

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6445545号
(P6445545)

(45) 発行日 平成30年12月26日(2018.12.26)

(24) 登録日 平成30年12月7日(2018.12.7)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 101/10 (2006.01) CO8L 101/10
CO8K 3/28 (2006.01) CO8K 3/28

請求項の数 10 (全 89 頁)

(21) 出願番号	特願2016-519976 (P2016-519976)	(73) 特許権者	590001418
(86) (22) 出願日	平成26年5月21日(2014.5.21)		ダウ シリコンズ コーポレーション
(65) 公表番号	特表2016-535120 (P2016-535120A)		アメリカ合衆国 48686-0994
(43) 公表日	平成28年11月10日(2016.11.10)		ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/038875		ルツバーグ ロード 2200
(87) 国際公開番号	W02015/050583	(74) 代理人	100108453
(87) 国際公開日	平成27年4月9日(2015.4.9)		弁理士 村山 靖彦
審査請求日	平成29年4月3日(2017.4.3)	(74) 代理人	100110364
(31) 優先権主張番号	14/045,962		弁理士 実広 信哉
(32) 優先日	平成25年10月4日(2013.10.4)	(74) 代理人	100133400
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 阿部 達彦
		(72) 発明者	サイモン・クック
			アメリカ合衆国・ミシガン・48642・
			ミッドランド・セトラーズ・パッセージ・
			1601

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属を含有している縮合反応触媒、触媒の調製方法、及び触媒を含有する組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(A)並びに(B)を含む、組成物：

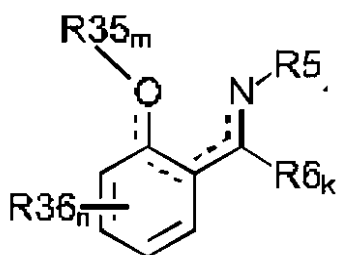
(A) 縮合反応を触媒する金属 - 配位子錯体であって、

成分 i) 一般式：M - A_a の金属前駆体であって、式中、M は、Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb からなる群から選択される 1 つの金属原子であり、各 A は、ハロゲン原子、一価炭化水素基、アミノ基、シラザン基、カルボキシレート基、カルボン酸エステル基、及び炭化水素オキシ基から成る群から独立して選択される置換基であり、下付き文字 a は、1 ~ 前記 M について選択される金属原子の最大価数である、金属前駆体と、

成分 ii) 一般式 (ii) の配位子であって、ここで、

一般式 (ii) は、

【化 1】



10

であり、式中、各 R 5、各 R 6、及び各 R 3 6 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され、各 R 3 5 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 j は、1 又は 2 であり、下付き文字 k は、1 又は 2 であり、下付き文字 m は、0 又は 1 であり、下付き文字 n は、0 ~ 4 である、配位子と、
を含む金属 - 配位子錯体；

並びに、

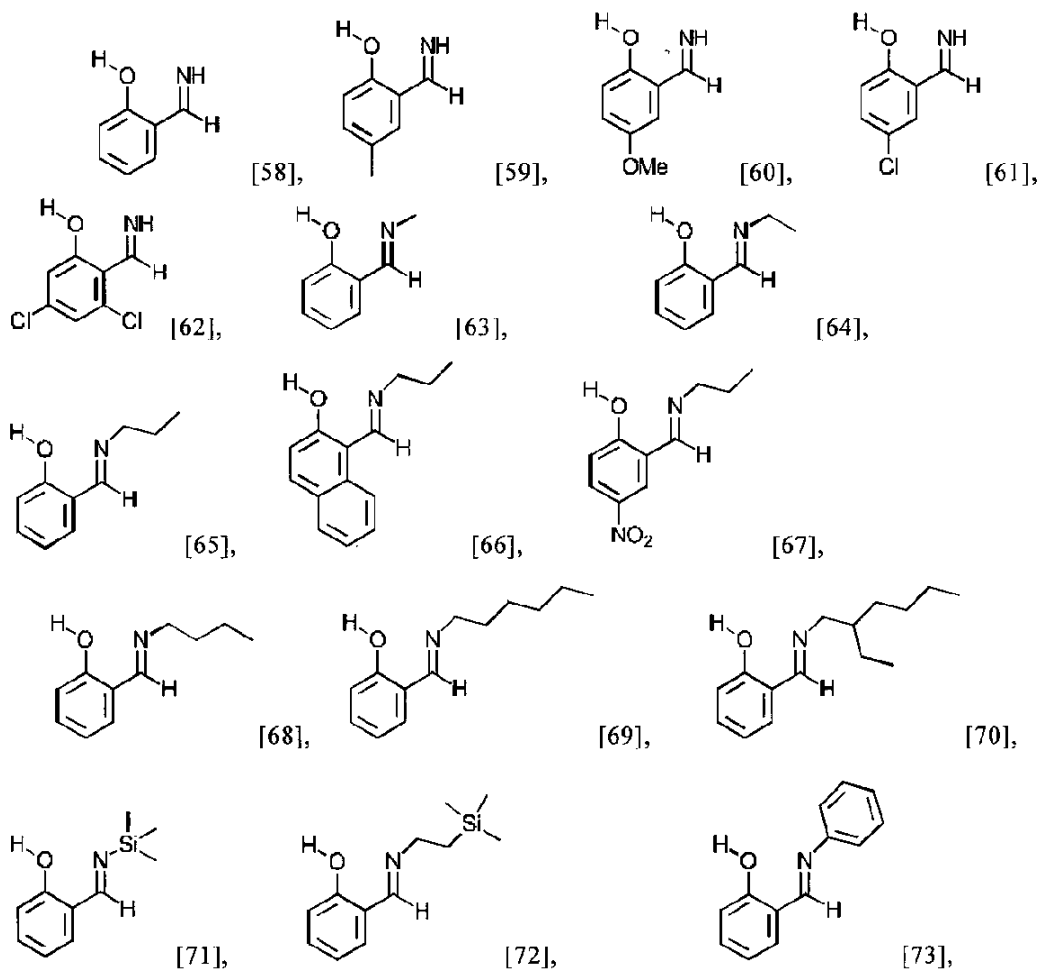
(B) 1 分子当たり平均して 1 つ又は複数の加水分解性置換基を有する、ケイ素含有ベースポリマー。

【請求項 2】

前記配位子が、

20

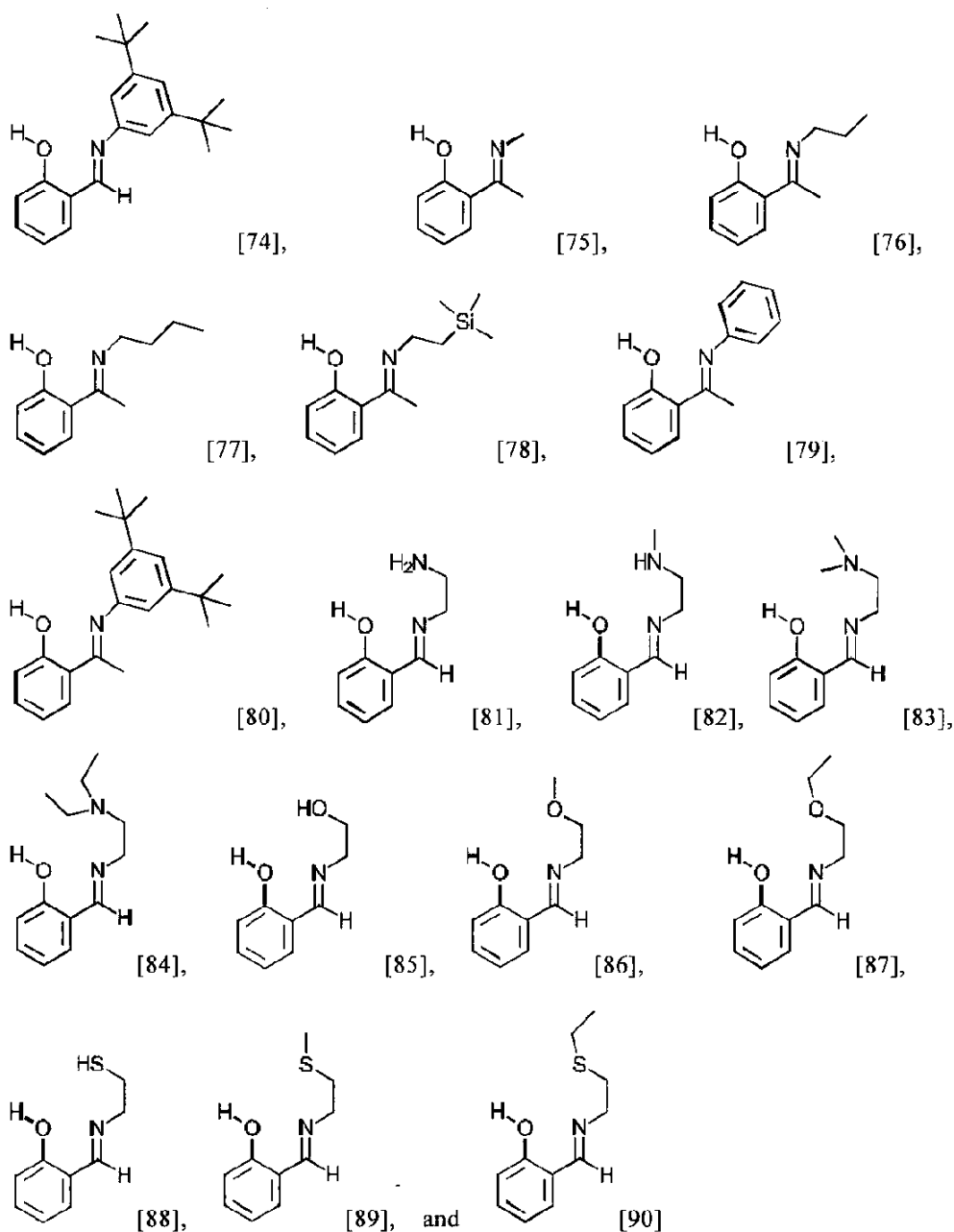
【化 2】



30

40

【化 3】



並びにそれらの異性体からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

下記 (A) 並びに (B) を含む、組成物：

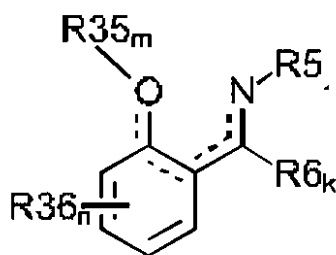
(A) 縮合反応を触媒する金属 - 配位子錯体であって、

成分 i) 一般式、 $M - A_a$ の金属前駆体であって、式中、M は、Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb からなる群から選択される、1 つの金属原子であり、各 A は、ハロゲン原子、一価炭化水素基、アミノ基、シラザン基、カルボキシレート基、カルボン酸エステル基、及び炭化水素オキシ基から成る群から独立して選択される置換基であり、下付き文字 a は、1 ~ 前記 M について選択される金属原子の最大価数である、金属前駆体と、

成分 ii) 一般式 (ii) の配位子であって、ここで、

一般式 (ii) は、

【化 4】



10

であり、式中、R 5 は、オルガノシラン基であり、各 R 6、及び各 R 3 6 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され、各 R 3 5 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 j は、1 又は 2 であり、下付き文字 k は、1 又は 2 であり、下付き文字 m は、0 又は 1 であり、下付き文字 n は、0 ~ 4 である、配位子と

を含む金属 - 配位子錯体；並びに、

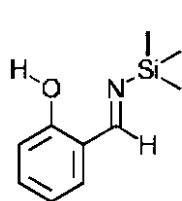
(B) 1 分子当たり平均して 1 つ又は複数の加水分解性置換基を有する、ケイ素含有ベースポリマー。

【請求項 4】

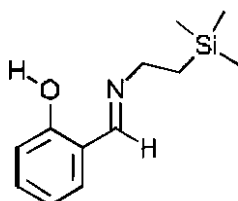
20

前記配位子が、

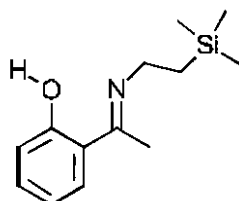
【化 5】



[71],



[72],



[78],

30

及びそれらの異性体からなる群から選択される、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

M が、F e であり、下付き文字 a が、2 又は 3 である、請求項 3 又は 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

成分 (A) 及び (B) とは異なる、少なくとも 1 つの追加の成分を更に含み、ここで、前記少なくとも 1 つの追加の成分が、(C) 架橋剤；(D) 乾燥剤；(E) 増量剤、可塑剤、あるいはこれらの組み合わせ；(F) 充填剤；(G) 処理剤；(H) 殺生物剤；(J) 難燃剤；(K) 表面改質剤；(L) 鎖延長剤；(M) 末端封止剤；(N) 非反応性パイ
ンダー；(O) 老化防止剤；(P) 水放出剤；(Q) 色素；(R) レオロジー添加剤；(S) ビヒクル；(T) 粘着付与剤；(U) 腐食防止剤；並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 7】

前記組成物の縮合反応が、組成物を室温、50 % の相対湿度の恒湿オープン内に 48 時間置く方法にしたがって試験を実施したときに 1000 c S t ~ 固体の範囲の視覚粘度値を有する反応生成物を生成する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物の調製方法であって、成分 (A) 及び成分

50

(B)を含む成分を混合して前記組成物を調製することを含む、方法。

【請求項9】

請求項7に記載の組成物を水分に曝露して反応生成物を調製することを含む、方法。

【請求項10】

前記反応生成物が、ガム、ゲル、ゴム、及び樹脂から選択される形態を有する、請求項9に記載の方法によって調製される反応生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属を含有している縮合反応触媒、その触媒の調製方法、及びその触媒を含有する組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

スズ化合物は、絶縁ガラス用途、コーティング用途、及びシリコンエラストマーラテックス用途において有用である、接着剤、封止剤、及び低透過性製品等を含む、多くのポリオルガノシロキサン組成物の縮合硬化用触媒として有用である。縮合反応触媒のための有機スズ化合物は、スズの価数が+4又は+2のいずれかであるもの、すなわち、スズ(IV)化合物又はスズ(II)化合物である。スズ(IV)化合物の例として、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズジラウレート、ジ-(n-ブチル)スズビス-ケトネート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセチルアセトネート等のカルボン酸の第二スズ塩、ジブチルスズジメトキシド、カルボメトキシフェニルスズトリス-ウベレート、ジブチルスズジオクタノエート、ジブチルスズジホルメート、イソブチルスズトリセロエート、ジメチルスズジブチレート、ジメチルスズジ-ネオデコノエート、ジブチルスズジ-ネオデコノエート、トリエチルスズタータレート、ジブチルスズジベンゾエート、ブチルスズトリ-2-エチルヘキサノエート、ジオクチルスズジアセテート、スズオクチレート、スズオレエート、スズブチレート、スズナフタネート、ジメチルスズジクロリド、これらの組み合わせ、及び/又はこれらの部分加水分解生成物が挙げられる。スズ(IV)化合物は、当該技術分野において既知であり、The Dow Chemical Companyの一事業部門であるAcima Specialty Chemicals社(スイス、欧州)から入手可能なMetatin(登録商標)740及びFascat(登録商標)4202等のように、市販されている。スズ(II)化合物の例として、スズ(II)ジアセテート、スズ(II)ジオクタノエート、スズ(II)ジエチルヘキサノエート、スズ(II)ジラウレート等の有機カルボン酸のスズ(II)塩、スズ(II)オクタエート、スズ(II)オレエート、スズ(II)アセテート、スズ(II)ラウレート、スズ(II)ステアレート、スズ(II)ナフタネート、スズ(II)ヘキサノエート、スズ(II)サクシネート、スズ(II)カプリレート等のカルボン酸の第一スズ塩、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

20

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

40

REACH(化学物質の登録、評価、認可、及び制限に関する規則)は、ヒトの健康及び環境に対する保護の支援、並びに化学産業の将来性及び競争力の向上を目的とする、欧州連合の規則である。この規則により、封止剤及びコーティング等の多くの縮合反応硬化性ポリオルガノシロキサン製品において使用されているスズ系触媒は、使用が段階的に禁止されることになっている。それゆえに、縮合反応硬化性組成物において、従来のスズ触媒を置き換えることが、産業上必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

金属前駆体(前駆体)を含む成分と配位子との反応生成物、並びに反応生成物の調製方法が、開示される。縮合反応を介して生成物を形成することができる組成物は、反応生成

50

物及びケイ素含有ベースポリマーを含む。

【発明を実施するための形態】

【0005】

特記しない限り、全ての量、比率、及びパーセンテージは、重量ベースである。組成物中の全ての成分の量は、合計すると100重量%である。発明の概要及び要約書は、参照により本明細書に包含される。本明細書の文脈に特記しない限り、冠詞の「a」、「an」、及び「the」は、それぞれが単数及び複数を意味する。本開示の範囲には、開示範囲それ自体及びそこに包含される全て、並びに端点が含まれる。例えば、2.0~4.0という範囲の開示には、2.0~4.0という範囲のみならず、2.1、2.3、3.4、3.5、及び4.0がそれぞれ含まれ、更にはその範囲に包含される他の数が全て含まれる。更に、例えば、2.0~4.0という範囲の開示には、例えば、2.1~3.5、2.3~3.4、2.6~3.7、及び3.8~4.0という部分集合、並びにその範囲に含まれる他の全ての部分集合が、含まれる。同様に、マーカッシュ群の開示には、その群全体が含まれ、かつその群に包含される全ての個々のメンバー及び下位群が含まれる。例えば、水素原子、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基からなるマーカッシュ群の開示には、アルキル基の個々のメンバー、アルキル基及びアリール基の下位群、並びにその群に包含される全ての他の個々のメンバー及び下位群が含まれる。

10

【0006】

「アルキル」は、非環式で、分岐又は未分岐の、飽和した一価の炭化水素基を意味する。アルキルは、メチル、エチル、プロピル（例えば、iso-プロピル及び/又はn-プロピル）、ブチル（例えば、イソブチル、n-ブチル、tert-ブチル及び/又はsec-ブチル）、ペンチル（例えば、イソペンチル、ネオペンチル、及び/又はtert-ペンチル）、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、並びにデシル、更には炭素原子が6個以上の分岐した飽和一価炭化水素基によって例示されるが、それらに限定されるものではない。

20

【0007】

「アリール」は、環式の、完全に不飽和な炭化水素基を意味する。アリールは、シクロペンタジエニル、フェニル、アントラセニル、及びナフチルによって例示されるが、これらに限定されるものではない。単環式アリール基は、5個~9個の炭素原子、あるいは6個~7個の炭素原子、あるいは5個~6個の炭素原子を、有することができる。多環式アリール基は10個~17個の炭素原子、あるいは10個~14個の炭素原子、あるいは12個~14個の炭素原子を、有することができる。

30

【0008】

「アラルキル」は、ペンダントアリール基及び/又は末端アリール基を有するアルキル基、あるいはペンダントアルキル基を有するアリール基を、意味する。例示的なアラルキル基には、トリル、キシリル、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピル、及びフェニルブチルが含まれる。

【0009】

「炭素環」及び「炭素環式」は、それぞれ炭化水素環を意味する。炭素環は、単環式であって良く、あるいは、縮合環、架橋環、又はスピロ多環式環であっても良い。単環式炭素環は、3個~9個の炭素原子、あるいは4個~7個の炭素原子、あるいは5個~6個の炭素原子を、有することができる。多環式炭素環は、7個~17個の炭素原子、あるいは7個~14個の炭素原子、あるいは9個~10個の炭素原子を、有することができる。炭素環は、飽和であっても、部分的に不飽和であっても良い。

40

「シクロアルキル」は、飽和炭素環を意味する。単環式シクロアルキル基は、シクロブチル、シクロペンチル、及びシクロヘキシルによって例示される。

【0010】

「ハロゲン化炭化水素」は、炭素原子に結合している1個又は複数個の水素原子がハロゲン原子によって形式的に置換されている、炭化水素を意味する。ハロゲン化炭化水素基には、ハロアルキル基、ハロゲン化炭素環基、及びハロアルケニル基が含まれる。ハロア

50

ルキル基には、トリフルオロメチル (CF_3)、フルオロメチル、トリフルオロエチル、2 - フルオロプロピル、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル、4, 4, 4 - トリフルオロブチル、4, 4, 4, 3, 3 - ペンタフルオロブチル、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ヘプタフルオロペンチル、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3 - ノナフルオロヘキシル、及び 8, 8, 8, 7, 7 - ペンタフルオロオクチル等のフッ素化アルキル基；並びにクロロメチル及び 3 - クロロプロピル等の塩素化アルキル基が、含まれる。ハロゲン化炭素環基には、2, 2 - ジフルオロシクロプロピル、2, 3 - ジフルオロシクロブチル、3, 4 - ジフルオロシクロヘキシル、及び 3, 4 - ジフルオロ - 5 - メチルシクロヘプチル等のフッ素化シクロアルキル基；並びに、2, 2 - ジクロロシクロプロピル、2, 3 - ジクロロシクロペンチル等の塩素化シクロアルキル基が、含まれる。ハロアルケニル基には、塩

10

【0011】

「ヘテロ原子」は、http://www.iupac.org/fileadmin/user_upload/news/IUPAC_Periodic_Table-1Jun12.pdf の IUPAC 周期律表の 13 族 ~ 17 族の、炭素を除く全ての元素を、意味する。「ヘテロ原子」には、例えば、N、O、P、S、Br、Cl、F、及び I が含まれる。

【0012】

「ヘテロ原子含有基」は、炭素原子を含みかつ少なくとも 1 個のヘテロ原子を含む有機基を、意味する。ヘテロ原子含有基には、アシル、アミド、アミン、カルボキシル、シアノ、エポキシ、ヒドロカルボノキシ、イミノ、ケトン、ケトオキシム、メルカプト、オキシム、チオール、チオエーテル基、オルガノシロキサン、及び / 又はオルガノシロキサンの一種又は複数種が含まれ得るが、これに限定されるものではない。例えば、ヘテロ原子含有基が 1 個又は複数個のハロゲン原子を含有する場合、そのヘテロ原子含有基は、上記定義のように、ハロゲン化炭化水素基であり得る。あるいは、ヘテロ原子が酸素である場合、そのヘテロ原子含有基は、アルコキシ基又はアルキルアルコキシ基等の炭化水素オキシ基であり得る。

20

【0013】

「無機基」は、少なくとも 1 個のヘテロ原子と、少なくとも 1 個の水素原子又は様々なヘテロ原子とを含む基を、意味する。ヘテロ原子含有基には、例えば、アミン、ヒドロキシル、イミノ、ニトロ、オキソ、スルホニル、及び / 又はチオール的一种又は複数種が含まれ得る。

30

【0014】

「ヘテロアルキル」基は、少なくとも 1 個のヘテロ原子も含まれる、非環式で、分岐又は未分岐の、飽和一価炭化水素基を、意味する。「ヘテロアルキル」には、少なくとも 1 個の炭素原子が、N、O、P、又は S 等のヘテロ原子で置き換えられている、ハロアルキル基及びアルキル基が含まれ、例えば、ヘテロ原子が O の場合、そのヘテロアルキル基は、アルコキシ基であり得る。

【0015】

「複素環」及び「複素環式」は、それぞれ、その環に炭素原子及び 1 個又は複数個のヘテロ原子を含む環式基を、意味する。複素環中のヘテロ原子は、N、O、P、S、又はこれらの組み合わせであることができる。複素環は、単環式であって良く、あるいは縮合環、架橋環、又はスピロ多環式環であっても良い。単環式複素環は、環内に 3 個 ~ 9 個の構成原子を有することができ、あるいは 4 個 ~ 7 個の構成原子を有することができ、あるいは 5 個 ~ 6 個の構成原子を有することもできる。多環式複素環は、7 個 ~ 17 個の構成原子を有することができ、あるいは 7 個 ~ 14 個の構成原子を有することができ、あるいは 9 個 ~ 10 個の構成原子を有することもできる。複素環は、飽和であっても、部分的に不飽和であっても良い。

40

【0016】

「複素環式芳香族」は、その環に炭素原子及び 1 個又は複数個のヘテロ原子を含む、完

50

全に不飽和な環を、意味する。単環式複素芳香族基は、5個～9個の構成原子、あるいは6個～7個の構成原子、あるいは5個～6個の構成原子を、有することができる。多環式複素芳香族基は、10個～17個の構成原子、あるいは10個～14個の構成原子、あるいは12個～14個の構成原子を、有することができる。

【0017】

複素環式芳香族には、ピリジル等のヘテロアリール基が含まれる。複素環式芳香族には、ヘテロアルキル、すなわち、ペンダントヘテロアリール基及び/又は末端ヘテロアリール基を有するアルキル基、あるいはペンダントアルキル基を有するヘテロアリール基が含まれる。典型的なヘテロアルキル基には、メチルピリジル及びジメチルピリジルが含まれる。「を含まない」とは、組成物がその成分を検知不能な量でのみ含有している、又は、実施例のセクションに記載のとおり測定する際、その成分を全く含まない以外同一の組成物と比べ、目視で粘度変化が認められない量でのみその成分を組成物が含有していることを、意味する。例えば、本明細書に記載の組成物は、スズ触媒を含まないものであり得る。「スズ触媒を含まない」とは、組成物が、組成物中の他の成分上の加水分解性基との縮合反応を触媒できるスズ触媒を、検知不能な量でのみ含有している、又は、実施例のセクションに記載のとおり測定する際、スズ触媒を全く含まない以外同一の組成物と比べ、目視で粘度変化が認められない量でのみスズ触媒を組成物が含有していることを、意味する。あるいは、本明細書に記載の組成物は、金属縮合反応触媒（すなわち、本明細書に記載の成分（A）以外の成分）を含まないものであり得る。本定義の目的のため、「検知不能な量」は、例えば、ASTM D7151-05、誘導結合プラズマ原子発光分光分析法（ICP-AES）による絶縁油中の成分決定のための標準的試験方法、の方法に従って、測定可能である。

【0018】

「非機能性」とは、成分、例えばポリオルガノシロキサンが、縮合反応に関与する加水分解性基を有しないことを、意味する。

【0019】

本明細書において使用される略語は、下記のように定義される。略語の「cP」は、センチポイズを意味する。「DP」は、ポリマーの重合度を意味する。「FTIR」は、フーリエ変換赤外分光法を意味する。「GPC」は、ゲル浸透クロマトグラフィーを意味する。「Mn」は、数平均分子量を意味する。Mnは、GPCを用いて測定可能である。「Mw」は、重量平均分子量を意味する。「NMR」は、核磁気共鳴分析法を意味する。「Me」は、メチルを意味する。「Et」は、エチルを意味する。「Ph」は、フェニルを意味する。「Pr」は、プロピルを意味し、Prには、iPr及びnPr等の様々な構造が含まれる。「iPr」は、イソプロピルを意味する。「nPr」は、ノルマルプロピルを意味する。「Bu」は、ブチルを意味し、Buには、nBu、sec-butyl、tBu、及びiBuを含む様々な構造が含まれる。「iBu」は、イソブチルを意味する。「nBu」は、ノルマルブチルを意味する。「tBu」は、第三級ブチルを意味する。

【0020】

縮合反応によって反応することができる少なくとも1つの成分（組成）を有する組成物は、

（A）金属を含有する縮合反応触媒、及び

（B）1分子当たり平均1つ又はそれ以上の加水分解性置換基を有するケイ素含有ベースポリマー（ベースポリマー）、を含む。理論に束縛されることなく、金属を含有する縮合反応触媒は、ベースポリマーの縮合反応を触媒するのに有効であると特徴付けられると、考えられる。ベースポリマーは、縮合反応によって反応可能な、加水分解性置換基を有する。ベースポリマーの縮合反応によって、反応生成物が調製される。この組成物は、任意選択で、更に1つ又はそれ以上の付加成分を含むことができる。上記1つ又はそれ以上の付加成分は、成分（A）及び（B）とは異なっている。好適な追加成分は、（C）架橋剤；（D）乾燥剤；（E）増量剤、可塑剤、又はこれらの組み合わせ；（F）充填剤；（G）充填剤処理剤；（H）殺生物剤；（J）難燃剤；（K）表面改質剤；（L）鎖延長剤

10

20

30

40

50

；（Ｍ）末端封止剤；（Ｎ）非反応性バインダー；（Ｏ）老化防止剤；（Ｐ）水放出剤；（Ｑ）色素；（Ｒ）レオロジー添加剤；（Ｓ）ビヒクル（溶剤及び／又は希釈剤等）；（Ｔ）粘着付与剤；（Ｕ）腐食防止剤；及びこれらの組み合わせとして、例示される。

【００２１】

成分（Ａ）は、触媒的に有効な量の金属含有縮合反応触媒を含む。上記金属含有縮合反応触媒は、前駆体と配位子との反応生成物を含む。理論に束縛されることなく、この反応生成物には、金属－配位子錯体が含まれると、考えられる。前駆体は、前駆体と配位子との反応生成物とは異なる。前駆体は、一般式（Ｐ）： $M-A_a$ を有する金属化合物であって、式中、 M は金属原子を表し、各 A は置き換え可能な置換基であり、下付き文字 a は、 $1 \sim M$ について選択される金属の最大価数の値を有する。 M は、 Al 、 Bi 、 Ni 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Y 、 Mo 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Er 、及び Yb ；あるいは、 Al 、 Bi 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Y 、 Mo 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Er 、及び Yb ；あるいは、 Bi 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Y 、 Mo 、 Ce 、 Nd 、 Sm 、 Er 、及び Yb ；あるいは、 Al 、 Ti 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ga 、 Ge 、 Mo 、 Zr 、 Hf 、 Ce 、 Sm 、 Yb 、及び Bi ；あるいは、 Fe 、 Co 、及び Mo ；から選択される１つの金属原子であり、あるいは、その金属は Fe である。 M が Fe である場合、下付き文字 a は、 2 又は 3 、あるいは 3 であってもよい。 A に用いられる一価有機基の例として、ハロゲン原子、一価の炭化水素基、アミノ基、シラザン基、カルボキシレート基、カルボン酸エステル基、及び炭化水素オキシ基が挙げられる。 A に用いられるハロゲン原子の例として、 F 、 Cl 、 Br 、及び I ；あるいは、 F 、 Cl 、及び Br ；あるいは、 F ；あるいは、 Cl ；あるいは、 Br ；あるいは、 I が挙げられる。

【００２２】

A に用いられる一価炭化水素基の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ウンデシル、及びオクタデシル等のアルキル；ビニル、アリル、プロペニル、及びヘキセニル等のアルケニル；飽和炭素環基、例えば、シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル、あるいは、シクロペンタジエニル又はシクロオクタジエニル等の不飽和炭素環基により、例示される炭素環基；フェニル、トリル、キシリル、メシチル、及びナフチル等のアリール；並びに、ベンジル又は 2 -フェニルエチル等のアラルキルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２３】

A に用いられるアミノ基の例は、式： $-NA'_2$ を有し、式中、各 A' は、独立に、水素原子又は一価の炭化水素基である。 A' に用いられる例示的な一価炭化水素基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ウンデシル、及びオクタデシル等のアルキル；ビニル、アリル、プロペニル、及びヘキセニル等のアルケニル；飽和炭素環基、例えば、シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル、あるいは、シクロペンタジエニル又はシクロオクタジエニル等の不飽和炭素環基により、例示される炭素環基；フェニル、トリル、キシリル、メシチル、及びナフチル等のアリール；並びに、ベンジル又は 2 -フェニルエチル等のアラルキルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。あるいは、各 A' は、水素原子、あるいはメチル又はエチル等の炭素原子が 1 個～ 4 個のアルキル基であってもよい。

【００２４】

あるいは、一般式（Ｐ）中の各 A は、シラザン基であってもよい。

【００２５】

あるいは、一般式（Ｐ）中の各 A は、カルボン酸エステル基であってもよい。 A に用いられる好適なカルボキシレート基の例として、エチルヘキサノエート（ 2 -エチルヘキサノエート等）、ネオデカノエート、オクタノエート、及びステアレートが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】

Aに用いられる一価の炭化水素オキシ基の例は、式： $-O-A'$ を有することができ、式中、 A' は、一価の炭化水素基である。 A' に用いられる一価炭化水素基の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、エチルヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル、ウンデシル、及びオクタデシル等のアルキル；ビニル、アリル、プロペニル、及びヘキセニル等のアルケニル；シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル；フェニル、トリル、キシリル、及びナフチル等のアリール；ベンジル又は2-フェニルエチル等のアラルキルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。あるいは、各 A' は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、又は*t*-ブチル等のアルキル基であることができる。あるいは、各 A' は、アルキル基であることができ、あるいは、各 A' は、エチル、*iso*-プロピル又は*n*-プロピル等のプロピル、あるいはブチルであることができる。

10

【0027】

あるいは、一般式(P)中の各Aは、メチル、エチル、*n*-プロピル、*iso*-プロピル、*n*-ブチル、*iso*-ブチル、又は*t*-ブチル等のアルキル基であってもよい。あるいは、各Aは、エチル、ベンジル、メシチル、フェニル、 $-NEt_2$ 、シクロオクタジエン、エトキシド、*iso*-プロポキシド、ブトキシド、2-エチルヘキサノエート、ネオデカノエート、オクタノエート、及びステアレート、からなる群から、選択されることができる。あるいは、各Aは、エトキシ又はイソプロポキシ等のアルコキシ基であってもよい。あるいは、各Aは、2-エチルヘキサノエート、2,4-ペンタンジオナート、又はステアレート等のカルボン酸エステル基であってもよい。あるいは、各Aは、アクリレート基であってもよい。あるいは、各Aは、アセチル基であってもよい。

20

【0028】

前駆体としての使用に適する鉄化合物は、市販されている。例えば、鉄トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)₃、鉄(III)エトキシド、鉄(II)アセテート、鉄(III)アセチルアセトナート、鉄(II)ステアレート、鉄(II)アセテート、鉄トリストリフルオロアセチルアセトナートは、それぞれ、Newburyport, Massachusetts, U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。鉄(III)2-エチルヘキサノエート及び鉄(III)イソプロポキシドは、それぞれ、Ward Hill, Massachusetts, U.S.A.のAlfa Aesar社から購入可能である。鉄(III)クロライド、鉄(III)ブロミド、鉄(III)トリフルオロメタンスルフォネート、鉄(II)サルフェート水和物、鉄(III)ナイトレート水和物、鉄(II)クロライド、鉄(II)ブロミド、鉄(II)アイオダイド、鉄(II)トリフルオロメタンスルフォネートは、それぞれ、St. Louis, Missouri, U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。

30

【0029】

前駆体としての使用に適するコバルト化合物は、市販されている。例えば、コバルト(III)アセチルアセトナート、コバルト(III)フロリド、コバルト(II)アセテート、コバルト(II)2-エチルヘキサノエート、コバルト(II)クロライド、コバルト(II)ブロミド、コバルト(II)オキサレート二水和物、コバルト(II)ベンゾイルアセトナートは、St. Louis, Missouri, U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。

40

【0030】

前駆体としての使用に適するマンガン化合物は、市販されている。例えば、マンガン(III)アセチルアセトナート、マンガン(III)トリス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)、マンガン(III)メタンスルフォネート、マンガン(III)フロリド、マンガン(II)シクロヘキサンプチラート、マンガン(II)アセチルアセトナート、及びマンガン(II)クロライドは、それぞれ、St. Louis, Missouri, U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能

50

である。マンガン(II)2-エチルヘキサノエートは、Ward Hill、Massachusetts、U.S.A.のAlfa Aesar社から購入可能である。マンガン(II)メトキシドは、Santa Cruz、California、U.S.A.のSanta Cruz Biotechnology社から購入可能である。

【0031】

前駆体としての使用に適するガリウム化合物は、市販されている。例えば、ガリウム(III)アセチルアセトナート、ガリウム(III)クロライド、ガリウム(III)プロミド、ガリウム(III)トリス(ジメチルアミド)、トリメチルガリウム、トリエチルガリウムは、それぞれ、St. Louis、Missouri、U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。ガリウム(III)エトキシドは、Radnor、Pennsylvania、U.S.A.のVWR International LLC社から購入可能である。

10

【0032】

前駆体としての使用に適するモリブデン化合物は、市販されている。例えば、モリブデン(VI)ジクロライド、モリブデン(VI)テトラクロライドオキシド、ビス(アセチルアセトナート)ジオキシモリブデン(VI)、モリブデン(III)クロライドは、それぞれ、St. Louis、Missouri、U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。

【0033】

前駆体としての使用に適するSmの有機化合物は、市販されている。例えば、Sm(O-iPr)₃及びトリス(シクロペンタジエニル)サマリウムは、それぞれ、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。

20

【0034】

式(i)の化合物のような、前駆体としての使用に適するランタニド金属の有機化合物は、市販されている。例えば、Ce(2-エチルヘキサノエート)₃は、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能であり、Ce(O-iPr)₄は、Morrisville、Pennsylvania、U.S.A.のGelest社から購入可能である。エルビウムトリイソプロポキシド(「Er(O-iPr)₃」)は、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。エルビウムアセテート(「Er(Ac)₂」)は、Radnor、Pennsylvania、U.S.A.のVWR International LLC社から購入可能である。Er(Si(NMe₂)₃)₃は、Morrisville、Pennsylvania、U.S.A.のGELEST社から購入可能である。エルビウム2-エチルヘキサノエートは、Northridge、California、U.S.A.のChemat Technology社から購入可能である。ネオジウムトリイソプロポキシド(「Nd(O-iPr)₃」)及びNd(2-エチルヘキサノエート)₃は、それぞれ、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。イッテルビウムトリイソプロポキシド(「Yb(O-iPr)₃」)は、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。

30

40

【0035】

前駆体としての使用に適するビスマス化合物は、市販されている。例えば、Bi-Ph₃及びBi(2-エチルヘキサノエート)₃は、それぞれ、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。

【0036】

前駆体としての使用に適するCuの有機化合物は、市販されている。例えば、Cu前駆体は、銅(2-エチルヘキサノエート)₂又はメシチル銅であることができる。これらの

50

銅前駆体の双方は、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。

【0037】

前駆体としての使用に適するチタン化合物は、市販されている。例えば、チタン(IV)エトキシド及びチタン(IV)イソプロポキシドは、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。チタン(IV)n-ブトキシド及びチタン(IV)t-ブトキシドは、St. Louis、Missouri、U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。 $Ti(NMe_2)_4$ 及び $Ti(NEt_2)_4$ 等のチタンのアミノ化合物も、Strem Chemicals社から購入可能である。成分(A)は、Universitätsstrasse 10、78457 Konstanz、Gebäude L、GermanyのMCAT社から購入可能である、テトラベンジルチタン等の、チタンのアラルキル化合物を含むことができる。

10

【0038】

前駆体は、それらの全てがNewburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である、ジルコニウム(IV)エトキシド、ジルコニウム(IV)n-ブトキシド、ジルコニウム(IV)プロポキシド等の、ジルコニウムアルコキシドを含むことができる。あるいは、成分(A)の調製に用いられる前駆体は、同様にStrem Chemicals社から購入可能である、テトラベンジルジルコニウムを含むことができる。あるいは、成分(A)の調製に用いられる前駆体は、St. Louis、Missouri、U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である、ジルコニウム(IV)t-ブトキシドを含むことができる。あるいは、成分(A)の調製に用いられる前駆体は、Strem Chemicals社又はMorrisville、Pennsylvania、U.S.A.のGlest社から購入可能である、 $Zr(NMe_2)_4$ を含むことができる。

20

【0039】

成分(A)の調製に使用可能な、好適なハフニウム前駆体は、市販されている。例えば、ハフニウム(IV)エトキシド、ハフニウム(IV)t-ブトキシド、テトラベンジルハフニウム、テトラキス(ジエチルアミノ)ハフニウム、及びテトラキス(ジメチルアミノキシ)ハフニウムは、それぞれ、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。ハフニウム(IV)n-ブトキシドは、St. Louis、Missouri、U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。

30

【0040】

前駆体としての使用に適するZnの有機化合物は、市販されている。例えば、 $Zn-Et_2$ 等のジアルキル亜鉛化合物及び $Zn-Ph_2$ 等のジアリール亜鉛化合物は、St. Louis、Missouri、U.S.A.のSigma Aldrich社から購入可能である。 $Zn(オクタノエート)_2$ 等の、亜鉛のジエステルは、West Haven、Connecticut、U.S.A.のCity Chemicals社から購入可能である。

40

【0041】

一般式(i)の化合物のように、前駆体としての使用に適するゲルマニウムの有機化合物は、市販されている。例えば、 $Ge-Et_4$ 、 $Ge-Ph_4$ 、 $Ge(NMe_2)_4$ 、及び $Ge(O-iPr)_4$ は、それぞれ、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である。

【0042】

式(i)の化合物のように、前駆体としての使用に適するイットリウムの有機化合物は、市販されている。例えば、 $Y(Si(NMe_2)_3)_3$ 、 $Y(O-iPr)_3$ 、及び $Y(2-エチルヘキサノエート)_3$ は、それぞれ、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能である

50

。

【 0 0 4 3 】

前駆体としての使用に適するNiの有機化合物は、市販されている。成分(A)は、Newburyport、Massachusetts、U.S.A.のStrem Chemicals社から購入可能な、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケルを含むことができる。あるいは、成分(A)は、Ward Hill、Massachusetts、U.S.A.のAlfa Aesar社から購入可能な、ニッケル(II)オクトエートを含むことができる。

【 0 0 4 4 】

配位子(配位子)は、上記前駆体に配位できる及び/又は上記前駆体と反応できる、有機化合物である。有機化合物には、中性の形態及び共役塩基型形態が含まれる。理論に束縛されることなく、成分(A)の反応生成物を形成するため、配位子が、上記一般式(P)の前駆体中の1つ又は複数の置換可能な置換基Aを置き換えると、考えられる。

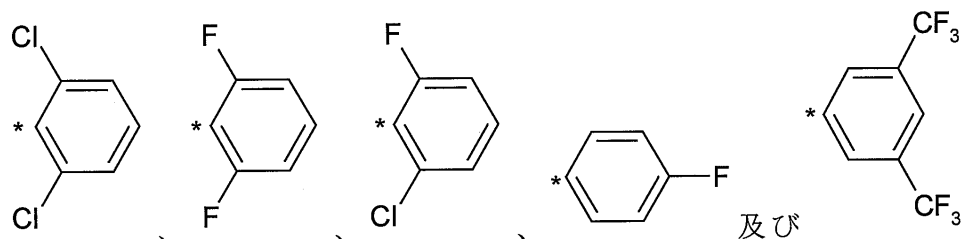
【 0 0 4 5 】

配位子は、下記の一般式(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、又は(vi)のいずれか1つを有することができる。あるいは、配位子は、一般式(i)、(ii)、(iv)、又は(v)のいずれか1つを有することができる。本明細書に記載の一般式において、実線に隣接する破線を有する結合は、単結合又は二重結合を表す。本明細書に記載の一般式において、一価有機基は、一価の炭化水素基又は一価のヘテロ原子含有基であってもよい。一価の炭化水素基の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、又はヘキシル等のアルキル；ビニル、アリル、プロベニル、及びヘキセニル等のアルケニル；飽和炭素環基、例えば、シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル、あるいは、シクロペンタジエニル又はシクロオクタジエニル等の不飽和炭素環基により、例示される炭素環基；フェニル及びナフチル等のアリール；並びに、ベンジル、トリル、キシリル、メシチル、又は2-フェニルエチル等のアラルキルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

上記一般式中の一価のヘテロ原子含有基の例として、ハロゲン化炭化水素基、又は炭化水素オキシ基、又はアミン基、又はチオール基、又はチオエーテル基、オルガノシロキサン基、又はオルガノシラン基が挙げられる。一価のハロゲン化炭化水素基の例として、例えば、 CF_3 、フルオロメチル、トリフルオロエチル、2-フルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、及び4,4,4-トリフルオロブチル等のフッ素化アルキル基；並びにクロロメチル等の塩素化アルキル基；のようなハロアルキル基が挙げられる。炭化水素オキシ基の例として、アルコキシ及びアラルキルオキシが挙げられる。アルコキシ基は、OMe、OEt、OPr、及びOBuによって、あるいはOMeによって、例示される。アラルキルオキシ基は、フェニルメトキシ及びフェニルエトキシによって、例示される。あるいは、一価のヘテロ原子含有基は、環中の炭素原子に結合した1つ又は複数の置換基を有するアリール基又はアラルキル基であることができ、その際、1つ又は複数の置換基は、ヘテロ原子、例えば、上記のアラルキルオキシ、あるいは、

【 化 1 】



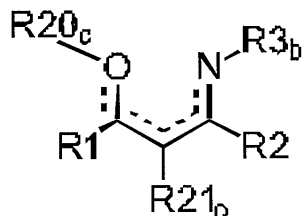
等の基を、含有し、式中、*は結合点を示す。一価のアミン基の例として、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 等のアルキルアミン基、アリールアミン基が挙げられる。チオール基及びチオエーテル基の例

として、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ が挙げられるが、これらに限定されるものではない。オルガノシラン基の例として、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、及び $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$ が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0047】

配位子は、一般式 (i) を有することができ、式中、R1 及び R2 は、それぞれ独立して、一価の有機基及び無機基から選択される。

【化2】



あるいは、R1 及び / 又は R2 の一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。この一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択され得る。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、フェニル、又はベンジルであってもよい。あるいは、一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテロ原子含有基は、 CF_3 又は CH_2CF_3 等のハロゲン化アルキル基であってもよい。あるいは、一価の炭化水素基は、OMe、OEt、OPr、又はOBu等のアルコキシ基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 等のオルガノシラン基であってもよい。R3 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択される。下付き文字 b は、窒素原子に対する単結合が存在する場合、2であり、窒素原子に対する二重結合が存在する場合に、1である。あるいは、下付き文字 b は、1であってもよい。あるいは、R3 は、Hであってもよい。あるいは、R3 に用いられる一価の有機基は、アルキル基、アリール基、アラルキル基等の一価炭化水素基であってもよい。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、フェニル、又はベンジルであってもよい。あるいは、一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテロ原子含有基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 等のアルキルアミン基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等のアルコール基、アルコキシ基、又はエーテル基から選択され得る。あるいは、ヘテロ原子含有基は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 等のオルガノシラン基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等のチオール基及びチオエーテル基から選択され得る。各 R20 は、独立に、水素又は一価の有機基である。下付き文字 c は、R20 と酸素原子との間に単結合が存在する場合、1であり、二重結合が存在する場合に、0である。あるいは、R20 は、Hであってもよい。下付き文字 c は、酸素原子に対する単結合が存在する場合、1であり、二重結合が存在する場合に、0である。あるいは、下付き文字 c は、0であってもよい。各 R21 は、独立に、水素又は一価の有機基である。下付き文字 o は、二重結合が存在しない場合、2であり、二重結合が存在する場合に、1である。あるいは、各 R21 は、Hであってもよい。あるいは、R21 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基から選択され得る。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、tert-ブチル、フェニル、又はベンジルから選択され得る。あるいは、1つ又は複数の R21 は、亜硝酸塩基、ニトリル基、及びエステ

10

20

30

40

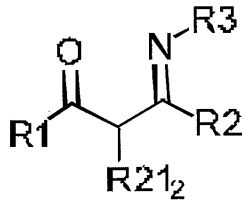
50

ル基から選択され得る。あるいは、R 1 及び R 2 1 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 2 及び R 3 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 2 及び R 2 1 を組み合わせて、環状部を形成することができる。

【 0 0 4 8 】

一般式 (i) の配位子の例として、

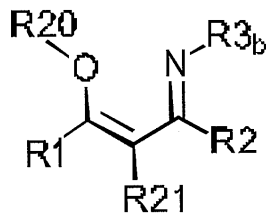
【 化 3 】



10

以下に示す配位子 [1] ~ [5 7] 等の式、の異性体、並びにそれらの相当する、式、の - エノールイミン化異性体及び式、

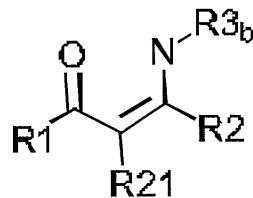
【 化 4 】



20

の - ケトアミン化異性体が挙げられ、

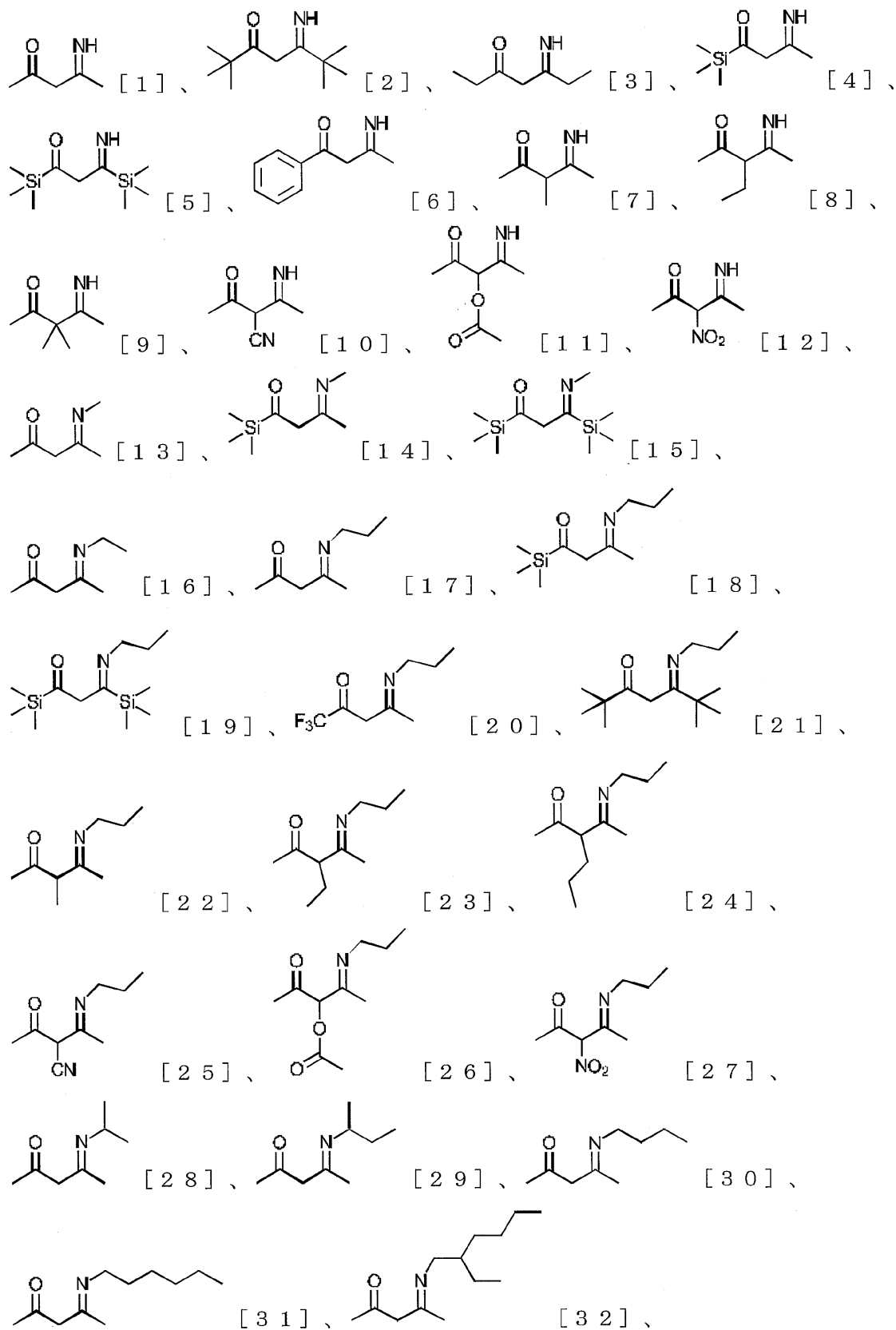
【 化 5 】



式中、R 1、R 2、R 3、R 2 0、R 2 1、及び下付き文字 b は、上記のとおりである。あるいは、配位子は、上記異性体のいずれか 1 つであってもよい。あるいは、配位子は、以下に示す配位子 [1] ~ [5 7]、並びにそれらの対応する異性体の、いずれか 1 つであってもよい。あるいは、配位子は、以下に示す配位子 [1] ~ [5 7] の、いずれか 1 つであってもよい：

30

【化 6】



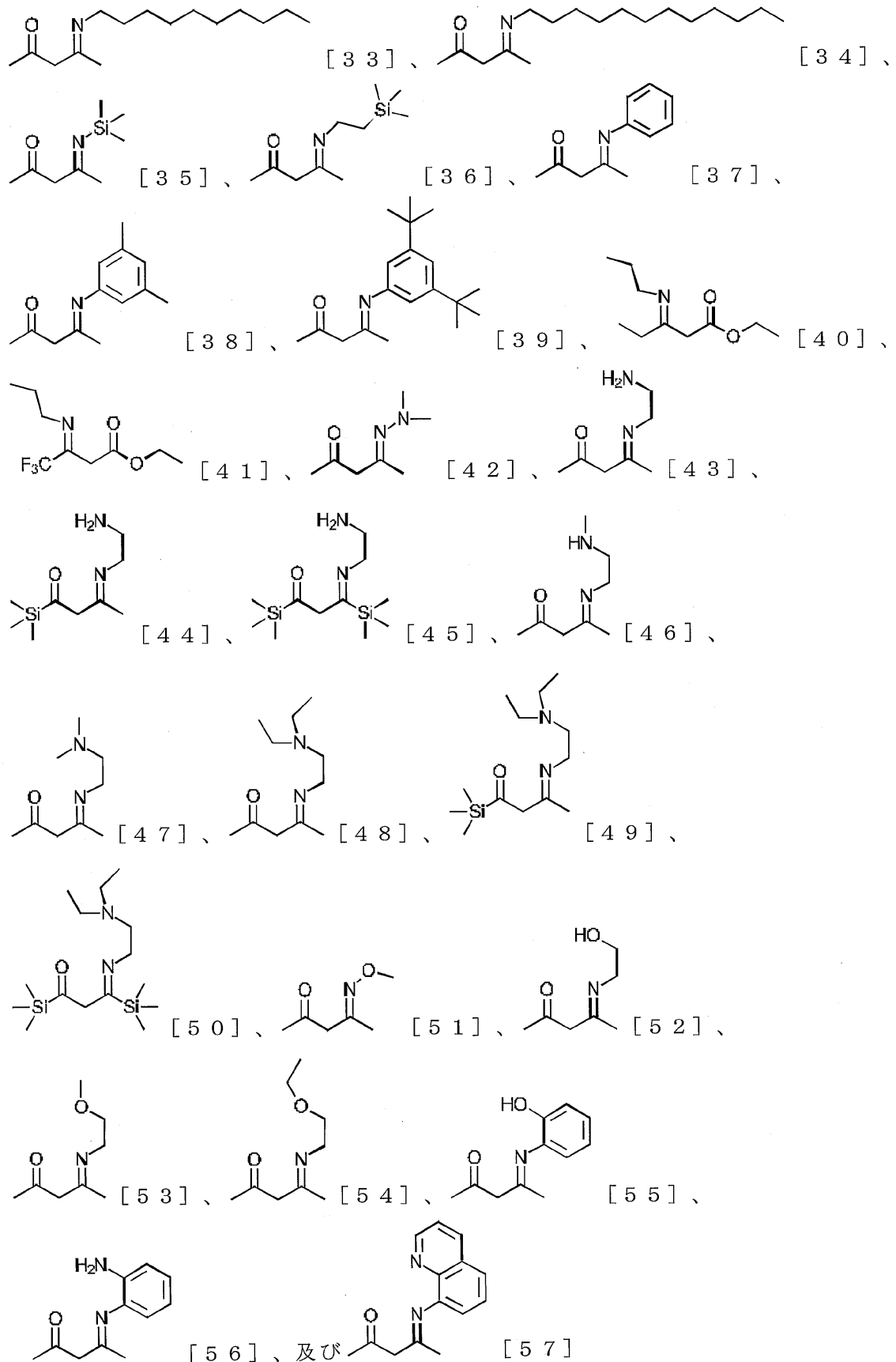
10

20

30

40

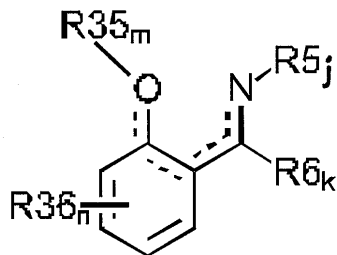
【化 7】



【0049】

あるいは、配位子は、一般式 (ii) :

【化 8】



を有することができ、式中、各 R 5、各 R 6、及び各 R 3 6 は、それぞれ独立して、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択される。下付き文字 m は、酸素原子に対する単結合が存在する場合、1 であり、酸素原子に対する二重結合が存在する場合に、0 である。下付き文字 j は、窒素原子に対する単結合が存在する場合、2 であり、窒素原子に対する二重結合が存在する場合に、1 である。あるいは、R 5 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、独立に、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択され得る。あるいは、R 5 に用いられる一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、- CH₂CH₂-NH₂、- CH₂CH₂NHCH₃、- CH₂CH₂-N(CH₂CH₃)₂ 等のアルキルアミン基、- CH₂CH₂OH、- CH₂CH₂CH₂OH、- CH₂CH₂OCH₃、又は - CH₂CH₂CH₂OCH₂CH₃ 等のヒドロキシアルキル基又はエーテル基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、独立に、- CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃ 又は - CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃ 等のオルガノシラン基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、独立に、- CH₂CH₂-SH、- CH₂CH₂-S-CH₃、- CH₂CH₂-S-CH₂CH₃ 等のチオール基及びチオエーテル基から選択可能である。あるいは、R 5 の少なくとも 1 つは、H である。

【0050】

あるいは、R 6 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、又は tert - ブチル等のアルキル基であってもよい。あるいは、各 R 6 は、アルキル基又は H であってもよい。あるいは、R 6 は、H であってもよい。

【0051】

各 R 3 5 は、独立に、H 又は一価の有機基である。あるいは、R 3 5 は、H である。あるいは、下付き文字 m は、0 である。あるいは、R 3 6 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。

【0052】

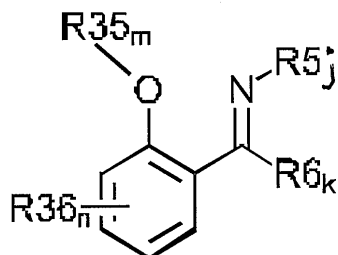
一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択され得る。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択され得る。あるいは、R 3 6 に用いられる一価の有機基は、- CH₂Cl、- CH₂Br、- CH₂I、- PrCl、又は - BuCl 等のハロゲン化炭化水素基であってもよい。あるいは、R 3 6 に用いられるハロゲンは、- Cl、- Br、又は - I から選択され得る。あるいは、R 3 6 に用いられる無機基は、亜硝酸塩基、ニトリル基、硫酸塩基、カルボン酸塩基、又は水酸基であってもよい。あるいは、n が 2 以上である場合、R 3 6 の二例を組み合わせ、環状部を形成することができる。あるいは、R 5 及び R 6 を組み合わせ、環状部を形成することが

できる。下付き文字 n は、 $0 \sim 4$ 、あるいは、 $0 \sim 2$ 、あるいは、 $0 \sim 1$ 、あるいは、 0 である。下付き文字 k は、 1 又は 2 である。

【0053】

一般式 (ii) の配位子の例として、

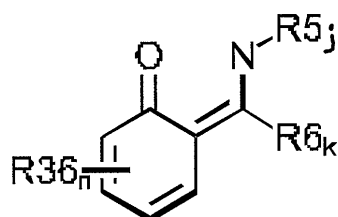
【化9】



10

以下に示す配位子 [58] ~ [90] 等の式、の異性体、並びに式、のそれらの相当する異性体が挙げられ、

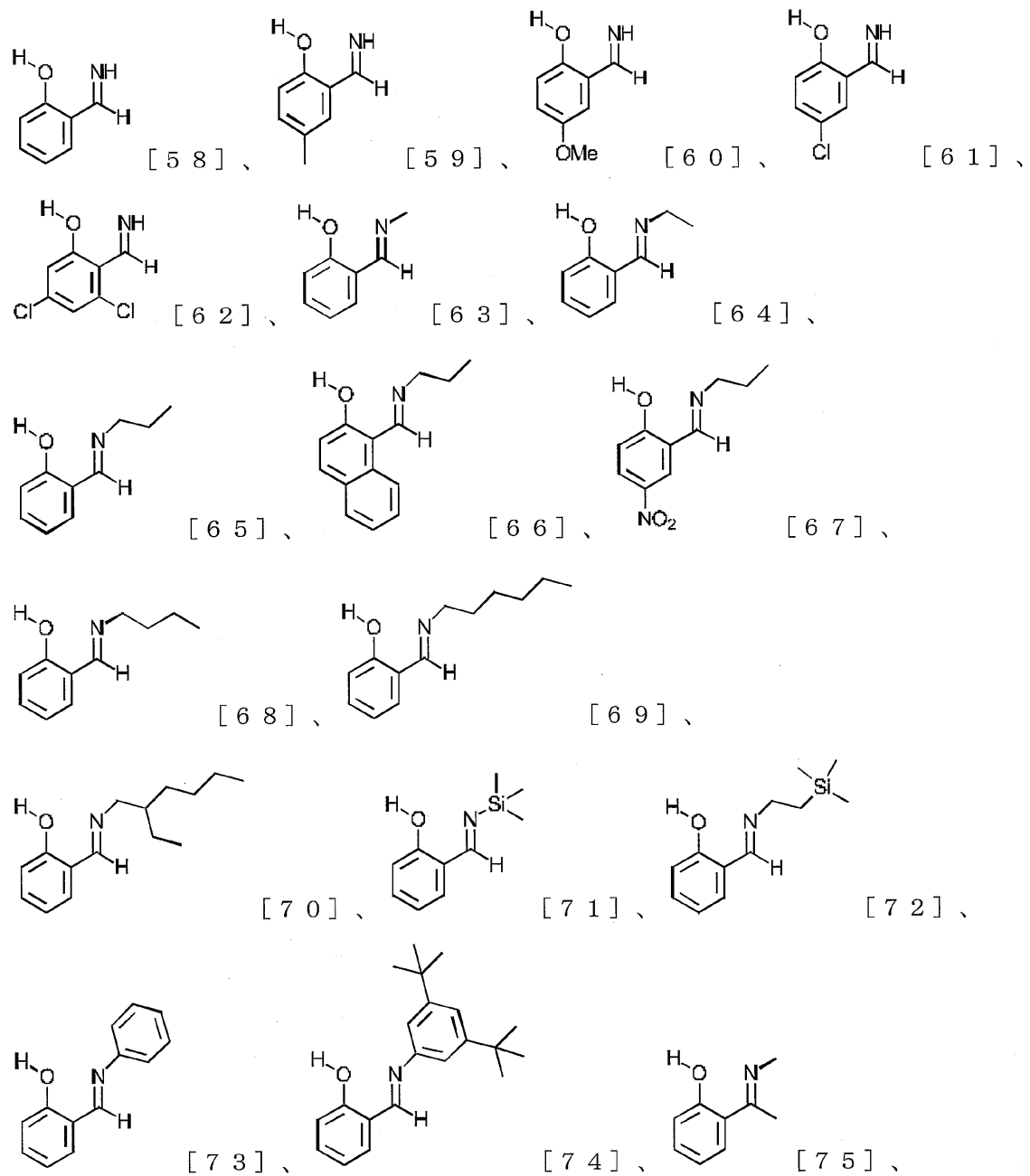
【化10】



20

式中、 $R5$ 、 $R6$ 、 $R35$ 、 $R36$ 、及び下付き文字 j 、 k 、 m 、及び n のそれぞれは、上記のとおりである。あるいは、選択される配位子は、上記異性体の1つ又は複数であることができる。あるいは、配位子は、上記異性体のいずれか1つであることができる。あるいは、配位子は、以下に示す配位子 [58] ~ [90]、並びにそれらの対応する異性体の、いずれか1つであることができる。あるいは、配位子は、下記の配位子 [58] ~ [90] の、いずれか1つであることができる：

【化 1 1】

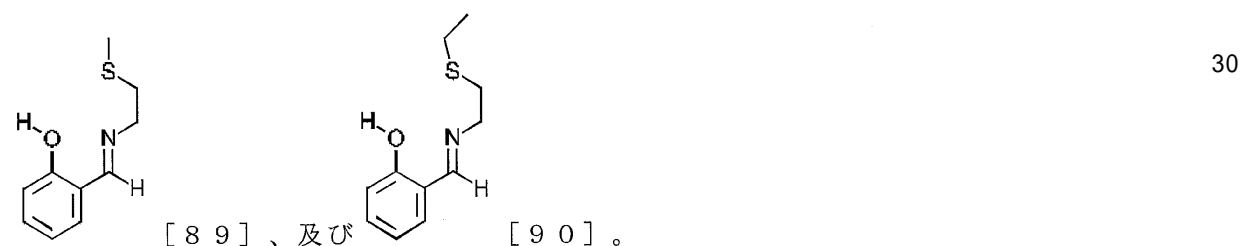
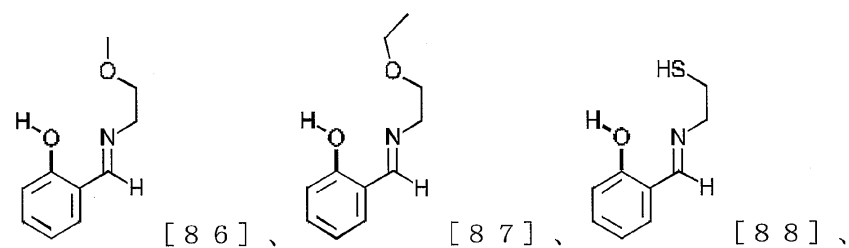
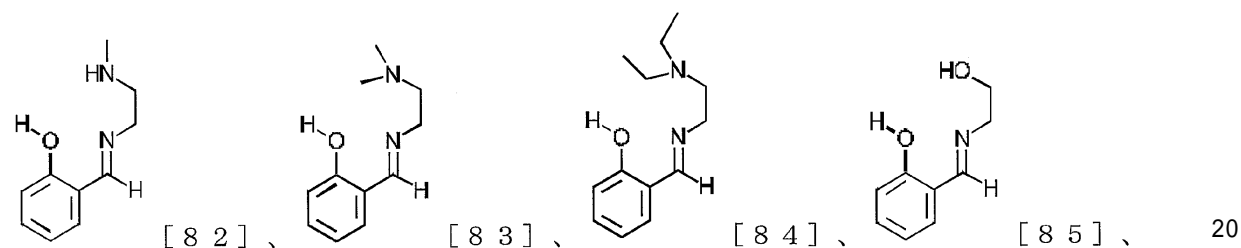
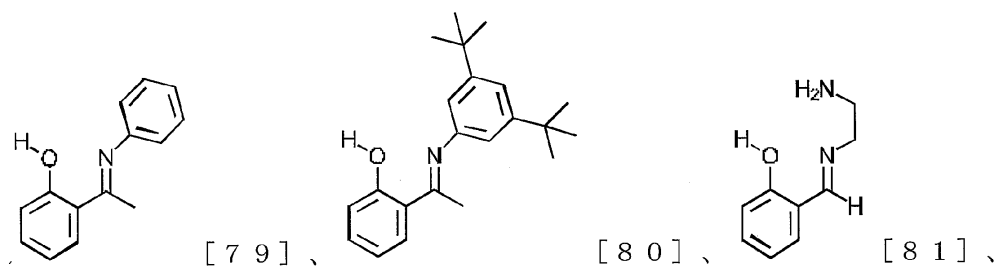
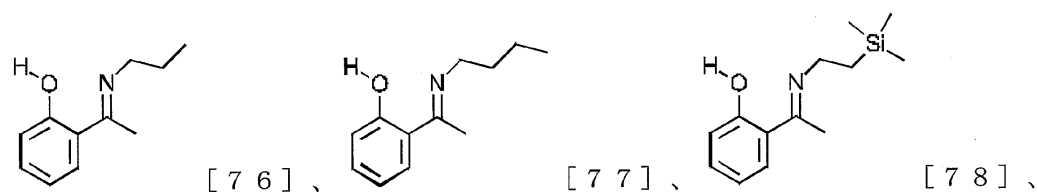


10

20

30

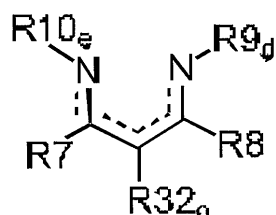
【化 1 2】



【 0 0 5 4 】

あるいは、配位子は、一般式 (i i i) を有することができ、

【化 1 3】



式中、R 7 及び R 8 は、それぞれ独立して、一価の有機基及び無機基から選択される。あるいは、R 7 及び R 8 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択可能である。あるいは、R 7 及び / 又は R 8 に用いられる一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテ

10

20

30

40

50

口原子含有基は、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、又はオルガノシラン基であってもよい。あるいは、R 7 及び / 又は R 8 は、 CF_3 又は CH_2CF_3 等のハロゲン化アルキル基であってもよい。あるいは、R 7 及び / 又は R 8 は、OMe、OEt、OPr、又はOBu等のアルコキシ基であってもよい。あるいは、R 7 及び / 又は R 8 は、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 等のオルガノシラン基であってもよい。

【0055】

各 R 9 及び各 R 10 は、それぞれ独立して、H、一価の有機基、及び無機基から選択される。あるいは、各 R 9 及び各 R 10 は、Hであってもよい。あるいは、R 9 及び / 又は R 10 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択可能である。あるいは、R 9 及び / 又は R 10 に用いられる一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテロ原子含有基は、アルキルアミン基、アルコール基、アルコキシ基、エーテル基、オルガノシラン基、オルガノチオール基、又はチオエーテル基であってもよい。あるいは、R 9 及び / 又は R 10 の1つ又は複数は、独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 等のアルキルアミン基であってもよい。あるいは、R 9 及び / 又は R 10 の1つ又は複数は、独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 等のアルコール基、アルコキシ基、又はエーテル基から選択可能である。あるいは、R 9 及び / 又は R 10 の1つ又は複数は、独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Me})_3$ 又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{Et})_3$ 等のオルガノシラン基であってもよい。あるいは、R 9 及び / 又は R 10 の1つ又は複数は、独立に、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 等のオルガノチオール基及びチオエーテル基から選択可能である。下付き文字 d 及び下付き文字 e は、それぞれ、窒素原子に対する単結合が存在する場合、2 であり、窒素原子に対する二重結合が存在する場合に、1 である。

【0056】

各 R 32 は、独立に、H、一価の有機基、又は一価の無機基である。下付き文字 p は、1 又は 2 である。あるいは、R 32 は、Hであってもよい。あるいは、R 32 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、独立に、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択可能である。あるいは、R 32 に用いられる一価の有機基は、エステル基等のヘテロ原子含有基であってもよい。あるいは、R 32 に用いられる一価の無機基は、亜硝酸塩基又はニトリル基であってもよい。あるいは、1つ又は複数の R 32 は、亜硝酸塩基、ニトリル基、及びエステル基から選択可能である。あるいは、R 10 及び R 7 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 9 及び R 8 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 7 及び R 32 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 8 及び R 32 を組み合わせて、環状部を形成することができる。

【0057】

一般式 (i i i) の配位子の例として、

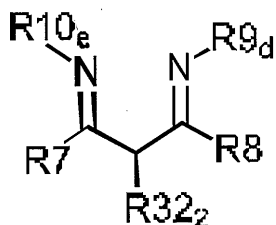
10

20

30

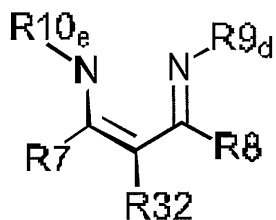
40

【化 1 4】

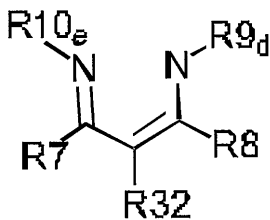


以下に示す配位子 [9 1] ~ [1 0 0] 等の式、の異性体、並びに、一般式、

【化 1 5】

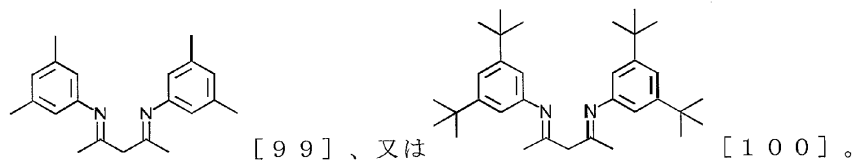
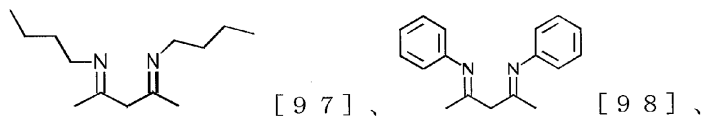
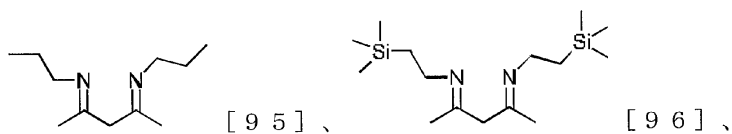
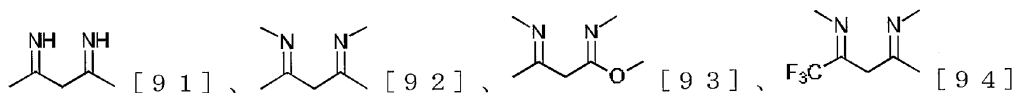


及び／又は



を有する 1 つ又は複数の異性体を含む、それらの相当する - イミン化 - アミン化異性体が挙げられ、式中、R 7、R 8、R 9、R 1 0、R 3 2、下付き文字 d 及び下付き文字 e は、上記のとおりである。あるいは、選択される配位子は、上記異性体の 1 つ又は複数であることができる。あるいは、配位子は、上記異性体のいずれか 1 つであることができる。あるいは、配位子は、以下に示す配位子 [9 1] ~ [1 0 0]、並びにそれらの対応する異性体の、いずれか 1 つであることができる。あるいは、配位子は、下記の配位子 [9 1] ~ [1 0 0] の、いずれか 1 つであることができる：

【化 1 6】



【 0 0 5 8 】

あるいは、配位子は、一般式 (i v) を有することができ、

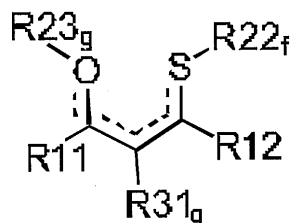
10

20

30

40

【化 17】



式中、R 1 1 及び R 1 2 は、それぞれ独立して、一価の有機基及び無機基から選択される。あるいは、一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。R 1 1 及び / 又は R 1 2 に用いられる一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基であってもよい。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルであってもよい。あるいは、R 1 1 及び / 又は R 1 2 に用いられる一価の有機基は、一価のヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテロ原子含有基は、CF₃ 又は CH₂CF₃ 等のハロゲン化アルキル基であってもよい。あるいは、R 1 1 及び / 又は R 1 2 に用いられる一価のヘテロ原子含有基は、OMe、OEt、OPr、又は OBu 等のアルコキシ基であってもよい。あるいは、R 1 1 及び / 又は R 1 2 に用いられる一価のヘテロ原子含有基は、それぞれ独立して、-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃ 又は -CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃ 等のオルガノシラン基であってもよい。

【0059】

R 2 2 及び R 2 3 は、互いに独立に、H 及び一価の有機基から選択される。下付き文字 f 及び下付き文字 g は、それぞれ、硫黄原子又は酸素原子に対する単結合が存在する場合、1 であり、硫黄原子又は酸素原子に対する二重結合が存在する場合に、0 である。あるいは、R 2 2 及び R 2 3 は、それぞれ、H であってもよい。あるいは、f 及び g は、それぞれ、0 である。

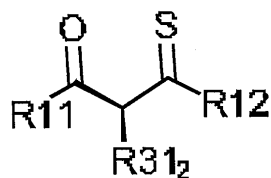
【0060】

各 R 3 1 は、独立に、H、一価の有機基、又は一価の無機基である。あるいは、各 R 3 1 は、アルキル基及び H から選択され得る。あるいは、各 R 3 1 は、H であってもよい。あるいは、R 3 1 に用いられる一価の有機基は、アルキル、アリール等の一価炭化水素基、又はアラルキル基であってもよい。あるいは、R 3 1 に用いられる一価の炭化水素基は、独立に、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルであってもよい。あるいは、R 3 1 に用いられる一価の有機基は、エステル基等のヘテロ原子含有基であってもよい。あるいは、R 3 1 に用いられる無機基は、亜硝酸塩基又はニトリル基であってもよい。あるいは、各 R 3 1 は、独立に、亜硝酸塩基、ニトリル基、及びエステル基から選択可能である。下付き文字 q は、1 又は 2 である。あるいは、R 1 1 及び R 3 1 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 1 2 及び R 3 1 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 2 2 及び R 1 2 を組み合わせて、環状部を形成することができる。あるいは、R 1 1 及び R 2 3 を組み合わせて、環状部を形成することができる。

【0061】

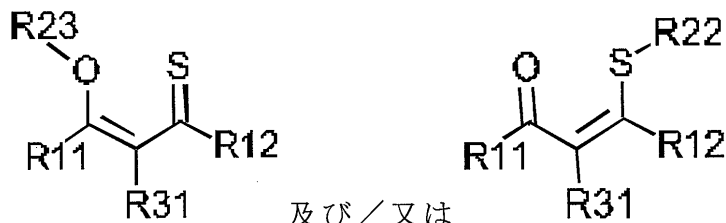
一般式 (i v) の配位子の例として、

【化 18】



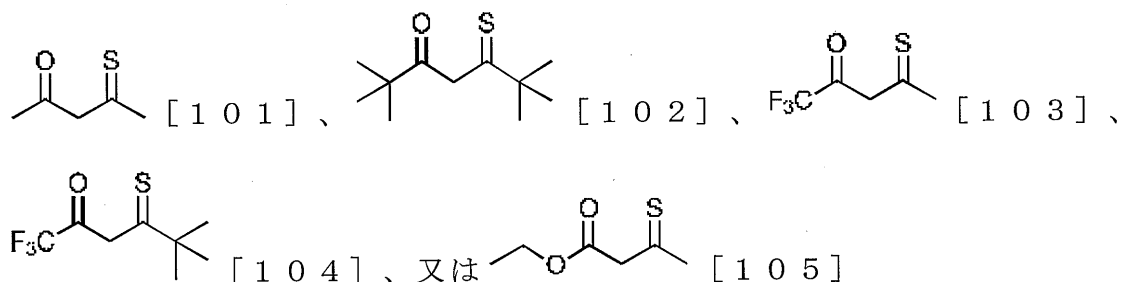
以下に示す配位子 [1 0 1] ~ [1 0 5] 等の式、の異性体、並びに、一般式、

【化 19】



を有する1つ又は複数の異性体を含む、それらの相当する異性体が挙げられ、式中、R 1 1、R 1 2、R 2 2、R 2 3、及びR 3 1は、上記のとおりである。あるいは、選択される配位子は、上記異性体の1つ又は複数であることができる。あるいは、配位子は、上記異性体のいずれか1つであることができる。あるいは、配位子は、以下に示す配位子 [1 0 1] ~ [1 0 5]、並びにそれらの対応する異性体の、いずれか1つであることができる。あるいは、配位子は、下記の配位子 [1 0 1] ~ [1 0 5] の、いずれか1つであることができる：

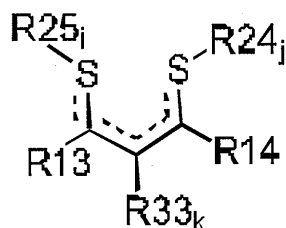
【化 20】



【0062】

あるいは、配位子は、一般式 (v)：

【化 21】



を有することができ、式中、R 1 3 及び R 1 4 は、それぞれ独立して、一価の有機基及び無機基から選択される。あるいは、R 1 3 及び/又は R 1 4 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルから選択可能である。あるいは、R 1 3 及び/又は R 1 4 に用いられる一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテロ原子含有基は、CF₃ 又は CH₂CF₃ 等のハロゲン化アルキル基であってもよい。あるいは、R 1 3 及び/又は R 1 4 に用いられるヘテロ原子含有基は、OMe、OEt、OPr、又はOBu等のアルコキシ基であってもよい。あるいは、R 1 3 及び/又は R 1 4 に用いられるヘテロ原子含有基は、-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃ 又は -CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃ 等のオルガノシラン基であってもよい。

【0063】

各 R 2 4 及び各 R 2 5 は、それぞれ独立して、一価の有機基及び H から選択される。下付き文字 i 及び下付き文字 j は、硫黄原子に対する単結合が存在する場合、1 であり、硫黄原子に対する二重結合が存在する場合に、0 である。あるいは、R 2 4 及び R 2 5 は、

それぞれ、Hである。あるいは、 i 及び j は、それぞれ、0である。

【0064】

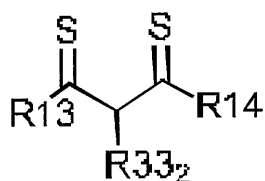
各 R_{33} は、独立に、一価の有機基、無機基、及びHから選択される。あるいは、各 R_{33} は、独立に、アルキル基及びHから選択され得る。あるいは、各 R_{33} は、Hである。あるいは、 R_{33} に用いられる一価の有機基は、アルキル基、アリール基、及びアラルキル基から選択される一価の炭化水素基であってもよい。あるいは、一価の炭化水素基は、独立に、メチル、エチル、イソプロピル、 n -プロピル、 n -ブチル、 $tert$ -ブチル、フェニル、又はベンジルから選択可能である。あるいは、 R_{33} に用いられる一価の有機基は、エステル基等のヘテロ原子含有基であってもよい。あるいは、 R_{33} に用いられる無機基は、亜硝酸塩基又はニトリル基であってもよい。あるいは、1つ又は複数の R_{33} は、独立に、亜硝酸塩基、ニトリル基、及びエステル基から選択可能である。下付き文字 k は、1又は2である。

10

【0065】

一般式(v)の配位子の例として、

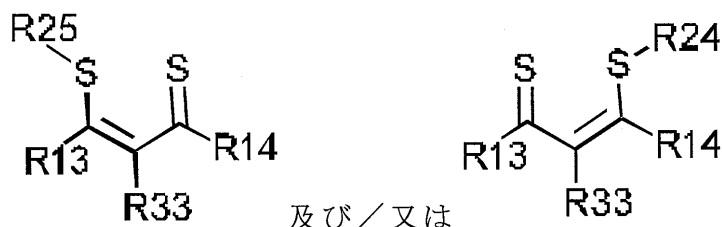
【化22】



20

下記の配位子[106]～[111]等の一般式、の異性体、並びに、式、

【化23】

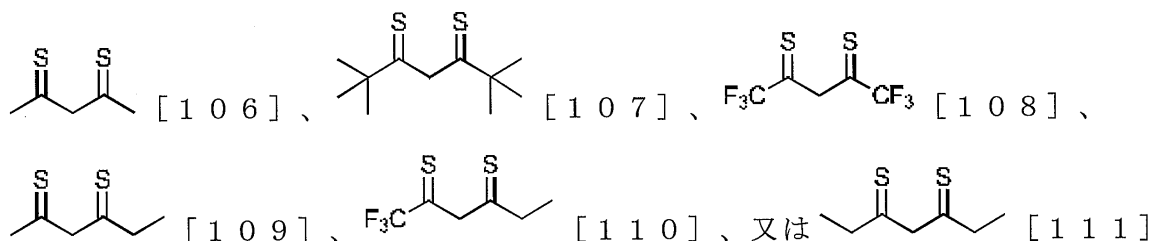


及び／又は

30

のそれらの対応する異性体が挙げられ、式中、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{24} 、 R_{25} 及び、及び R_{33} は、上記のとおりである。あるいは、選択される配位子は、上記異性体の1つ又は複数であることができる。あるいは、配位子は、上記異性体のいずれか1つであることができる。あるいは、配位子は、以下に示す配位子[106]～[111]、並びにそれらの対応する異性体の、いずれか1つであることができる。あるいは、配位子は、下記の配位子[106]～[111]の、いずれか1つであることができる：

【化24】

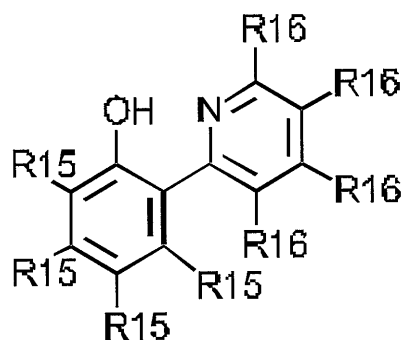


40

【0066】

あるいは、配位子は、一般式(vi)：

【化 2 5】



10

を有することができ、式中、R 1 5 及び R 1 6 は、それぞれ独立して、H、一価の有機基、又は無機基から選択される。あるいは、R 1 5 及び / 又は R 1 6 に用いられる一価の有機基は、一価の炭化水素基であってもよい。一価の炭化水素基は、アルキル基、アリール基、又はアラルキル基から選択可能である。あるいは、一価の炭化水素基は、メチル、エチル、イソプロピル、n - プロピル、n - ブチル、tert - ブチル、フェニル、又はベンジルであってもよい。あるいは、R 1 5 及び / 又は R 1 6 に用いられる一価の有機基は、ヘテロ原子含有基であってもよい。ヘテロ原子含有基は、CF₃ 又は CH₂CF₃ 等のハロゲン化アルキル基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、OMe、OEt、OPr、又は O Bu 等のアルコキシ基であってもよい。あるいは、ヘテロ原子含有基は、-CH₂CH₂CH₂-Si(Me)₃ 又は -CH₂CH₂CH₂-Si(Et)₃ 等のオルガノシラン基であってもよい。

20

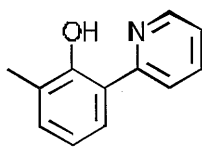
【0067】

一般式 (v i) の配位子の例として、配位子 [112] ~ [117] が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

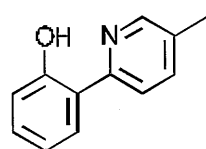
【化 2 6】



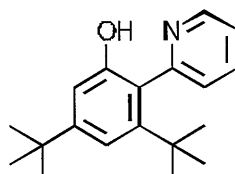
[112]、



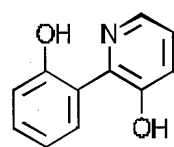
[113]、



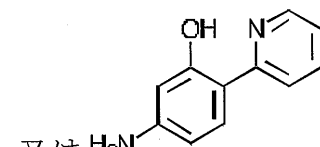
[114]、



[115]、



[116]、又は



[117]

30

40

【0068】

上記の様々な配位子は、市販されている。配位子が、一般式 (i)、一般式 (iii)、一般式 (iv)、又は一般式 (v) を有する場合、前駆体内の金属原子は、Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb；あるいは、Al、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb；あるいは、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb；あるいは、Al、Ti、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb、及び Bi；あるいは、Fe、Co から選択されるこ

50

とができ、あるいは、上記金属は、Feである。配位子が、一般式(i i)又は一般式(v i)を有する場合、前駆体内の金属原子は、Al、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Bi、Ni、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Fe、Co、及びMo；から選択されることができ、あるいは、上記金属は、Feである。あるいは、配位子が、一般式(i)、一般式(i i i)、一般式(i v)、又は一般式(v)を有する場合、前駆体内の金属原子は、Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Al、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb、及びBi；あるいは、Co及びMoから選択されることができる。あるいは、配位子が、一般式(i i i)、一般式(i v)、又は一般式(v)を有する場合、前駆体内の金属原子は、Al、Bi、Ni、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Zr、Hf、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及びYb；あるいは、Al、Ti、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Mo、Zr、Hf、Ce、Sm、Yb、及びBi；あるいは、Co及びMoから選択されることができる。

10

20

【0069】

成分(A)は、上記のような、配位子及び前駆体を含む成分を反応させ、これにより触媒的に活性な反応生成物を形成する、ことを含む方法によって調製され得る。理論に束縛されることなく、この触媒的に活性な反応生成物には、金属-配位子錯体が含まれると、考えられる。上記方法は、任意選択で、前駆体と配位子を反応させる前に、前駆体、若しくは配位子のいずれか、又は両方を溶媒中に溶解させる工程を、更に含むことができる。好適な溶媒は、成分(S)に用いられる下記のものにより、例示される。あるいは、配位子は、容器内で溶媒中に溶解されることができ、溶媒は、その後、前駆体を配位子と共に容器に加える前に除去されることができる。配位子と前駆体の量は、配位子の前駆体に対するモル比(配位子：金属の比)が100：1～1：10、あるいは1：1～10：1、あるいは1：1～6：1、あるいは1：1～4：1、あるいは1：1～3：1、あるいは1：1～2：1の範囲となるように、選択される。前駆体と配位子との組み合わせは、両者を容器内で混合する又は容器を振盪する等の、何らかの簡便な手法で、実施可能である。

30

【0070】

上記方法は、任意選択で、前駆体と配位子との反応の前及び/又は前駆体と配位子との反応の間に、塩基で処理する工程を、更に含むことができる。例えば、前駆体を、配位子との反応の前に、塩基で処理することができる。あるいは、配位子を、前駆体との反応の前に、塩基で処理することができる。あるいは、前駆体と配位子とを下記のように反応させることができ、その後反応生成物を塩基で処理することができる。例えば、上記の前駆体と配位子とを下記のように反応させることができ、その後、NaOH、KOH、NH₄OH、ジメチルホルムアミド、ピリジン、リチウムジイソプロピルアミド、NaH、NEt₃、又はLiN(SiMe₃)₂等の塩基で処理することができる。あるいは、上記のような配位子は、上記のような塩基、あるいはNaH、NEt₃、又はLiN(SiMe₃)₂で処理することができ、その後、前駆体と組み合わせることができる。あるいは、上記のような前駆体は、上記のような塩基、あるいはLiN(SiMe₃)₂で処理することができ、その後、上記のような配位子と組み合わせることができる。

40

【0071】

前駆体と配位子とを含む成分の反応は、上記のように調製された前駆体と配位子とを2

50

5 の室温 (R T) で一定時間静置して反応させる、又は加熱して反応させる等の、何らかの簡便な手法で実施可能である。加熱は、加熱マントル、加熱コイルを用いる、又は上記容器をオープンに入れる等の、何らかの簡便な手法で実施可能である。反応温度は、選択される特定の前駆体及び配位子の反応性並びに配位子：金属比を含む、様々な因子に依存するが、温度は、25 ~ 200、あるいは25 ~ 75 の範囲であることができる。反応時間は、選択される反応温度を含む、様々な因子に依存するが、反応時間は、1分 ~ 48時間、あるいは45分 ~ 60分の範囲であることができる。配位子と前駆体とを組み合わせ、その後加熱することができる。あるいは、配位子と前駆体とを組み合わせ、同時に加熱することができる。あるいは、上記方法は、前駆体と反応させる前の、又はその場での、配位子を形成する有機前駆体の反応を、更に含むことができる。例えば、アセチルアセトナート官能性有機前駆体は、アミノ官能性有機前駆体と反応して、その場で一般式 (i i i) の配位子を形成することができる。

10

【 0 0 7 2 】

成分 (A) の触媒的に活性な反応生成物を調製する上記方法は、任意選択で、反応後に溶媒を添加することを、更に含むことができる。好適な溶媒は、成分 (S) に用いられる下記のものにより、例示される。あるいは、上記方法は、(例えば、加熱の前の又は加熱の間の前駆体と配位子との組み合わせを容易にするため用いられる) 溶媒が存在する場合、任意選択で、反応副産物及び/又は溶媒を除去することを、更に含むことができる。副産物には、例えば、H - A (式中、A は、一般式 (P) で上記定義のとおりである)、又は配位子が前駆体と反応する際に前駆体から脱離する有機基の反応の結果生じる全ての化学種が、含まれる。副産物は、加熱による又は真空下でのはぎ取り又は蒸留、あるいはこれらの組み合わせ等の、何らかの j 簡便な手段で除去可能である。その結果得られる、単離された金属 - 配位子錯体は、成分 (A) の触媒的に活性な反応生成物として、使用可能である。

20

【 0 0 7 3 】

あるいは、成分 (A) としての触媒的に活性な反応生成物が使用される前に、反応副産物は、除去されない。例えば、配位子及び前駆体は、溶媒を除去して又は溶媒を除去することなく、上記のとおり反応可能であり、その結果得られる触媒的に活性な反応生成物 (金属 - 配位子錯体、並びに反応副産物及び、任意選択で、溶媒又は希釈剤を含む) は、成分 (A) として使用可能である。理論に束縛されることなく、副産物は、金属 - 配位子錯体と共に縮合反応触媒として、あるいは金属 - 配位子錯体の共触媒又は活性化剤として、機能できると、考えられる。従って、反応生成物は、縮合反応を触媒可能である。

30

【 0 0 7 4 】

あるいは、組成物は、スズ触媒を含まないものであることができる。あるいは、組成物は、成分 (A) 以外の成分 (B) 上の加水分解性基の縮合反応を触媒する、いかなる金属 - 配位子錯体も含まないことができる。あるいは、組成物は、成分 (A) 以外の金属縮合反応触媒を含まない場合がある。あるいは、組成物は、成分 (A) 以外の成分 (B) 上の加水分解性基の縮合反応を触媒する、いかなる成分も含まなくて良い。

【 0 0 7 5 】

成分 (A) は、組成物内に触媒的に有効な量で存在している。その正確な量は、成分 (A) の反応性、成分 (B) の種類及び量、並びに、存在する場合、何らかの付加成分の種類及び量を含む、様々な要因に依存する。しかしながら、組成物中の成分 (A) の量は、組成物中の全ての成分の総重量に基づいて、百万分の一 (1 p p m) ~ 5 %、あるいは、0 . 1 % ~ 2 %、あるいは、1 p p m ~ 1 %、の範囲であることができる。

40

【 0 0 7 6 】

成分 (B) は、ケイ素含有ベースポリマー (ベースポリマー) である。成分 (B) は、共有結合している、1分子当たり平均1個又はそれ以上の加水分解性置換基を有する、ポリマー主鎖を、含む。あるいは、1個又はそれ以上の加水分解性置換基は、加水分解性シリル置換基である。ポリマー主鎖は、ポリジオルガノシロキサン、有機ポリマー主鎖、又はシリコン - 有機コポリマー主鎖 (ポリマー主鎖内の原子と共有結合している1個又は

50

それ以上の加水分解性シリル置換基を有する)等のポリオルガノシロキサンから、選択可能である。あるいは、成分(B)のポリマー主鎖は、ポリオルガノシロキサン主鎖又は有機主鎖であることができる。あるいは、成分(B)のポリマー主鎖は、ポリオルガノシロキサン主鎖であることができる。加水分解性置換基は、水素原子；ハロゲン原子；アセトアミド基、ベンズアミド基、又はメチルアセトアミド基等のアミド基；アセトキシ基等のアシロキシ基；アルコキシク又はアルケニルオキシ基等の炭化水素オキシ基；アミノ基；水酸基；メルカプト基；オキシモ基；ケトキシモ基；アルコキシシリルハイドロカルビレン基；あるいはこれらの組み合わせにより、例示される。あるいは、成分(B)は、1分子当たり平均2個又はそれ以上の加水分解性置換基を有することができる。成分(B)中の加水分解性置換基は、ポリマー主鎖上の末端位置、側鎖位置、あるいは末端位置と側鎖位置との両方に、配置可能である。あるいは、成分(B)中の加水分解性置換基は、ポリマー主鎖上の1つ又はそれ以上の末端位置に配置可能である。成分(B)は、直鎖構造、分岐構造、環状構造、又は樹脂性構造を、含むことができる。あるいは、成分(B)は、直鎖構造、分岐構造、又は環状構造を、含むことができる。あるいは、成分(B)は、直鎖構造、又は分岐構造を、含むことができる。あるいは、成分(B)は、直鎖構造を含むことができる。あるいは、成分(B)は、直鎖構造及び樹脂状構造を、含むことができる。成分(B)は、ホモポリマー又はコポリマーあるいはこれらの組み合わせを、含むことができる。

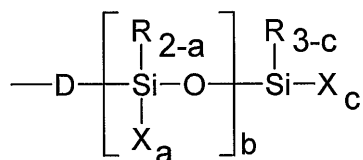
10

【0077】

成分(B)は、式(i i)：の基の中に含有される加水分解性置換基を有することができる：

20

【化27】



式中、各Dは、独立に、酸素原子、二価の有機基、二価のシリコン有機基、又は二価の炭化水素基と二価のシロキサン基との組み合わせを示し、各Xは、独立に、加水分解性置換基を示し、各Rは、独立に、一価の炭化水素基を示し、下付き文字cは、0、1、2、又は3を示し、下付き文字aは、0、1、又は2を示し、下付き文字bは、0又は1以上の値を有するが、平均して少なくとも1個のXが式の中に存在するように、(a+c)の合計は少なくとも1である。あるいは、下付き文字bは、0~18の範囲の値を有することができる。

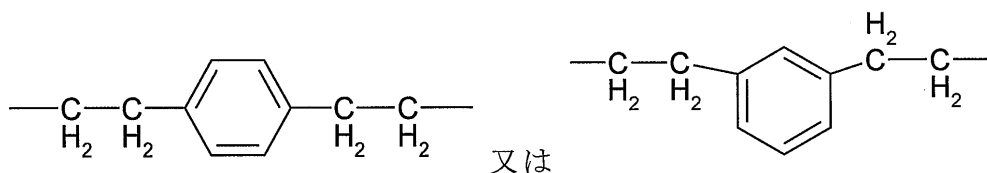
30

【0078】

あるいは、各Dは、独立に、酸素原子及び二価の炭化水素基から選択可能である。あるいは、各Dは、酸素原子であることができる。あるいは、各Dは、エチレン、プロピレン、ブチレン、又はヘキシレン等のアルキレン基；フェニレン等のアリーレン基；あるいは、

【化28】

40



等のアルキルアリーレン基により例示される、二価の炭化水素基であることができる。あるいは、Dの一例は、酸素原子であることができ、一方、Dの異なる一例は、二価の炭化水素基である。

【0079】

50

あるいは、各 X は、アルコキシ基；アルケニルオキシ基；アセトアミド基、メチルアセトアミド基、又はベンズアミド基等のアミド基；アセトキシ基等のアシルオキシ基；アミノ基；アミノオキシ基；水酸基；メルカプト基；オキシモ基；ケトキシモ基；並びにハロゲン原子からなる群から、独立に選択される、加水分解性置換基であることができる。あるいは、各 X は、アルコキシ基、アミド基、アシルオキシ基、アミノ基、水酸基、及びオキシモ基からなる群から、独立して選択可能である。

【 0 0 8 0 】

あるいは、上記式中の各 R は、炭素原子が 1 個～20 個のアルキル基、炭素原子が 6 個～20 個のアリール基、及び炭素原子が 7 個～20 個のアラルキル基から、独立に、選択可能である。

【 0 0 8 1 】

あるいは、下付き文字 b は、0 であることができる。

【 0 0 8 2 】

成分 (B) は、上記の式 (i i) によって表される基を、ベースポリマーの 0 . 2 m o l % ～ 1 0 m o l % 、あるいは 0 . 5 m o l % ～ 5 m o l % 、あるいは 0 . 5 m o l % ～ 2 . 0 m o l % 、あるいは 0 . 5 m o l % ～ 1 . 5 m o l % 、あるいは 0 . 6 m o l % ～ 1 . 2 m o l % の範囲の量で、含むことができる。

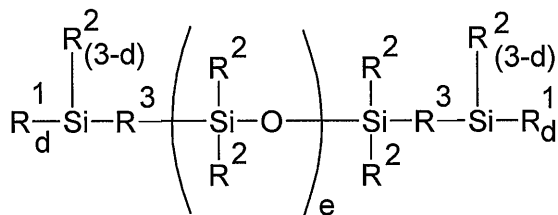
【 0 0 8 3 】

成分 (B) は、直鎖構造を有するポリオルガノシロキサン主鎖、すなわち、ポリジオルガノシロキサン主鎖を、有することができる。成分 (B) がポリジオルガノシロキサン主鎖を有する場合、成分 (B) は、アルコキシ末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、アルコキシシリルハイドロカルビレン末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、水酸末端封鎖ポリジオルガノシロキサン、又はこれらの組み合わせを、含むことができる。

【 0 0 8 4 】

成分 (B) は、式 (I) :

【 化 2 9 】



のポリジオルガノシロキサンを含むことができ、式中、各 R^1 は、独立に、加水分解性置換基であり、各 R^2 は、独立に、一価の有機基であり、各 R^3 は、独立に、酸素原子又は二価の炭化水素基であり、各下付き文字 d は、独立に、1、2 又は 3 であり、下付き文字 e は、ポリジオルガノシロキサンが、25 での少なくとも 100 mPa・s の粘度及び / 又は少なくとも 87 の重合度 (DP) を有するのに十分な、大きい値を有する整数である。DP は、ポリスチレン標準校正を用いる GPC により、測定可能である。あるいは、下付き文字 e は、1～200,000 の範囲の値を有することができる。

【 0 0 8 5 】

R^1 に用いられる好適な加水分解性置換基には、基 X に関する上記の加水分解性置換基が含まれるが、これらに限定されるものではない。あるいは、 R^1 に用いられる加水分解性置換基は、ハロゲン原子、アセトアミド基、アセトキシ等のアシルオキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、水酸基、オキシモ基、ケトキシモ基、及びメチルアセトアミド基から、選択可能である。

【 0 0 8 6 】

R^2 に用いられる好適な有機基には、炭化水素基及びハロゲン化炭化水素基等の、一価の有機基が含まれるが、これらに限定されるものではない。 R^2 に用いられる一価の炭化水素基の例として、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル

10

20

30

40

50

、ウンデシル、及びオクタデシル等のアルキル；シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル；フェニル、トリル、キシリル、及びベンジル等のアリール；並びに、2-フェニルエチル等のアラルキルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。R²に用いられる一価のハロゲン化炭化水素基の例として、クロロメチル基及びクロロプロピル基等の塩素化アルキル基；フルオロメチル、2-フルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、4,4,4-トリフルオロブチル、4,4,4,3,3-ペンタフルオロブチル、5,5,5,4,4,3,3-ヘプタフルオロペンチル1、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル1、及び8,8,8,7,7-ペンタフルオロオクチル等のフッ素化アルキル基；2,2-ジクロロシクロプロピル、2,3-ジクロロシクロペンチル等の塩素化シクロアルキル基；並びに、2,2-ジフルオロシクロプロピル、2,3-ジフルオロシクロブチル、3,4-ジフルオロシクロヘキシル、及び3,4-ジフルオロ-5-メチルシクロヘブチル等のフッ素化シクロアルキル基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。R²に用いられる他の一価の有機基の例として、グリシドキシアルキル等の酸素原子で置換された炭化水素基、及びアミノアルキル等の窒素原子で置換された炭化水素基、並びにシアノエチル及びシアノプロピル等のシアノ官能基が挙げられるが、これらに限定されるものではない。あるいは、各R²は、メチル等のアルキル基であることができる。

【0087】

成分(B)は、上記の式(I)において、各下付き文字dが1であって、各R³が酸素原子である場合に、 $\text{R}^1\text{R}^2_2\text{SiO}-(\text{R}^2_2\text{SiO})_e-\text{SiR}^2_2\text{R}^1$ 、を有することができ、式中、R¹及びR²は、上記のとおりであり、下付き文字e'は、式(I I)のポリオルガノシロキサンに上記の粘度を与えるのに十分な値を有している。あるいは、下付き文字e'は、1~200,000、あるいは50~1,000、あるいは200~700の範囲の値を有することができる。

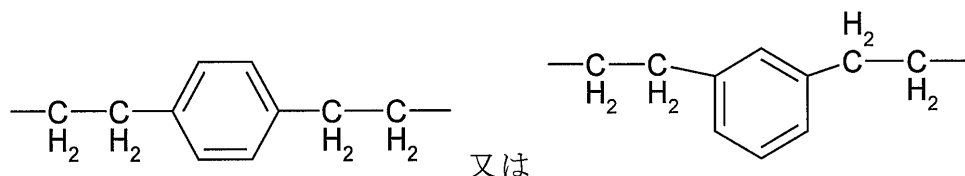
【0088】

あるいは、成分(B)は、上記の式(I I)の水酸基官能性ポリオルガノシロキサンを含むことができ、式中、各R¹は、水酸基であることができ、各R²は、メチル等のアルキル基であることができ、下付き文字e'は、水酸基官能性ポリオルガノシロキサンが25℃で少なくとも100mPa・sの粘度を有するような値を有することができる。あるいは、下付き文字e'は、50~700の範囲の値を有することができる。典型的水酸末端封鎖ポリオルガノシロキサンは、水酸末端封鎖ポリジメチルシロキサンである。成分(B)として用いられる水酸末端封鎖ポリオルガノシロキサンは、対応するオルガノハロシランの加水分解及び縮合、又は環式ポリオルガノシロキサンの平衡化等の、当該技術分野において既知の方法により調製可能である。

【0089】

あるいは、成分(B)は、例えば、上記の式(I)において、各R³が、二価の炭化水素基、又は二価の炭化水素基と二価のシロキサン基との組み合わせである場合に、アルコキシシリルヒドロカルビレン末端封鎖ポリオルガノシロキサンを含むことができる。各R³は、エチレン、プロピレン、又はヘキシレン等のアルキレン基；フェニレン等のアリレン基；あるいは、

【化30】



等のアルキルアリーレン基であることができる。あるいは、各R¹及び各R²は、アルキルであることができ、各R³は、エチレン等のアルキレンであることができ、各下付き文字dは、3であることができる。

【0090】

アルコキシシリルヒドロカルビレン末端封鎖ポリジオルガノシロキサンは、ビニル末端ポリジメチルシロキサンを（アルコキシシリルヒドロカルビル）テトラメチルジシロキサンと反応させることにより、調製され得る。

【0091】

あるいは、成分（B）は、湿気硬化型のシラン官能性有機ポリマーを含むことができる。あるいは、有機ポリマーは、ポリマー主鎖中の少なくとも半分の原子が、ケイ素原子に結合した加水分解性置換基を含有する末端湿気硬化型性シリル基を有する炭素原子である、ポリマーであることができる。有機ポリマーは、例えば、炭化水素ポリマー、ポリエーテル、アクリレートポリマー、ポリウレタン、及びポリ尿素から選択されることができる。

10

【0092】

成分（B）は、エラストマーであること、すなわち、0 未満のガラス転移温度（ T_g ）を有すること、が可能である。成分（B）がエラストマーである場合、成分（B）は、上記 T_g に基づいて、一般に熱可塑性ポリマーと呼ばれる、半結晶性で非晶質のポリオレフィン（例えば、 α -オレフィン）から区別され得る。

【0093】

成分（B）は、シリル化ポリ（ α -オレフィン）、イソ-モノ-オレフィンとビニル芳香族モノマーとのシリル化コポリマー、ジエンとビニル芳香族モノマーとのシリル化コポリマー、オレフィンとジエンとのシリル化コポリマー（例えば、任意選択で、ハロゲン化されることのできる、ポリイソブチレンとイソブレンから調製されるシリル化ブチルゴム）、又はこれらの組み合わせ（シリル化コポリマー）、イソ-モノ-オレフィンのシリル化ホモポリマー、ビニル芳香族モノマーのシリル化ホモポリマー、ジエンのシリル化ホモポリマー（例えば、シリル化ポリブタジエン又はシリル化水素添加ポリブタジエン）、あるいはこれらの組み合わせ（シリル化ホモポリマー）又はシリル化コポリマーとシリル化ホモポリマーとの組み合わせを、含むことができる。本出願の目的のため、シリル化コポリマー及びシリル化ホモポリマーは、総括的に「シリル化ポリマー」と呼ばれる。シリル化ポリマーは、任意選択で、シリル化ポリマーの原子に共有結合している、1つ又は複数のハロゲン基、特に臭素基を、含有することができる。

20

【0094】

好適なモノ-イソ-オレフィンの例として、イソブチレン、イソペンチレン、イソヘキシレン、及びイソヘプチレン等のイソアルキレン；あるいはイソブチレンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適なビニル芳香族モノマーの例として、 α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、及びパラ-メチルスチレン等のアルキルスチレン；あるいはパラ-メチルスチレンが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好適なアルキル基の例として、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、及び t -ブチル；あるいはメチルが挙げられる。好適なアルケニル基の例として、ビニル、アリル、プロベニル、ブテニル、及びヘキセニル；あるいはビニルが挙げられる。シリル化有機コポリマーは、20,000~500,000、あるいは50,000~200,000、あるいは20,000~100,000、あるいは25,000~50,000、あるいは28,000~35,000の範囲の M_n を有することができ、 M_n の値は、モル当たりのグラム数（ g/mol ）で表され、トリプル検出サイズ排除クロマトグラフィーで測定され、ポリスチレン分子量標準に基づいて算出された。

30

40

【0095】

好適なシリル化ポリ（ α -オレフィン）の例は、当該技術分野において既知であり、市販されている。例として、VESTOPLAST（登録商標）として販売されている、縮合反応硬化性シリル化ポリマーが挙げられ、Marl、ドイツ、欧州のDegussa AG Coatings & Colorants社から購入可能である。

【0096】

簡潔に述べると、シリル化コポリマーを調製する方法には、i) 4個~7個の炭素原子

50

を有するイソ・モノ・オレフィンの残部を含む少なくとも50モル%の繰り返し単位、及びビニル芳香族モノマーの残部を含む最大で50モル%の繰り返し単位を、有するオレフィンコポリマー；ii) 少なくとも2つの加水分解基及び少なくとも1つのオレフィン性不飽和炭化水素基又は炭化水素オキシ基を有するシラン；並びにiii) フリーラジカル発生剤を、接触させることが含まれる。

【0097】

あるいは、シリル化コポリマーは、既知の方法（例えば、イソシアネート官能性アルコキシシランとの反応、Na存在下での塩化アリルとの反応とその後のヒドロシリル化）によって、市販の水酸化ポリブタジエン（例えば、Paris、FranceのCray Valley SA社から商品名Poly BD及びKrasolで市販されているもの）を転化することを含む方法により、調製可能である。

10

【0098】

あるいは、好適なシリル改質炭化水素ポリマーの例として、テレキーリックポリマー（両端二官能性ポリマー）の形で市販されているシリル改質ポリイソブチレンが挙げられる。シリル改質ポリイソブチレンは、例えば、リビングアニオン重合、原子移動ラジカル重合、又は連鎖移動重合により調製されたポリイソブチレンと反応可能な、ジアルコキシアリルシリルプロピルメタクリレート又はトリアルコキシシリルプロピルメタクリレート等のシリル置換アルキルアクリレートモノマー又はシリル置換アルキルメタクリレートモノマーに由来する、硬化性シリル基を含有することができる。

【0099】

20

あるいは、成分(B)は、ポリエーテルを含むことができる。ポリエーテルの一種は、式 $(-C_tH_{2t}-O-)$ の繰り返しオキシアリル単位を含む、ポリオキシアリルポリマーであり、式中、下付き文字tは、2～4の範囲の値を有する整数である。ポリオキシアリルポリマーは、典型的に、末端水酸基を有し、例えば、末端水酸基の過剰量のアルキルトリアルコキシシランとの反応で末端アルキルジアルコキシシリル基が導入されることにより、ケイ素原子に結合した加水分解性置換基を有するシリル基によって容易に末端封鎖され得る。あるいは、重合は、ヒドロシリル化型プロセスによって、生じ得る。大部分がオキシプロピレン単位で構成されるポリオキシアリル単位は、数多くの封止剤用途に好適な特性を有することができる。末端アルキルジアルコキシシリル基又はトリアルコキシシリル基を有するポリオキシアリルポリマー、特にポリオキシプロピレンは、成分(A)及び水分の存在下で、互いに反応することができる。これらのベースポリマーを含有する本組成物は、任意選択で、更に架橋剤を含むことができる。

30

【0100】

また、加水分解性シリル基を有する有機ポリマーは、アクリレートエステルモノマー及び/又はメタクリレートエステルモノマーの付加重合体であって、アクリレートポリマー中に少なくとも50モル%のモノマー繰り返し単位を含むことができる、アクリレートポリマーであることができる。好適なアクリレートエステルモノマーの例は、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、及び2-エチルヘキシルアクリレートである。好適なメタクリレートエステルモノマーの例は、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、メチルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、及びラウリルメタクリレートである。いくつかの用途用に、アクリレートポリマーは、常温未満のT_gを有することができ、かつアクリレートポリマーは、メタクリレートポリマーよりT_gが低いポリマーを形成できる。典型的なアクリレートポリマーは、ポリブチルアクリレートである。アクリレートポリマーは、スチレン、アクリロニトリル、又はアクリルアミド等の他のモノマーを少量含有できる。アクリレートポリマーは、従来からのラジカル重合、あるいは、原子移動ラジカル重合等のリビングラジカル重合、可逆的付加開裂連鎖移動重合、又はリビングアニオン重合を含むアニオン重合等の、様々な方法によって調製することができる。硬化性シリル基は、例えば、シリル置換アルキルアクリレ

40

50

ートモノマー又はシリル置換アルキルメタクリレートモノマーから誘導可能である。ジアルコキシアルキルシリル基又はトリアルコキシシリル基等の加水分解性シリル基は、例えば、ジアルコキシアルキルシリルプロピルメタクリレート又はトリアルコキシシリルプロピルメタクリレートから、誘導可能である。アクリレートポリマーが、原子移動ラジカル重合、連鎖移動重合、又はリビングアニオン重合等の反応性末端基を形成する重合法により調製されている場合、アクリレートポリマーは、シリル置換アルキルアクリレートモノマー又はシリル置換アルキルメタクリレートモノマーと容易に反応して、末端加水分解性シリル基を形成することができる。

【0101】

シリル改質ポリウレタン又はシリル改質ポリ尿素は、例えば、末端エチレン性不飽和基を有するポリウレタン又はポリ尿素と、加水分解性基とSi-H基とを含有するシリルモノマー、例えば、ジアルコキシアルキルケイ素水素化物又はトリアルコキシケイ素水素化物、との反応により、調製可能である。

【0102】

あるいは、ベースポリマーは、少なくとも1個のポリオルガノシロキサン基のブロックと少なくとも1個の有機ポリマー鎖のブロックとを含む、シリコーン-有機ブロックコポリマー主鎖を有することができる。ポリオルガノシロキサン基は、式： $-(R^4)_fSiO_{(4-f)/2}-$ 、の基を含むことができ、式中、各 R^4 は、独立に、1個18個の炭素原子を有する炭化水素基、クロロメチル、パーフルオロブチル、トリフルオロエチル、及びナノフルオロヘキシル等の1個ないし18個の炭素原子を有するハロゲン化炭化水素基、最大18個の炭素原子を有する炭化水素オキシ基、等の有機基、あるいは、(メタ)アクリル基又はカルボキシル基等の酸素原子含有基；アミノ官能基、アミド官能基、及びシアノ官能基等の窒素原子含有基；メルカプト基等の硫黄原子含有基；により例示される他の有機基であり、下付き文字 f は、平均して、1~3、あるいは1.8~2.2の範囲の値を有する。

【0103】

あるいは、各 R^4 は、1個~10個の炭素原子を有する炭化水素基又はハロゲン化炭化水素基であることができ、下付き文字 f は、0、1、又は2であることができる。 R^4 に用いられる好適な基の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ビニル、シクロヘキシル、フェニル、トリル基；3,3,3-トリフルオロプロピル、クロロフェニル、-(ベルフルオロブチル)エチル、又はクロロシクロヘキシル基等の塩素又はフッ素で置換されたプロピル基が挙げられる。

【0104】

ポリマー主鎖中の有機ブロックは、例えば、ポリ(-メチルスチレン)、ポリ(ビニルメチルスチレン)、ジエン、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)、及びポリ(p-トリメチルシリル-メチルスチレン)等のポリスチレン及び/又は置換ポリスチレンを含むことができる。ポリマー主鎖中に組み込まれることができる他の有機基には、アセチレン末端オリゴフェニレン、ビニルベンジル末端芳香族ポリスルホンオリゴマー、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステル系モノマー、ポリアルキレン、ポリウレタン、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリアミド、及び芳香族ポリアミドが含まれる。

【0105】

あるいは、成分(B)に用いられるシロキサン有機ブロックコポリマー中の有機ポリマーブロックは、平均的な式： $(-C_gH_{2g}-O-)_n$ 、で示される繰り返しオキシアルキレン単位を含むポリオキシアルキレン系ブロックであることができ、式中、下付き文字 g は、2~4の範囲の値を有する整数であり、下付き文字 n は、少なくとも4の整数である。各ポリオキシアルキレンポリマーブロックの数平均分子量(M_n)は、300~10,000の範囲であることができる。更に、オキシアルキレン単位は、ポリオキシアルキレンブロック全体で必ずしも同一ではなく、単位毎に異なることができる。例えば、ポリオキシアルキレンブロックは、オキシエチレン単位 $(-C_2H_4-O-)$ 、オキシプロピレン単位 $(-C_3H_6-O-)$ 、又はオキシブチレン単位 $(-C_4H_8-O-)$ 、あるい

10

20

30

40

50

はこれらの組み合わせを、含むことができる。あるいは、ポリオキシアルキレンポリマーの主鎖は、実質的にはオキシエチレン単位及び／又はオキシプロピレン単位からなることができる。他のポリオキシアルキレンブロックは、例えば、構造： $- [- R^5 - O - (- R^6 - O -)_i - Pn - CR^7_2 - Pn - O - (- R^6 - O -)_j - R^5] -$ の単位を含むことができ、式中、 Pn は、1, 4-フェニレン基であり、各 R^5 は、同一である又は異なっていて、2個～8個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、各 R^6 は、同一である又は異なっていて、エチレン基又はプロピレン基であり、各 R^7 は、同一である又は異なっていて、水素原子又はメチル基であり、下付き文字 i 及び j は、それぞれ、3～30の範囲の値を有する正の整数を表す。

【0106】

あるいは、成分(B)は、成分(B)に関して上記したポリマーのうちの1つに加えて又はその代わりに、シリコーン樹脂を含むことができる。好適なシリコーン樹脂は、MQ樹脂によって例示され、MQ樹脂は、式：

$R^{29}_w R^{30}_{(3-w)} SiO_{1/2}$ ；及び式： $SiO_{4/2}$ ；のシロキサン単位を含み、式中、 R^{29} 及び R^{30} は、メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、ウンデシル、及びオクタデシル等のアルキル；シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル；フェニル、トリル、キシリル、及びベンジル等のアリール；並びに2-フェニルエチル等のアラルキル；によって例示される一価の炭化水素基；クロロメチル基及びクロロプロピル基等の塩素化アルキル基；フルオロメチル、2-フルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、4, 4, 4, 3, 3-ペンタフルオロブチル、5, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ヘプタフルオロペンチル、6, 6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル、及び8, 8, 8, 7, 7-ペンタフルオロオクチル等のフッ素化アルキル基；2, 2-ジクロロシクロプロピル、2, 3-ジクロロシクロペンチル等の塩素化シクロアルキル基；並びに2, 2-ジフルオロシクロプロピル、2, 3-ジフルオロシクロブチル等のフッ素化シクロアルキル基；によって例示されるハロゲン化炭化水素基；等の一価の有機基、また、グリシドキシアルキル等の酸素原子で置換された炭化水素基、アミノアルキル等の窒素原子で置換された炭化水素基、並びにシアノエチル及びシアノプロピル等のシアノ官能性基等の、他の一価の有機基であり、下付き文字 w のそれぞれの例は、0、1、又は2である。あるいは、各 R^{29} 及び各 R^{30} は、アルキル基であることができる。MQ樹脂は、0.5：1～1.5：1の範囲の、M単位対Q単位のモル比(M：Q)を有することができる。これらのモル比は、 $Si^{29} NMR$ 分光法により簡単に測定される。この技法は、シリコーン樹脂の総水酸基量に加えて、シリコーン樹脂及び当初のシリコーン樹脂中に存在したネオペンタマー、 $Si(OSiMe_3)_4$ 、に由来する、 $R^{29}_3 SiO_{1/2}$ （「M」）単位と $SiO_{4/2}$ （「Q」）単位の濃度を定量的に測定することができる。

【0107】

MQシリコーン樹脂は、ベンゼン、トルエン、キシレン、及びヘプタンによって例示される液体炭化水素等の溶媒に、又は低粘度環式ポリジオルガノシロキサン及び直鎖状ポリジオルガノシロキサン等の液体有機ケイ素化合物)に、可溶である。

【0108】

MQシリコーン樹脂は、式： $X'' SiO_{3/2}$ 、によって表される末端単位を、2.0%又はそれ以下、あるいは0.7%又はそれ以下、あるいは0.3%又はそれ以下、含むことができ、式中、 X'' は、水酸基、あるいは、メトキシ及びエトキシ等のアルコキシ；イソプロペニルオキシ等のアルケニルオキシ；メチルエチルケトキシモ等のケトキシモ；アセトキシ等のカルボキシ；アセトアミドキシ等のアミドキシ；並びにN, N-ジメチルアミノキシ等のアミノキシ；などの加水分解性基を表す。シリコーン樹脂中に存在するシラノール基の濃度は、FTIRを用いて決定することができる。

【0109】

MQシリコーン樹脂の所望される流動特性達成のために所望されるMnは、シリコーン樹脂のMn、及びこの成分中に存在する、 R^{29} により表される有機基の種類に、少なく

10

20

30

40

50

とも部分的に依存する。MQシリコーン樹脂のMnは、典型的に、3,000より大きく、より典型的には、4500~7500である。

【0110】

MQシリコーン樹脂は、任意の好適な方法で調製可能である。この種のシリコーン樹脂は、報告によると、対応するシランの共加水分解により、又は当該技術分野において既知のシリカヒドロゾルキャッピング法により、調製されている。簡単に述べると、この方法には、酸性条件下でシリカヒドロゾルを、トリメチルクロロシラン等の加水分解性トリオルガノシラン、ヘキサメチルジシロキサン等のシロキサン、又はそれらの組み合わせと、反応させることと、M単位及びQ単位を含む生成物(MQ樹脂)を回収することが、含まれる。得られるMQ樹脂は、2重量パーセント~5重量パーセントのケイ素結合水酸基を含有することができる。

10

【0111】

MQシリコーン樹脂の調製に用いられる中間体は、式： R^{29}_3SiX 、のトリオルガノシランであることができ、式中、Xは、成分(B)に関して上述したように、加水分解性基を表し、ハロゲン、アルコキシ、又は水酸基等の4つの加水分解性基を有するシラン、又はケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属ケイ酸塩のいずれかである。

【0112】

いくつかの組成物において、シリコーン樹脂中のケイ素結合水酸基(すなわち、 $HO-R^{29}_3SiO_{1/2}$ 基又は $HO-SiO_{3/2}$ 基)の量が、シリコーン樹脂の総重量の0.7重量%未満、あるいは0.3重量%未満であることが、望ましい。シリコーン樹脂の調製中に形成されるケイ素結合水酸基は、シリコーン樹脂を、好適な末端基を含有する、シラン、ジシロキサン、又はジシラザンと反応させることにより、トリヒドロカルビルシロキシ基又は加水分解性基に転化される。加水分解性基を含有するシランは、シリコーン樹脂のケイ素結合水酸基の化学量論的量よりも過剰に添加される場合がある。

20

【0113】

様々な好適なMQ樹脂は、Midland、MI、U.S.A.のDow Corning社、Albany、N.Y.、U.S.A.のMomentive Performance Materials社、及びEast Brunswick、N.J.、U.S.A.のBluestar Silicones USA等から市販されている。例えば、DOW CORNING(登録商標)MQ-1600固形樹脂、DOW CORNING(登録商標)MQ-1601固形樹脂、及びDOW CORNING(登録商標)1250界面活性剤、DOW CORNING(登録商標)7466樹脂、及びDOW CORNING(登録商標)7366樹脂(いずれも、Dow Corning社から市販されている)は、本明細書に記載の方法での使用に好適である。あるいは、同様にDow Corning社から市販されている、DOW CORNING(登録商標)MQ-1640フレーク樹脂のように、M単位、T単位、及びQ単位を含有する樹脂も、使用可能である。このような樹脂は、有機溶媒の溶液として供給可能である。

30

【0114】

あるいは、シリコーン樹脂は、シルセスキオキサン樹脂、すなわち、式($R^{31}_3SiO_{3/2}$)のT単位を含有する樹脂を含むことができる。各 R^{31} は、独立に、水素原子及び一価の有機基：メチル、エチル、プロピル、ペンチル、オクチル、デシル、ドデシル、ウンデシル、及びオクタデシル等のアルキル；シクロペンチル及びシクロヘキシル等のシクロアルキル；フェニル、トリル、キシリル、及びベンジル等のアリール；並びに2-フェニルエチル等のアラールキル；によって例示される一価の炭化水素基：クロロメチル基及びクロロプロピル基等の塩素化アルキル基；フルオロメチル、2-フルオロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、4,4,4-トリフルオロブチル、4,4,4,3,3-ペンタフルオロブチル、5,5,5,4,4,3,3-ヘプタフルオロペンチル、6,6,6,5,5,4,4,3,3-ノナフルオロヘキシル、及び8,8,8,7,7-ペンタフルオロオクチル等のフッ素化アルキル基；2,2-ジクロロシクロプロピル、2,3-ジクロロシクロペンチル等の塩素化シクロアルキル基；並びに2,2-ジフルオロ

40

50

シクロプロピル、2,3-ジフルオロシクロブチル、3,4-ジフルオロシクロヘキシル、及び3,4-ジフルオロ-5-メチルシクロヘプチル等のフッ素化シクロアルキル基；
によって例示されるハロゲン化炭化水素基；等の一価の有機基、また、グリシドキシアル
キル等の酸素原子で置換された炭化水素基、及びアミノアルキル等の窒素原子で置換さ
れた炭化水素基、並びにシアノエチル及びシアノプロピル等のシアノ官能性基等の、他の
一価の有機基から、選択されることができる。本明細書での使用に好適なシルセスキオキ
サン樹脂は、当該技術分野において既知であり、市販されている。例えば、15のDP及
び1200g/molの重量平均分子量(Mw)を有するメチルメトキシシロキサンメチ
ルシルセスキオキサン樹脂は、Midland、Michigan、U.S.A.のDow
Corning社から、DOW CORNING(登録商標)US-CF 2403

10

Resinとして市販されている。あるいは、シルセスキオキサン樹脂は、フェニルシ
ルセスキオキサン単位、メチルシルセスキオキサン単位、又はこれらの組み合わせを、有
することができる。このような樹脂は、当該技術分野において既知であり、同様にDow
Corning社から市販されている、DOW CORNING(登録商標)200フ
レーク樹脂として、入手可能であるあるいは、シリコン樹脂は、式($R^{31}_2SiO_2$
/ $_2$)及び/又は式($R^{31}R^{32}SiO_2$ / $_2$)のD単位並びに式($R^{31}SiO_3$ / $_2$)
及び/又は式($R^{32}SiO_3$ / $_2$)のT単位を含むことができ、すなわち、DT樹
脂であり、式中、 R^{31} は、上記のとおりであり、 R^{32} は、上記の基、X、のような加
水分解性基である。DT樹脂は、当該技術分野において既知でありかつ市販されており、
例えば、メトキシ官能性DT樹脂として、DOW CORNING(登録商標)3074
樹脂及びDOW CORNING(登録商標)3037樹脂が挙げられ、シラノール官能
性樹脂として、DOW CORNING(登録商標)800シリーズの樹脂が挙げられ、
いずれも同様にDow Corning社から購入可能である。他の好適な樹脂として、
メチル基及びフェニル基を含有するDT樹脂が挙げられる。

20

【0115】

本組成物に添加されるシリコン樹脂の量は、本組成物の最終用途に応じて変えること
ができる。例えば、本組成物の反応生成物がゲルである場合、シリコン樹脂がほとんど
添加されない又は全く添加されないこともある。しかし、本組成物中のシリコン樹脂の
量は、本組成物中の全成分の重量に基づいて、0重量%~90重量%、あるいは0.1重
量%~50重量%の範囲であることができる。

30

【0116】

成分(B)の量は、本組成物の反応生成物の最終用途、成分(B)用を選択されるベ
ースポリマーの種類、並びに、存在する場合には、何らかの追加の成分の種類及び量を含む
、様々な因子に応じて変えることができる。しかし、成分(B)の量は、本組成物の0.
01重量%~99重量%、あるいは10重量%~95重量%、あるいは10重量%~65
重量%の範囲にわたることができる。

【0117】

成分(B)は、単一のベースポリマーであることも、平均分子量、加水分解性置換基、
シロキサン単位、配列、及び粘度といった特性の少なくとも1つが異なる、2つ又はそれ
以上のベースポリマーの組み合わせであることもできる。成分(B)の1つのベースポリ
マーが、平均して加水分解性置換基を1分子当たり1個~2個のみ含有する場合、本組成
物は、平均して1分子当たり2個を超える加水分解性置換基を有する追加のベースポリマ
ー、又は架橋剤である成分(C)を、あるいはその双方を、更に含むことができる。

40

【0118】

本組成物は、任意選択で、1つ又は複数の付加成分、すなわち、成分(A)及び(B)
に加えて成分(A)及び(B)とは異なる成分を、更に含むことができる。付加成分は、
存在する場合、本組成物の使用方法及び/又は本組成物の硬化生成物の最終用途等の要因
に基づいて、選択されることができる。付加成分は、(C)架橋剤；(D)乾燥剤；(E)
増量剤、可塑剤、あるいはこれらの組み合わせ；(F)(f1)補強充填剤、(f2)
増量充填剤、(f3)伝導性充填剤(例えば、電氣的に伝導性の、熱的に伝導性の、ある

50

いはその双方の)等の充填剤;(G)充填剤処理剤;(H)(h1)殺菌剤、(h2)除草剤、(h3)殺虫剤、又は(h4)抗菌剤等の殺生物剤;(J)難燃剤;(K)(k1)接着促進剤又は(k2)離型剤等の表面改質剤;(L)鎖延長剤;(M)末端封止剤;(N)非反応性バインダー;(O)老化防止剤;(P)水放出剤;(Q)色素;(R)レオロジー添加剤;(S)ビヒクル;(T)粘着付与剤;(U)腐食防止剤;並びにこれらの組み合わせ、であることができる。これらの付加成分は、互いに異なっている。いくつかの実施形態において、付加成分(C)~(U)の少なくとも1つ、あるいはそれぞれ、並びにこれらの組み合わせが、成分(B)の縮合反応を完全に防止することはない。

【0119】

成分(C)は、例えば、成分(B)が平均して加水分解性置換基を1分子当たり1個又は2個のみ含有する場合に及び/又は本組成物の縮合反応により調製される反応生成物の架橋密度を上昇させるために、本組成物に加えられる架橋剤である。一般的に、成分(C)は、本組成物の反応生成物において所望される架橋度に基づいて変化する可能性がある機能性により、並びに、前記反応生成物が縮合反応の副生成物に起因する過度の重量損失を生じないように、選択される。一般的に、成分(C)の選択は、本組成物が、水分不透過性パッケージ中での数ヶ月にわたる保存の間に、反応性を十分に維持し有用であり続けるように、なされる。一般的に、成分(C)は、成分(C)上の加水分解性置換基が、成分(B)と反応性であるように、選択される。例えば、成分(B)中のXが水酸基である場合、成分(C)の加水分解性置換基は、水素原子、ハロゲン原子、アミド基、アシロキシ基、炭化水素オキシ基、アミノ基、アミノキシ基、メルカプト基、オキシモ基、ケトキシモ基、又はアルコキシシリルヒドロカルビレン基、あるいはこれらの組み合わせであることができる。成分(C)の正確な量は、選択されるベースポリマー及び架橋剤の種類、ベースポリマー及び架橋剤上の加水分解性置換基の反応性、並びに、反応生成物の所望される架橋密度を含む、要因に応じて変えることができる。しかし、架橋剤の量は、成分(B)100重量部に基いて、0.5重量部~100重量部の範囲にわたることができる。

【0120】

成分(C)は、加水分解性基又はその部分加水分解生成物若しくは完全加水分解生成物を有するシラン架橋剤を含むことができる。成分(C)は、成分(B)上の加水分解性置換基と反応する、平均して1分子当たり2個を超える置換基を、有する。成分(C)に用いられる好適なシラン架橋剤の例として、一般式(III)、 $R^8_k Si(R^9)_{(4-k)}$ 、を挙げることができ、式中、各 R^8 は、独立に、アルキル基等の一価の炭化水素基であり、各 R^9 は、成分(B)に関して上記のXと同一であることができる、加水分解性置換基である。あるいは、各 R^9 は、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アセトアミド基、アセトキシ等のアシルオキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、水酸基、オキシモ基、ケトキシモ基、又はメチルアセトアミド基であることができ、下付き文字kの各例は、0、1、2、又は3であることができる。成分(C)に関して、下付き文字kは、2より大きい平均値を有する。あるいは、下付き文字kは、3~4の範囲の値を有することができる。あるいは、各 R^9 は、独立に、水酸基、アルコキシ、アセトキシ、アミド、又はオキシムから選択されることができる。あるいは、成分(C)は、アシルオキシシラン、アルコキシシラン、ケトキシモシラン、及びオキシモシランから選択されることができる。

【0121】

成分(C)は、ジアルキルジアルコキシシラン等のジアルコキシシラン;アルキルトリアルコキシシラン等のトリアルコキシシラン;テトラアルコキシシラン;あるいはこれらの部分加水分解生成物又は完全加水分解生成物、又はこれらの別の組み合わせによって、例示されるアルコキシシランを含むことができる。好適なトリアルコキシシランの例として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、及びこれらの組み合わせ、あるいは、メチルメトキシシランが挙げられる。好適

10

20

30

40

50

なテトラアルコキシシランの例として、テトラエトキシシランが挙げられる。硬化性シリコーン組成物中で使用されるアルコキシシランの量は、成分(B) 100重量部当たり0.5~15重量部の範囲であることができる。

【0122】

成分(C)は、アセトキシシラン等のアシルオキシシランを含むことができる。アセトキシシランには、テトラアセトキシシラン、オルガノトリアセトキシシラン、ジオルガノジアセトキシシラン、又はこれらの組み合わせが、含まれる。アセトキシシランは、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、及びターシャルブチル等のアルキル基；ビニル、アリル、又はヘキセニル等のアルケニル基；フェニル、トリル、又はキシリル等のアリール基；ベンジル又は2-フェニルエチル等のアラールキル基；並びに、3,3,3-トリフルオロプロピル等のフッ素化アルキル基を、含むことができる。典型的なアセトキシシランには、テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、エチルトリアセトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、プロピルトリアセトキシシラン、ブチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、オクチルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、フェニルメチルジアセトキシシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン、及びこれらの組み合わせが、含まれるが、これらに限定されるものではない。あるいは、成分(C)は、オルガノトリアセトキシシラン、例えば、メチルトリアセトキシシラン及びエチルトリアセトキシシランを含む混合物を、含むことができる。硬化性シリコーン組成物中に用いられるアセトキシシランの量は、成分(B) 100重量部当たり0.5重量部~15重量部の範囲；あるいは成分(B) 100重量部当たり3重量部~10重量部の範囲で、あることができる。

【0123】

本組成物で使用可能なアルコキシ基及びアセトキシ基の双方を含有する成分(C)に好適なシランの例として、メチルジアセトキシメトキシシラン、メチルアセトキシジメトキシシラン、ビニルジアセトキシメトキシシラン、ビニルアセトキシジメトキシシラン、メチルジアセトキシエトキシシラン、メチルアセトキシジエトキシシラン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0124】

成分(C)に好適なアミノ官能性アルコキシシランは、 $H_2N(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、及びこれらの組み合わせ、によって例示される。

【0125】

成分(C)に好適なオキシモシランには、メチルトリオキシモシラン、エチルトリオキシモシラン、プロピルトリオキシモシラン、及びブチルトリオキシモシラン等のアルキルトリオキシモシラン；メトキシトリオキシモシラン、エトキシトリオキシモシラン、及びプロポキシトリオキシモシラン等のアルコキシトリオキシモシラン；あるいは、プロペニルトリオキシモシラン又はブテニルトリオキシモシラン等のアルケニルトリオキシモシラン；ビニルオキシモシラン等のアルケニルオキシモシラン；ビニルメチルジオキシモシラン、ビニルエチルジオキシモシラン、ビニルメチルジオキシモシラン、又はビニルエチルジオキシモシラン等のアルケニルアルキルジオキシモシラン；あるいは、これらの組み合わせが、含まれる。

【0126】

10

成分(C)に好適なケトキシモシランには、メチルトリス(ジメチルケトキシモ)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、メチルトリス(メチルプロピルケトキシモ)シラン、メチルトリス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン、エチルトリス(ジメチルケトキシモ)シラン、エチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、エチルトリス(メチルプロピルケトキシモ)シラン、エチルトリス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(ジメチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルプロピルケトキシモ)シラン、ビニルトリス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン、テトラキス(ジメチルケトキシモ)シラン、テトラキス(メチルエチルケトキシモ)シラン、テトラキス(メチルプロピルケトキシモ)シラン、テトラキス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン、メチルビス(ジメチルケトキシモ)シラン、メチルビス(シクロヘキシルケトキシモ)シラン、トリエトキシ(エチルメチルケトキシム)シラン、ジエトキシジ(エチルメチルケトキシム)シラン、エトキシトリ(エチルメチルケトキシム)シラン、メチルビニルビス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン、又はこれらの組み合わせが、含まれる。

20

【0127】

あるいは、成分(C)は、高分子であることができる。例えば、成分(C)は、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス[トリメトキシシリル(エチル)]ベンゼン、及びビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド等のジシランを含むことができる。

【0128】

30

成分(C)は、単一の架橋剤であることも、ケイ素原子に結合した加水分解性置換基及び他の有機基、高分子架橋剤を用いる場合には、シロキサン単位、構造、分子量、及び配列、といった特性の少なくとも1つが異なる、2つ又はそれ以上の架橋剤の組み合わせであることもできる。

【0129】

成分(D)は、乾燥剤である。乾燥剤は、様々な源からの水と結合する。例えば、乾燥剤は、水及びアルコール等の、縮合反応の副生成物と結合可能である。

【0130】

成分(D)に用いられる好適な吸収剤の例として、無機微粒子を挙げることができる。吸収剤は、10マイクロメートル又はそれ以下、あるいは5マイクロメートル又はそれ以下の、粒径を有することができる。吸収剤は、例えば、10(オンゲストローム)又はそれ以下、あるいは5又はそれ以下、あるいは3又はそれ以下の、水及びアルコールの吸収に十分な平均孔径を有することができる。吸収剤の例として、菱沸石、モルデン沸石、及び方沸石等のゼオライト；アルカリ金属アルミノケイ酸塩、シリカゲル、シリカマグネシアゲル、活性炭、活性アルミナ、酸化カルシウム等のモレキュラーシーブス；及びこれらの組み合わせが挙げられる。

40

【0131】

市販の乾燥剤の例として、Grace Davidson社から商品名SYLOSIV(登録商標)として、及びLouisville, Kentucky, U.S.A.のZeochem社から商品名PURMOLとして、市販されている3(オンゲストローム

50

）モレキュラーシーブス、並びにWarrington, EnglandのIneos Silicas社から入手可能なDoucilゼオライト4A等の4（オングストローム）モレキュラーシーブス等の、乾燥モレキュラーシーブスが挙げられる。他の有用なモレキュラーシーブスとして、Illinois, U.S.A.のUOP社から入手可能な、MOLSIV ADSORBENTタイプ13X、3A、4A、及び5A；Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.のAtofina社から入手可能なSILIPORITE NK30AP及び65xP；並びに、Maryland, U.S.A.のW.R. Grace社から入手可能なモレキュラーシーブスが挙げられる。

【0132】

あるいは、乾燥剤は、化学的手段によって、水及び／又は他の副生成物と結合できる。（成分（C）に加えて）本組成物に添加されるシラン架橋剤の一定量は、化学的乾燥剤としても機能することができる。理論に束縛されることなく、化学的乾燥剤は、本組成物の複数の構成部分の内の乾燥部分に添加され、本組成物のそれらの部分が混合された後に、本組成物を水無しに保つことができると、考えられる。例えば、乾燥剤として好適なアルコキシシランには、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、及びこれらの組み合わせが、含まれる。

【0133】

成分（D）の量は、選択される具体的な乾燥剤に依存する。しかし、成分（D）が化学的乾燥剤である場合、その量は、0重量部～5重量部、あるいは0.1重量部～0.5重量部の、範囲であることができる。成分（D）は、単一の化学的乾燥剤であることができる。あるいは、成分（D）は、2つ又はそれ以上の異なる化学的乾燥剤を含むことができる。

【0134】

成分（E）は、増量剤及び／又は可塑剤である。非官能性ポリオルガノシロキサンを含む増量剤を、本組成物に用いることができる。例えば、非官能性ポリオルガノシロキサンは、式： $R^{22}_2SiO_{2/2}$ 、の二官能性単位及び式： $R^{23}_3SiD'-$ 、の末端単位を含むことができ、式中、各 R^{22} 及び各 R^{23} は、独立に、メチル、エチル、プロピル、及びブチル等のアルキル；ビニル、アリル、及びヘキシル等のアルケニル；フェニル、トリル、キシリル、及びナフチル等のアリール；並びに、フェニルエチル等のアラルキル基；によって例示される一価の炭化水素基等の一価の有機基であり、 D' は、酸素原子、又は他のケイ素原子を有する末端単位のケイ素原子に結合している二価の基（上記の成分（B）の基Dのような）である、あるいは、 D' は、酸素原子である。非官能性ポリオルガノシロキサンは、当該技術分野において既知であり、市販されている。好適な非官能性ポリオルガノシロキサンは、ポリジメチルシロキサンによって例示されるが、これに限定されるものではない。このようなポリジメチルシロキサンとして、Midland, Michigan, U.S.A.のDow Corning社から市販されており、 $50mm^2/s \sim 100,000mm^2/s$ ($50cSt \sim 100,000cSt$)、あるいは $50mm^2/s \sim 50,000mm^2/s$ ($50cSt \sim 50,000cSt$)、あるいは $12,500mm^2/s \sim 60,000mm^2/s$ ($12,500cSt \sim 60,000cSt$)の範囲の粘度を有することができる、DOW CORNING（登録商標）200流体が挙げられる。

【0135】

有機可塑剤は、上記の非官能性ポリオルガノシロキサン増量剤に加えて、又はその代わりに、使用可能である。有機可塑剤は、当該技術分野において既知であり、市販されている。有機可塑剤は、フタレート、カルボキシレート、カルボン酸エステル、アジベート、又はこれらの組み合わせを、含むことができる。有機可塑剤は、ビス（2-エチルヘキシル）テレフタレート；ビス（2-エチルヘキシル）1,4-ベンゼンジカルボキシレート；2-エチルヘキシルメチル-1,4-ベンゼンジカルボキシレート；1,2-シクロヘキサンジカルボン酸ジノニルエステル、分岐又は直鎖；ビス（2-プロピルヘブチル）フタレート；ジイソノニルアジベート；及びこれらの組み合わせ、からなる群から、選択可能

10

20

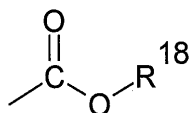
30

40

50

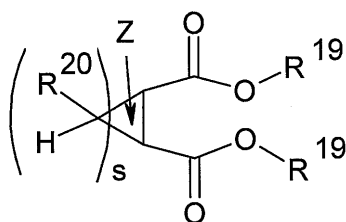
【 0 1 3 6 】

【化 3 1】



10

【化 3 2】



20

30

40

50

M可塑剤)等のトリメリテート; トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)(Eastman(商標)TEG-EH可塑剤); トリアセチン(Eastman(商標)トリアセチン); ジオクチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート(Eastman(商標)DOA可塑剤及びEastman(商標)DOA可塑剤のKosher)、ジ-2-エチルヘキシルアジペート(BASF Plastomoll(登録商標)DOA)、ジオクチルセバケート、ジブチルセバケート、及びジイソドデシルサクシネート等の非芳香族二塩基酸エステル; ブチルオレエート及びメチルアセチルレシノレート等の脂肪族エステル; トリクレシルホスフェート及びトリブチルホスフェート等のリン酸エステル; 塩素化パラフィン; アルキルジフェニル及び部分水素添加ターフェニル等の炭化水素油; プロセスオイル; エポキシ化大豆油及びベンジルエポキシステアレート等のエポキシ可塑剤; トリス(2-エチルヘキシル)エステル; 脂肪酸エステル; 並びに、これらの組み合わせを、含むことができる。他の好適な可塑剤とそれらの市販元の例として、BASF Palamol 652及びEastman 168 Xtreme(商標)可塑剤が挙げられる。

10

【0139】

あるいは、ポリマー可塑剤を用いることもできる。ポリマー可塑剤の例として、様々な方法でビニルモノマー又はアリルモノマーを重合することで得られるアルケニルポリマー; ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート、及びペンタエリスリトールエステル等のポリアルキレングリコールエステル; セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、及びフタル酸等の二塩基酸と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、及びジプロピレングリコール等の二価のアルコールから得られる、ポリエステル可塑剤; ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、及びポリテトラメチレングリコール等の、それぞれが500以上の分子量を有するポリエーテルポリオールを含むポリエーテル; ポリスチレン及びポリ-メチルスチレン等のポリスチレン; 並びに、ポリブタジエン、ポリブテン、ポリイソブチレン、ブタジエンアクリロニトリル、及びポリクロロブレンが挙げられる。

20

【0140】

有機可塑剤が存在する場合、有機可塑剤の量は、本組成物中の全成分の総重量に基づいて、5重量部~150重量部の範囲であることができる。

【0141】

成分(E)として用いられる上記のポリオルガノシロキサン増量剤及び有機可塑剤は、それぞれ単独に、あるいはこれらを2つ以上組み合わせ、のいずれかで使用されることができる。低分子量有機可塑剤と高分子量ポリマー可塑剤とを、組み合わせ使用することができる。本組成物において用いられる成分(E)の正確な量は、本組成物及びその硬化生成物の所望される最終用途を含む様々な因子に応じて変えることができる。しかし、成分(E)の量は、本組成物中の全成分の総重量に基づいて、0.1重量%~10重量%の範囲であることができる。

30

【0142】

成分(F)は、充填剤である。充填剤は、補強充填剤、増量充填剤、伝導性充填剤、又はこれらの組み合わせを含むことができる。例えば、本組成物は、任意選択で、成分(f1)補強充填剤を更に含むことができ、使用する場合、本組成物の重量に基づいて、0.1重量%~95重量%、あるいは1重量%~60重量%の範囲の量で添加できる。成分(f1)の正確な量は、本組成物の反応生成物の形状及び他の充填剤の添加の有無を含む、様々な因子に依存する。好適な補強充填剤の例として、ヒュームドシリカ、シリカエアロゲル、シリカキセロゲル、及び沈殿シリカ等の補強シリカ充填剤が挙げられる。ヒュームドシリカは、当該技術分野において既知であり、市販されており、例えば、Massachusetts、U.S.A.のCabot社からCAB-O-SILという商品名で販売されている。

40

【0143】

本組成物は、任意選択で、成分(f2)増量充填剤を、本組成物の重量に基づいて、0

50

、1重量%～95重量%、あるいは1重量%～60重量%、あるいは1重量%～20重量%の範囲で、更に含むことができる。増量充填剤の例として、破碎石英、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、沈降炭酸カルシウム等の炭酸カルシウム、酸化亜鉛、タルク、珪藻土、酸化鉄、粘土、雲母、白亜、二酸化チタン、ジルコニア、砂、カーボンブラック、グラファイト、又はこれらの組み合わせが挙げられる。増量充填剤は、当該技術分野において既知であり、市販されており、粉碎シリカなどの増量充填剤が、Berkeley Springs, WV. のU.S. Silica社によってMIN-U-SILICAという商品名で販売されている。好適な沈降炭酸カルシウムとして、Solvay社のWinnofil（登録商標）SPM、並びに、SMI社のUltrapflex（登録商標）及びUltrapflex（登録商標）100が挙げられる。

10

【0144】

本組成物は、任意選択で、成分(f3)伝導性充填剤を更に含むことができる。伝導性充填剤は、熱伝導性、電気伝導性、又はその双方、であることができる。伝導性充填剤は、当該技術分野において既知であり、金属微粒子（アルミニウム、銅、金、ニッケル、銀、及びこれらの組み合わせ等）；非伝導性基質上にコートされた金属；金属酸化物（酸化アルミニウム、酸化ベリリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及びこれらの組み合わせ等）、溶解性充填剤（例えば、ハンダ）、窒化アルミニウム、三水和アルミナ、チタン酸バリウム、窒化ボロン、炭素ファイバー、ダイヤモンド、グラファイト、水酸化マグネシウム、オニキス、炭化ケイ素、炭化タングステン、並びにこれらの組み合わせによって、例示される。

20

【0145】

あるいは、他の充填剤を本組成物に加えることもでき、その種類及び量は、本組成物の硬化生成物の最終用途等の因子による。そのような他の充填剤の例として、フェライト等の磁性粒子、並びに熔融ガラスミクロスフェア、チタニア、及び炭酸カルシウム等の誘電体微粒子が挙げられる。

【0146】

本組成物は、任意選択で、成分(G)処理剤を更に含むことができる。成分(G)の量は、選択される処理剤の種類、処理される微粒子の種類及び量、並びに微粒子が本組成物への添加前に処理されるか否か、又は微粒子がその場で処理されるか否か、等の因子に応じて変えることができる。しかし、成分(G)は、本組成物の重量に基づいて、0.01重量%～20重量%、あるいは0.1重量%～15重量%、あるいは0.5重量%～5重量%の範囲で、使用可能である。充填剤、物理的乾燥剤、いくつかの難燃剤、いくつかの色素、及び/又は、いくつかの水放出剤等の微粒子が存在する場合、任意選択で、成分(G)で表面処理することができる。微粒子は、本組成物に添加される前に、又はその場にて、成分(G)で処理されることができる。成分(G)は、アルコキシシラン、アルコキシ官能性オリゴシロキサン、環式ポリオルガノシロキサン、ジメチルシロキサン又はメチルフェニルシロキサン等の水酸官能性オリゴシロキサン、あるいは脂肪酸を、含むことができる。脂肪酸の例として、ステアリン酸カルシウム等のステアレートが挙げられる。

30

【0147】

成分(G)としての使用が可能な、いくつかの典型的な有機ケイ素充填剤処理剤は、オルガノクロロシラン、オルガノシロキサン、ヘキサアルキルジシラザン等のオルガノジシラザン、並びに $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(OCH_3)_3$ 、及び $C_6H_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ 等のオルガノアルコキシシランといった、通常はシリカ充填剤の処理に用いられる組成物が、含まれる。使用可能な他の処理剤には、アルキルチオール、脂肪酸、チタネート、チタネートカップリング剤、ジルコネートカップリング剤、及びこれらの組み合わせが、含まれる。

40

【0148】

あるいは、成分(G)は、式： $R^{13}Si(OR^{14})_{(4-p)}$ 、を有するアルコキシシランを含むことができ、式中、下付き文字pは、1～3の範囲の値を有することが

50

でき、あるいは、下付き文字 p は、3 である。各 R^{13} は、独立に、1 個 ~ 50 個の炭素原子、あるいは 8 個 ~ 30 個の炭素原子、あるいは 8 個 ~ 18 個の炭素原子を、有する一価の炭化水素基等の一価の有機基である。 R^{13} は、ヘキシル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、及びオクタデシル等のアルキル基；並びにベンジル及びフェニルエチル等の芳香族基によって、例示される。 R^{13} は、飽和又は不飽和である、あるいは、分岐又は未分岐であることも、できる。あるいは、 R^{13} は、飽和かつ非分岐であることができる。

【0149】

各 R^{14} は、独立に、1 個 ~ 4 個の炭素原子、あるいは 1 個 ~ 2 個の炭素原子を有する、飽和炭化水素基である。成分 (G) は、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、テトラデシルトリメトキシシラン、フェニルエチルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、及びこれらの組み合わせによって例示される。

【0150】

アルコキシ官能性オリゴシロキサンも、処理剤として使用可能である。例えば、好適なアルコキシ官能性オリゴシロキサンには、式： $(R^{15}O)_q Si(O Si R^{16}_2 R^{17})_{(4-q)}$ 、のアルコキシ官能性オリゴシロキサンが、含まれる。この式において、下付き文字 q は、1、2、又は 3 であり、あるいは、下付き文字 q は、3 である。各 R^{15} は、アルキル基であることができる。各 R^{16} は、1 個 ~ 10 個の炭素原子を有する、不飽和一価の炭化水素基であることができる。各 R^{17} は、少なくとも 10 個の炭素原子を有する、不飽和一価の炭化水素基であることができる。

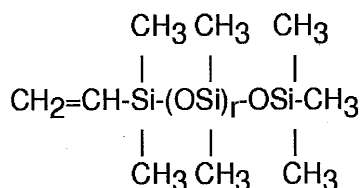
【0151】

金属充填剤等のいくつかの微粒子を、オクタデシルメルカプタン等のアルキルチオール；オレイン酸及びステアリン酸等の脂肪酸；並びにこれらの組み合わせで、処理することができる。

【0152】

その他の処理剤として、アルケニル官能性ポリオルガノシロキサンが挙げられる。好適なアルケニル官能性ポリオルガノシロキサンとして、下式が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

【化33】



式中、下付き文字 r は、最大 1,500 の値を有する。

【0153】

あるいは、水素結合が可能なポリオルガノシロキサンが、処理剤として有用である。充填剤の表面を処理するためのこの戦略は、相溶化部分を充填剤表面に結び付けるための手段として、密集した又は分散した又は両方である複数の水素結合を利用する。水素結合することができるポリオルガノシロキサンは、1 分子あたり平均で少なくとも 1 個の水素結合可能なケイ素結合基を有する。ケイ素結合基は、多重ヒドロキシル官能基を有する有機基、又は少なくとも 1 つのアミノ官能基を有する有機基から、選択されることができる。水素結合することができるポリオルガノシロキサンとは、水素結合が、ポリオルガノシロキサンの充填剤への付着の第一モードであることを、意味する。ポリオルガノシロキサンは、充填剤と共有結合を形成できなくてもよい。ポリオルガノシロキサンは、縮合可能なシリル基、例えば、ケイ素が結合したアルコキシ基、シラザン、及びシラノール、を含まなくてもよい。水素結合することができるポリオルガノシロキサンは、糖 - シロキサンポリマー、アミノ官能性ポリオルガノシロキサン、及びこれらの組み合わせ、からなる群か

10

20

30

40

50

ら選択されることができる。あるいは、水素結合することができるポリオルガノシロキサンは、糖 - シロキサンポリマーであることができる。

【 0 1 5 4 】

成分 (H) は、殺生物剤である。成分 (H) の量は、選択される殺生物剤の種類及び所望される効果等の因子に応じて、変えることができる。しかし、成分 (H) の量は、本組成物中の全成分の重量に基づいて、0 重量% 超 ~ 5 重量% の範囲であることができる。成分 (H) は、(h 1) 殺菌剤、(h 2) 除草剤、(h 3) 殺虫剤、(h 4) 抗菌剤、又はこれらの組み合わせによって、例示される。

【 0 1 5 5 】

成分 (h 1) は、殺菌剤であり、例えば、これらの例として、N - 置換ベンズイミダゾールカルバメート；メチル 2 - ベンズイミダゾリルカルバメート、エチル 2 - ベンズイミダゾリルカルバメート、イソプロピル 2 - ベンズイミダゾリルカルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) - 6 - メチルベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) - 5 - メチルベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N - メチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N - メチルカルバモイル) - 6 - メチルベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N - メチルカルバモイル) - 5 - メチルベンズイミダゾリル] } カルバメート、エチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、エチル N - { 2 - [2 - (N - メチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、エチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) - 6 - メチルベンズイミダゾリル] } カルバメート、エチル N - { 2 - [1 - (N - メチルカルバモイル) - 6 - メチルベンズイミダゾリル] } カルバメート、イソプロピル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、イソプロピル N - { 2 - [1 - (N - メチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N - プロピルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N - ブチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メトキシエチル N - { 2 - [1 - (N - プロピルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メトキシエチル N - { 2 - [1 - (N - ブチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、エトキシエチル N - { 2 - [1 - (N - プロピルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、エトキシエチル N - { 2 - [1 - (N - ブチルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 1 - (N , N - ジメチルカルバモイルオキシ) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [N - メチルカルバモイルオキシ) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N - ブチルカルバモイルオキシ) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、エトキシエチル N - { 2 - [1 - (N - プロピルカルバモイル) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、エトキシエチル N - { 2 - [1 - (N - ブチルカルバモイルオキシ) ベンズイミダゾリル] } カルバメート、メチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) - 6 - クロロベンズイミダゾリル] } カルバメート、及びメチル N - { 2 - [1 - (N , N - ジメチルカルバモイル) - 6 - ニトロベンズイミダゾリル] } カルバメート等のベンズイミダゾリルカルバメート；10 , 10 ' - オキシビスフェノキサルシン (商品名、Vinyzene、OBPA)、ジ - ヨードメチル - パラ - トリルスルホン、ベンゾチオフェン - 2 - シクロヘキシルカルボキサミド - S , S - ジオキシド、N - (フルオロジクロリドメチルチオ) フタルイミド (商品名、Fluor-Folper、Preventol A3)、メチル - ベンゾイミダゾール - 2 - イルカルバメート (商品名、Carbendazim、Preventol BCM)、亜鉛 - ビス (2 - ピリジルチオ - 1 - オキシド) (亜鉛ピリチオン) 2 - (4 - チアゾリル) - ベンゾイミダゾール、N - フェニル - ヨードプロパルギルカルバメート、N - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、4 , 5 - ジクロリド - 2 - n - オクチル - 4 - イソチアゾリン - 3 - オン、N

10

20

30

40

50

- ブチル - 1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オン、及び/又は、銀を含有するゼオライトと組み合わせたテブコナゾール等のトリアゾリル化合物が挙げられる。

【 0 1 5 6 】

成分 (h 2) は、除草剤であって、例えば、好適な除草剤として、アリドクロロ N, N - ジアリル - 2 - クロロアセトアミド等のアミド除草剤； C D E A 2 - クロロ - N, N - ジエチルアセトアミド；エトニプロミド (R S) - 2 - [5 - (2, 4 - ジクロロフェノキシ) - 2 - ニトロフェノキシ] - N - エチルプロピオンアミド；シサニリド (cisani lide) シス - 2, 5 - ジメチルピロリジン - 1 - カルボキシアニリド等のアニリド除草剤；フルフェナセット 4 ' - フルオロ - N - イソプロピル - 2 - [5 - (トリフルオロメチル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルオキシ] アセトアニリド；ナプロアニリド (R S) - 2 - ナフトキシプロピオンアニリド；ベンゾイルプロップ N - ベンゾイル - N - (3, 4 - ジクロロフェニル) - D L - アラニン等のアリアルアラニン除草剤；フラムプロップ - M N - ベンゾイル - N - (3 - クロロ - 4 - フルオロフェニル) - D - アラニン；ブタクロル N - ブトキシメチル - 2 - クロロ - 2 ' , 6 ' - ジエチルアセトアニリド等のクロロアセトアニリド除草剤；メタザクロル 2 - クロロ - N - (ピラゾール - 1 - イルメチル) アセト - 2 ' , 6 ' - キシリジン；プリナクロール (prynachlor) (R S) - 2 - クロロ - N - (1 - メチルプロピ - 2 - ニル) アセトアニリド；クロランスラム 3 - クロロ - 2 - (5 - エトキシ - 7 - フルオロ [1, 2, 4] トリアゾロ [1, 5 - c] ピリミジ - 2 - ニルスルホンアミド) 安息香酸等のスルホンアニリド除草剤；メトスラム 2 ' , 6 ' - ジクロロ - 5, 7 - ジメトキシ - 3 ' - メチル [1, 2, 4] トリアゾロ [1, 5 - a] ピリミジン - 2 - スルホンアニリド；ピアラホス 4 - [ヒドロキシ (メチル) ホスフィノイル] - L - ホモアラニル - L - アラニル - L - アラニン等の抗生除草剤；クロランベン 3 - アミノ - 2, 5 - ジクロロ安息香酸等の安息香酸除草剤；2, 3, 6 - T B A 2, 3, 6 - トリクロロ安息香酸；ビスピリバック 2, 6 - ビス (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルオキシ) 安息香酸等のピリミジニルオキシ安息香酸除草剤；ピリチオバック 2 - クロロ - 6 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルチオ) 安息香酸等のピリミジニルチオ安息香酸除草剤；クロルタルテトラクロロテレフタル酸等のフタル酸除草剤；アミノピラリド 4 - アミノ - 3, 6 - ジクロロピリジン - 2 - カルボン酸等のピコリン酸除草剤；キンクロラック 3, 7 - ジクロロキノリン - 8 - カルボン酸等のキノリンカルボン酸除草剤；C M A カルシウムビス (水素メチルアルソネート) 等のヒ素除草剤；M A M A アンモニウム水素メチルアルソネート；亜ヒ酸ナトリウム；

メソトリオン 2 - (4 - メシル - 2 - ニトロベンゾイル) シクロヘキサン - 1, 3 - ジオン等のベンゾイルシクロヘキサンジオン除草剤；ベンフレサート 2, 3 - ジヒドロ - 3, 3 - ジメチルベンゾフラン - 5 - イルエタンスルホネート等のベンゾフランアルキルスルホネート除草剤；カルボキサゾールメチル 5 - t e r t - ブチル - 1, 2 - オサゾール - 3 - イルカルバメート等のカルバメート除草剤；フェナスラム (fenasulam) メチル 4 - [2 - (4 - クロロ - o - トリロキシ) アセトアミド] フェニルスルホニルカルバメート；B C P C (R S) - s e c - ブチル 3 - クロロカルバニレート；デスメジファミエチル 3 - フェニルカルバモイルオキシフェニルカルバメート等のカルバニレート除草剤；スエップメチル 3, 4 - ジクロロカルバニレート；ブトロキシジム (R S) - (E Z) - 5 - (3 - ブチリル - 2, 4, 6 - トリメチルフェニル) - 2 - (1 - エトキシイミノプロピル) - 3 - ヒドロキシシクロヘキ - 2 - セン - 1 - オン等のシクロヘキセンオキシム除草剤；テブラロキシジム (R S) - (E Z) - 2 - { 1 - [(2 E) - 3 - クロロアリルオキシイミノ] プロピル } - 3 - ヒドロキシ - 5 - パーヒドロピラン - 4 - イリシクロヘキサ - 2 - エン - 1 - オン；イソキサクロルトール 4 - クロロ - 2 - メシルフェニル 5 - シクロプロピル - 1, 2 - オキサゾール - 4 - イルケトン等のシクロプロピルイソキサゾール除草剤；フルメジン 2 - メチル - 4 - (, , - トリフルオロ - m - トリル) - 1, 2, 4 - オキサジアジナン - 3, 5 - ジオン等のジカルボキシイミド除草剤；エタルフルラリン N - エチル - , , - トリフルオロ - N - (2 - メチルアリル)

10

20

30

40

50

- 2, 6 - ジニトロ - p - トルイジン等のジニトロアニリン除草剤；プロジアミン 5 - ジプロピルアミノ - , , - トリフルオロ - 4, 6 - ジニトロ - o - トルイジン；ジノプロップ (dinoprop) 4, 6 - ジニトロ - o - クメン - 3 - オール等のジニトロフェノール除草剤；エチノフェン - エトキシ - 4, 6 - ジニトロ - o - クレゾール；エトキシフェン (ethoxyfen) O - [2 - クロロ - 5 - (2 - クロロ - , , - トリフルオロ - p - トリルイキシ) ベンゾール] - L - 乳酸等のジフェニルエーテル除草剤；アクロニフェン 2 - クロロ - 6 - ニトロ - 3 - フェノキシアニリン等のニトロフェニルエーテル除草剤；ニトロフェン 2, 4 - ジクロロフェニル 4 - ニトロフェニルエーテル；ダゾメット 3, 5 - ジメチル - 1, 3, 5 - チアジアジナン - 2 - チオン等のジチオカルバメート除草剤；ダラボン 2, 2 - ジクロロプロピオン酸；クロロ酢酸等のハロゲン化脂肪族除草剤；イマザピル (RS) - 2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) ニコチン酸等のイミダゾリノン除草剤；RS) - 2 - (4 - イソプロピル - 4 - メチル - 5 - オキソ - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) ニコチン酸等のイミダゾリノン除草剤；四ホウ酸ナトリウム十水和物等の無機除草剤；アジ化ナトリウム；クロロキシニル 3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシゼンゾニトリル等のニトリル除草剤；イオキシニル 4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - ヨードベンゾニトリル；アニロホス S - 4 - クロロ - N - イソプロピルカルバニロイルメチル O, O - ジメチルジチオリン酸等の有機リン除草剤；グルホシナート 4 - [ヒドロキシ (メチル) ホシフィノイル] - DL - ホモアラニン；クロメプロップ (RS) - 2 - (2, 4 - ジクロロ - m - トリロキシ) プロピオンアニリド等のフェノキシ除草剤；フェンテラコール (fenteracol) 2 - (2, 4, 5 - トリクロロフェノキシ) エタノール；MCPA (4 - クロロ - 2 - メチルフェノキシ) 酢酸等のフェノキシ酢酸除草剤；MCPB 4 - (4 - クロロ - o - tトリロキシ) 酪酸等のフェニキシ酪酸除草剤；フェノプロップ (RS) - 2 - (2, 4, 5 - トリクロロフェノキシ) プロピオン酸等のフェノキシプロピオン酸除草剤；イソキサピリホップ (RS) - 2 - [2 - [4 - (3, 5 - ジクロロ - 2 - ピリジルオキシ) フェノキシ] プロピオニル] イソキサジリジン等のアリールオキシフェノキシプロピオン酸除草剤；ジニトラミン N¹, N¹ - ジエチル - 2, 6 - ジニトロ - 4 - トリフルオロメチル - m - フェニレンジアミン等のフェニレンジアミン除草剤；ピラゾキシフェン 2 - [4 - (2, 4 - ジクロロベンゾイル) - 1, 3 - ジメチルピラゾール - 5 - イルオキシ] アセトフェン等のピラゾリルオキシアセトフェノン除草剤；ピラフルフェン 2 - クロロ - 5 - (4 - クロロ - 5 - ジフルオロメトキシ - 1 - メチルピラゾール - 3 - イル) - 4 - フルオロフェノキシ酢酸等のピラゾリルフェニル除草剤；ピリダフォール 6 - クロロ - 3 - フェニルピリダジン - 4 - オール等のピリダジン除草剤；クロリダゾン 5 - アミノ - 4 - クロロ - 2 - フェニルピリダジン - 3 (2H) - オン等のピリダジノン除草剤；oxapyrazon 5 - プロモ - 1, 6 - ジヒドロ - 6 - オキソ - 1 - フェニルピリダジン - 4 - イルオキサミド酸；フルプロパシル 4 - アミノ - 3, 5 - ジクロロ - 6 - フルオロ - 2 - ピリジルオキシ酢酸等のピリジン除草剤；チアゾピル 2 - ジフルオロメチル - 5 - (4, 5 - ジヒドロ - 1, 3 - チアゾール - 2 - イル) - 4 - イソブチル - 6 - トリフルオロメチルニコチン酸メチル；イピミダム (ipymidam) 6 - クロロ - N⁴ - イソプロピルピリミジン - 2, 4 - ジアミン等のピリミジンジアミン除草剤；ジエタムクアット 1, 1' - ビス (ジエチルカルバモイルメチル) - 4, 4' - ビピリジニウム等の第四級アンモニウム除草剤；パラコート 1, 1' - ジメチル - 4, 4' - ビピリジニウム；シクロアート S - エチルシクロヘキシル (エチル) チオカルバメート等のチオカルバメート除草剤；チオカルバジル S - ベンジルジ - sec - ブチルチオカルバメート；EXDジチオビス (チオギ酸) O, O - ジエチル等のチオカーボネート除草剤；メチウロン 1, 1 - ジメチル - 3 - m - トリル - 2 - チオ尿素等のチオ尿素除草剤；トリアジフラム (RS) - N - [2 - (3, 5 - ジメチルフェノキシ) - 1 - メチルエチル] - 6 - (1 - フルオロ - 1 - メチルエチル) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジアミン等のトリアジン除草剤；シブラジン 6 - クロロ - N² - シクロプロピル - N⁴ - イソプロピル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジアミン等のクロ

10

20

30

40

50

ロトリアジン除草剤；プロバジン 6 - クロロ - N^2 , N^4 - ジ - イソプロピル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン；
 プロメトン N^2 , N^4 - ジ - イソプロピル - 6 - メトキシ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジアミン等のメトキシトリアジン除草剤；シアナトラン (cyanatrn) 2 - (4 - エチルアミノ - 6 - メチルチオ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ) - 2 - メチルプロピオニトリル等のメチルチオトリアジン除草剤；ヘキサジノン 3 - シクロヘキシル - 6 - ジメチルアミノ - 1 - メチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 (1 H , 3 H) - ジオン等のトリアジノン除草剤；エプロナズ N - エチル - N - プロピル - 3 - プロピルスルホニル - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - カルボキサミド等のトリアゾール除草剤；カルフェントラゾン (RS) - 2 - クロロ - 3 - { 2 - クロロ - 5 - [4 - (10
 ジフルオロメチル) - 4 , 5 - ジヒドロ - 3 - メチル - 5 - オキソ - 1 H - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イル] - 4 - フルオロフェニルプロピオン酸等のトリアゾロン除草剤；フロラスラム 2 ' , 6 ' , 8 ' - トリフルオロ - 5 - メトキシ [1 , 2 , 4] トリアゾロ [1 , 5 - c] ピリミジン - 2 - スルホンアニリド等のトリアゾロピリミジン除草剤；フルプロパシル 2 - クロロ - 5 - (1 , 2 , 3 , 6 - テトラヒドロ - 3 - メチル - 2 , 6 - ジオキソ - 4 - トリフルオロメチルピリミジン - 1 - イル) 安息香酸イソプロピル等のウラシル除草剤；シクルロン (cycluron) 3 - シクロ - オクチル - 1 , 1 - ジメチル尿素等の尿素除草剤；モニソウロン (monisouron) 1 - (5 - tert - ブチル - 1 , 2 - オキサゾール - 3 - イル) - 3 - メチル尿素；クロロクスロン 3 - [4 - (4 - クロロフェノキシ) フェニル] - 1 , 1 - ジメチル尿素等のフェニル尿素除草剤；シデュ
 ロン 1 - (2 - メチルシクロヘキシル) - 3 - フェニル尿素；フラザスルフロン 1 - (4 , 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルスルホニル) 尿素等のピリミジニルスルホニル尿素除草剤；ピラゾスルフロン 5 - [(4 , 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイル) スルファモイル] - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボン酸；チフェンスルフロン 3 - (4 - メトキシ - 6 - メチル - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) チオフェン 2 - カルボン酸等のトリアジニルスルホニル尿素除草剤；テブチウロン 1 - (5 - tert - ブチル - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - イル) - 1 , 3 - ジメチル尿素等のチア
 ジアゾリル尿素除草剤；及び / 又はクロルフェナック (2 , 3 , 6 - トリクロロフェニル) 酢酸等の未分類の除草剤；メタゾール 2 - (3 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 - メチ
 ル - 1 , 2 , 4 - オキサジアゾリジン - 3 , 5 - ジオン；トリタック (RS) - 1 - (2 , 3 , 6 - トリクロロ b r n ジルオキシ) プロパン - 2 - オール；2 , 4 - D、クロリム
 ロン、及びフェノキサプロップ；並びに、これらの組み合わせが挙げられる。

【 0 1 5 7 】

成分 (h 3) は、殺虫剤である。好適な殺虫剤は、アトラジン、ダイアジノン、及びクロロピリホスによって例示される。本出願の目的のため、殺虫剤には、N , N - ジエチル - メタ - トルアミド等の防虫剤、及びピレトリン等のピレスロイドが、含まれる。

【 0 1 5 8 】

成分 (h 4) は、抗菌剤である。Midland、Michigan、U . S . A . の Dow Corning 社が販売している、DOW CORNING (登録商標) 570 40
 0 及び DOW CORNING (登録商標) 5772 等の、好適な抗菌剤は、市販されている。

【 0 1 5 9 】

あるいは、成分 (H) は、ホウ素含有材料、例えば、ホウ酸無水物、ホウ砂、あるいは、殺虫剤、殺菌剤、及び / 又は難燃剤としても機能できる、八ホウ酸二ナトリウム四水和物を、含むことができる。

【 0 1 6 0 】

成分 (J) は、難燃剤である。好適な難燃剤の例として、カーボンブラック、水酸化アルミニウム水和物、並びに珪灰石等のシリケート、白金及び白金化合物を、挙げることができる。あるいは、難燃剤は、デカブロモジフェニルオキシド、オクタブロモジフェニル 50

オキシプロピル、並びに、ビニル、アリル、ヘキセニル、ウンデシレニル等の不飽和の一価の炭化水素基によって例示される。各 R^{2-8} は、独立に、1個～4個の炭素原子、あるいは1個～2個の炭素原子を有する飽和炭化水素基である。 R^{2-8} は、メチル、エチル、プロピル、及びブチルによって例示される。

【0164】

好適なエポキシ官能性アルコキシシランの例として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(エポキシシクロヘキシル)エチルジメトキシシラン、(エポキシシクロヘキシル)エチルジエトキシシラン、及びそれらの組み合わせが挙げられる。好適な不飽和アルコキシシランの例として、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ウンデシレニルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。

【0165】

あるいは、接着促進剤は、上記のようなヒドロキシ末端ポリオルガノシロキサンとエポキシ官能性アルコキシシランの反応生成物等のエポキシ官能性シロキサン、又は、ヒドロキシ末端ポリオルガノシロキサンとエポキシ官能性アルコキシシランの物理的混合物を含むことができる。接着促進剤は、エポキシ官能性アルコキシシランとエポキシ官能性シロキサンとの組み合わせを含むことができる。例えば、接着促進剤は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、ヒドロキシ末端メチルビニルシロキサンと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの反応生成物との混合物、又は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとヒドロキシ末端メチルビニルシロキサンの混合物、又は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとヒドロキシ末端メチルビニル/ジメチルシロキサンコポリマーの混合物により例示される。

【0166】

あるいは、接着促進剤は、 $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3Si(OCH_2CH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_5SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_3NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $C_4H_9NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3SiCH_3(OCH_2CH_3)_2$ 、及びこれらの組み合わせによって例示される、アミノ官能性アルコキシシラン等の、アミノ官能性シランを含むことができる。

【0167】

あるいは、接着促進剤は、遷移金属キレートを含むことができる。好適な遷移金属キレートには、チタネート、アセチルアセトナトジルコニウム等のジルコナート、アセチルア

10

20

30

40

50

セトネートアルミニウム等のアルミニウムキレート、及びこれらの組み合わせが含まれる。

【0168】

成分(k2)は、離型剤である。好適な離型剤は、フルオロ官能性シリコン又はフルオロ官能性有機化合物等の、フッ素化合物によって例示される。

【0169】

あるいは、成分(K)に用いられる表面改質剤を、本組成物の反応生成物の表面の外観を変えるために、使用することができる。例えば、表面改質剤を、本組成物の反応生成物の表面の光沢を増大させるために、使用することができる。このような表面改質剤は、アルキル基及びアリアル基を有するポリオルガノシロキサンを含むことができる。例えば、DOW CORNING(登録商標)550流体は、Dow Corning社から販売されている、 $125\text{ mm}^2/\text{s}$ (125 cSt)の粘度を有するトリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチル/メチルフェニル)シロキサンである。

【0170】

あるいは、成分(K)は、亜麻仁油、桐油、大豆油、ヒマシ油、魚油、麻実油、綿実油、オイシカ油、及び菜種油等の、植物源又は動物源から得られる天然油であることができる。

【0171】

成分(K)の正確な量は、成分(K)として選択される表面改質剤の種類、並びに本組成物及びその反応生成物の最終用途を含む様々な要因に依存する。しかし、存在する場合に、成分(K)は、本組成物の重量に基づいて、0.01重量部~50重量部、あるいは0.01重量部~10重量部、あるいは0.01重量部~5重量部の範囲の量で、本組成物に添加可能である。成分(K)は、単一の接着促進剤であることができる。あるいは、成分(K)は、構造、粘度、平均分子量、ポリマー単位、及び配列といった特性のうちの少なくとも1つが異なる、2種又はそれ以上の異なる表面改質剤を含むことができる。

【0172】

鎖延長剤は、架橋が生じる前にポリオルガノシロキサンの鎖長を延長する、二官能性シラン及び二官能性シロキサンを含むことができる。鎖延長剤は、硬化生成物の引張弾性率を低下させるために、使用することができる。鎖延長剤と架橋剤は、成分(B)中の加水分解性置換基との反応において競合する。顕著な鎖延長を達成するために、二官能性シランは、共に使用される三官能性の架橋剤よりおおむね高い反応性を有している。好適な鎖延長剤として、ジアルキルジアセトアミドシラン又はアルケニルアルキルジアセトアミドシラン等のジアミドシラン、特にメチルビニルジ(N-メチルアセトアミド)シラン又はジメチルジ(N-メチルアセトアミド)シラン；ジアルキルジアセトキシシラン又はアルキルアルケニルジアセトキシシラン等のジアセトキシシラン；ジアルキルジアミノシラン又はアルキルアルケニルジアミノシラン等のジアミノシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、及び - アミノアルキルジアルコキシアルキルシラン等のジアルコキシシラン；2~25の重合度を有しかつ1分子当たり平均して少なくとも2個の、アセトアミド置換基又はアセトキシ置換基又はアミノ置換基又はアルコキシ置換基又はアミド置換基又はケトキシモ置換基等の加水分解性基を有するポリジアルキルシロキサン；並びに、ジアルキルジケトキシミノシラン及びアルキルアルケニルジケトキシミノシラン等のジケトキシミノシランが挙げられる。成分(L)は、単一の鎖延長剤であることができる。あるいは、成分(L)は、構造、粘度、平均分子量、ポリマー単位、及び配列といった、特性のうちの少なくとも1つが異なっている、2つ又はそれ以上の異なる鎖延長剤を含むことができる。

【0173】

成分(M)は、M単位、すなわち、式： $\text{R}^{2/9}_3\text{SiO}_{1/2}$ のシロキサン単位を含む末端封鎖剤であって、式中、各 $\text{R}^{2/9}$ は、独立に、一価の炭化水素基等の一価の有機基とは反応しない成分(B)を表す。成分(M)は、一方の末端をトリオルガノシリル基、例えば、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ により、他の末端を水酸基によって、末端封鎖されたポリオ

10

20

30

40

50

ルガノシロキサンを含むことができる。成分(M)は、ポリジメチルシロキサン等のポリジオルガノシロキサンであることができる。末端水酸基と末端トリオルガノシリル基の双方を有するポリジオルガノシロキサンは、全ての末端基の50%超、あるいは75%超を、水酸基として有することができる。ポリジメチルシロキサン中のトリオルガノシリル基の量を用いて、本組成物の縮合反応により調製される反応生成物の弾性率を調整することができる。理論に束縛されることなく、末端トリオルガノシリル基の濃度が高いほど、特定の硬化生成物における弾性率が低くなり得ると考えられる。成分(M)は、単一の末端封鎖剤であることができる。あるいは、成分(M)は、構造、粘度、平均分子量、ポリマー単位、及び配列といった、特性のうちの少なくとも1つが異なる、2つ又はそれ以上の異なる末端封鎖剤を含むことができる。

10

【0174】

成分(N)は、非反応性のエラストマー有機ポリマー、すなわち、成分(B)と反応しないエラストマー有機ポリマーである。成分(N)は、成分(B)と相溶性である、すなわち、成分(N)が成分(B)と二相系を形成することはない。成分(N)は、低い気体透過性及び水分透過性を有することができる。成分(N)は、30,000~75,000の範囲のMnを有することができる。あるいは、成分(N)は、より高分子量の非反応性エラストマー有機ポリマーと、より低分子量の非反応性エラストマー有機ポリマーとのブレンドであることができる。この場合、より高分子量のポリマーは、100,000~600,000の範囲のMnを有することができ、より低分子量のポリマーは、900~10,000、あるいは900~3,000の範囲のMnを有することができる。Mnの範囲の下限の値は、成分(N)が成分(B)及び本組成物の他の成分との相溶性を有するように選択されることができる。

20

【0175】

成分(N)は、ポリイソブチレンを含むことができる。ポリイソブチレンは、当該技術分野において既知であり、市販されている。成分(N)としての使用に好適な例として、ドイツのBASF社によって、商品名OPPANOL(登録商標)で市販されているポリイソブチレンが挙げられる。

【0176】

他のポリイソブチレンとして、日油株式会社化成事業部(150-6019東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号恵比寿ガーデンプレイスタワー、日本)の、最高分子量の水素添加ポリイソブテンであるPARLEAM(登録商標)SV(POLYSYNLANE SV)(動粘度が98.9で4700)等の様々なグレードのParleamが挙げられる。他のポリイソブチレンは、Baytown、Texas、U.S.A.のExxonMobil Chemical社から販売されており、商品名VISTANEX(登録商標)で市販されているポリイソブチレン；MML-80、MML-100、MML-120、及びMML-140；が挙げられる。VISTANEX(登録商標)ポリイソブチレンは、鎖末端のみにオレフィン結合を含有する、長い直鎖マクロ分子で構成される、パラフィン系炭化水素ポリマーである。VISTANEX(登録商標)MMポリイソブチレンは、70,000~90,000の範囲の粘度平均分子量を有する。低分子量ポリイソブチレンとして、VISTANEX(登録商標)LM、例えば、LM-MS(8,700~10,000の範囲の粘度平均分子量、同様にExxonMobil Chemical社製)及びVISTANEX LM-MH(10,000~11,700の粘度平均分子量)、並びに、Amoco社から販売されている、Soltex PB-24(Mn 950)及びIndopol(登録商標)H-100(Mn 910)及びIndopol(登録商標)H-1200(Mn 2100)が挙げられる。他のポリイソブチレンは、商品名NAPVIS(登録商標)及びHYVIS(登録商標)で、London、EnglandのBP Chemicals社によって市販されている。これらのポリイソブチレンとして、NAPVIS(登録商標)200、D10、及びDE3；並びに、HYVIS(登録商標)200が挙げられる。NAPVIS(登録商標)ポリイソブチレンは、900~1300の範囲のMnを有することができる。

30

40

50

【0177】

あるいは、成分(N)は、ブチルゴムを含むことができる。あるいは、成分(N)は、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレン(SEBS)ブロックコポリマー、スチレン-エチレン/プロピレン-スチレン(SEPS)ブロックコポリマー、あるいはこれらの組み合わせを含むことができる。SEBSブロックコポリマー及びSEPSブロックコポリマーは、当該技術分野において既知であり、Kraton(登録商標)G polymersとしてHouston, Texas, U.S.A.のKraton Polymers U.S.社から、及び、Septon polymersとしてNew York, NY, U.S.A.のKuraray America社から市販されている。あるいは、成分(N)は、ポリオレフィンプラスチックを含むことができる。ポリオレフィンプラスチックは、当該技術分野において既知であり、AFFINITY(登録商標)GA 1900及びAFFINITY(登録商標)GA 1950として、Midland, Michigan, U.S.A.のDow Chemical社のElastomers & Specialty Products Divisionから市販されている。

10

【0178】

成分(N)の量は、本組成物の重量に基づいて、0重量部~50部、あるいは10重量部~40重量部、あるいは5重量部~35重量部の範囲であることができる。成分(N)は、単一の非反応性エラストマー有機ポリマーであることができる。あるいは、成分(N)は、構造、粘度、平均分子量、ポリマー単位、及び配列といった特性のうちの少なくとも1つが異なる2つ又はそれ以上の異なる非反応性エラストマー有機ポリマーを含むことができる。あるいは、成分(B)が有機ポリマー主鎖を有するベースポリマーを含む場合、成分(N)は、本組成物に添加されることができる。

20

【0179】

成分(O)は、老化防止剤である。老化防止剤は、酸化防止剤、紫外線吸収剤、紫外線安定剤、熱安定剤、又はこれらの組み合わせを含むことができる。好適な酸化防止剤は、当該技術分野において既知であり、市販されている。好適な酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤、及びフェノール系酸化防止剤と各種安定剤の組み合わせが挙げられる。フェノール系酸化防止剤として、完全立体障害フェノール及び部分立体障害フェノールが挙げられる。あるいは、安定剤は、テトラメチル-ピペリジン誘導体等の立体障害アミンであることができる。好適なフェノール系酸化防止剤として、ビタミンE、及び、米国のCiba Specialty Chemicals社から市販されているIRGANOX(登録商標)1010が挙げられる。IRGANOX(登録商標)1010には、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)が含まれる。紫外線吸収剤の例として、分岐及び直鎖の、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-ドデシル-4-メチル-フェノール(TINUVIN(登録商標)571)が挙げられる。紫外線安定剤の例として、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート;メチル1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート;及びこれらの組み合わせ(TINUVIN(登録商標)272)が挙げられる。これらの添加剤及びTINUVIN(登録商標)765等の他のTINUVIN(登録商標)添加物は、Tarrytown, NY, U.S.A.のCiba Specialty Chemicals社から入手可能である。他の紫外線安定剤及び光安定剤も市販されており、Chemtura社のLowLite、PolyOne社のOnCap、及びDelaware, U.S.A.のE.I. du Pont de Nemours社のLight Stabilizer 210が例示される。あるいは、例えば、安定剤が本組成物又はその硬化生成物から抜け出る可能性を最小化するために、オリゴマー性の(より高分子量の)安定剤も使用可能である。オリゴマー性酸化防止剤安定剤(具体的には、ヒンダードアミン光安定剤(HALS))の例は、Ciba TINUVIN(登録商標)622であって、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールと共重合した、ブタン二酸のジメチルエステルである。熱安定剤として、酸化鉄及びカーボンブラック、鉄カルボン酸塩、セリウム水和

30

40

50

物、ジルコン酸バリウム、オクタン酸セリウム及びオクタン酸ジルコニウム、並びにポリフィリンを挙げることができる。

【0180】

成分(O)の量は、選択される具体的な老化防止剤及び所望される老化防止効果を含む様々な要因に依存する。しかし、成分(O)の量は、本組成物の重量に基づいて、0重量%~5重量%、あるいは0.1重量%~4重量%、あるいは0.5重量%~3重量%の範囲であることができる。成分(O)は、単一の老化防止剤であることができる。あるいは、成分(O)は、2種又はそれ以上の異なる老化防止剤を含むことができる。

【0181】

成分(P)は、適用温度範囲で水を放出する水放出剤である。成分(P)は、本組成物が部分的又は完全に反応するのに十分な量の水を成分(P)が含有するように、かつ、使用温度(すなわち、本組成物が使用される温度)に十分な時間にわたって曝露される際に、成分(P)が十分な量の水を放出するように、選択される。しかし、成分(P)は、本組成物の製造方法の間及び本組成物の貯蔵の間に、過度の量の水が放出されないように、水を十分に捕捉する。例えば、成分(P)は、本組成物が使用される適用プロセスの間又はその後に、十分な量の水が本組成物の縮合反応に利用可能となるように、本組成物の配合の間に水を十分に捕捉する。この「制御放出」特性によっても、適用プロセスの間に、過度の量の水が過度の速度で放出されることがないことを確実にする利点をもたらされるが、これは、本組成物の縮合反応によって形成される反応組成物に発泡又は空隙が生じるためである。適用温度が、80 ~ 120、あるいは90 ~ 110、あるいは90 ~ 100の範囲である場合に、成分(P)として、沈降炭酸カルシウムを用いることができる。しかし、本組成物が連続式(例えば、二軸の)配合機で調製される場合、前記成分は、短時間での適用温度より20 ~ 30 高い温度での配合が可能である。従って、成分(P)は、配合の間に水が全量放出されないことを確実にするように選択されるが、適用温度範囲に十分な時間曝露されると、成分(P)は、本組成物の縮合反応に十分な量の水を放出する。

【0182】

好適な水放出剤の例は、金属塩水和物、水和モレキュラーシーブス、及びSolvay社から商品名WINNOFIL(登録商標)SPMで入手可能な沈降炭酸カルシウムによって、例示される。選択される水放出剤は、本組成物に選択される他の成分、触媒の種類及び量、並びに配合、包装及び適用の間のプロセス条件を含む様々な因子に応じて変えることができる。二軸配合装置において、滞留時間は、数分未満、典型的には1分~2分未満で、あることができる。シリンダー内の及びスクリーに沿った表面積/容積比が高く、成分をせん断することにより熱が生じるために、成分は急速に加熱される。成分(P)から除去される水の量は、水捕捉能力、温度、曝露時間(持続時間)、及び配合装置を通過する本組成物の剥離に用いられる真空度に依存する。理論に束縛されることなく、二軸配合温度が120で、本組成物が90で適用された場合には、室温で1週間~2週間にわたって本組成物の縮合反応を引き起こすのに十分な量の水が沈降炭酸カルシウム上に残ると考えられる。

【0183】

水放出剤は、例えば、ベースポリマーの水透過性が低い場合(例えば、ベースポリマーが有機ポリマー主鎖を有する場合)に、本組成物に添加することができる、並びに/あるいは、本組成物中の成分(P)の量は、成分(A)、(B)、及び(C)の選択、並びに、何らかの付加成分の有無を含む、様々な要因に依存するが、成分(P)の量は、本組成物の重量に基づいて、5重量部~30重量部の範囲であることができる。

【0184】

理論に束縛されることなく、本組成物が適用温度まで加熱されると、その熱によって水が放出され、水は、成分(B)上の加水分解性基と反応して、本組成物を反応させると考えられる。アルコール及び/又は水等の本組成物中に残る副生成物は、乾燥剤により捕捉されることができ、このため、縮合反応(平衡反応である)は、完了に向かって進行する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0185】

成分(Q)は、色素である。本出願の目的のため、用語「色素」には、本明細書に記載の本組成物の反応生成物に色を付与するのに用いられる、全ての成分が含まれる。色素の量は、選択される色素の種類及び反応生成物の所望される着色度を含む、様々な因子に依存する。例えば、本組成物は、本組成物中の全成分の重量に基づいて、0重量%～20重量%、あるいは0.001重量%～5重量%の色素を含むことができる。

【0186】

好適な色素の例として、インジゴ、二酸化チタンであるStan-Tone 50SP 01 Green (PolyOne社から市販されている)、及びカーボンブラックが挙げられる。カーボンブラックの典型的な、非限定的な例として、Chevron Phillips Chemical社から市販されているShawiniganアセチレンブラック; Fairview Heights, IL, U.S.A.のElementis Pigments社から供給されているSUPERJET (登録商標)カーボンブラック(LB-1011); Akron, OH, U.S.A.のSid Richardson Carbon社から供給されているSR 511; 並びに、Parsippany, NJ, U.S.A.のDegussa Engineered Carbons社から市販されているN330、N550、N762、N990が挙げられる。

【0187】

本組成物は、任意選択で、本組成物のレオロジーを改質するための、本組成物の重量に基づいて、最大で5重量%、あるいは1重量%～2重量%の、成分(R)レオロジー添加剤を、更に含むことができる。レオロジー添加剤は、当技術分野において既知であり、市販されている。その例として、ポリアミド類、Evonik社から市販されているPolyvest、King Industries社から市販されているDisparlon、Du Pont社から市販されているKevlar Fibre Pulp、Nanocor社から市販されているRheospan、Lubrizol社から市販されているIrcogelが挙げられる。他の好適なレオロジー添加剤として、ポリアミドワックス; 水素添加ヒマシ油誘導体; 並びに、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、及びステアリン酸バリウム等の、金属石鹸; これらの組み合わせが挙げられる。

【0188】

あるいは、成分(R)は、25で固体(ワックス)である微結晶性ワックスを含むことができる。ワックスの融点は、所望される適用温度範囲の下端となるように、選択することができる。理論に束縛されることなく、成分(R)は、流動特性を向上させる一方、例えば、本組成物を基材に適用した後に、本組成物を数度冷却する際に生強度の急激な増大(すなわち、温度降下に伴って本組成物から生成されるシールの負荷保持能力の増大に対応する粘度の大幅な増加)を可能にする、加工助剤として働くと考えられる。理論に束縛されることなく、ワックスの組み込みは、充填剤の組み込み、(本組成物の製造中の)配合及び脱気、並びに混合(多部構成組成物の複数の構成部分の適用中の静的混合又は動的混合)を容易にすることができると考えられる。ワックスは、溶融すると、加工助剤として働き、配合の間の本組成物への充填剤の組み込み、配合プロセスそれ自体、更には、採用する場合、脱気工程を大幅に容易にすると考えられる。100より低い溶融温度を有するワックスは、単純な静的ミキサーにおいても、適用前の多部構成組成物の複数の構成部分の混合を容易にすることができる。また、ワックスは、80～110、あるいは90～100の範囲の温度での良好なレオロジーを伴う本組成物の適用を、容易にすることができる。

【0189】

成分(R)としての使用に好適なワックスは、非極性炭化水素であることができる。ワックスは、分岐構造、環状構造、又はこれらの組み合わせを有することができる。例えば、石油系微結晶性ワックスとして、West Babylon, NY, U.S.A.のStrahl & Pitsch社から入手可能であって、SP96(62～69の範

10

20

30

40

50

囲の融点)、SP18(73 ~ 80 の範囲の融点)、SP19(76 ~ 83 の範囲の融点)、SP26(76 ~ 83 の範囲の融点)、SP60(79 ~ 85 の範囲の融点)、SP617(88 ~ 93 の範囲の融点)、SP89(90 ~ 95 の範囲の融点)、及びSP624(90 ~ 95 の範囲の融点)のものが挙げられる。他の石油系微結晶性ワックスとして、Petrulia、Pennsylvania、U.S.A.のCrompton Corporation of Petruliaによって商品名Multiwax(登録商標)で市販されているワックスが挙げられる。これらのワックスとして、飽和の、分岐及び環状の、非極性炭化水素を含み、79 ~ 87 の範囲の融点を有する、180-W;飽和の、分岐及び環状の、非極性炭化水素を含み、76 ~ 83 の範囲の融点を有する、Multiwax(登録商標)W-445;飽和の、分岐及び環状の、非極性炭化水素を含み、73 ~ 80 の範囲の融点を有する、Multiwax(登録商標)W-835が挙げられる。

10

【0190】

成分(R)の量は、選択される具体的なレオロジー添加剤及び本組成物の他の成分の選択を含む様々な要因に依存する。しかし、成分(R)の量は、本組成物の重量に基づいて、0重量部~20重量部、あるいは1重量部~15重量部、あるいは1重量部~5重量部の範囲であることができる。成分(R)は、単一のレオロジー添加剤であることができる。あるいは、成分(R)は、2種又はそれ以上の異なるレオロジー添加剤を含むことができる。

【0191】

20

本組成物に、ビヒクル(例えば、溶媒及び/又は希釈剤)を用いることもできる。ビヒクルは、本組成物の流動、及びシリコーン樹脂等のいくつかの成分の導入を、容易にすることができる。本明細書で用いられるビヒクルは、本組成物の成分の流動化を助けるが、これらの成分のいずれとも本質的には反応しないものである。ビヒクルは、本組成物中の成分の溶解性、及び揮発性に基づいて、選択可能である。「溶解性」は、ビヒクルが本組成物の成分を十分に溶解させること及び/又は分散させることを意味する。「揮発性」は、ビヒクルの蒸気圧を意味する。ビヒクルの揮発性が高すぎる(高すぎる蒸気圧を有する)場合、適用温度で本組成物中に気泡が生じることがあり、この気泡は、クラックを生じる又は他の形で硬化生成物の特性を低下させる、あるいは悪影響を及ぼす可能性がある。しかし、ビヒクルが十分に揮発性でない(蒸気圧が低すぎる)場合には、ビヒクルが可塑剤として本組成物の反応生成物中に残留する、又は反応生成物が物理的特性を発現するのに要する時間が所望よりも長くなる可能性がある。

30

【0192】

好適なビヒクルには、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン等の好適な蒸気圧を有するポリオルガノシロキサン;並びに、 $0.5\text{ mm}^2/\text{s}$ (mm^2/s) ~ $1.5\text{ mm}^2/\text{s}$ (0.5センチストークス(cSt) ~ 1.5 cSt)等の低分子量の他のポリオルガノシロキサン、Dow Corning(登録商標)200 Fluids及びDOW CORNING(登録商標)OS FLUIDSが含まれ、これらは、Midland、Michigan、U.S.A.のDow Corning社から購入可能である。

40

【0193】

あるいは、ビヒクルは、有機溶媒であることができる。有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、又はn-プロパノール等のアルコール;アセトン、メチルエチルケトン、又はメチルイソブチルケトン等のケトン;ベンゼン、トルエン、又はキシレン等の芳香族炭化水素;ヘプタン、ヘキサン、又はオクタン等の脂肪族炭化水素;プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールn-ブチルエーテル、又はエチレングリコールn-ブチルエーテル等のグリコールエーテル;ジクロロメタン、1,1,1-トリクロロエタン、又はメチレンクロリド等のハロゲン化炭化水素;クロロホルム;ジメチルスルホキシド;ジメチルホルムアミド;アセトニトリル;テトラヒドロフラン;ホワイトスピリット;ミネラルスピ

50

リット；ナフサ；n - メチルピロリドン；又はこれらの組み合わせであることができる。

【0194】

ビヒクルの量は、選択されるビヒクルの種類並びに本組成物のために選択される他の成分の量及び種類を含む様々な因子に応じて変えることができる。しかし、ビヒクルの量は、本組成物の重量に基づいて、1重量%～99重量%、あるいは2重量%～50重量%の範囲であることができる。

【0195】

本組成物は、任意選択で、成分(T)、粘着付与剤を更に含むことができる。粘着付与剤は、6個～20個の炭素原子を有する水素添加ポリオレフィン等の脂肪族炭化水素樹脂、水素添加テルペン樹脂、ロジンエステル、水素添加ロジングリセロールエステル、又はこれらの組み合わせを含むことができる。粘着付与剤は、市販されている。脂肪族炭化水素樹脂は、Exxon Chemical社から市販されているESCOREZ 1102、1304、1310、1315及び5600；100の環球軟化点を有するEastotac H-100、115の環球軟化点を有するEastotac H-115E、及び130の環球軟化点を有するEastotac H-130L等のEastman社から市販されているEastotac樹脂によって例示される。水素添加テルペン樹脂は、Arakawa Chemicals社から市販されているArkon P100及びGoodyear社から市販されているWingtack 95によって例示される。水素添加ロジングリセロールエステルは、Hercules社から市販されている、Staybelite Ester 10及びForalによって例示される。市販のポリテルペンの例として、Hercules社から市販されている、Piccolyte A125が挙げられる。脂肪族/芳香族又は脂環式/芳香族樹脂として、Exxon ChemicalのECR 149B又はECR 179Aが挙げられる。あるいは、固体粘着付与剤（すなわち、25を超える環球軟化点を有する粘着付与剤）を加えることができる。好適な粘着付与剤として、(1)天然ロジン又は改質ロジン、例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、水素添加ロジン、二量化ロジン、及び高分子化ロジン等；(2)天然ロジン又は改質ロジンのグリセロールエステル及びペンタエリスリトールエステル、例えば、色の薄いウッドロジンのグリセロールエステル、水素添加ロジンのグリセロールエステル、高分子化ロジンのグリセロールエステル、水素添加ロジンのペンタエリスリトールエステル、及びロジンのフェノール改質ペンタエリスリトールエステル；(3)天然テルペンのコポリマー及びターポリマー、例えば、スチレン/テルペン及びn - メチル - スチレン/テルペン；(4)60～150の範囲のASTM法、E28、58Tで決定される軟化点を有するポリテルペン樹脂；後半のポリテルペン樹脂は、一般的に、適度に低温でのフリーデルクラフツ触媒の存在下での、ピネンとして知られる二環式モノテルペン等のテルペン炭化水素の重合によって得られる；水素添加ポリテルペン樹脂も含まれる；(5)フェノール改質テルペン樹脂及びその水素添加誘導体、例えば、酸性媒質中での、二環式テルペンとフェノールの縮合から得られる樹脂生成物等；(6)60～135の範囲の環球軟化点を有する、脂肪族石油系炭化水素樹脂；後半の樹脂は、主にオレフィン及びジオレフィンからなるモノマーの重合から得られる；水素添加脂肪族石油系炭化水素樹脂も含まれる；(7)脂環式の石油系炭化水素樹脂及びその水素添加誘導体；並びに、(8)脂環式/芳香族の又は環式脂肪族/芳香族の共重合体及びそれらの水素添加誘導体；といった、全ての相溶性の樹脂又はそれらの混合物が挙げられる。粘着付与剤の量は、選択される具体的な粘着付与剤及び本組成物中の他の成分の選択を含む様々な要因に依存する。しかし、粘着付与剤の量は、本組成物の重量に基づいて、0重量部～20重量部の範囲であることができる。

【0196】

本組成物は、任意選択で、成分(U)、腐食防止剤を更に含むことができる。好適な腐食防止剤の例として、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾール、並びに、Norwalk、Connecticut、U.S.A.のT.Vanderbilt社から市販されている、2,5 - ジメルカプト - 1,3,4 - チアジアゾール誘導体(CUV

10

20

30

40

50

A N (登録商標) 8 2 6) 及びアルキルチアジアゾール (C U V A N (登録商標) 4 8 4 等の、市販の腐食防止剤が挙げられる。存在する場合、成分 (U) の量は、本組成物の重量に基づいて、0 . 0 5 重量% ~ 0 . 5 重量% の範囲であることができる。

【 0 1 9 7 】

上記の本組成物の成分を選択する際、本明細書に記載のいくつかの成分が複数の機能を有することができるため、成分の種類が重複しても良い。例えば、いくつかのアルコキシシランは、充填剤処理剤としても接着促進剤としても有用であることができ、いくつかの脂肪酸エステルは、可塑剤として有用であることができ、充填剤処理剤としても有用であることができ、カーボンブラックは、色素、難燃剤、及び / 又は充填剤として有用であることができ、ポリジメチルシロキサン等の非反応性ポリジオルガノシロキサンは、増量剤としても溶媒としても有用であることができる。

10

【 0 1 9 8 】

上記の本組成物は、例えば、混合等の任意の簡便な手段によって全成分を組み合わせることにより、一液型組成物として調製可能である。例えば、一液型組成物は、任意選択で、ベースポリマー (B) と増量剤 (E) を組み合わせ (予備混合し) 、得られる増量ベースポリマーを充填剤 (F) の全て又は一部と混合し、これを架橋剤 (C) 及び成分 (A) を含むプレミックスと混合することにより、製造可能である。(O) 老化防止剤及び (Q) 色素等の他の添加剤は、任意の所望される段階で混合物に添加することができる。最終混合工程は、実質的に無水の条件下で行うことができ、得られた組成物は、一般的に、使用準備が整うまで、実質的に無水条件下で、例えば、密封容器中で保管される。

20

【 0 1 9 9 】

あるいは、本組成物は、架橋剤が存在する場合、多液型 (例えば、二液型) 組成物として調製可能である。この場合、触媒及び架橋剤は、別個に保管され、これらは、本組成物の使用直前に組み合わせられる。例えば、二液型硬化性組成物は、(B) 及び (C) を含む成分を組み合わせ、混合等の任意の簡便な手段によって第一 (硬化剤) の構成部分を形成することにより、調製可能である。第二 (ベース) の構成部分は、混合等の任意の簡便な手段によって (A) 及び (B) を含む成分を組み合わせることにより、調製可能である。これらの成分は、一液型組成物又は多液型組成物のいずれが選択される等の様々な要因に応じて、周囲条件又は無水条件の下で周囲温度又は高温で、組み合わせることができる。ベース部と硬化剤部は、使用直前に、混合等の任意の簡便な手段によって、組み合わせることができる。ベース部と硬化剤部は、1 : 1 ~ 1 0 : 1 の範囲のベース : 硬化剤相対量で組み合わせることができる。

30

【 0 2 0 0 】

成分の混合に使用される装置は、特に限定されることはない。好適な混合装置の例は、選択される各成分の種類及び量に応じて、選択可能である。例えば、反応してガム又はゲルを形成する組成物といった比較的低粘度の組成物には、攪拌パッチケトルが使用可能である。あるいは、より粘稠な組成物及び、微粒子を比較的多く含有する組成物には、例えば、二軸押出機等の押出機といった連続混練装置が使用可能である。本明細書に記載の、本組成物の調製に使用可能な代表的な方法には、例えば、米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 2 9 1 2 3 8 号及び同第 2 0 0 8 / 0 3 0 0 3 5 8 号に開示されているものが含まれる。

40

【 0 2 0 1 】

上記のように製造されるこれらの組成物は、水分への曝露から組成物を保護する容器内での保管時に、安定であることができるが、大気的水分に曝露されると、これらの組成物は、縮合反応を介して反応することができる。あるいは、低浸透性組成物が処方される場合、この組成物は、水放出剤から水分が放出される際に硬化して、硬化生成物を形成することができる。

【 0 2 0 2 】

上記のように調製される組成物及びこれらからの反応生成物は、様々な用途を有する。上記の成分は、成分 (A) 及び (B) を含む様々な種類の組成物を調製するために、使用

50

可能である。本組成物は、本組成物の種類及び本組成物の所望される最終用途並びに／あるいは本組成物の反応生成物の種類及び所望される最終用途に応じて、上記の付加成分のうちの一つ又は複数を、更に含むことができる。例えば、上記の成分及び方法は、例えば、ベースポリマーが1分子当たり平均して1個～2個の加水分解性基を有する場合に、ベースポリマーの粘度を上昇させる及び／又はガムを形成する、鎖延長プロセスに、使用可能である。あるいは、上記の成分及び方法は、例えば、ベースポリマーが1分子当たり2個又はそれ以上の加水分解性基を有する場合及び／又は架橋剤が本組成物中に存在する場合に、硬化性組成物を処方するために、使用可能である。本明細書に記載の本組成物は、水分への曝露による縮合反応によって、反応することができる。例えば、本組成物は、大気中の水分に曝露されると、縮合反応を介して反応することができる。あるいは、本組成物は、水放出剤が存在する場合、水放出剤から放出される水分と反応する。本明細書に記載の各組成物は、反応して反応生成物を形成する。反応生成物は、ガム、ゲル、ゴム、又は樹脂から選択される形態を有することができる。

【実施例】

【0203】

これらの実施例は、本発明のいくつかの実施形態の例示を目的とするものであり、請求項に記載の本発明の範囲を制限するものとして解釈すべきではない。参考例は、特記されない限り、先行技術とみなしてはならない。以下の実施例では、以下の成分を使用した。鉄(III)アセチルアセトナート、ロット1013088、(「Fe(ACA)3」)；鉄(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)₃、ロットa263087、(「Fe(TM)3」)；鉄(トリフルオロアセチルアセトナート)₃、ロットb3354071、(「Fe(F3ACA)3」)；鉄トリエトキシド、ロットa6990028、(「Fe(OEt)3」)；鉄(II)ステアレート、ロットa3754107、(「Fe(St)2」)；及び鉄(II)アセテート、ロットa4918029、(「Fe(ac)2」)はそれぞれ、Strem Chemicals社から購入した。鉄(III)(2-エチルヘキサノエート)、ロット13s043、(「Fe(2EHA)3」)は、Radnor、Pennsylvania、U.S.A.のVWR International社から購入した。鉄トリイソプロポキシド、ロットc03t032、(「Fe(OiPr)3」)及び、鉄(III)(2-エチルヘキサノエート)の50%ミネラルスピロット溶液、(「Fe(EHA)3」)は、Alfa Aesar社から購入した。鉄(アセテート)₂(「Fe(oac)2」)は、Sigma-Aldrich社から購入した。鉄(アクリレート)₃ 96%、(「Fe(acr)3」)は、Alfa Aesar社から購入した。鉄(III)2,4-ペンタンジオネート(「Fe(PDO)3」)は、Gelest社から購入した。90mm²/s～120mm²/s(90cSt～120cSt)の粘度を有しかつ製品名がDMS-S21である、シラノール末端ポリジメチルシロキサン(「PDMS」)は、Gelest社から購入した。メチルトリメトキシシロキサン(「MTM」)及びn-ブチルトリメトキシシランロット7f-10749(「nbtms」)も、Gelest社から購入した。下記の各実施例で使用した溶媒は、トルエン、ジメチルスルホキシド(「DMSO」)、又はトルエンとDMSOの等容量混合物であった。

実施例1．鉄-配位子錯体の形成及び縮合反応

【0204】

前駆体溶液は、Precursor(50wt%、Cheshre、U.K.のCentec International社から購入)を0.2モル(M)の濃度でトルエンと混合して、調製した。表1に示す各配位子の溶液は、各配位子を、0.4Mの濃度でトルエンと混合して、調製した。等容量の前駆体溶液と配位子溶液を混合し、70℃で1時間加熱して反応生成物を形成した。これらの反応生成物30μL及び60μLを、それぞれ、5mLバイアル中の、0.136gのメチルトリメトキシシランMTM/2.1gのポリジメチルシロキサン-ジオールの混合物(RTで、90mm²/s～120mm²/s(90cSt～120cSt)の粘度を有する)に加えた。組成物を含む各バイアルを

、1分間、激しく攪拌した（各組成物が均質化するように、数百rpmで）。その後、各バイアル瓶を多孔板で蓋をして、RT及び50%の相対湿度（RH）を維持する恒湿オープンに入れた。RTで、異なる粘度標準液を含むバイアルを各サンプルと並べて、48時間視覚粘度測定を実施した。この測定は、各サンプルが最初に水分に暴露されてから48時間後に実施した。各サンプルの視覚粘度測定値は、最も近い粘度標準液を含むバイアルの粘度に基づいて決定した。この粘度標準液は、異なる粘度を有する、DOW CORNING（登録商標）200流体（「200 Fluid」）であって、Midland、Michigan、U.S.A.のDOW CORNING社から入手可能である。視覚粘度の説明及び対応する粘度標準液を、下記の表1に示す。0又は1の値は、サンプルが48時間以内に縮合反応を呈しなかったことを示す。2～5の値は、縮合反応が次第に生じたことを示す。再現実験を実施したが、視覚粘度測定を行った操作者及び再現実験が別の時間に行われたか否か等の、様々な要因に起因する、正常な変動の範囲内であった。

【表1】

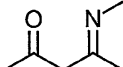
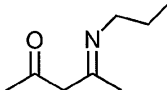
表1－視覚粘度測定

0－変化なし	50mm ² /s(50cSt) 200 Fluid
1－わずかに粘性がある	500mm ² /s(500cSt) 200 Fluid
2－粘性がある	1000mm ² /s(1000cSt) 200 Fluid
3－粘性が高い	5000mm ² /s(5000cSt) 200 Fluid
4－極めて粘稠	50000mm ² /s(50000cSt) 200 Fluid
5－流動なし	流動が認められない

【0205】

表2に、下記の配位子を用いて実施例1に従って調製したサンプルの、配位子、金属前駆体の配位子：金属比、反応条件（時間及び温度）、並びに結果（48時間可視粘度及び外観）を示した。表2には、6種の配位子及び対応する上記の方法で調製された、鉄錯体、並びにサンプルへの30μL又は60μLの触媒負荷での48時間可視粘度が示される。比較のため、鉄（III）（2-エチルヘキサノエート）及びDBTDLも、対照サンプル調製用の触媒として用いた。表2において、

【化34】

L1は、であり、L2は、であり、

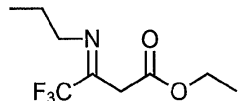
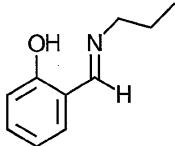
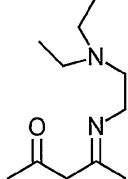
L3は、であり、L4は、であり、L5は、である。

表2において、硬度は、指を使って硬化したサンプルを触って測定した。

【表 2】

表 2－実施例

サンプル	触媒	30 μ L		60 μ L	
		粘度	硬度	粘度	硬度
1	Fe-2EHA/L1=1:2	5	S	5	H
2	Fe-2EHA/L2=1:2	5	MH	5	H
3	Fe-2EHA/L3=1:2	5	S	5	MH
4	Fe-2EHA/L4=1:2	5	MH	5	H
5	Fe-2EHA/L5=1:2	5	MH	5	MH
参照サンプル1	Fe-2EHA	5	S, S	5	S, S
参照サンプル2	DBTDL	5	S	5	H

10

【0206】

表 2 の各配位子に対して、前駆体を用いない以外は、実施例 1 の方法に従って配位子を試験する、陰性対照サンプルを調製した。各サンプルにおいて、48 時間目視粘度値は、1 であった。

【0207】

これらの実施例は、上記されかつ本明細書に記載のように試験された、成分 (A) に用いられる触媒が、縮合反応を触媒することが可能であることを示している。本明細書に記載の本組成物は、上記のもののような、スズ触媒を含まないものであることができる。理論に束縛されることなく、本明細書に成分 (A) として記載される触媒は、いくつかの縮合反応硬化性組成物に、スズ触媒を含有する同一の組成物と比べて、代替可能な、匹敵する、又はより良好な硬化特性を提供できると考えられる。

20

【0208】

本発明の 1 つの実施形態において、組成物は、

下記 (A) 並び (B) を含む：

(A) 触媒的に有効な量の触媒的に活性な反応生成物であって、

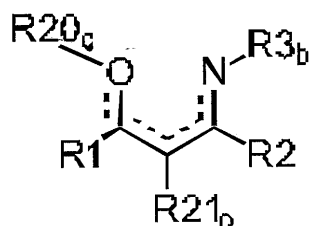
成分 i) 一般式：M-A_a の金属前駆体であって、式中、M は、Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb からなる群から選択される 1 つの金属原子であり、各 A は、独立に、置き換え可能な置換基であり、下付き文字 a は、1 ~ M について選択される金属原子の最大価数である、金属前駆体と、

30

成分 ii) 一般式 (i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)、及びこれらの 2 つ又はそれ以上の組み合わせの配位子からなる群から選択される配位子であって、ここで、

一般式 (i) は、

【化 35】



40

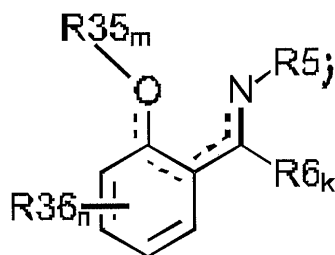
であり、式中、各破線は、単結合又は二重結合のいずれかを表し、R1 及び R2 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され；各 R3 は、独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され；下付き文字 b は、1 又は 2 であり；各 R20 は、独立に、H 又は一価の有機基であり；下付き文字 c は、0 又は 1 であり；下付き文字

50

o は、1 又は 2 であり；各 R 2 1 は、独立に、H 又は一価の有機基である；

一般式 (i i) は、

【化 3 6】

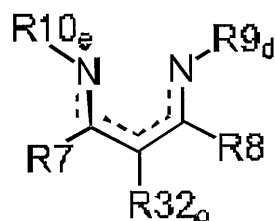


10

であり、式中、各 R 5、各 R 6、及び各 R 3 6 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され、各 R 3 5 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 j は、1 又は 2 であり、下付き文字 k は、1 又は 2 であり、下付き文字 m は、0 又は 1 であり、下付き文字 n は、0 ~ 4 である；

一般式 (i i i) は、

【化 3 7】

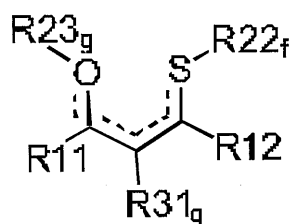


20

であり、式中、R 7 及び R 8 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 9 及び R 1 0 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、及び無機基から選択され、下付き文字 d 及び下付き文字 e は、それぞれ独立に、1 又は 2 であり、各 R 3 2 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 p は、1 又は 2 である；

一般式 (i v) は、

【化 3 8】



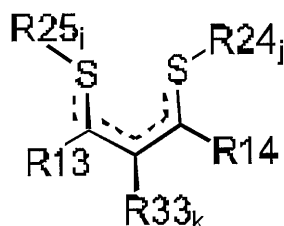
30

であり、式中、R 1 1 及び R 1 2 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 2 2 及び R 2 3 は、それぞれ独立に、H 及び一価の有機基から選択され、下付き文字 f 及び下付き文字 g は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 1 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 q は、1 又は 2 である；

40

一般式 (v) は、

【化 3 9】



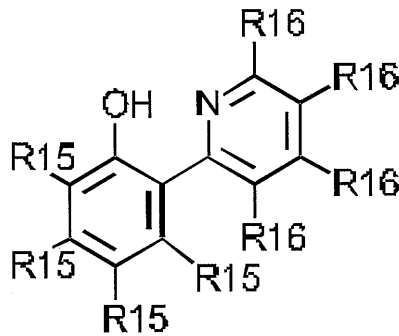
であり、式中、R 1 3 及び R 1 4 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選

50

択され、各 R 2 4 及び各 R 2 5 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び H から選択され、
下付き文字 h 及び下付き文字 i は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 3 は、独立
に、一価の有機基及び H から選択され、下付き文字 k は、1 又は 2 である；また、

一般式 (v i) は、

【化 4 0】



10

であり、式中、各 R 1 5 及び各 R 1 6 は、それぞれ独立に、H 及び一価の有機基から選
択される、配位子；と、を含む成分の、触媒的に有効な量の触媒的に活性な反応生成物、
並びに、

(B) 1 分子当たり平均して 1 つ又は複数の加水分解性置換基を有するケイ素含有ベ
ースポリマー、を含む。

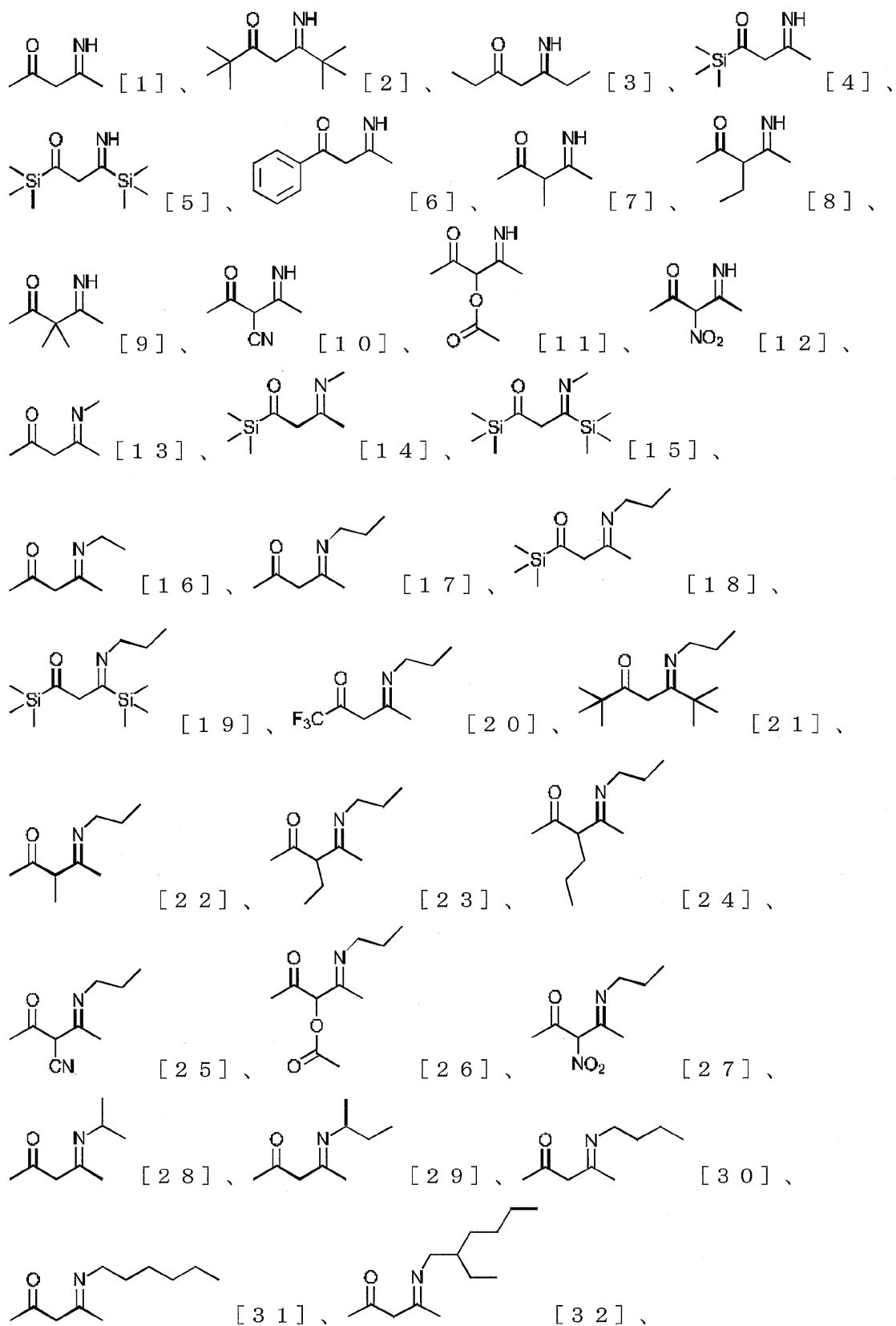
【 0 2 0 9 】

20

第二の実施形態において、条件 (A) ~ (F) のうちの 1 つが満たされ、ここで：

条件 (A) は、前記配位子が、一般式 (i) を有し、かつ、

【化 4 1】



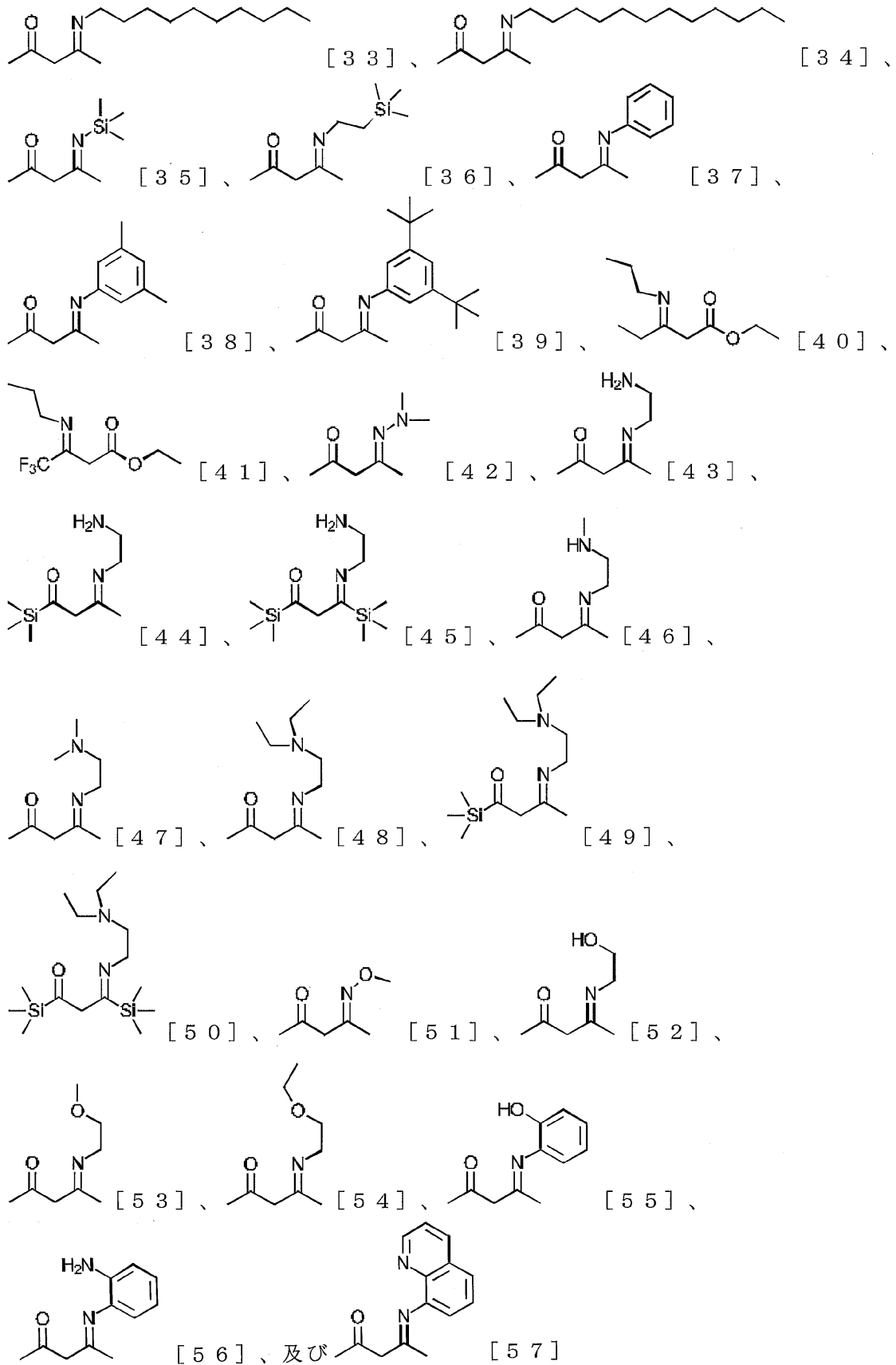
10

20

30

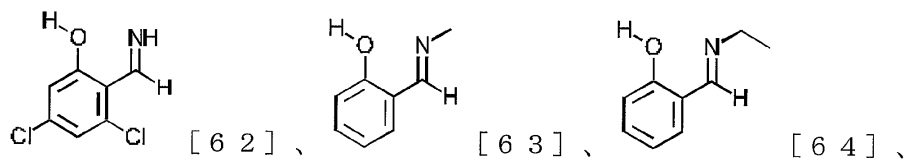
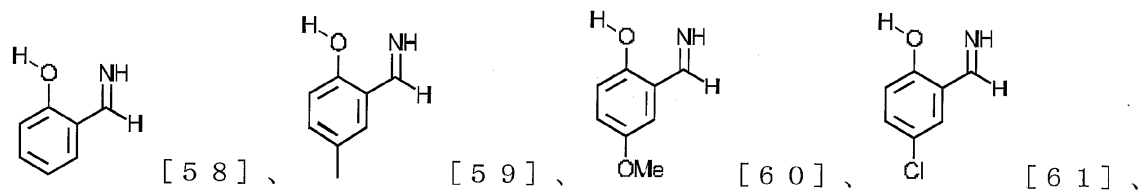
40

【化 4 2】

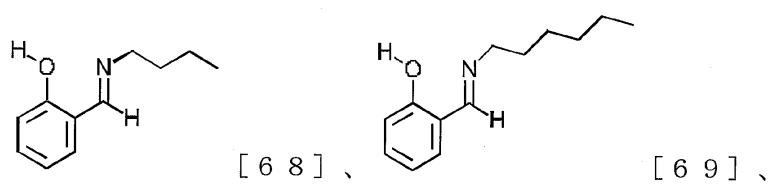
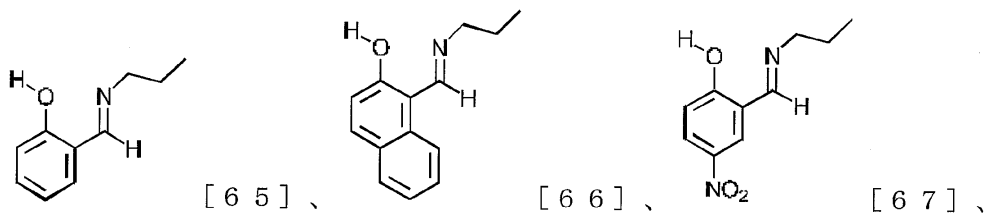


並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は、条件 (B) は、前記配位子が、一般式 (ii) を有し、かつ、

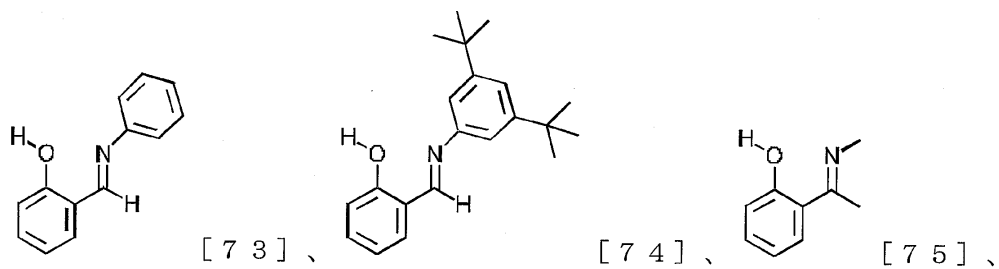
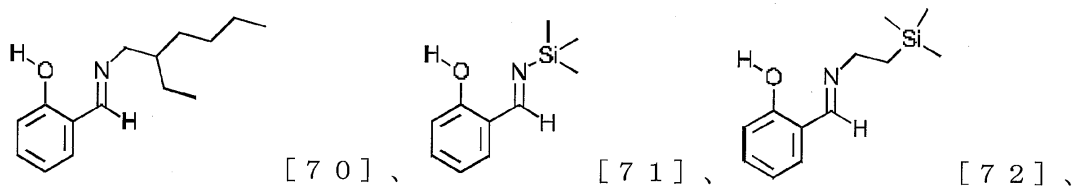
【化 4 3】



10

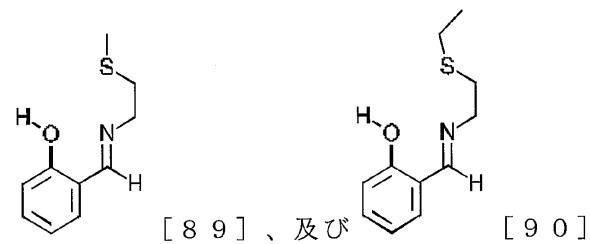
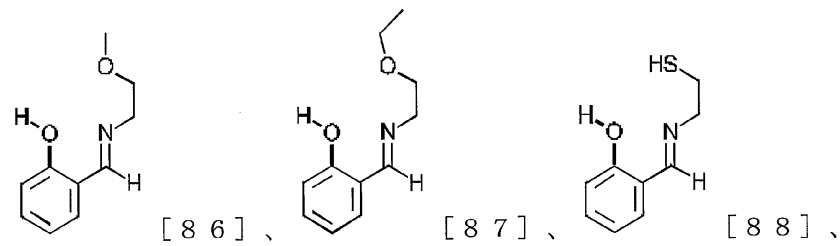
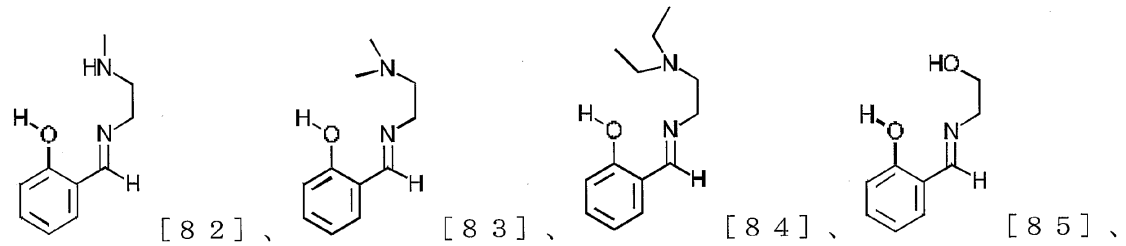
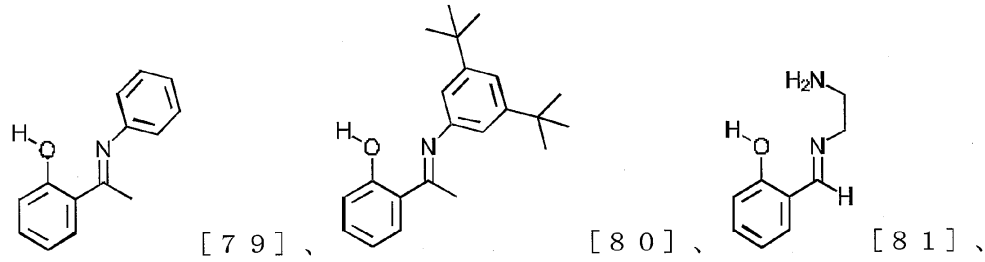
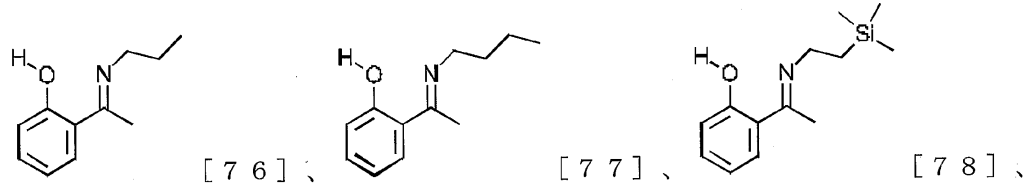


20



30

【化 4 4】



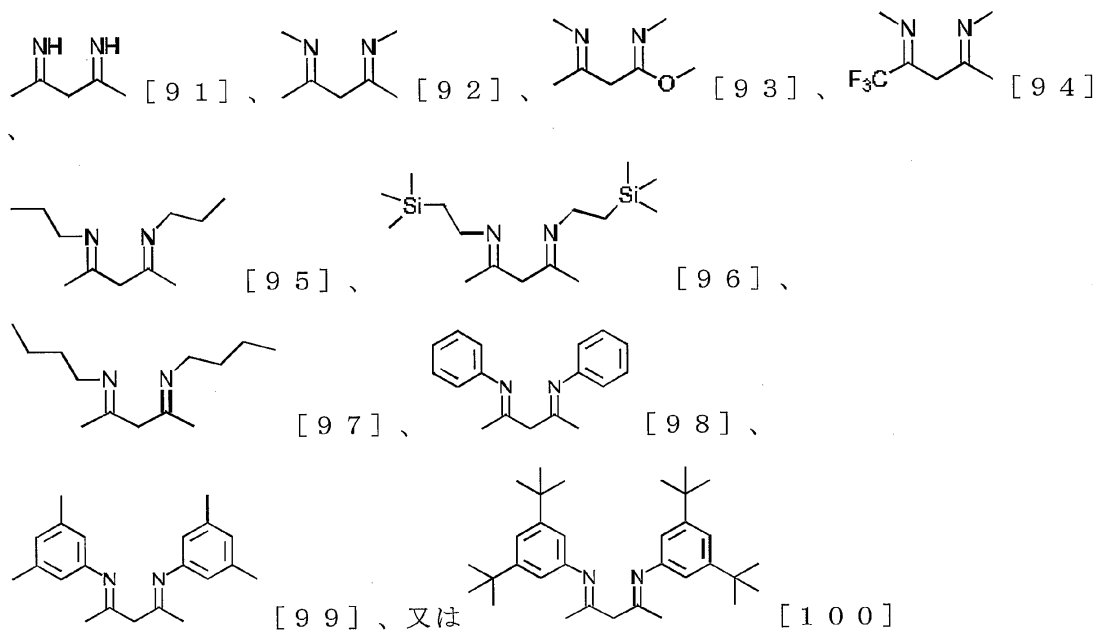
並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は、
条件（C）は、前記配位子が、一般式（iii）を有し、かつ、

10

20

30

【化 4 5】

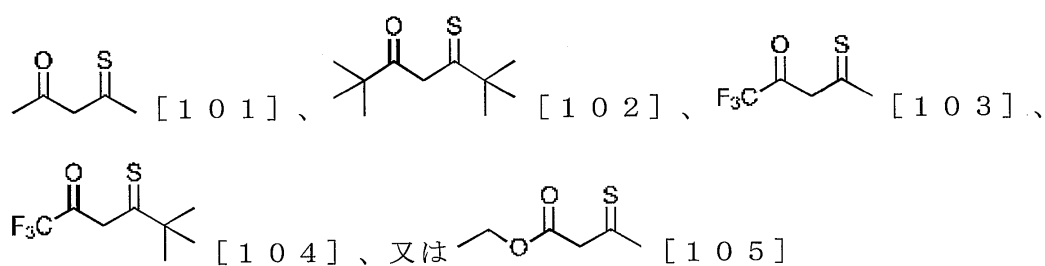


10

並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は、
 条件 (D) は、前記配位子が、一般式 (iv) を有し、かつ、

20

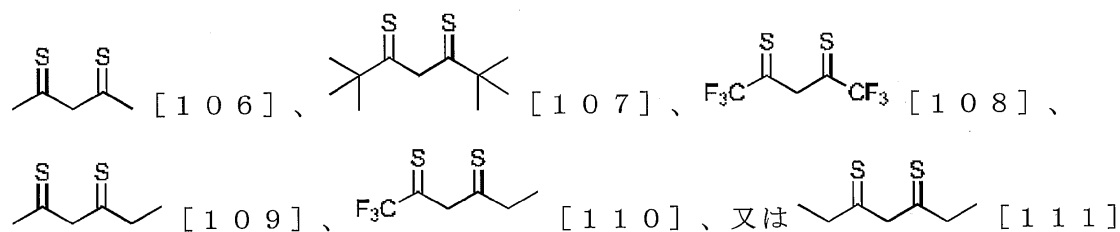
【化 4 6】



並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は、
 条件 (E) は、前記配位子が、一般式 (v) を有し、かつ、

30

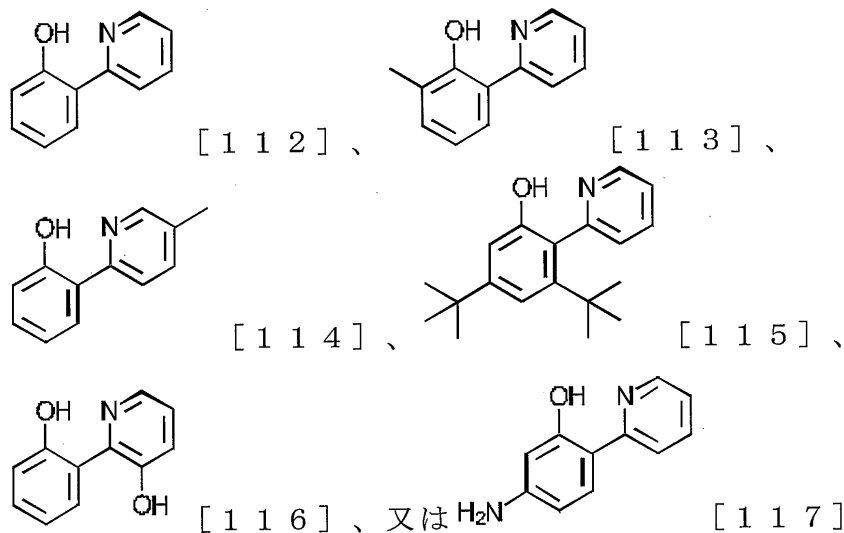
【化 4 7】



並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は、
 条件 (F) は、前記配位子が、一般式 (vi) を有し、かつ、

40

【化 4 8】



10

並びにそれらの異性体からなる群から選択されるというものである。

【 0 2 1 0 】

第三の実施形態において、組成物は、

下記 (A) 並びに (B) を含む：

20

(A) 触媒的に有効な量の触媒的に活性な反応生成物であって、

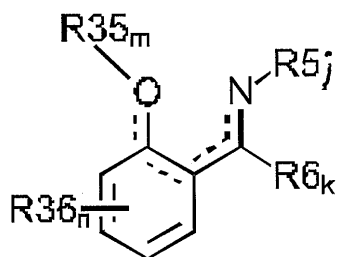
成分 i) 一般式： $\text{M} - \text{A}_a$ の金属前駆体であって、式中、M は、Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb からなる群から選択される、1 つの金属原子であり、各 A は、独立に、置き換え可能な置換基であり、下付き文字 a は、1 ~ M について選択される金属原子の最大価数である、金属前駆体と、

成分 ii) 一般式 (ii)、(iii)、(iv)、(v)、及びこれらの 2 つ又はそれ以上の組み合わせの配位子からなる群から選択される配位子であって、ここで、

一般式 (ii) は、

【化 4 9】

30

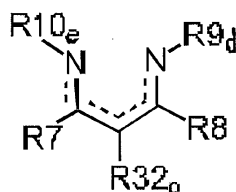


であり、式中、各 R5、各 R6、及び各 R36 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され、各 R35 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 j は、1 又は 2 であり、下付き文字 k は、1 又は 2 であり、下付き文字 m は、0 又は 1 であり、下付き文字 n は、0 ~ 4 である；

40

一般式 (iii) は、

【化 5 0】

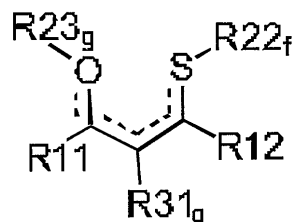


50

であり、式中、R 7 及び R 8 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 9 及び R 1 0 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、及び無機基から選択され、下付き文字 d 及び下付き文字 e は、それぞれ独立に、1 又は 2 であり、各 R 3 2 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 p は、1 又は 2 である；

一般式 (i v) は、

【化 5 1】

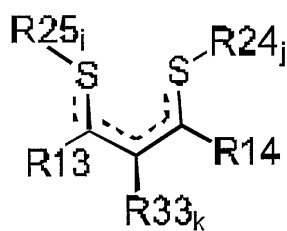


10

であり、式中、R 1 1 及び R 1 2 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 2 2 及び R 2 3 は、それぞれ独立に、H 及び一価の有機基から選択され、下付き文字 f 及び下付き文字 g は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 1 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 q は、1 又は 2 である；

一般式 (v) は、

【化 5 2】



20

であり、式中、R 1 3 及び R 1 4 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、各 R 2 4 及び各 R 2 5 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び H から選択され、下付き文字 h 及び下付き文字 i は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 3 は、独立に、一価の有機基及び H から選択され、下付き文字 k は、1 又は 2 である、配位子；と、

30

を含む成分の、触媒的に有効な量の触媒的に活性な反応生成物、並びに、

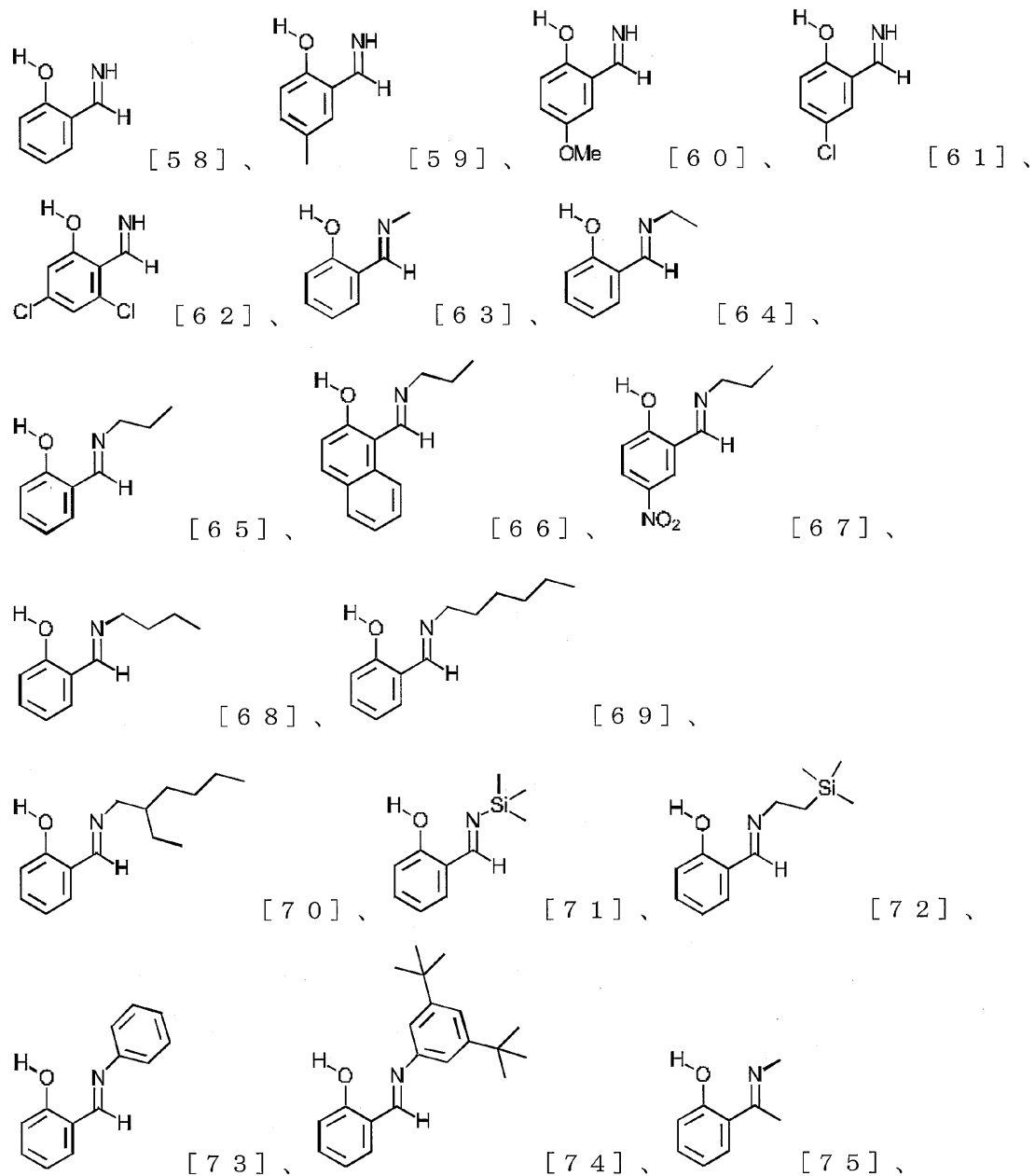
(B) 1 分子当たり平均して 1 つ又は複数の加水分解性置換基を有するケイ素含有ベースポリマー、を含む。

【 0 2 1 1 】

第四の実施形態において、条件 (A) ~ (D) のうちの 1 つが満たされ：

条件 (A) は、前記配位子が、一般式 (i i) を有し、かつ、

【化 5 3】

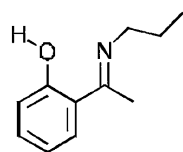


10

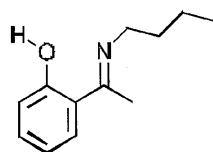
20

30

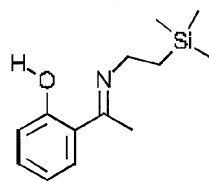
【化 5 4】



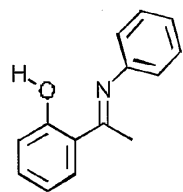
[7 6] 、



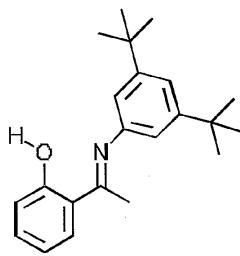
[7 7] 、



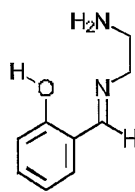
[7 8] 、



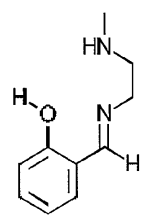
[7 9] 、



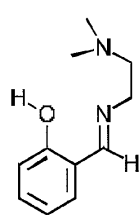
[8 0] 、



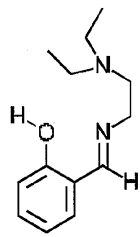
[8 1] 、



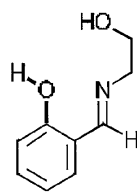
[8 2] 、



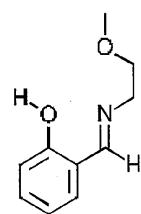
[8 3] 、



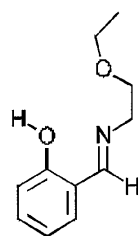
[8 4] 、



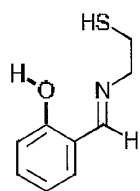
[8 5] 、



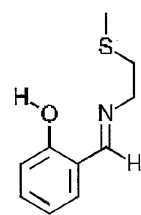
[8 6] 、



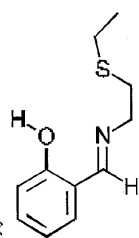
[8 7] 、



[8 8] 、



[8 9] 、及び



[9 0]

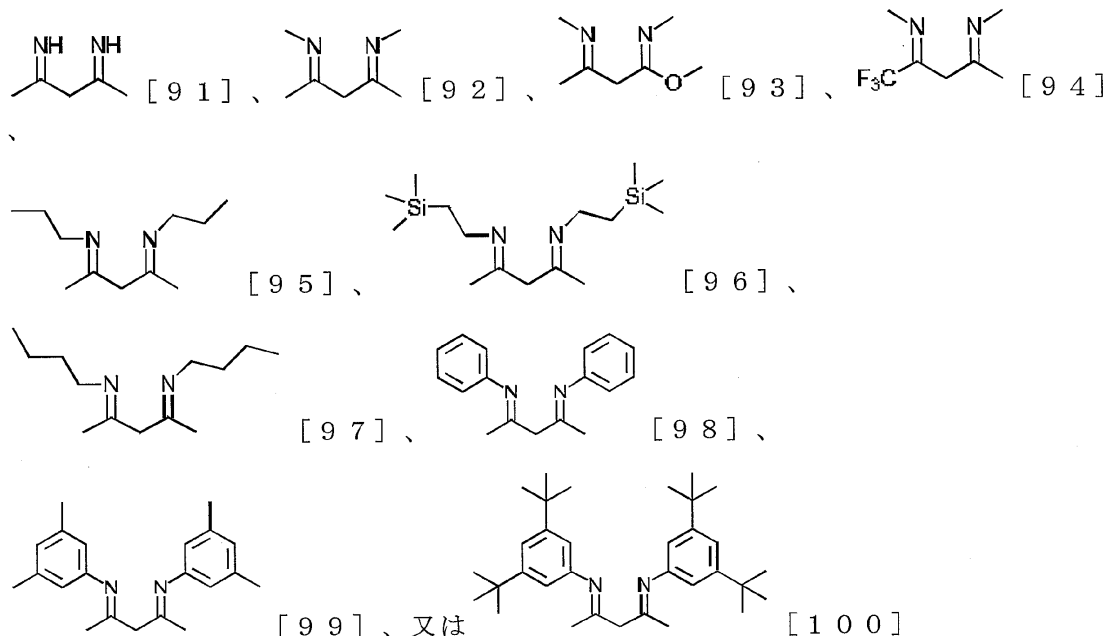
並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
条件 (B) は、前記配位子が、一般式 (i i i) を有し、かつ、

10

20

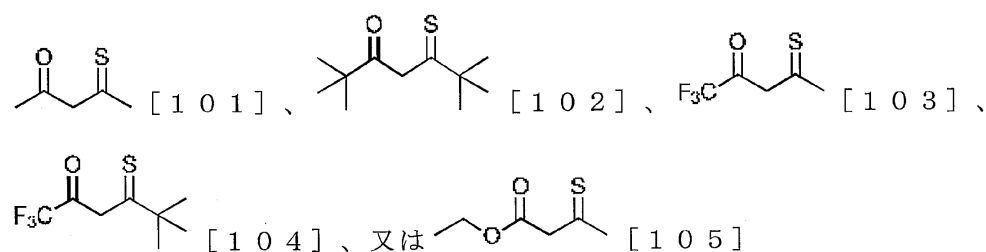
30

【化55】



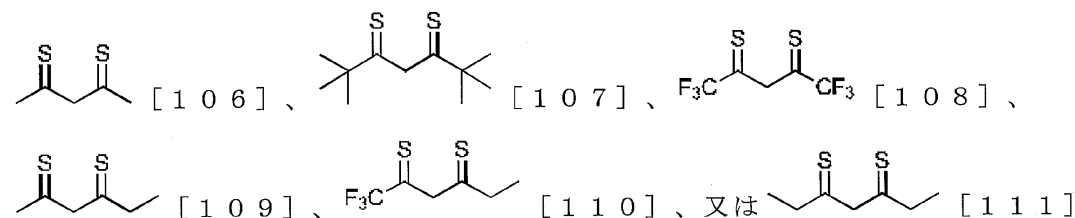
並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件（C）は、前記配位子が、一般式（iv）を有し、かつ、

【化56】



並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件（D）は、前記配位子が、一般式（v）を有し、かつ、

【化57】



並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである。

【0212】

第五の実施形態において、Mが、Feであり、下付き文字aが、2又は3である。

【0213】

第六の実施形態において、上記の組成物のいずれか1つは、成分（A）及び（B）とは異なる、少なくとも1つの追加の成分を更に含み、ここで、前記少なくとも1つの追加の成分は、（C）架橋剤；（D）乾燥剤；（E）増量剤、可塑剤、あるいはこれらの組み合わせ；（F）充填剤；（G）処理剤；（H）殺生物剤；（J）難燃剤；（K）表面改質剤；（L）鎖延長剤；（M）末端封止剤；（N）非反応性バインダー；（O）老化防止剤；（P）水放出剤；（Q）色素；（R）レオロジー添加剤；（S）ビヒクル；（T）粘着付与剤；（U）腐食防止剤；並びにこれらの組み合わせ；からなる群から選択される。

【0214】

第七の実施形態において、上記の組成物のいずれか1つの縮合反応は、実施例2の方法に従って試験したときに2～5の範囲の視覚粘度値を有する反応生成物を生成する。

【0215】

第八の実施形態において、上記の組成物のいずれか1つは、成分(A)及び成分(B)を含む成分を混合して前記組成物を調製することを含む、方法によって調製される。

【0216】

第九の実施形態において、第七の実施形態の方法は、更に、組成物を水分に暴露して反応生成物を調製することを含む。

【0217】

第十の実施形態において、第八の実施形態の方法によって調製される前記反応生成物は、ガム、ゲル、ゴム、及び樹脂から選択される形態を有する。

10

【0218】

第十一の実施形態において、方法は、

次の成分(i)及び(ii)を含む成分を反応させることにより、金属-配位子錯体を含む反応生成物を調製すること、を含む：

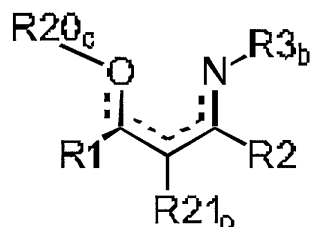
成分(i)一般式： $M-A_a$ の金属前駆体であって、式中、Mは、Al、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、及びYbからなる群から選択される、1つの金属原子であり、各Aは、独立に、置き換え可能な置換基であり、下付き文字aは、1～Mについて選択される金属原子の最大価数である；及び、

成分(ii)一般式(i)、(ii)、(iii)、(iv)、(v)、(vi)、及びこれらの2つ又はそれ以上の組み合わせの配位子からなる群から選択される配位子であって、ここで、

20

一般式(i)は、

【化58】

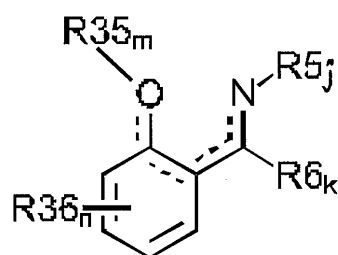


30

であり、式中、各破線は、単結合又は二重結合のいずれかを表し、R1及びR2は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され；各R3は、独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され；下付き文字bは、1又は2であり；各R20は、独立に、H又は一価の有機基であり；下付き文字cは、0又は1であり；下付き文字oは、1又は2であり；各R21は、独立に、H又は一価の有機基である；

一般式(ii)は、

【化59】



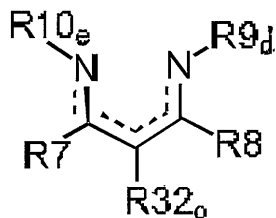
40

であり、式中、各R5、各R6、及び各R36は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され、各R35は、独立に、H又は一価の有機基であり、下付き文字jは、1又は2であり、下付き文字kは、1又は2であり、下付き文字mは、0又は1であり、下付き文字nは、0～4である；

一般式(iii)は、

50

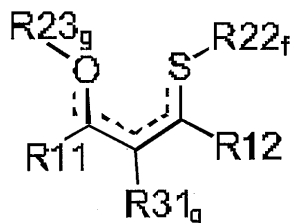
【化 6 0】



であり、式中、R 7 及び R 8 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 9 及び R 1 0 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、及び無機基から選択され、下付き文字 d 及び下付き文字 e は、それぞれ独立に、1 又は 2 であり、各 R 3 2 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 p は、1 又は 2 である；

一般式 (i v) は、

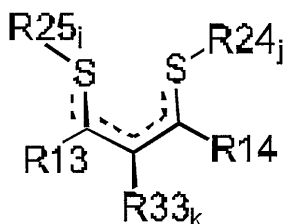
【化 6 1】



であり、式中、R 1 1 及び R 1 2 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 2 2 及び R 2 3 は、それぞれ独立に、H 及び一価の有機基から選択され、下付き文字 f 及び下付き文字 g は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 1 は、独立に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 q は、1 又は 2 である；

一般式 (v) は、

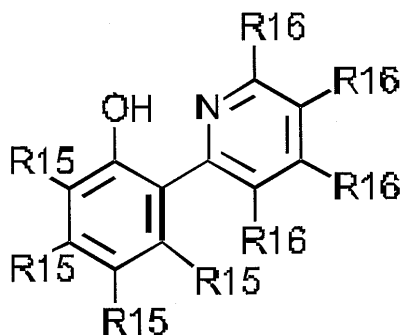
【化 6 2】



であり、式中、R 1 3 及び R 1 4 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、各 R 2 4 及び各 R 2 5 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び H から選択され、下付き文字 h 及び下付き文字 i は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 3 は、独立に、一価の有機基及び H から選択され、下付き文字 k は、1 又は 2 である；又は、

一般式 (v i) は、

【化 6 3】

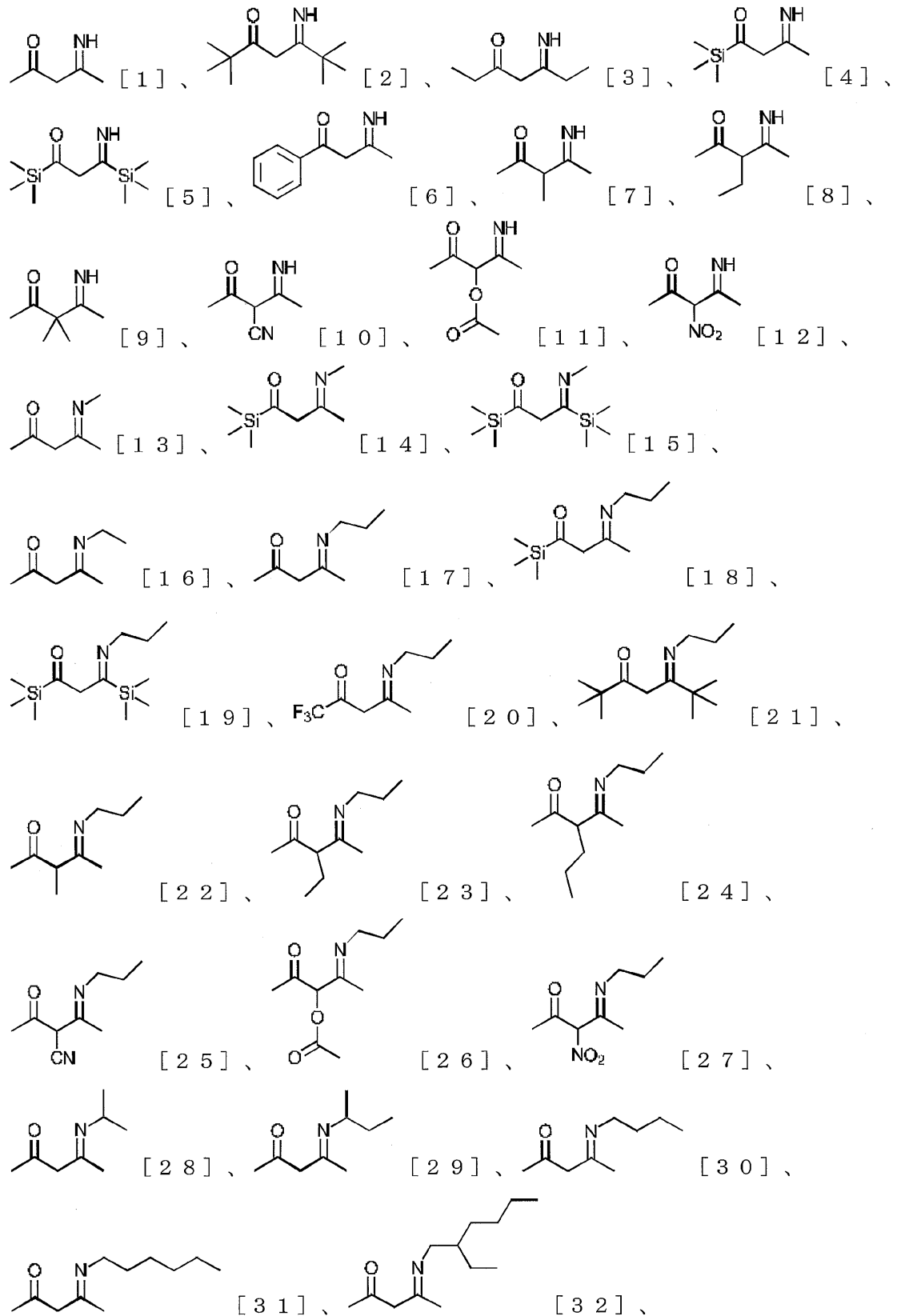


であり、式中、各 R 1 5 及び各 R 1 6 は、それぞれ独立に、H 及び一価の有機基から選択される。

【 0 2 1 9 】

第十二の実施形態において、条件 (A) ~ (F) のうちの 1 つが満たされ、ここで：
条件 (A) は、前記配位子が、一般式 (i) を有し、かつ、

【 化 6 4 】



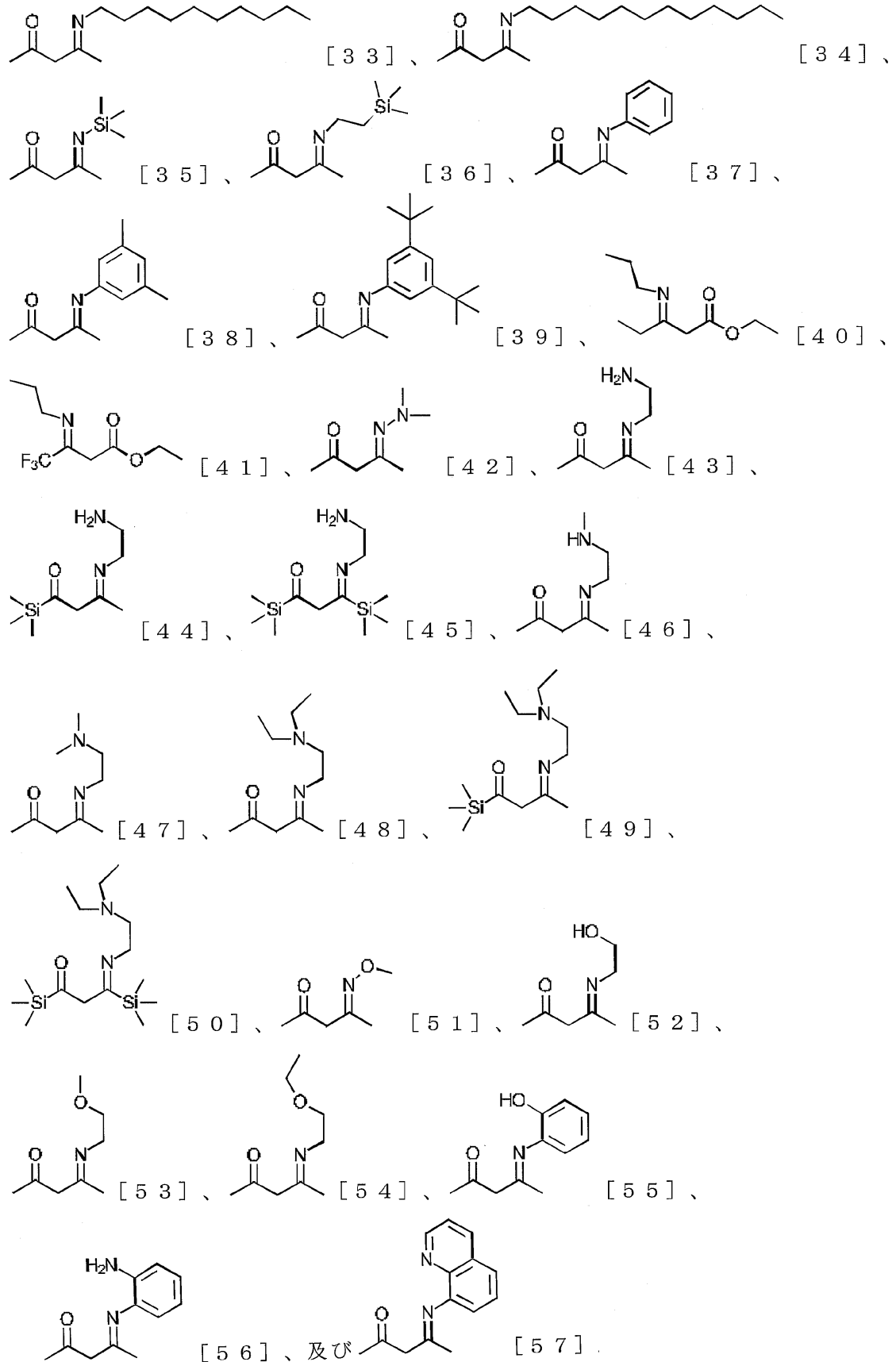
10

20

30

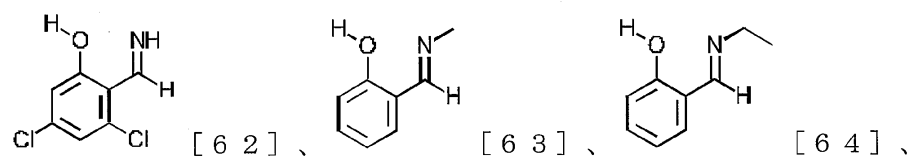
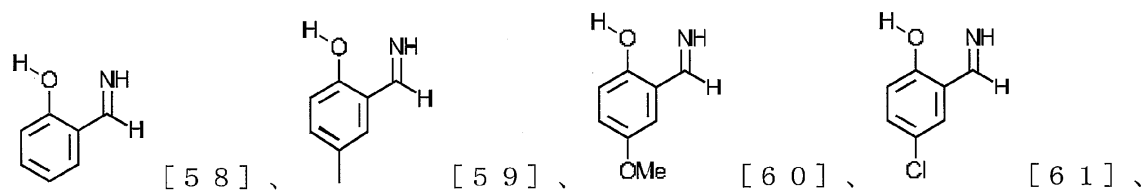
40

【化 6 5】

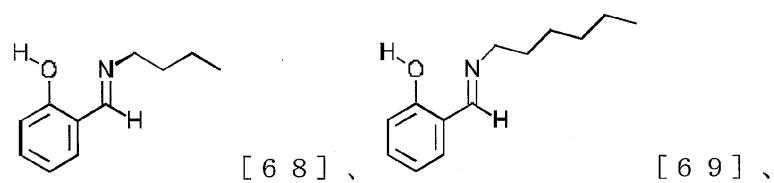
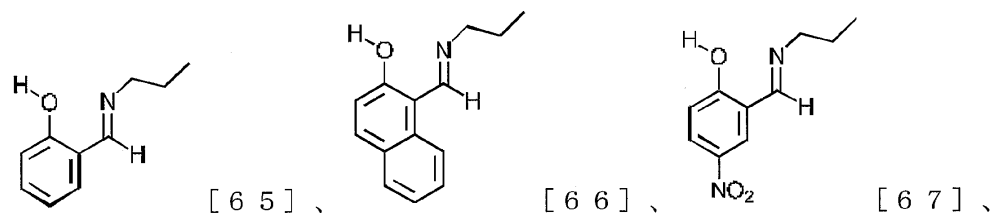


並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件 (B) は、前記配位子が、一般式 (ii) を有し、かつ、

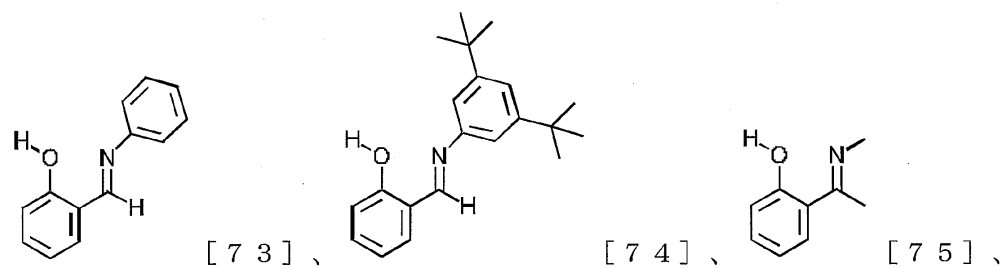
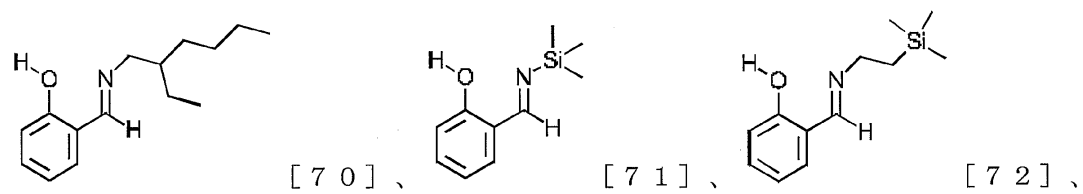
【化 6 6】



10

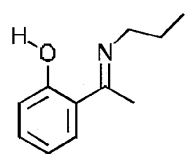


20

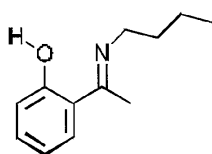


30

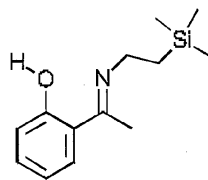
【化 6 7】



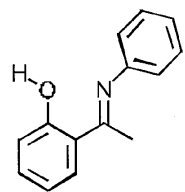
[7 6] 、



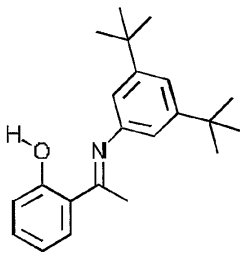
[7 7] 、



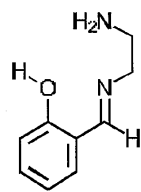
[7 8] 、



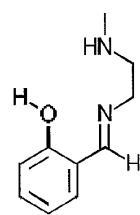
[7 9] 、



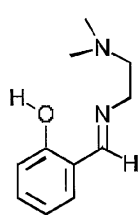
[8 0] 、



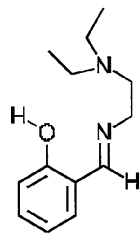
[8 1] 、



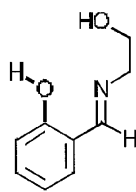
[8 2] 、



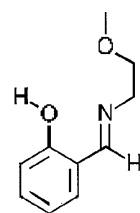
[8 3] 、



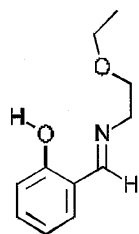
[8 4] 、



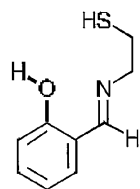
[8 5] 、



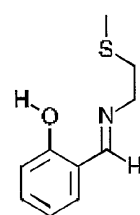
[8 6] 、



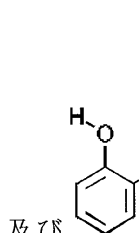
[8 7] 、



[8 8] 、



[8 9] 、



及び [9 0]

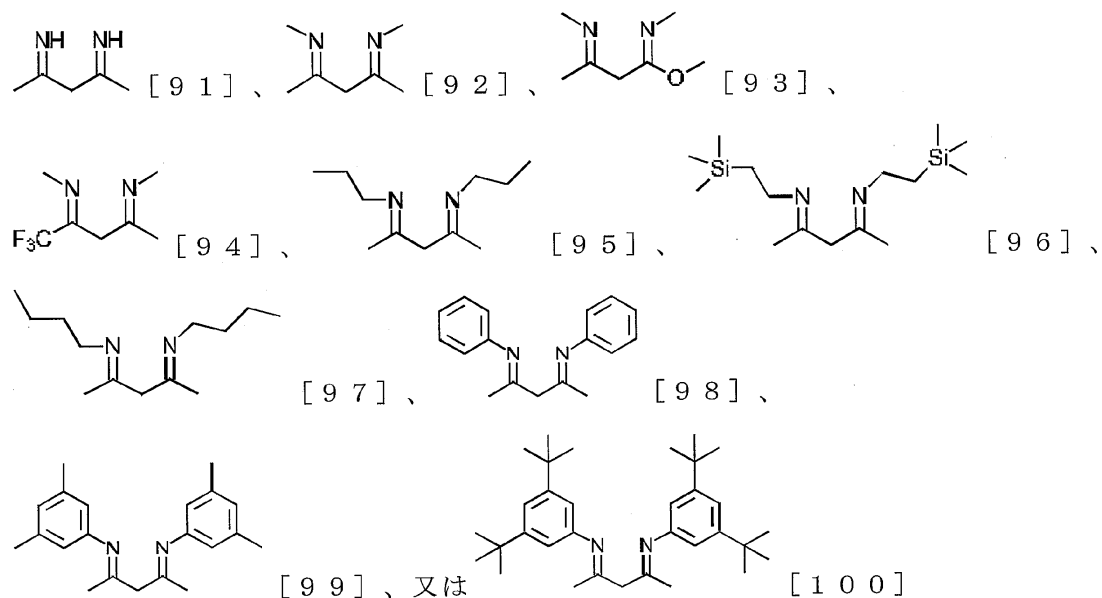
並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
条件 (C) は、前記配位子が、一般式 (i i i) を有し、かつ、

10

20

30

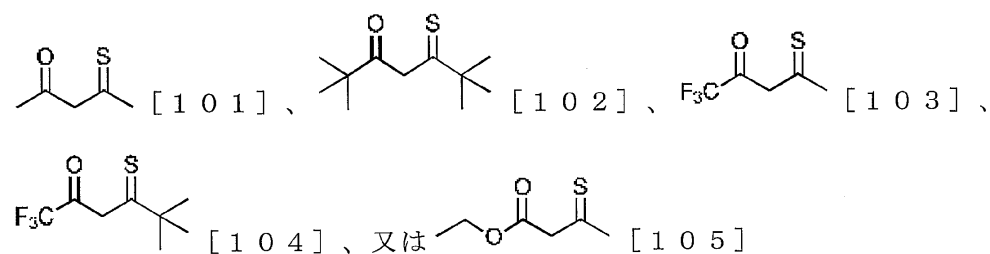
【化 6 8】



10

並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件 (D) は、前記配位子が、一般式 (iv) を有し、かつ、

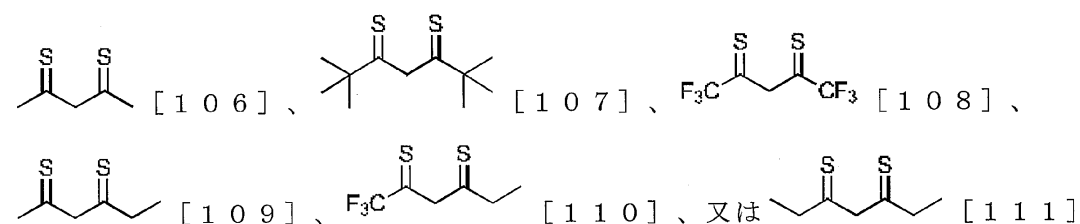
【化 6 9】



20

並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件 (E) は、前記配位子が、一般式 (v) を有し、かつ、

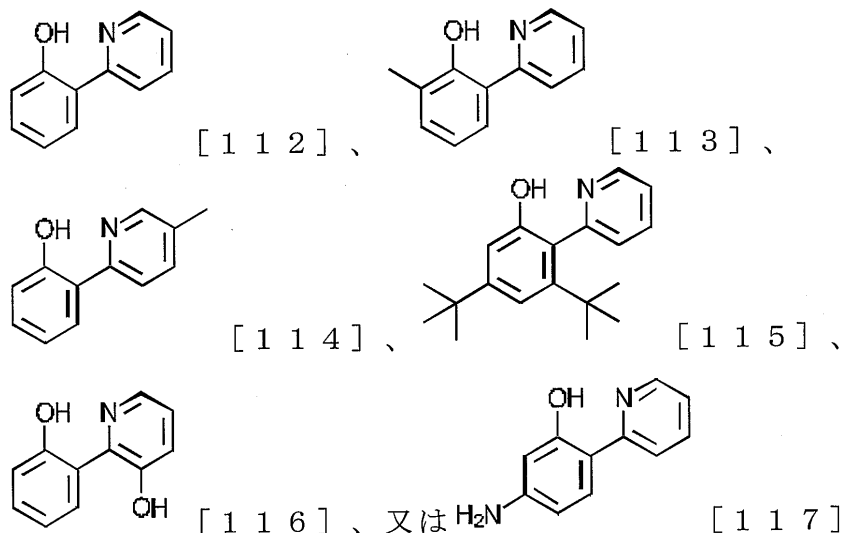
【化 7 0】



30

並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件 (F) は、前記配位子が、一般式 (vi) を有し、かつ、

【化 7 1】



10

並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである。

【0220】

第十三の実施形態において、方法は、
次の成分 (A) を含む成分を反応させて、金属 - 配位子錯体を含む反応生成物を調製する
ことを含む：

20

(A) 触媒的に有効な量の触媒的に活性な反応生成物であって、

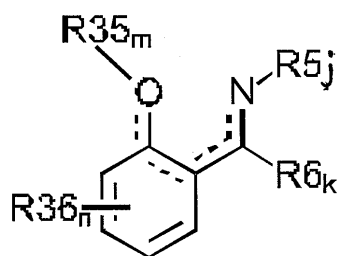
成分 i) 一般式：M - A_a の金属前駆体であって、式中、M は、Al、Fe、Ti、Zr、Hf、Bi、Ni、Mn、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Y、Mo、Ce、Nd、Sm、Er、及び Yb からなる群から選択される、1 つの金属原子であり、各 A は、独立に、置き換え可能な置換基であり、下付き文字 a は、1 ~ M について選択される金属原子の最大価数である、金属前駆体；と、

成分 ii) 一般式 (ii)、(iii)、(iv)、(v)、及びこれらの 2 つ又はそれ以上の組み合わせの配位子からなる群から選択される配位子であって、ここで、

一般式 (ii) は、

30

【化 7 2】

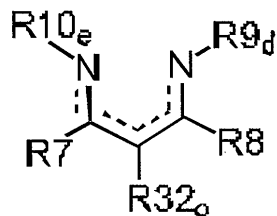


であり、式中、各 R₅、各 R₆、及び各 R₃₆ は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、無機基、及びハロゲンから選択され、各 R₃₅ は、独立に、H 又は一価の有機基であり、
下付き文字 j は、1 又は 2 であり、下付き文字 k は、1 又は 2 であり、下付き文字 m は、
0 又は 1 であり、下付き文字 n は、0 ~ 4 である；

40

一般式 (iii) は、

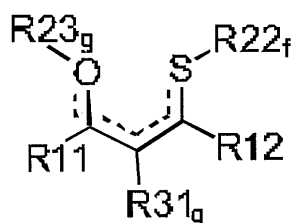
【化 7 3】



であり、式中、R 7 及び R 8 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 9 及び R 1 0 は、それぞれ独立に、H、一価の有機基、及び無機基から選択され、
下付き文字 d 及び下付き文字 e は、それぞれ独立に、1 又は 2 であり、各 R 3 2 は、独立
に、H 又は一価の有機基であり、下付き文字 p は、1 又は 2 である；

一般式 (i v) は、

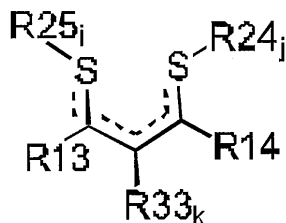
【化 7 4】



であり、式中、R 1 1 及び R 1 2 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、R 2 2 及び R 2 3 は、それぞれ独立に、H 及び一価の有機基から選択され、下付き文字 f 及び下付き文字 g は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 1 は、独立に、
H 又は一価の有機基であり、下付き文字 q は、1 又は 2 である；

一般式 (v) は、

【化 7 5】



であり、式中、R 1 3 及び R 1 4 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び無機基から選択され、各 R 2 4 及び各 R 2 5 は、それぞれ独立に、一価の有機基及び H から選択され、
下付き文字 h 及び下付き文字 i は、それぞれ独立に、0 又は 1 であり、各 R 3 3 は、独立
に、一価の有機基及び H から選択され、下付き文字 k は、1 又は 2 である、配位子；と、
を反応させた、触媒的に有効な量の触媒的に活性な反応生成物。

【 0 2 2 1】

第十四の実施形態において、条件 (A) ~ (D) のうちの 1 つが満たされ、ここで：

条件 (A) は、前記配位子が、一般式 (i i) を有し、かつ、

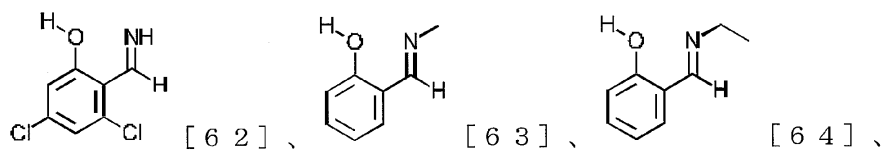
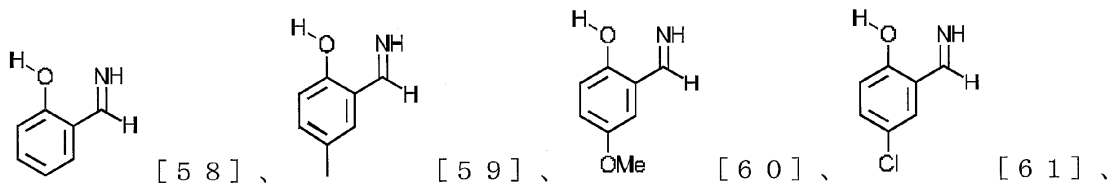
10

20

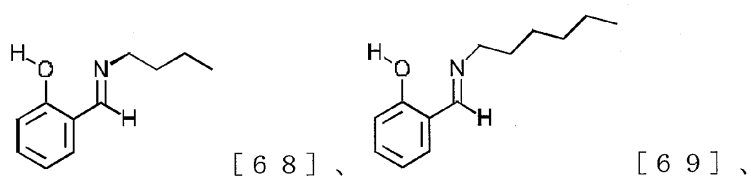
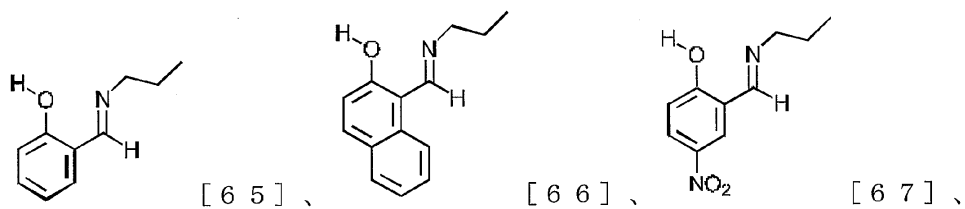
30

40

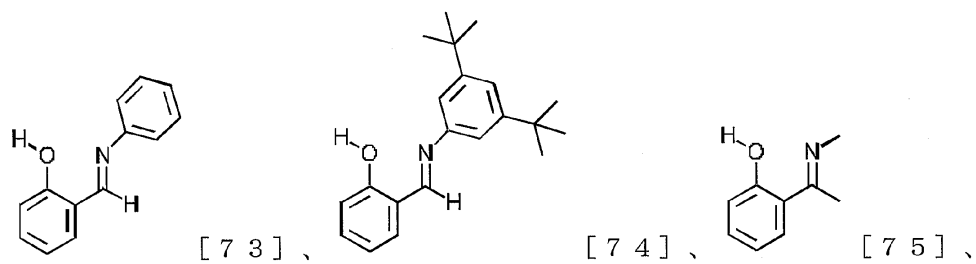
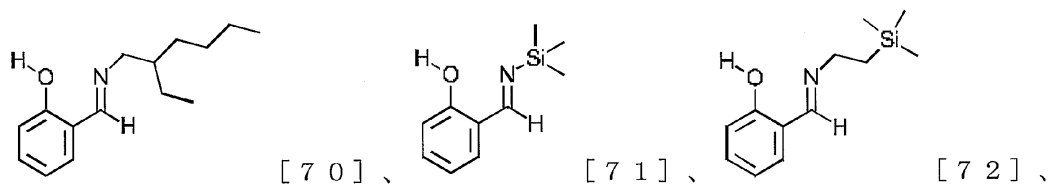
【化 7 6】



10

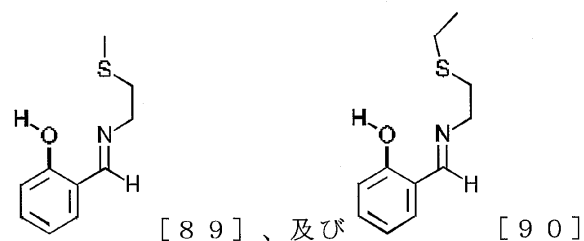
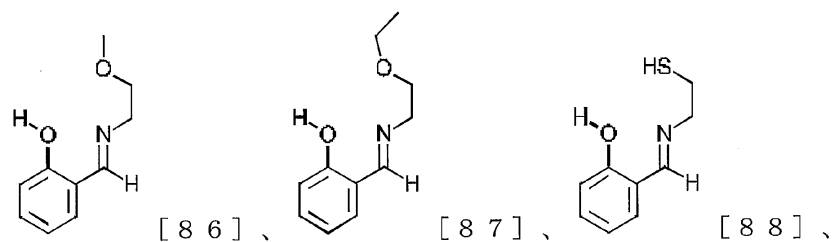
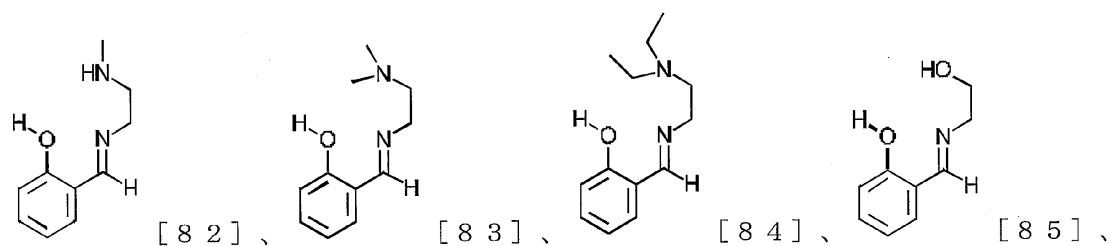
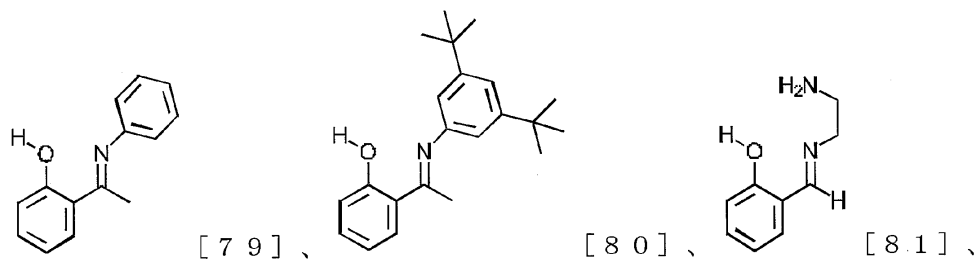
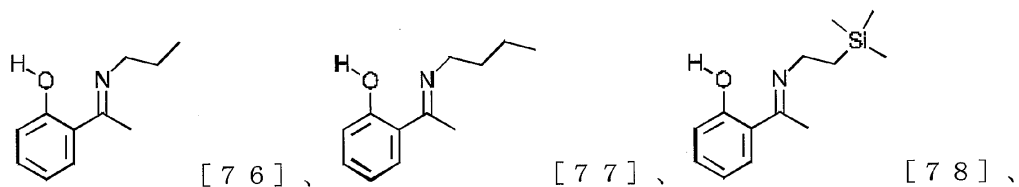


20



30

【化 77】



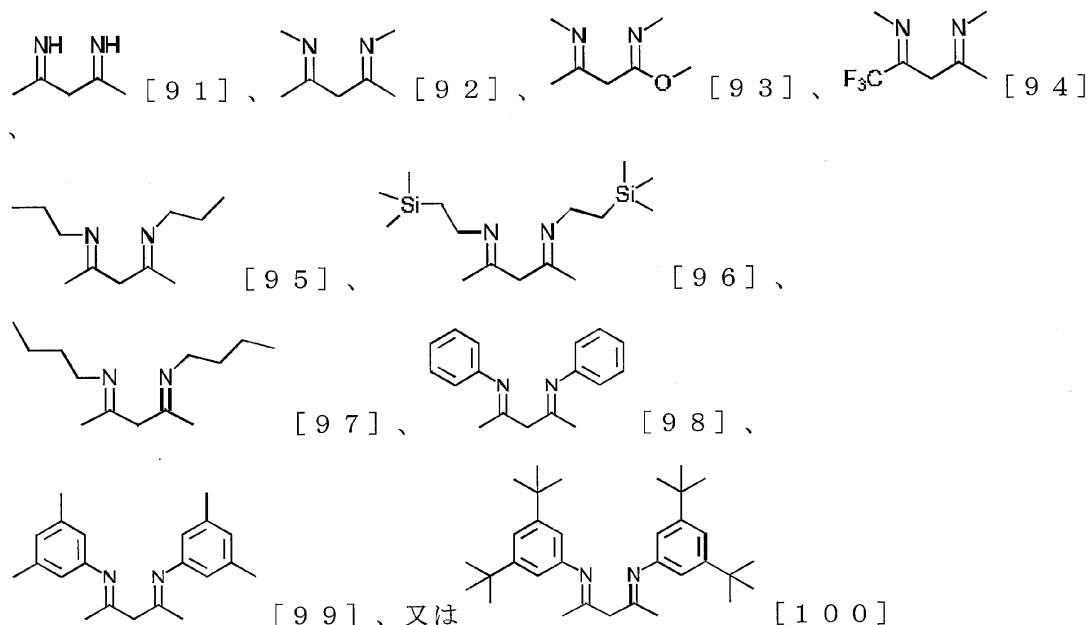
並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
条件 (B) は、前記配位子が、一般式 (i i i) を有し、かつ、

10

20

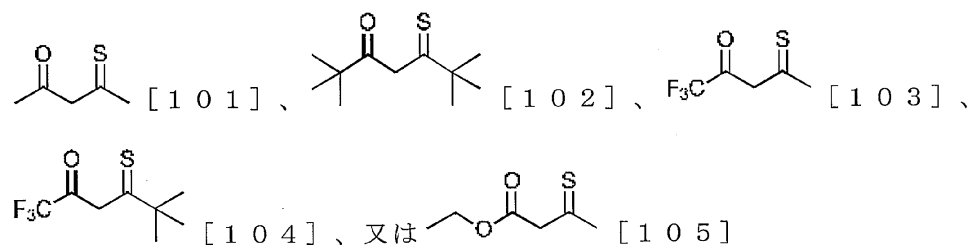
30

【化 7 8】



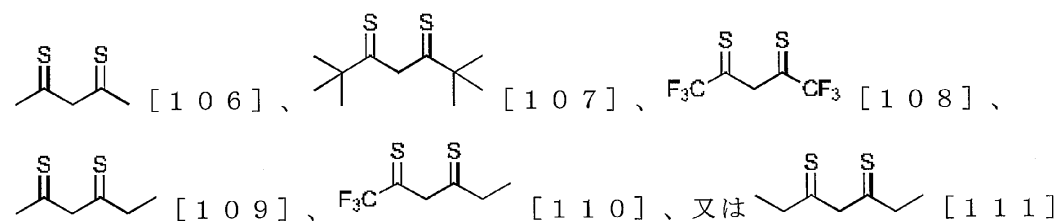
並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件 (C) は、前記配位子が、一般式 (i v) を有し、かつ、

【化 7 9】



並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである；又は
 条件 (D) は、前記配位子が、一般式 (v) を有し、かつ、

【化 8 0】



並びにそれらの異性体からなる群から選択されたものであるというものである。

【 0 2 2 2】

第十五の実施形態において、M が、Fe であり、下付き文字 a が、2 又は 3 である。

【 0 2 2 3】

第十六の実施形態において、第十一～第十五の実施形態のいずれか 1 つの方法は、更に、前記金属前駆体と前記配位子とを加熱することを、含む。

【 0 2 2 4】

第十七の実施形態において、前記方法は、更に、前記反応生成物から副成物を除去して、該副成物を含まない、前記金属 - 配位子錯体を得ることを、含む。

【 0 2 2 5】

第十八の実施形態において、前記反応生成物は、前記方法によって調製される。

【 0 2 2 6】

第十九の実施形態において、前記反応生成物は、

10

20

30

50

- a) 金属 - 配位子錯体と、
- b) 前記金属前駆体及び前記配位子の反応からの副成物、又は副反応からの、副成物と、を含む。

フロントページの続き

(72)発明者 シュアンピン・ハン
アメリカ合衆国・ミシガン・４８６４２・ミッドランド・ノース・サンダーバード・レーン・２５
３６

(72)発明者 マシュー・オルセン
アメリカ合衆国・ミシガン・４８６４０・ミッドランド・パークシャー・コート・４３００

審査官 大木 みのり

(56)参考文献 特表２０１１－５０６７４１（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０６７３９（ＪＰ，Ａ）
特表２００３－５１７０３０（ＪＰ，Ａ）
特表２０１４－５２８４９９（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１４／０２９６４６７（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１３／０５２５８８（ＷＯ，Ａ１）
特表２０１４－５２９００３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／０５２５８５（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１１／００２１６８４（ＵＳ，Ａ１）
米国特許出願公開第２０１１／００４００３４（ＵＳ，Ａ１）
特表２０１４－５２７９７０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１５／０２２４４９０（ＵＳ，Ａ１）
国際公開第２０１３／０４３８７４（ＷＯ，Ａ１）
米国特許出願公開第２００３／００９７０２５（ＵＳ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C 08 L	1 / 00	- 101 / 16
C 08 K	3 / 00	- 13 / 08
C 08 G	77 / 00	- 77 / 62
C 07 B	31 / 00	- 61 / 00
C 07 B	63 / 00	- 63 / 04
C 07 C	1 / 00	- 409 / 44