

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-37561

(P2010-37561A)

(43) 公開日 平成22年2月18日(2010.2.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08L 83/07 (2006.01)	C08L 83/07	4H017
C08K 5/28 (2006.01)	C08K 5/28	4J002
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 G	4J246
C08L 83/08 (2006.01)	C08L 83/08	
C08G 77/42 (2006.01)	C08G 77/42	
審査請求 有 請求項の数 12 O L (全 20 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2009-178738 (P2009-178738)	(71) 出願人	390008969
(22) 出願日	平成21年7月31日 (2009.7.31)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(31) 優先権主張番号	10 2008 040 886.7		Wacker Chemie AG
(32) 優先日	平成20年7月31日 (2008.7.31)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 Muenchen , Germany
		(74) 代理人	100061815
			弁理士 矢野 敏雄
		(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 クリック反応によって架橋可能な多成分系シリコン組成物

(57) 【要約】

【課題】副反応を生ずることなく、いつもほぼ定量的な転化率を提供し、外的な反応条件によってほとんど影響されない、ゴム弾性のシリコン合成樹脂の製造のための架橋機構を提供する。

【解決手段】クリック反応は、今までに、ゴム弾性のシリコン合成樹脂の製造のための架橋機構としては使用する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

クリック反応によって架橋可能な多成分系のシリコン組成物（S）であって、

- － 少なくとも 1 種の化合物（A）もしくは（B）、
- － 少なくとも 1 種の化合物（B）もしくは（C）、及び
- － 少なくとも 1 種の Cu 触媒（D）

を含有する個々の成分の混合後に硬化してゴム弾性の材料となるシリコン組成物（S）において、

（A）は、末端位結合された水素を有する末端の脂肪族の炭素－炭素－三重結合を有する少なくとも 2 つの基を有する有機化合物もしくは有機ケイ素化合物であり、

10

（B）は、末端位結合された水素を有する末端の脂肪族の炭素－炭素－三重結合を有する少なくとも 2 つの基と同時に、炭素結合されたアジド基を有する少なくとも 2 つの基を有する有機化合物もしくは有機ケイ素化合物であり、

（C）は、炭素結合されたアジド基を有する少なくとも 2 つの基を有する有機化合物もしくは有機ケイ素化合物であり、但し、

1 つの成分は、同時に群（B）及び（D）の化合物を含有せず、又は同時に（A）、（C）及び（D）の化合物を含有せず、かつ

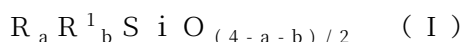
（A）、（B）及び（C）から選択される使用される化合物の少なくとも 1 つは、有機ケイ素化合物である、

クリック反応によって架橋可能な多成分系のシリコン組成物（S）。

20

【請求項 2】

請求項 1 に記載のシリコン組成物（S）であって、有機ケイ素化合物（A）として、一般式（I）



〔式中、

R は、脂肪族の炭素－炭素－三重結合を有さない有機もしくは無機の基を意味し、

R¹ は、少なくとも 1 つの脂肪族の末端の炭素－炭素－三重結合を有する、一価の、置換もしくは非置換の、SiC 結合された炭化水素基を意味し、

a は、0、1、2 もしくは 3 を意味し、かつ

b は、0、1、2 もしくは 3 を意味するが、但し、合計 a + b は、3 未満もしくは 3 であり、かつ 1 分子当たり少なくとも 2 つの基 R¹ が存在する〕で示される単位からのオルガノポリシロキサンが使用されるシリコン組成物（S）。

30

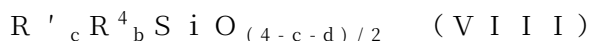
【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のシリコン組成物（S）であって、化合物（C）が、6～50 個の炭素原子を有するケイ素不含の炭化水素であり、該炭化水素は、それぞれ N、O、S、P から選択されるヘテロ原子を有してよく、少なくとも 2 つの炭素結合されたアジド基を有するシリコン組成物（S）。

【請求項 4】

請求項 1 又は 2 に記載のシリコン組成物（S）であって、オルガノポリシロキサン（S）として、一般式（V I I I）

40



〔式中、

R' は、脂肪族の炭素－炭素－三重結合を有さない有機もしくは無機の基を意味し、

R⁴ は、少なくとも 1 つの炭素結合されたアジド基を有する、一価の、置換もしくは非置換の、SiC 結合された炭化水素基を意味し、

c は、0、1、2 もしくは 3 を意味し、かつ

d は、0、1、2 もしくは 3 を意味するが、但し、合計 c + d は、3 未満もしくは 3 であり、かつ 1 分子当たり少なくとも 2 つの基 R⁴ が存在する〕で示される単位からの直鎖状の、環状のもしくは分枝鎖状のオルガノポリシロキサンが使用されるシリコン組成物（S）。

50

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) であって、

- 少なくとも 1 種の化合物 (A)、(C) 及び (D)、
- 少なくとも 1 種の化合物 (A)、(B) 及び (D)、
- 少なくとも 1 種の化合物 (B)、(C) 及び (D)、
- 少なくとも 1 種の化合物 (B) 及び (D)、又は
- 少なくとも 1 種の化合物 (A)、(B)、(C) 及び (D)、

を含有するシリコーン組成物 (S)。

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) であって、銅触媒 (D) が、元素の銅、Cu (I) 塩及び Cu (II) 塩並びにそれらの混合物から選択されるシリコーン組成物 (S)。

10

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) であって、銅触媒 (D) を、シリコーン組成物 (S) の全質量に対して 0.0001～5% の量割合で添加するシリコーン組成物 (S)。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) であって、成分 (E) として、有機の窒素含有化合物、ホスファン、ホスファイト及び窒素もしくはリンをヘテロ原子として含む有機基を有する有機ケイ素化合物から選択される安定剤を含有するシリコーン組成物 (S)。

20

【請求項 9】

請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) であって、成分 (F) として、充填剤、殺真菌剤、香料、レオロジー添加剤、腐食防止剤、酸化防止剤、光保護剤、難燃化剤、電気的特性に影響する剤、分散助剤、溶剤、付着媒介剤、顔料、染料、可塑剤、有機ポリマー及び熱安定剤から選択される添加剤を含有するシリコーン組成物 (S)。

【請求項 10】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) の製造方法において、

30

- 少なくとも 1 種の化合物 (A) もしくは (B)、
- 少なくとも 1 種の化合物 (B) もしくは (C)、及び
- 少なくとも 1 種の Cu 触媒 (D)、

を互いに混合する製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) を架橋させることにより製造される成形体。

【請求項 12】

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のシリコーン組成物 (S) を、任意の基材のシリコーン被覆あるいは含浸のために、成形部材の製造のために、造形のために、並びにシールコンパウンド、包埋コンパウンド及び注形コンパウンドとして用いる使用。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、クリック反応によって架橋可能な多成分系シリコーン組成物であって、個々の成分の混合後に硬化してゴム弾性材料となる組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

室温で架橋する多成分系シリコーン組成物 (RTV-2 シリコーンゴム) の分野において、特に白金触媒によるヒドロシル化もスズ触媒による縮合も、架橋反応として広く使

50

用されている。両方の反応型は、好適な架橋剤によるポリオルガノシロキサンとの結合によって安定な三次元の網目構造の形成を可能にする。いわゆる"付加架橋性R T V-2系"は、アルケニル官能性ポリオルガノシロキサンとSiH官能性オリゴシロキサンとの（主に白金触媒による）反応を基礎としている。いわゆる"縮合架橋性R T V-2系"は、水の存在下で生ずる、主にスズ触媒による、例えばテトラエトキシシランもしくはテトラプロポキシシランなどの加水分解可能な基を有する多官能性シランによるSi-OH官能性ポリシロキサンの結合又はそこからの縮合を基礎としている。両方の架橋メカニズムは、標準状態下ではほぼ定量的に進行する反応に基づき、定義された網目構造を有する加硫物の容易な製造を可能にする。得られたゴム弾性材料は、その際、特殊な特性の点で優れている。係る特性としては、例えば、高い耐熱酸化性、良好な冷間可撓性及び化学的不活性が挙げられる。

10

【0003】

前記の全ての利点にもかかわらず、これらの系は、欠点も有している：

付加架橋性の系に相反して、縮合架橋性の系の網目構造形成は、低分子単位、主に短鎖アルコール、例えばメタノールもしくはエタノールを形成しつつ進行する。この物質が加硫物から拡散することによって、健康上の、例えば安全性にかかわる問題だけでなく、成形体の体積低下（"収縮"）も生ずる。更に、使用されるスズ触媒、主にジオルガノースズ（IV）-ジカルボキシレートには、健康及び環境について判断が困難なリスクが見られる。それに対して、付加架橋性の系は、白金触媒を必要とし、該触媒はしばしば、感受性であると評価されており、さらに高い原料コストを招く。くわえて、これらの触媒は、身の回りに偏在する化学化合物、いわゆる触媒毒（アミン、チオール）によって容易に抑制されうる。そのことは、この系の実際的な使用を部分的に著しく制限する。付加系で条件となるSiH官能性架橋剤の割合的過剰は、更に加硫物の後架橋を引き起こす。Pt触媒の存在下での空気酸素に対するSiH官能の不安定性は、Si-OH基への変換をもたらし、その基は引き続き他のSi-OH基と水を脱離しつつ反応する。それにより生ずるいわゆる"圧縮永久歪み"は、付加系にとって典型的な欠点であり、その欠点は、エネルギー費用のかかる熱処理か、又は特定の添加剤の添加によってのみ減らすことができるにすぎない。

20

【0004】

この欠点のみに基づくのではなく、代替的な架橋メカニズムの使用に大きな関心が寄せられ、それは事実上の研究材料である。しかし、今までに開発された方法は、言うに値する利点をもたらしなないどころか、あるいは部分的に更なる欠点をもたらし。ここで、ビニル基が豊富なポリシロキサンの硫黄もしくはチオールによる加硫によって、機械的特性の悪化がもたらされる。Si-H基とSi-OH基との間の架橋反応としての脱水素縮合は、薄層（コーティング）の製造のためにのみ使用できるにすぎない。それというのも、水素が多量に生じて、該材料が発泡しうるからである。放射線誘発型の架橋は、高い放射線量を必要とする。架橋の効率は、標準状態下で空気酸素によって低下され、望ましくない副反応を生ずる。

30

【0005】

室温で硬化してゴム弾性材料となり、かつ前記の欠点を払拭する多成分系シリコーンゴム用の架橋系への要求が長期にわたり課されている。驚くべきことに、（以下に詳細に説明される）末端アルキンとアジドとの間のCu(I)触媒による1, 3-双極子[2+3]環化付加（以下では、"クリック反応"としてのみ呼称される）がこのために極めて適していることが示された。

40

【0006】

今日、一般に"クリック反応"として知られる、末端アルキンとアジドとの間のCu(I)触媒による1, 3-双極子[2+3]環化付加は、本来、Huisingen及びSzeimiesによって研究された触媒によらない熱的反応別形に由来する[Huisingen, R. ; Szeimies, G. ; Moebius, L. ; Chem. Ber. 1967, 100, 2494]。該反応は、簡単な条件下で、1, 4-及び1, 5-二置換された芳

50

香族の1, 2, 3-トリアゾールの合成を可能にする。Sharplessは、2002年に触媒された反応型を見出し、任意の化学的"構成要素"をできる限り高い効率で互いに結合させるその可能性を認識した[Lewis, W. G. ; Green, L. G. ; Grynszpan, F. ; Radic, Z. ; Carlier, P. R. ; Taylor, P. ; Finn, M. G. ; Sharpless, B. K. ; Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41, 2596]。彼は、該反応を、以前から"クリック化学"として前述した生物学的活性な作用物質及びポリマーの合成のための原理の範囲で用いた。Cu⁺イオンの触媒作用は、その際、銅アセチリドの形成を基礎とするものであり、それは実質的にアジドに対して本来の末端アルキンよりも反応性が高い。そのことは、活性化エネルギーの低下、あるいは反応速度を室温で10⁷倍だけ高めることに導く[Wang, Q. ; Chan, T. R. ; Hilgraf, R. ; Fokin, V. V. ; Sharpless, K. B. ; Finn, M. G. ; J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3192]。その際、該触媒は、極めて特異的に、かつ身の回りで生ずる通常の物理的条件下で、ほぼ全てのこの状況下で生ずる化学反応性化合物に対して、両方の官能基(アジド、アルキン)の不活性を保持して作用する。更に、該反応は、とりわけ、ディールス・アルダー付加環化と比較して、ほぼ不可逆的である。更に、形成されたトリアゾール基は、熱分解に対する高い安定性及び非常に高い反応性の化学的化合物、例えば酸化剤、還元剤並びに酸及びアルカリ液に対する高い安定性の点で優れている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

20

【0007】

【非特許文献1】Huisgen, R. ; Szeimies, G. ; Moebius, L. ; Chem. Ber. 1967, 100, 2494

【非特許文献2】Lewis, W. G. ; Green, L. G. ; Grynszpan, F. ; Radic, Z. ; Carlier, P. R. ; Taylor, P. ; Finn, M. G. ; Sharpless, B. K. ; Angew. Chem., Int. Ed. 2002, 41, 2596

【非特許文献3】Wang, Q. ; Chan, T. R. ; Hilgraf, R. ; Fokin, V. V. ; Sharpless, K. B. ; Finn, M. G. ; J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 3192

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前記の反応型が魅力的なのはそれによるものである。クリック反応は、副反応を生ずることなく、いつもほぼ定量的な転化率を提供し、外的な反応条件によってほとんど影響されない。従って、クリック反応は、前記の特徴を基礎とする製造方法、例えば重合反応のような製造方法のために大きな意味がある。

【0009】

ポリマー化学及び材料科学の分野におけるクリック反応の使用は、Lutz、Binder及びSachsenhoferによって最近まとめられた[Lutz, J. -F. ; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2007, 46, 1018. Binder, W. H. ; Sachsenhofer, R. ; Macromol. Chem. Rapid. Commun. 2007, 28, 15]。ここで、クリック反応は、例えばポリトリアゾール[Diaz, D. D. ; Punna, S. ; Holzer, P. ; McPherson, A. K. ; Sharpless, K. B. ; Fokin, V. V. ; Finn, M. G. ; J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 4392]の製造のために、ブロックコポリマー[Opsteen, J. A. ; van Hest, J. C. M. ; Chem. Commun. 2005, 57]の製造のために、グラフト化ブロックコポリマー[Parrish, B. ; Breitenkamp, R. B. ; Emrick, T. ; J. Am. Chem. Soc. 2005, 12

40

50

7, 7404] の製造のために、ヒドロゲル [Ossipov, D. A. ; Hilborn, J. ; Macromolecules 2006, 39, 1709] の製造のために、かつデンドリマー [Wu, P. ; Feldman, A. K. ; Nugent, A. K. ; Hawker, C. J. ; Scheel, A. ; Voit, B. ; Pyun, J. ; J. Frechet, M. J. ; Sharpless, K. B. ; Fokin, V. V. ; Angew. Chem., Int. Ed. 2004, 43, 3928. Malkock, M. ; Schleicher, K. ; Drockenmuller, E. ; Hawker, C. J. ; Russell, T. P. ; Wu, P. ; Fokin, V. V. ; Macromolecules 2005, 38, 3663] の製造のために用いられている。

【0010】

前記の使用例の他に、クリック反応は、高分子 SiO₂ [Rozkiewicz, D. I. ; Janczewski, D. ; Verboom, W. ; Ravoo, B. J. ; Reinhoudt, D. N. ; Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 5292. Rhode, R. D. ; Agnew, H. D. ; Yeo, W. -S. ; Bailey, R. C. ; Heath, J. R. ; J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9518. Ranjan, R. ; Brittain, W. J. ; Polymer Preprints (Am. Chem. Soc., Div. of Polym. Chem.) 2008, 48, 797] との組み合わせ及びシリコンとの組み合わせにおいても使用されている。ここで、WO2007/132005号A2においては、シリコン複合材料を化粧品用の乳化剤として使用することが特許請求の範囲に記載されている。

【0011】

アジド官能性シランもしくは有機ケイ素化合物を、("クリック化学"原理の範囲においてではなく) 高分子作用物質の変性のために使用することは、同様に公知である。WO0110914号は、アジド基の熱分解によってポリエチレンにアジドシランをグラフト化させることを記載している。DE10011644号A1は、アジドシランを被覆物質中の架橋剤として使用することを記載している。ここでは、アジド基の反応は、熱分解によるか、又は電磁線による活性化のいずれかによって引き起こされる。

【0012】

前記の多岐にわたる用途にもかかわらず、クリック反応は、今までに、ゴム弾性のシリコン合成樹脂の製造のための架橋機構としては使用されていない。

【0013】

以下で、有機ケイ素化合物という概念には、Si-C結合を有するポリマー、オリゴマーのシロキサンも、ダイマーの及びモノマーのシロキサンも包含され、かつオルガノポリシロキサンという概念には、ポリマー、オリゴマーのシロキサンも、ダイマーのシロキサンも包含される。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の対象は、クリック反応によって架橋可能な多成分系のシリコン組成物(S)であって、

- 少なくとも1種の化合物(A)もしくは(B)、
- 少なくとも1種の化合物(B)もしくは(C)、及び
- 少なくとも1種のCu触媒(D)

を含有する個々の成分の混合後に硬化してゴム弾性の材料となるシリコン組成物(S)において、

(A)は、末端位結合された水素を有する末端の脂肪族の炭素-炭素-三重結合を有する少なくとも2つの基を有する有機化合物もしくは有機ケイ素化合物であり、

(B)は、末端位結合された水素を有する末端の脂肪族の炭素-炭素-三重結合を有する少なくとも2つの基と同時に、炭素結合されたアジド基を有する少なくとも2つの基を有する有機化合物もしくは有機ケイ素化合物であり、

(C)は、炭素結合されたアジド基を有する少なくとも2つの基を有する有機化合物もし

くは有機ケイ素化合物であり、但し、

1つの成分は、同時に群（B）及び（D）の化合物を含有せず、又は同時に（A）、（C）及び（D）の化合物を含有せず、かつ

（A）、（B）及び（C）から選択される使用される化合物の少なくとも1つは、有機ケイ素化合物である

クリック反応によって架橋可能な多成分系のシリコン組成物（S）である。

【0015】

架橋可能なシリコン組成物（S）は、容易に入手できる出発物質を使用して簡単な方法で、ひいては経済的に製造できるという利点を有する。該シリコン組成物（S）は、それが、2もしくは多成分系の配合として0～50℃及び周囲圧力で、良好な貯蔵安定性を有し、かつ両者の成分の混合後にはじめて迅速に架橋するという更なる利点を有する。

10

【0016】

更に、該シリコン組成物（S）は、架橋のために使用される付加環化反応が反応時間に伴って、形成されるトリアゾール基によって自己触媒作用が引き起こされるため加速されるという利点を有する。その結果として、好ましい加硫特性を有することとなる。

【0017】

クリック反応によって架橋可能な多成分系のシリコン組成物（S）中で使用される化合物（A）、（B）及び（C）は、架橋が可能となるように選択される。ここで、例えば化合物（A）は、末端位結合された水素を有する少なくとも2つの末端アルキン基を有し、かつ化合物（C）は、少なくとも3つの炭素結合されたアジド基を有するか、又は化合物（A）は、末端位結合された水素を有する少なくとも3つの末端アルキン基を有し、かつ化合物（C）は、少なくとも2つの炭素結合されたアジド基を有するか、しかしながら又は化合物（A）及び（C）の代わりに、末端アルキン基と同時に炭素結合されたアジド基を上述の比率で有する化合物（B）が使用される。また、（A）と（B）と（C）とからなり、上述の末端アルキン基と炭素結合されたアジド基との比率を有する混合物も可能である。

20

【0018】

化合物（A）は、少なくとも2つの末端の脂肪族の炭素－炭素－三重結合、いわゆる末端位結合された水素を有する末端アルキン基を有するケイ素不含の有機化合物、並びにまさに前記の基を有する有機ケイ素化合物、又はそれらの混合物であってもよい。化合物（A）は、炭素結合されたアジド基を有さない。

30

【0019】

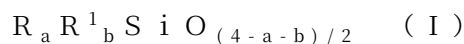
ケイ素不含の有機化合物（A）のための例は、分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の脂肪族ジイン、例えば1，3－ブタジイン、1，4－ペンタジイン、1，5－ヘキサジイン、1，6－ヘプタジイン、1，7－オクタジイン並びにより長鎖の同族体である。他の例は、ジプロピ－2－イニルエーテル、ジプロパルギルアミン、トリプロパルギルアミン、2，5－ジエチニル－2，5－ジメチル－テトラヒドロフラン、プロピオール酸－（2－プロピニル）エステル、テトラ－（2－プロピニルオキシメチル）メタン、3－プロピ－2－イニルオキシ－2，2－ビス－プロピ－2－イニルオキシメチル－プロパン－1－オール、5，5－ジプロピ－2－イニル－ピリミジン－2，4，6－トリオン、ジプロピ－2－イニル－マロン酸－ジエチルエステル、1，2－エポキシ－2－プロピ－2－イニル－ペンチン－（4）、2－プロピ－2－イニル－ペンチ－4－イン酸、ヘプター1，6－ジイン－4－オール、4－プロピ－2－イニル－ヘプター1，6－ジイン－4－オール、4－プロピル－ヘプター1，6－ジイン－4－オール、3，3－ジプロピ－2－イニル－ペンタン－2，4－ジオンである。芳香族化合物のための例は、1，3，5－トリス－プロピ－2－イニルオキシベンゼン、1，2，3－トリス－プロピ－2－イニルオキシベンゼン、2，4，6－トリス（プロパルギルアミノ）－1，3，5－トリアジン、1，8－ジエチニル－ナフタリン、4－フェニル－ヘプター1，6－ジイン－4－オール、2－（1－プロピ－2－イニル－ブチ－3－イニル）－キノリンである。

40

【0020】

50

末端の炭素－炭素－三重結合を有する S i C 結合された脂肪族基を有する有機ケイ素化合物 (A) としては、好ましくは、一般式 (I)



[式中、

R は、脂肪族の炭素－炭素－三重結合を有さない有機もしくは無機の基を意味し、

R¹ は、少なくとも 1 つの脂肪族の末端の炭素－炭素－三重結合を有する、一価の、置換もしくは非置換の、S i C 結合された炭化水素基を意味し、

a は、0、1、2 もしくは 3 を意味し、かつ

b は、0、1、2 もしくは 3 を意味するが、但し、合計 a + b は、3 未満もしくは 3 であり、かつ 1 分子当たり少なくとも 2 つの基 R¹ が存在する] で示される単位からの直鎖状もしくは分枝鎖状のオルガノポリシロキサンが使用される。

10

【0021】

基 R は、一価もしくは多価の基であってよく、その際、多価の基、例えば二価の、三価の、及び四価の基は、その際、複数の、例えば 2 つ、3 つもしくは 4 つの一般式 (I) のシロキシ単位と互いに結合する。

【0022】

基 R の例は、アルキル基、例えばメチル基、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、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、例えば n-ヘキシル基、ヘプチル基、例えば n-ヘプチル基、オクチル基、例えば n-オクチル基及びイソオクチル基、例えば 2, 2, 4-トリメチルペンチル基、ノニル基、例えば n-ノニル基、デシル基、例えば n-デシル基、ドデシル基、例えば n-ドデシル基、及びオクタデシル基、例えば n-オクタデシル基、シクロアルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びメチルシクロヘキシル基、アルケニル基、例えばビニル基及びアリル基、アリール基、例えばフェニル基、ナフチル基、アントリル基及びフェナントリル基、アルカリール基、例えば o-, m-, p-トリル基、キシリル基及びエチルフェニル基、及びアラキル基、例えばベンジル基、並びに α-及び β-フェニルエチル基である。

20

【0023】

R のための更なる例は、一価の基 -F、-Cl、-Br、-OR²、-CN、-SCN、-NCO 及び置換もしくは非置換の S i C 結合された炭化水素基であって酸素原子もしくは基 -C(O)- で中断されていてよい基、並びに二価の両側で一般式 (I) により S i 結合される基である。基 R が、S i C 結合された置換された炭化水素基である場合に、好ましい置換基は、ハロゲン原子、リン含有基、シアノ基、-OR²、-NR²、-NR²₂、-NR²-C(O)-NR²₂、-C(O)-NR²₂、-C(O)R²、-C(O)OR²、-SO₂-Ph 及び -C₆F₅ である。その際、R² は、水素又は 1~20 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基を意味し、かつ Ph は、フェニル基である。

30

【0024】

置換された R のための例は、ハロゲンアルキル基、例えば 3, 3, 3-トリフルオロ n-プロピル基、2, 2, 2, 2', 2', 2'-ヘキサフルオロイソプロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ハロゲンアリール基、例えば o-, m- 及び p-クロロフェニル基、-(CH₂)_n-N(R²)C(O)NR²₂、-(CH₂)_n-C(O)NR²₂、-(CH₂)_n-C(O)R²、-(CH₂)_n-C(O)OR²、-(CH₂)_n-C(O)NR²₂、-(CH₂)_n-C(O)-C(CH₃)₃、-(CH₂)_n-O-CO-R²、-(CH₂)_n-NR²-(CH₂)_m-NR²₂、-(CH₂)_n-O-(CH₂)_mCH(OH)CH₂OH、-(CH₂)_n(OCH₂CH₂)_mOR²、-(CH₂)_n-SO₂-Ph 及び -(CH₂)_n-O-C₆F₅ であり、その際、R² 及び Ph は、それらについて上述した意味に相当し、かつ n 及び m は、0~10 の同一もしくは異なる整数を意味する。

40

【0025】

二価の、一般式 (I) で両側で S i 結合された基である R のための例は、基 R について上述した一価の例から、水素原子の置換により付加的な結合を起こすことによって誘導さ

50

れるものであり、係る基のための例は、 $-(CH_2)-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-CH(Ph)-CH_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_4-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2)_n-C_6H_4-C_6H_4-(CH_2)_n-$ 、 $-(CH_2O)_m$ 、 $(CH_2CH_2O)_m$ 、 $-(CH_2)_n-O_k-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O_k-(CH_2)_n-$ であり、その際、 k は、0もしくは1であり、かつ Ph 、 m 及び n は、上述の意味を有する。

【0026】

基 R は、有利には一価の、脂肪族炭素-炭素-多重結合を有さない、 SiC 結合した、置換又は非置換の1～18個の炭素原子を有する炭化水素基、特に有利には一価の、脂肪族炭素-炭素-多重結合を有さない、 SiC 結合した、1～6個の炭素原子を有する炭化水素基、特にメチル基又はフェニル基である。

10

【0027】

基 R^1 は、任意の、少なくとも1つの末端アルキン官能を含む基であってよい。基 R^1 が、 SiC 結合され、付加的に置換された炭化水素基である場合に、付加的な置換基として、ハロゲン原子、シアノ基及び $-OR^2$ が好ましく、その際、 R^2 は上述の意味を有する。

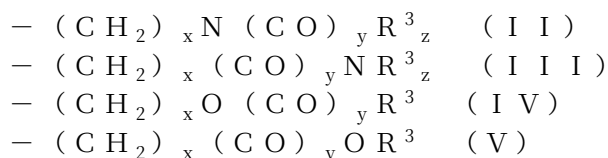
【0028】

好ましくは、基 R^1 は、分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、2～16個の炭素原子を有する脂肪族の炭化水素基であって少なくとも1つの末端アルキン基を有する基である。基 R^1 のための例は、エチニル基、プロパルギル基、3-ブチニル基、ブテ-1-エン-3-イニル基、1-エチニル-ブチ-3-イニル基、4-ペンチニル基、ペンテ-1-エン-4-イニル基、5-ヘキシニル基、ヘキセ-1-エン-5-イニル基であり、その際、エチニル基及びプロパルギル基が、特に有利に使用される。

20

【0029】

更に、基 R^1 は、好ましくは、アミノ官能性もしくはアミド官能性の、あるいはエーテル官能性もしくはエステル官能性の、一般式(I I)、(I I I)、(I V)もしくは(V)



30

[式中、

x は、1～16の整数であり、

y は、0もしくは1であり、

z は、1もしくは2であり、

$(y+z)$ は、2であり、

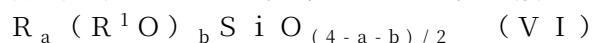
(CO) は、カルボニル官能を表し、

R^3 は、水素原子又はプロパルギル基、3-ブチニル基、4-ペンチニル基もしくは5-ヘキシニル基を表すが、但し、基 R^1 は、少なくとも1つの末端アルキン基を含む]で示される炭化水素基である。

【0030】

40

末端の炭素-炭素-三重結合を有する $Si-O-C$ 結合された基を有する有機ケイ素化合物(A)としては、好ましくは、一般式(V I)



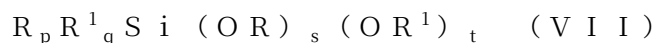
[式中、

R 、 R^1 、 a 及び b は、上述の意味を有するが、但し、合計 $a+b$ は、3未満もしくは3であり、かつ1分子あたり少なくとも2つの基 R^1 が存在する]で示される単位からの直鎖状もしくは分枝鎖状のオルガノポリシロキサンが使用される。

【0031】

脂肪族の末端の炭素-炭素-三重結合を有する SiC 結合された基を有するモノマーの有機ケイ素化合物(A)としては、好ましくは、一般式(V I I)

50



[式中、

p は、0、1 もしくは 2 であり、

q は、0、1、2、3 もしくは 4 であり、

s は、0、1 もしくは 2 であり、

t は、0、1、2、3 もしくは 4 であり、

合計 (p + q + s + t) は、常に 4 であり、かつ

基 R 及び R¹ は、上述の意味に相当するが、但し、1 分子当たり少なくとも 2 つの基 R¹ が存在する] で示される化合物が使用される。

【0032】

10

化合物 (A) の分子量は、広い限界内で様々であってよく、例えば NMR によって測定されて、それぞれ数平均として、 $10^2 \sim 10^6$ g / モルの分子量であってよい。ここで、成分 (A) は、例えば比較的分子量の有機の多官能性のアルキンもしくは低分子量のアルキニル官能性のオリゴシロキサン、例えば 1, 2-ジエチニルテトラメチルジシロキサンであってよいが、例えば 10^5 g / モルの分子量を有する鎖中又は末端の Si 結合したエチニル基を有する高分子のポリジメチルシロキサンであってもよい。場合により、使用されるポリジメチルシロキサンでは、また、メチル基の一部が、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基もしくはフェニル基によって交換されていてよい。

【0033】

20

化合物 (A) の構造は固定されておらず；特に高分子量の、つまりオリゴマーもしくはポリマーのシロキサンの構造は、直鎖状、環状、分枝鎖状又は樹脂状、網目状であってよい。直鎖状の及び環状のポリシロキサンは、好ましくは、一般式 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R^1R_2SiO_{1/2}$ 、 $R^1RSiO_{2/2}$ 及び $R_2SiO_{2/2}$ の単位から構成され、その際、R 及び R¹ は上述の意味を有する。分枝鎖の及び網目状のポリシロキサンは付加的に三官能性及び／又は四官能性の単位を含有し、その際、一般式 $RSiO_{3/2}$ 、 $R^1SiO_{3/2}$ 及び $SiO_{4/2}$ の単位が好ましい。当然のように、化合物 (A) の基準を満たす種々のシロキサンの混合物を使用してもよい。

【0034】

30

特に、化合物 (A) としては、それぞれ 25℃ で、少なくとも 0.01 Pa・s、特に好ましくは少なくとも 0.1 Pa・s ~ 500000 Pa・s、特に好ましくは高くても 100000 Pa・s、特に高くても 50000 Pa・s の粘度を有する、エチニル官能性の実質的に直鎖状のポリジオルガノシロキサンの使用が好ましい。好ましくは、化合物 (A) のシロキサン単位の少なくとも 80% は、一般式 $R_2SiO_{2/2}$ の単位である。

【0035】

化合物 (C) は、少なくとも 2 つの炭素結合されたアジド基を有するケイ素不含の有機化合物又は有機ケイ素化合物、又はそれらの混合物であってもよい。化合物 (C) は、末端アルキン基を含まない。

【0036】

40

ケイ素不含の有機化合物 (C) のための例は、炭化水素、例えば脂肪族の、環状の、分枝鎖状のもしくは非分枝鎖状の、飽和のもしくは不飽和の又は芳香族の炭化水素であって、それぞれ N、O、S、P から選択されるヘテロ原子を有してよく、6 ~ 50 個の炭素原子を有し、少なくとも 2 つの炭素結合されたアジド基を有する炭化水素である。2 つのアジド基を有する有機化合物 (C) のための例は、1, 3-ジアジドプロパン、1, 4-ジアジドブタン、1, 5-ジアジドペンタン、1, 6-ジアジドヘキサン、シス／トランス-1, 2-ジアジドシクロペンタン、トランス-1, 3-ジアジドシクロペンタン、3, 6-ジアジドシクロヘキセン、1, 2-ビス- (アジドメチル) ベンゼンである。更なる例は、トリス- (2-アジド-エチル) -アミン、N, N'-ビス- (2-アジド-エチル) -N''- (2-プロモ-エチル) -アミン、2- [ビス- (2-アジド-エチル) -アミノ] -エタノール、エリスロ-1, 2, 3, 4-テトラアジドブタン、ペンタエリトリル-テトラアジド、3-アジド-2, 2-ビス-アジドメチル-プロパン-1-オ

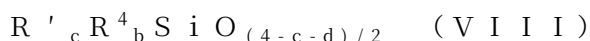
50

ール、1, 3-ジアジド-2-アジドメチル-2-メチル-プロパン、1-アジド-2, 2-ビス-アジドメチル-3-プロポキシ-プロパン、1-アジド-2, 2-ビス-アジドメチル-デカン、1-アジド-2, 2-ビス-アジドメチル-ドデカン、1-アジド-2, 2-ビス-アジドメチル-テトラデカン、 α , α , α -トリス-(アジドメチル)-トルエン、1-アジド-3-(3-アジド-2, 2-ビス-アジドメチル-プロポキシ)-2, 2-ビス-アジドメチル-プロパン、2-ニトロ-2-アジドメチル-1, 3-ジアジドプロパン、2-アミノ-2-アジドメチル-1, 3-ジアジドプロパン、2, 2-ビス(アジドメチル)-1, 3-プロパンジオール、2, 4, 6-トリス(3-アジド-プロピルアミノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2-アジド-エチルアミノ)-1, 3, 5-トリアジンである。

10

【0037】

炭素結合されたアジド基を有するオルガノポリシロキサン(C)としては、好ましくは、一般式(VIII)



[式中、

R'は、Rの意味を有し、

R⁴は、少なくとも1つの炭素結合されたアジド基を有する、一価の、置換もしくは非置換の、SiC結合された炭化水素基を意味し、

cは、0、1、2もしくは3を意味し、かつ

dは、0、1、2もしくは3を意味するが、但し、合計c+dは、3未満もしくは3であり、かつ1分子当たり少なくとも2つの基R⁴が存在する]で示される単位からの直鎖状の、環状のもしくは分枝鎖状のオルガノポリシロキサンが使用される。

20

【0038】

基R⁴は、任意の、少なくとも1つのアジド官能を含む基であってよい。基R⁴が、SiC結合され、付加的に置換された炭化水素基である場合に、付加的な置換基として、ハロゲン原子、シアノ基及び-O R²が好ましく、その際、R²は上述の意味を有する。

【0039】

好ましくは、基R¹は、分枝鎖状もしくは非分枝鎖状の、飽和もしくは不飽和の、2~16個の炭素原子を有する脂肪族の炭化水素基であって少なくとも1つの炭素結合されたアジド基を有する基である。

30

【0040】

基R⁴のための例は、アジドメチル、2-アジドエチル、3-アジドプロピル、4-アジドブチルであり、その際、2-アジドエチル基及び3-アジドプロピル基が特に有利に使用される。

【0041】

更に、基R⁴は、好ましくは、アミノ官能性もしくはアミド官能性の、あるいはエーテル官能性もしくはエステル官能性の、一般式(IX)、(X)、(XI)もしくは(XII)



40

[式中、

x、y及びzは、上述の意味を有し、

(y+z)は、2であり、

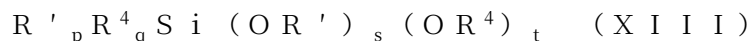
(CO)は、カルボニル官能を表し、

R⁵は、水素原子又はアジドメチル基、2-アジドエチル基、3-アジドプロピル基もしくは4-アジドブチル基を表すが、但し、基R⁴は、少なくとも1つの炭素結合されたアジド基を含む]で示される炭化水素基である。

【0042】

50

モノマーの有機ケイ素化合物 (C) のための例は、一般式 (X I I I)



[式中、

p、q、s 及び t は、上述の意味を有し、

合計 (p + q + s + t) は、常に 4 であり、かつ

基 R' 及び R⁴ は、上述の意味に相当するが、但し、1 分子当たり少なくとも 2 つの基 R⁴ が存在する] で示される化合物である。

【0043】

化合物 (C) の分子量は、同様に、広い限界内で様々であってよく、例えば NMR によって測定されて、それぞれ数平均として、例えば $10^2 \sim 10^6$ g / モルの分子量であってよい。ここで、成分 (C) は、例えば比較的分子量の有機の多官能性のアジドアルカンもしくは低分子量のアジド官能性のオリゴシロキサン、例えば 1, 2-ジ- (3-アジドプロピル) -テトラメチル-ジシロキサンであってよいが、例えば 10^5 g / モルの分子量を有する鎖中又は末端の Si 結合したアジドアルキル基を有する高分子のポリジメチルシロキサンであってもよい。場合により、使用されるポリジメチルシロキサンでは、また、メチル基の一部が、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基もしくはフェニル基によって交換されていてよい。

【0044】

化合物 (C) の構造は固定されておらず；特に高分子量の、つまりオリゴマーもしくはポリマーのシロキサンの構造は、直鎖状、環状、分枝鎖状又は樹脂状、網目状であってよい。直鎖状の及び環状のポリシロキサンは、好ましくは、一般式 $R'{}_3 Si O_{1/2}$ 、 $R^4 R'{}_2 Si O_{1/2}$ 、 $R^4 R' Si O_{2/2}$ 及び $R'{}_2 Si O_{2/2}$ の単位から構成され、その際、R' 及び R⁴ は上述の意味を有する。

【0045】

分枝鎖の及び網目状のポリシロキサンは付加的に三官能性及び／又は四官能性の単位を含有し、その際、一般式 $R' Si O_{3/2}$ 、 $R^4 Si O_{3/2}$ 及び $Si O_{4/2}$ の単位が好ましい。当然のように、化合物 (C) の基準を満たす種々のシロキサンの混合物を使用してもよい。

【0046】

特に、化合物 (C) としては、それぞれ 25℃ で、少なくとも 0.01 Pa · s、特に好ましくは少なくとも 0.1 Pa · s ~ 500000 Pa · s、特に好ましくは高くても 100000 Pa · s、特に高くても 50000 Pa · s の粘度を有する、アジド官能性の実質的に直鎖状のポリオルガノシロキサンの使用が好ましい。好ましくは、化合物 (C) のシロキサン単位の少なくとも 95% は、一般式 $R'{}_2 Si O_{2/2}$ の単位である。

【0047】

当然のように、種々の化合物 (C) の混合物を使用することもできる。特に、化合物 (C) は、不可欠なアジド置換されたアルキル基に加えて、場合により脂肪族不飽和の基を同時に有してもよい。

【0048】

化合物 (C) は、好ましくは、アジド基と化合物 (A) からの末端アルキン基とのモル比が、0.1 ~ 10、特に好ましくは 0.2 ~ 5 である量で、架橋可能なシリコン組成物 (S) 中に含まれている。

【0049】

化合物 (A) 及び (C) は、好ましくは、市販製品であるか、あるいは化学において慣用の方法により製造可能である。

【0050】

化合物 (A) 及び／又は (C) の代わりに、シリコン組成物 (S) は、(B) のタイプの、脂肪族の末端の炭素-炭素-三重結合と炭素結合されたアジド基を同時に有するオルガノポリシロキサンを含有してもよい。また、シリコン組成物 (S) は、全ての 3 種の化合物 (A)、(B) 及び (C) を含有してよい。

10

20

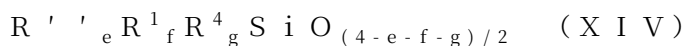
30

40

50

【0051】

オルガノポリシロキサン（B）が使用される場合に、それは好ましくは、一般式（XIV）



[式中、

R' は、Rの意味を有し、

R^1 及び R^4 は、それらについて上述の意味を有し、

e は、0、1、2もしくは3であり、

f は、0、1もしくは2であり、かつ

g は、0、1もしくは2であるが、但し、合計（e + f + g）は、3未満もしくは3であり、かつ1分子当たり少なくとも2つの基 R^1 と同時に少なくとも2つの基 R^4 が存在する] で示される単位からのシロキサンである。

10

【0052】

特に好ましくは、直鎖状のオルガノポリシロキサン（B）であって、式 $R'{}_3 SiO_{1/2}$ 、 $R'{}_2 SiO_{1/2}$ 、 $R'{}_2 R^1 SiO_{1/2}$ 、 $R'{}_2 R^4 SiO_{1/2}$ 、 $R'{}_2 R^1 O_{2/2}$ 及び $R'{}_2 R^4 O_{2/2}$ の単位から成るものが使用される。

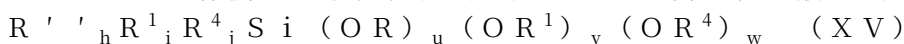
【0053】

分枝鎖状のオルガノポリシロキサン（B）のための例は、 $SiO_{4/2}$ 単位、 $R'{}_3 SiO_{1/2}$ 単位、 $R'{}_2 R^4 SiO_{1/2}$ 単位及び $R'{}_2 R^1 SiO_{1/2}$ 単位からなるもの、いわゆるMQ樹脂であり、その際、この樹脂は、付加的に $R'{}_3 SiO_{3/2}$ 単位、 $R^1 SiO_{3/2}$ 単位、 $R^4 SiO_{3/2}$ 単位、 $R'{}_2 R^1 O_{2/2}$ 単位、 $R'{}_2 R^4 O_{2/2}$ 単位及び $R'{}_2 SiO_{2/2}$ 単位を含有してよい。

20

【0054】

モノマーの有機ケイ素化合物（B）のための例は、一般式（XV）



[式中、

h は、0もしくは1を意味し、

i は、0、1、2、3もしくは4を意味し、

j は、0、1、2、3もしくは4を意味し、

u は、0もしくは1を意味し、

v は、0、1、2、3もしくは4を意味し、

w は、0、1、2、3もしくは4を意味し、

合計（h + i + j + u + v + w）は、常に4であり、かつ

基 R' 及び R^4 は、上述の意味に相当するが、但し、1分子当たり少なくとも1つの基 R^1 及び少なくとも1つの基 R^4 が存在し、並びに基（ $R^1 + R^4$ ）の合計は1分子当たり少なくとも3である] で示される化合物である。

30

【0055】

オルガノポリシロキサン（B）は、好ましくは、それぞれ25℃で、少なくとも0.01 Pa・s、特に有利には少なくとも0.1 Pa・s～500000 Pa・s、特に好ましくは高くても100000 Pa・s、特に高くても50000 Pa・sの平均粘度を有する。

40

【0056】

オルガノポリシロキサン（B）は化学において通常使用される方法により製造できる。

【0057】

好ましい"クリック反応"によって架橋可能なシリコーン組成物（S）は、

- それぞれ少なくとも1種の化合物（A）、（C）及び（D）、
- それぞれ少なくとも1種の化合物（A）、（B）及び（D）、
- それぞれ少なくとも1種の化合物（B）、（C）及び（D）、
- それぞれ少なくとも1種の化合物（B）及び（D）、又は
- それぞれ少なくとも1種の化合物（A）、（B）、（C）及び（D）、

50

を含有する。

【0058】

銅触媒（D）は、銅を、元素形で又は1もしくは複数の化合物の形で含有し、かつ上記説明した"クリック反応"のための触媒として有用である。

【0059】

銅触媒（D）のための例は、以下の通りである：

－ 元素の銅、好ましくは粉末としてのものであるが、またあらゆる別の形態のものでよく、それは直接的に添加されるか、又は銅もしくは銅含有合金（青銅、真鍮）から成る反応容器もしくは反応表面が使用される。

【0060】

－ 銅（I）塩、例えば銅（I）ハロゲン化物、例えばヨウ化銅（I）、臭化銅（I）、塩化銅（I）、テトラキスアセトニトリロー銅（I）－ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルホスフィン－銅（I）－ブロミド、銅（I）－トリフレート、銅（I）－テトラフルオロボレート、酢酸銅（I）、硝酸銅（I）。

【0061】

－ 更に、所定の反応条件下で銅（I）イオンを生ずる混合物、例えば銅（II）塩及びポリトリアゾール化合物、例えばトリス〔（1－ベンジル－1H－1，2，3－トリアゾール－4－イル）メチル〕アミン（TBTA）からなる混合物又は銅（II）塩及び少なくとも1つの添加剤、例えばアスコルビン酸ナトリウム、元素の銅、第二級アミン、例えばジイソプロピルアミン、第三級アミン、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンもしくはペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）からなる混合物。係る混合物中で使用される銅（II）塩は、好ましくは硫酸銅（II）、塩化銅（II）、硝酸銅（II）、炭酸銅（II）もしくは酢酸銅（II）である（それぞれ結晶水を有するか又は有さない）。

【0062】

－ Cu（II）塩の代わりに、上述の混合物中で、Cu（I）イオン源として元素の銅を用いることもできる。

【0063】

－ 同様に、ホスファン、例えばトリス（カルボキシエチル）ホスファン（TCPE）及び銅源、例えば元素の銅又はCu（I）塩もしくはCu（II）塩からの混合物を使用することができる。

【0064】

－ 上述の全ての銅化合物及び反応混合物は、好適な担体材料（例えば活性炭、分散性シリカ、有機ポリマー樹脂）に吸着されていてよく、又は前記材料上に金属錯体化合物として共有結合されて存在してよい。

【0065】

にもかかわらず、上述の全ての銅触媒（D）は、あらゆる酸化段階で互いに、かつ場合により上述の添加剤とあらゆる任意の比率で混合されてよい。

【0066】

銅触媒（D）は、好ましくは、それぞれシリコン組成物（S）の全質量に対して、少なくとも0.00001%、好ましくは少なくとも0.0001%、特に好ましくは少なくとも0.001%、高くても20%、好ましくは高くても5%、特に好ましくは高くても2%の量割合で添加される。

【0067】

上述の成分（A）、（B）、（C）及び（D）の他に、更になおも成分（E）又は（F）が、シリコン組成物（S）中に含まれていてよい。

【0068】

成分（E）は、例えば安定剤であり、かつシリコン組成物（S）の加工時間及び架橋速度の狙い通りの調整に用いられる。これらの安定剤は、従来の文献から"クリック反応"の分野で非常によく知られている。その安定剤は、一般に、有機の窒素含有化合物、例え

10

20

30

40

50

ばアミン、アミド、ニトリル、イミダゾール、ピリジン、ピロール及びトリアゾールである。同様に、このためには、ヘテロ原子として窒素もしくはリンを含む有機基を有する有機ケイ素化合物と同じように、ホスファン及びホスファイトを使用してもよい。

【0069】

有機化合物（E）のための例は、アミン、例えば第二級アミン、例えばジイソプロピルアミン、第三級アミン、例えばトリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミンもしくはペンタメチルジエチレントリアミン（PMDETA）、環状アミン、例えばピペリジン、ピペラジンもしくはモルホリンである。更に、芳香族の複素環式化合物、例えばピリジン、2，4-ルチジン、2，6-ルチジン、コリジン、ピロール、イミダゾール及びポリトリアゾール化合物、例えばトリス〔（1-ベンジル-1H-1，2，3-トリアゾール-4-イル）メチル〕アミン（TBTA）。有機ケイ素化合物（E）のための例は、（N-シクロヘキシルアミノメチル）トリエトキシシラン、（N-シクロヘキシルアミノメチル）メチルジエトキシシラン、（N-フェニルアミノメチル）トリメトキシシラン、（N-フェニルアミノメチル）メチルジメトキシシラン、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、（3-アミノプロピル）トリエトキシシラン、N-（2-アミノエチル）（3-アミノプロピル）メチルジメトキシシラン、（3-アミノプロピル）トリメトキシシランである。当然のように、種々の化合物（E）の混合物を使用することもできる。

【0070】

前記の添加剤（E）の作用は、その化学構造に依存するので、それらは個別に決定せねばならない。一般に、添加剤（E）の作用は、銅アセチリドの形成を容易にするその塩基性特性を基礎とするか、又は錯化合物の形成によるCu（I）イオンの安定化を基礎とする。

【0071】

前記の極性添加剤（E）の更なる利点は、この化合物をシリコーン組成物（S）に混加することによって、架橋されたゴム材料の改善された自己付着性が多様な材料に達成できることである。シリコーンエラストマーの一般的な欠点は、周知のように、付着媒介性の添加剤の混加を必要とする金属とポリマーなどの他の材料との低い相互作用（高い接着力）である。付加架橋可能なシリコーン組成物（S）中に含まれる白金触媒は、周知のように、極性添加剤（例えば化合物（E）など）に対して非常に敏感に反応し、その触媒活性を失う。また、縮合架橋可能なシリコーン組成物（S）中に含まれるスズ触媒は、化合物（E）の混加の後にその反応性の低下を示す。それに対して、添加剤（E）は、シリコーン組成物（S）中でそれどころか有利な効果（安定化、反応性の増大）を有する。

【0072】

安定剤及び安定剤混合物は、好ましくは、それぞれシリコーン組成物（S）の全質量に対して、少なくとも0.0001%、好ましくは少なくとも0.001%、特に好ましくは少なくとも0.01%、高くても20%、好ましくは高くても5%、特に好ましくは高くても2%の量割合で添加される。

【0073】

成分（F）は、今までにも付加架橋可能なもしくは縮合架橋可能な組成物の製造のために使用されていたあらゆる他の添加物質である。成分（F）としてシリコーン組成物（S）中で使用することができる補強性充填剤のための例は、少なくとも50m²/gのBET表面積を有する熱分解シリカ又は沈降シリカ並びにカーボンブラック及び活性炭、例えばファーネスブラック及びアセチレンブラックであり、その際、少なくとも50m²/gのBET表面積を有する熱分解シリカ及び沈降シリカであることが好ましい。上述のシリカ充填剤は、親水特性を有してよく、又は公知法により疎水化されていてよい。親水性の充填剤を混入させる場合には、疎水化剤を添加することが必要である。架橋可能なシリコーン組成物（S）中の活性の補強性充填剤（F）の含有量は、0～70質量%、有利には0～50質量%の範囲である。

【0074】

シリコーン組成物（Ｓ）は、選択的に、成分（Ｆ）として、他の添加剤を、７０質量％までの割合で、有利には０．０００１～４０質量％の割合で含有してよい。これらの添加剤は、例えば不活性充填剤、シロキサン（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）とは異なる樹脂様のポリオルガノシロキサン、補強性の及び非補強性の充填剤、殺真菌剤、香料、レオロジー添加剤、腐食防止剤、酸化防止剤、光保護剤、難燃化剤及び電気的特性に影響する剤、分散助剤、溶剤、付着媒介剤、顔料、染料、可塑剤、有機ポリマー、熱安定剤などであってよい。これには、添加剤、例えば石英、珪藻土、クレー、白亜、リトボン、カーボンブラック、グラファイト、金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、炭酸の金属塩、金属粉、繊維、例えばガラス繊維、合成樹脂繊維、プラスチック粉末、金属粉、着色剤、顔料などが該当する。

10

【００７５】

シリコーン組成物（Ｓ）は、必要な場合に、液体中に、溶解、分散、懸濁又は乳化されてよい。該組成物は、特に成分の粘度並びに充填剤含有率に応じて、低粘度及び注型可能であってよく、ペースト状の粘稠性を有してよく、粉末状であってよく、又はしなやかで高粘度の材料であってもよく、例えば、公知のように、業界においてしばしば、ＲＴＶ－１、ＲＴＶ－２、ＬＳＲ及びＨＴＶとして呼称される組成物がそういったものである。特に、該組成物は、それらが高粘度である場合に、造粒物の形で配合することができる。この場合に、使用される成分は、混合してもしくは別々に、種々の造粒物粒子で導入することができる。架橋されたシリコーン組成物（Ｓ）の弾性特性に関しては、同様に、極めて軟質なシリコーンゲルに始まって、ゴム状材料におよび、ガラス状挙動を有する高架橋されたシリコーンまでの全範囲を含む。

20

【００７６】

シリコーン組成物（Ｓ）の製造は、公知の方法に従って、例えば個々の成分を均一に混合することによって実施することができる。順序は、その際任意であるが、銅触媒（Ｄ）と、（Ａ）、（Ｃ）及び場合により（Ｅ）及び（Ｆ）からの混合物との一様な混合が好ましい。使用される銅触媒（Ｄ）は、その際、固形物質としてもしくは溶液（好適な溶剤中に溶解される）としてもしくはいわゆるバッチ（少量の（Ａ）と一様に、又は（Ａ）と（Ｆ）と混合される）として導入することができる。

【００７７】

使用される成分（Ａ）ないし（Ｆ）は、それぞれの係る成分の個々の種類、例えば係る成分の種々異なる種類の少なくとも２種からなる混合物であってよい。

30

【００７８】

炭素結合されたアジド基と末端アルキンとの間の付加環化によって架橋されたシリコーン組成物（Ｓ）は、今までに公知のヒドロシリル化反応によって架橋可能な組成物と同じ条件下で架橋させることができる。

【００７９】

この場合、－３０～２２０℃、特に好ましくは１０～１００℃の温度が好ましく、かつ９００～１１００ｈＰａの圧力が好ましい。しかしながら、より高い又はより低い温度及び圧力を適用することもできる。

【００８０】

本発明の更なる対象は、シリコーン組成物（Ｓ）の架橋により製造された成形体である。

40

【００８１】

シリコーン組成物（Ｓ）並びに該組成物から製造される架橋生成物は、今までにもエラストマーへと架橋可能なオルガノポリシロキサン組成物もしくはエラストマーが使用されていた全ての目的のために使用することができる。これには、例えば任意の基材のシリコーン被覆あるいは含浸、成形部材の製造、例えば射出成形法、真空押出法、押出法、鋳造成形及び加圧成形、造形における成形部材の製造、並びにシールコンパウンド、包埋コンパウンド及び注形コンパウンドとしての使用が含まれる。

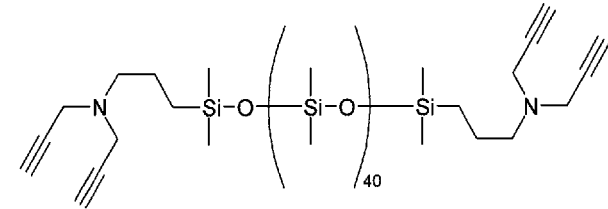
【００８２】

50

【0089】

実施例 3

0.5 g のテトラキス（アセトニトリロ）銅（I）ヘキサフルオロホスフェートを、3 ml のアセトニトリル中に溶解させ、そして 4.0 g の架橋剤ペンタエリトリチルテトラアジドと混合した。該混合物から、真空中で揮発性成分を除き、そして該混合物を、50.0 g のジプロパルギルアミノプロピル末端の以下の構造式



10

を有するポリジメチルシロキサンと均一に混合した。

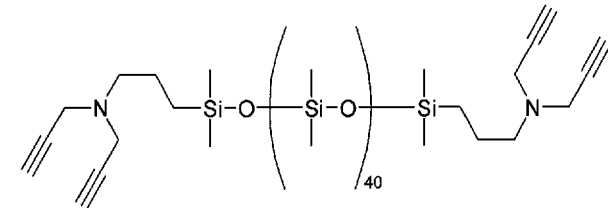
【0090】

25℃で12時間の加硫時間の後に、45ショアA硬度を有する非粘着性の固体のゴム弾性の加硫物が得られた。

【0091】

実施例 4

0.4 g のテトラキス（アセトニトリロ）銅（I）ヘキサフルオロホスフェートを、3 ml のアセトニトリル中に溶解させ、そして 3.8 g の架橋剤ペンタエリトリチルテトラアジドと混合した。該混合物から、真空中で揮発性成分を除き、そして該混合物を、50.0 g のジプロパルギルアミノプロピル末端の以下の構造式



30

を有するポリジメチルシロキサンと均一に混合した。

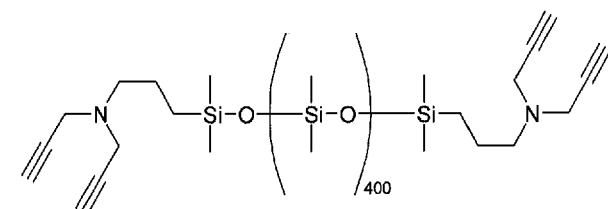
【0092】

100℃で9時間の加硫時間の後に、35ショアA硬度を有する非粘着性の固体のゴム弾性の加硫物が得られた。

【0093】

実施例 5

0.06 g のテトラキス（アセトニトリロ）銅（I）ヘキサフルオロホスフェートを、1 ml のアセトニトリル中に溶解させ、そして 0.4 g の架橋剤ペンタエリトリチルテトラアジドと混合した。該混合物から、真空中で揮発性成分を除き、そして該混合物を、50.0 g のジプロパルギルアミノプロピル末端の以下の構造式



40

【化5】

50

を有するポリジメチルシロキサンと均一に混合した。

【0094】

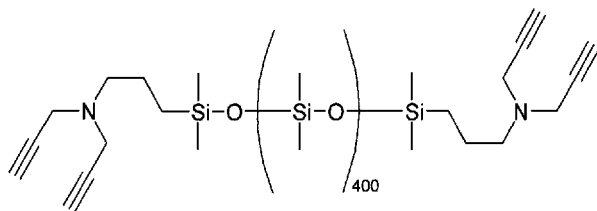
25℃で36時間の加硫時間の後に、20ショアA硬度を有する非粘着性のゴム弾性の加硫物が得られた。

【0095】

実施例6

0.09gのテトラキス（アセトニトリロ）銅（I）ヘキサフルオロホスフェートを、1mlのアセトニトリル中に溶解させ、そして0.6gの架橋剤ペンタエリトリチルテトラアジドと混合した。該混合物から、真空中で揮発性成分を除き、そして該混合物を、50.0gのジプロパルギルアミノプロピル末端の以下の構造式

【化6】



を有するポリジメチルシロキサンと均一に混合した。

【0096】

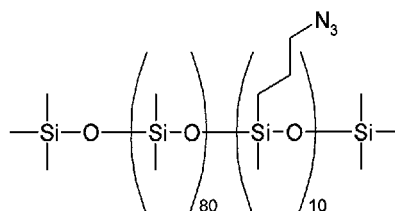
100℃で24時間の加硫時間の後に、30ショアA硬度を有する非粘着性のゴム弾性の加硫物が得られた。

【0097】

実施例7

成分1は、BET表面積130g/m²を有する表面疎水化された熱分解法シリカ35g、粘度1000mPasを有するα, ω-エチニル末端のポリジメチルシロキサン50g、粘度1000mPasを有するα, ω-(3-アジドプロピル)末端のポリジメチルシロキサン35g、粘度30000mPasを有するトリメチルシリル末端のポリジメチルシロキサン4g及び粘度250mPasを有する以下の構造式

【化7】



を有するアジド官能性のポリオルガノシロキサン架橋剤4gからなる均質な混合物からなる。

【0098】

成分2は、粘度1000mPasを有するα, ω-エチニル末端のポリジメチルシロキサン20g、粘度20000mPasを有するα, ω-エチニル末端のポリジメチルシロキサン6g、粘度200mPasを有するα, ω-エチニル末端のポリジメチルシロキサン20g、トリフェニルホスフィン-銅（I）-ブロミド1.5g及びペンタメチルジエチレントリアミン1gからなる均質な混合物からなる。

【0099】

5gの成分2を50gの成分1に均質に混加し、25℃で14時間の加硫時間の後に、30ショアA硬度を有する非粘着性のゴム弾性の加硫物が得られた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 77/48 (2006.01)	C 0 8 G 77/48	
 (74)代理人 100110593 弁理士 杉本 博司		
(74)代理人 100112793 弁理士 高橋 佳大		
(74)代理人 100128679 弁理士 星 公弘		
(74)代理人 100135633 弁理士 二宮 浩康		
(74)代理人 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト		
(72)発明者 シュテファン リッター ドイツ連邦共和国 メーリング アンゲルマンシュトラッセ 3		
(72)発明者 フリードリッヒ ジークルファー オーストリア国 ランスホーフェン ミッターヴェーク 3 5		
F ターム(参考) 4H017 AA03 AB15 4J002 CP151 EQ036 FD146 GJ02 4J246 AA03 AA11 AB02 BA02X BA020 BB32X BB320 CA24X CA240 FA212 FC132 GA04 GB12		