置後の結果を初期値と比較すると、組成物1～4では、硬さが若干低下する傾向にあるが、切断時伸び及び引張り強度の大きな変化は無く、耐湿性良好と判断できる。いずれの項目においても物性変化率は50%以内であった。

一方、有機スズを配合した組成物5と組成物6においては、組成物1～4と比較して硬さの変化は小さいものの、切断時伸び並びに引張り強度が大きく低下する結果となり、変化率は50%以上となった。

請求の範囲

[請求項1] (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]

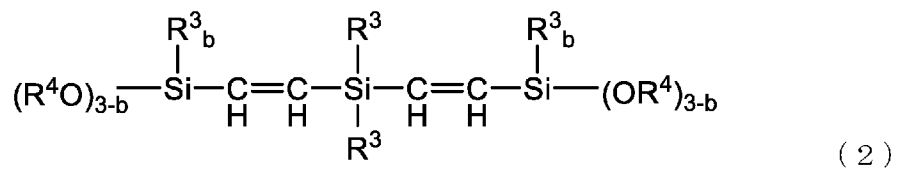


(式中、R¹は独立に炭素数1～10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、nは10以上の数であり、Xは独立に酸素原子又は炭素数1～4のアルキレン基であり、R²は独立に炭素数1～6の置換又は非置換1価炭化水素基であり、aは結合するケイ素原子毎に独立に0又は1である。)

及び

(B) 下記一般式(2)で示される同一ケイ素原子上に加水分解性シリルビニレン基を2個有する加水分解性オルガノシラン化合物0.1～10質量部、

[化2]

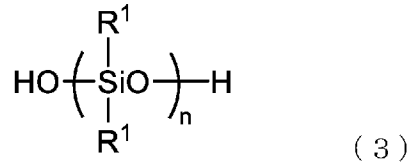


(式中、R³は独立に炭素数1～20の非置換又は置換1価炭化水素基であり、R⁴は独立に炭素数1～20の非置換若しくは置換アルキル基又は炭素数3～20の非置換若しくは置換シクロアルキル基である。bは0～2の整数である。)

を含有する第一剤と

(C) 下記一般式(3)で示されるオルガノポリシロキサン100質量部、

[化3]



(式中、R¹は独立に炭素数1～10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、nは10以上の数である。)

(D) 1分子中に窒素原子を3個以上有するアミノ官能性基含有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0.

1～10質量部、

及び

(E) ケトン基を有する有機化合物0. 1～5質量部、

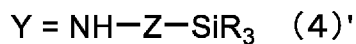
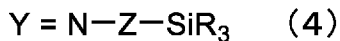
を含有する第二剤と

からなる二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[請求項2]

(D) 成分が、下記一般式(4)又は(4)'で表されるアミノ官能性基含有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ある請求項1に記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[化4]



(各式中、Yは、その構造中に窒素原子を2個以上含有する炭素数1～15の1価又は2価炭化水素基を示し、Zは、ヘテロ原子を含んでもよい炭素数1～10の非置換又は置換の2価炭化水素基を示す。Rは、炭素数1～6の加水分解性基及び炭素数1～6の1価炭化水素基から選ばれる1種又は2種以上の1価の基であり、ケイ素原子に結合する3個のRのうち、少なくとも2個のRは加水分解性基である。)

[請求項3]

有機金属化合物を含有しないものである請求項1に記載の二成分型

室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

- [請求項4] 第一剤と第二剤の混合割合が体積比で第一剤：第二剤＝1：1～10：1である請求項1に記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項5] 第一剤と第二剤を混合して成型されたオルガノポリシロキサン組成物を85℃／85％RH環境下に1,000時間放置した時の物性変化率が、放置前の物性と比較して50％以内である硬化物を与えるものである請求項1に記載の二成分型室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の二成分型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7] 請求項1～4のいずれか1項に記載の二成分型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ル剤。
- [請求項8] 請求項1～4のいずれか1項に記載の二成分型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/JP2023/018853

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C08L 83/06</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/07</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/5425</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/544</i>(2006.01)i; <i>C09D 183/06</i>(2006.01)i; <i>C09J 183/06</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/10</i>(2006.01)i FI: C08L83/06; C08K5/07; C08K5/5425; C08K5/544; C09D183/06; C09J183/06; C09K3/10 G</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08L83/00-83/16; C08K3/00-13/08; C09D183/00-183/16; C09J183/00-183/16; 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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
Y	WO 2022/009759 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 13 January 2022 (2022-01-13) claims, paragraph [0012], example 3, etc.	1-8
Y	JP 2000-234057 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 29 August 2000 (2000-08-29) claims, paragraphs [0022], [0025], [0034], column of examples, etc.	1-8
Y	JP 6-49363 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 22 February 1994 (1994-02-22) claims, paragraph [0024], column of examples, etc.	1-8
Y	JP 2002-226708 A (THREE BOND CO., LTD.) 14 August 2002 (2002-08-14) claims, paragraphs [0023], [0025], [0033], column of examples, etc.	1-8
Y	JP 2001-107023 A (THREE BOND CO., LTD.) 17 April 2001 (2001-04-17) claims, paragraphs [0017], [0019], [0026], column of examples, etc.	1-8
P, A	WO 2023/068094 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27 April 2023 (2023-04-27)	1-8
A	WO 2015/093139 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 25 June 2015 (2015-06-25)	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 01 August 2023		Date of mailing of the international search report 08 August 2023
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/018853

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022/009759	A1	13 January 2022	CN	115867612	A	
JP	2000-234057	A	29 August 2000	US	6306998	B1	claims, column 4, lines 31-35, 56-59, column 6, lines 1-9, column of examples, etc.
				EP	1031611	A1	
JP	6-49363	A	22 February 1994	US	5424383	A	claims, column 12, lines 22-41, column of examples, etc.
				EP	584978	A1	
JP	2002-226708	A	14 August 2002	(Family: none)			
JP	2001-107023	A	17 April 2001	(Family: none)			
WO	2023/068094	A1	27 April 2023	(Family: none)			
WO	2015/093139	A1	25 June 2015	US	2017/0306099	A1	
				EP	3085739	A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 83/06(2006.01)i; C08K 5/07(2006.01)i; C08K 5/5425(2006.01)i; C08K 5/544(2006.01)i; C09D 183/06(2006.01)i; C09J 183/06(2006.01)i; C09K 3/10(2006.01)i FI: C08L83/06; C08K5/07; C08K5/5425; C08K5/544; C09D183/06; C09J183/06; 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）） C08L83/00-83/16; C08K3/00-13/08; C09D183/00-183/16; C09J183/00-183/16; 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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
Y	WO 2022/009759 A1 (信越化学工業株式会社) 13.01.2022 (2022-01-13) 請求の範囲, [0012], [実施例3]等	1-8
Y	JP 2000-234057 A (信越化学工業株式会社) 29.08.2000 (2000-08-29) 特許請求の範囲, [0022], [0025], [0034], 実施例欄等	1-8
Y	JP 6-49363 A (信越化学工業株式会社) 22.02.1994 (1994-02-22) 特許請求の範囲, [0024], 実施例欄等	1-8
Y	JP 2002-226708 A (株式会社スリーポンド) 14.08.2002 (2002-08-14) 特許請求の範囲, [0023], [0025], [0033], 実施例欄等	1-8
Y	JP 2001-107023 A (株式会社スリーポンド) 17.04.2001 (2001-04-17) 特許請求の範囲, [0017], [0019], [0026], 実施例欄等	1-8
P, A	WO 2023/068094 A1 (信越化学工業株式会社) 27.04.2023 (2023-04-27)	1-8
A	WO 2015/093139 A1 (信越化学工業株式会社) 25.06.2015 (2015-06-25)	1-8
<input 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	01.08.2023	国際調査報告の発送日 08.08.2023
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	

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/JP2023/018853

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/009759	A1	13.01.2022	CN	115867612	A	
JP	2000-234057	A	29.08.2000	US	6306998	B1	
				特許請求の範囲, 第4欄第31 ~35行及び56~59行, 第6欄 第1~9行, 実施例欄等			
				EP	1031611	A1	
JP	6-49363	A	22.02.1994	US	5424383	A	
				特許請求の範囲, 第12欄第22 ~41行, 実施例欄等			
				EP	584978	A1	
JP	2002-226708	A	14.08.2002	(ファミリーなし)			
JP	2001-107023	A	17.04.2001	(ファミリーなし)			
WO	2023/068094	A1	27.04.2023	(ファミリーなし)			
WO	2015/093139	A1	25.06.2015	US	2017/0306099	A1	
				EP	3085739	A1	