

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5612821号

(P5612821)

(45) 発行日 平成26年10月22日 (2014. 10. 22)

(24) 登録日 平成26年9月12日 (2014. 9. 12)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 3/10 (2006.01)

C09K 3/10 G

C09J 183/07 (2006.01)

C09K 3/10 Q

C09J 183/06 (2006.01)

C09K 3/10 Z

C09J 11/04 (2006.01)

C09K 3/10 J

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 183/07

請求項の数 12 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-521919 (P2008-521919)  
 (86) (22) 出願日 平成18年7月4日 (2006. 7. 4)  
 (65) 公表番号 特表2009-503133 (P2009-503133A)  
 (43) 公表日 平成21年1月29日 (2009. 1. 29)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2006/063840  
 (87) 国際公開番号 W02007/009871  
 (87) 国際公開日 平成19年1月25日 (2007. 1. 25)  
 審査請求日 平成21年1月20日 (2009. 1. 20)  
 (31) 優先権主張番号 0515052.9  
 (32) 優先日 平成17年7月22日 (2005. 7. 22)  
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 590001418  
 ダウ コーニング コーポレーション  
 DOW CORNING CORPORA  
 TION  
 アメリカ合衆国 48686-0994  
 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ  
 ルツバーグ ロード 2200  
 (74) 代理人 100110423  
 弁理士 曾我 道治  
 (74) 代理人 100084010  
 弁理士 古川 秀利  
 (74) 代理人 100094695  
 弁理士 鈴木 憲七  
 (74) 代理人 100111648  
 弁理士 梶並 順

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機シロキサン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

成分 A:

a) i) 硅素結合アルケニル基、或いは

i i) 硅素結合ヒドロキシル基および／または硅素結合加水分解性基

から選択された2つ以上の基を含む有機ポリシロキサンと、

b) 1種以上の充填剤と、

c) 触媒と、必要とされる場合

d) 成分 (a) と反応するのに適し、成分 (c) を用いて触媒される架橋剤とを含むシロキサンポリマー組成物、ならびに

成分 B および C の両方

を含有するホットメルトシーラント／接着剤組成物であって、

成分 B が、25℃未満のT<sub>g</sub>を有する1種以上のホットメルト樹脂であり、

成分 C が、40～200℃の溶融温度を有する1種以上のワックス、および成分 B と異なり且つ200～6000の粘度平均分子量と0℃～150℃の軟化点とを有する有機樹脂であり、

該組成物における成分 B および C の合計量が、該組成物全体の2～60重量%である、ホットメルトシーラント／接着剤組成物。

【請求項 2】

成分 A は、

- a) 2つ以上の硅素結合ヒドロキシルまたは加水分解性基を持つ有機ポリシロキサンと、  
 b) 1種以上の充填剤と、  
 c) 成分Aを硬化させるための縮合触媒と  
 d) 式  $G_x - Si - R_{4-x}$  (式中、各基Gは、同一または異なっており、(a)におけるヒドロキシルまたは加水分解性基と反応性であり、各Rは、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または弗素化アルキル基を独立して表し、xは、2、3または4である) を持つシランを含むシロキサンポリマー組成物であることを特徴とする、請求項1に記載のホットメルトシーラント／接着剤組成物。

10

## 【請求項3】

成分A (a) は、一般式  $J - Q - J^1$  を持ち、式中、Jおよび $J^1$ は、 $-Si(OH)_3$ 、 $-(R^a)Si(OH)_2$ 、 $-(R^a)_2SiOH$ 、 $-R^aSi(OR^b)_2$ 、 $-Si(OR^b)_3$ 、 $-R^a_2SiOR^b$ 、および $-R^a_2Si - R^c - SiR^d_p(OR^b)_{3-p}$ から選択されたヒドロキシルまたは加水分解性基で終結するシロキサン基から独立して選択され、式中、各 $R^a$ は、1価ヒドロカルビル基を独立して表し、各 $R^b$ および $R^d$ 基は独立に、6個以下の炭素原子を適切に持つアルキル基、またはアルコキシ基であり、 $R^c$ は、6個以下の硅素原子を持つ1つ以上のシロキサンスペーサーによって遮断されていてもよい2価炭化水素基であり、pは、0、1または2の値を持ち、Qは、式  $R^s_s SiO_{4-s}/2$  の多重シロキサン単位を含有するポリジ有機シロキサン鎖であり、式中、各 $R^s$ は、1～10個の炭素原子を持つアルキル基、アルケニル基、アリール基、あるいは弗素化アルキル基を独立して表し、sは、0、1または2の値を持つ、請求項1または2に記載のホットメルトシーラント／接着剤組成物。

20

## 【請求項4】

成分A (b) は、強化充填剤および／または非強化充填剤、あるいはこれらの組み合わせであってよく、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、チタニア、酸化亜鉛、粘土、雲母(マイカ)、沈降および／または粉砕炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英、珪藻土、硫酸バリウム、珪灰石、葉蠟石、カオリン、および硫酸カルシウムの群から選択された1種以上の充填剤を含むことができる、請求項1～3のいずれか1項に記載のホットメルトシーラント／接着剤組成物。

30

## 【請求項5】

成分A (c) は、チタン、錫またはジルコニウム主体の縮合触媒である、請求項2または3に記載のホットメルトシーラント／接着剤組成物。

## 【請求項6】

成分Bは、下記：ポリオレフィン、ポリビニルアセテート、炭化水素樹脂、芳香族純粋スチレン炭化水素樹脂を包含する水素化芳香族純粋モノマー炭化水素樹脂、アスファルト、瀝青、パラフィン、生ゴム、弗素化ゴム、弗化炭素、ポリスチレン、セルロース樹脂、アクリル樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ポリテルペン、エチレンプロピレンジエンモノマー(EPM)、ならびにこれらの混合物および／または誘導体の1種以上を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のホットメルトシーラント／接着剤組成物。

40

## 【請求項7】

成分Cは、モンタン酸エステル、多官能性アルコールとモンタン酸とのエステル、部分鹼化ブライト(bright)エステルワックス、モンタンワックス、微小化および非微小化ポリアルキレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、微小化アミドワックス、単官能性アルコールのエステルを含むワックス、鹼化および／または部分鹼化ワックス、モンタンワックスの混合エステル、セチルパルミテート、微小化ポリエチレンワックス、エチレンホモポリマーワックス、エチレンコポリマーワックス、部分鹼化モンタンエステルワックス、エチルビニルアセテート修飾ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよび修飾ポリプロピレンワックス、モンタンワックス酸、エタンジオールのエステル、および／またはグリコールモンタネートの1種以上を含む、請求項1～6のいずれか1項に

50

記載のホットメルトシーラント／接着剤組成物。

【請求項 8】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の縮合硬化性組成物の調製方法であって、

(i) 成分 A (c) および A (d) のスラリーを調製する工程と、

(i i) 該スラリーを、成分 A (a) または A (a) と任意の可塑剤との初期混合物の 40～75% と混合する工程と、

(i i i) 充填剤 (成分 A (b))、そして続いて成分 A (a) の残りを添加混合する工程と、

(i v) 少なくとも 50℃ の温度で、高温低粘度流体として成分 B および C を添加し、成分 B 及び C を均一になるまで成分 A 中に混合する工程と

を含む、方法。

10

【請求項 9】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の縮合硬化性組成物の調製方法であって：

(i) 成分 B および C を加熱し、少なくとも 50℃ の温度で、これらを低粘度流体として、成分 A (a) または A (a) と任意の可塑剤との初期混合物の大部分中に導入し、均一になるまで混合する工程と、

(i i) 成分 A (b) を、(i) における混合物中に導入混合する工程と、

(i i i) 残りの成分 A (a)、成分 A (d)、架橋剤、および A (c) 触媒を含有するプレミックスを導入し、該組成物を完成させる工程と

を含む、方法。

20

【請求項 10】

請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の縮合硬化性組成物の調製方法であって：

(i) 成分 A (b) を、成分 A (a) または A (a) と任意の可塑剤との初期混合物の大部分中に導入し、均一になるまで混合する工程と、

(i i) 残りの成分 A (a)、成分 A (c)、および A (d) を含有するプレミックスを導入し、成分 A を完成させる工程と、

(i i i) 少なくとも 50℃ の温度で、低粘度流体として成分 B および成分 C を成分 A 中に導入し、均一になるまで混合する工程と

を含む、方法。

30

【請求項 11】

少なくとも 2 つの表面に接着するエラストマー塊を、これら表面間で形成する方法であって、該方法が、エラストマー体に硬化可能な、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載のホットメルト湿気硬化性組成物の塊を、これらの表面間に 40～150℃ の温度で導入し、該組成物を湿気存在下で硬化させることを含む、方法。

【請求項 12】

硬化保護コーティングでコーティングされた表面を有する硬化シリコンエラストマーの製造方法であって、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の組成物を、硬化エラストマー表面が得られ、均一な艶消し面が成長するまで湿気に晒した後、周囲条件において硬化可能な保護コーティング組成物を、該硬化エラストマー表面の少なくとも一部に適用することを含み、該保護コーティング組成物が、適用される表面を湿らせ、本質的に傷のないフィルムを生成し、この後、該保護コーティング組成物を硬化することができる、方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シリコン主体の反応性のホットメルト接着剤／シーラント組成物、特に、向上した生強度を持つ反応性のホットメルト接着剤および／またはシーラントに関する。

【背景技術】

【0002】

エラストマー固体にまで硬化する有機シロキサン組成物がよく知られている。典型的には、このような組成物が、反応性末端基、例えばヒドロキシ基もしくは加水分解性基を持

50

つポリジ有機シロキサンを、例えば該ポリジ有機シロキサン、例えば、アセトキシシラン、オキシムシラン、アミノシラン、もしくはアルコキシシランと、適切な触媒存在下に、反応性であるシラン架橋剤と混合することによって得られる。この結果得られる組成物は、湿気雰囲気中に室温において晒すと、硬化可能である。

#### 【0003】

上記の硬化性組成物の1種の重要な応用が、接着剤および／またはシーラントとしてのそれらの使用である。シーラントとしての使用においては、組成物が、比較的厚い層中で硬化することができることで、約2 mmを超える厚さを有するエラストマー体を与えることが重要である。この有機ポリシロキサン組成物が充分速く硬化し、丈夫なシールを数時間内で与えることが頻繁に好まれるが、それほど早くはないので、その表面が、適用後直ぐに、望まれた形状に細工することができない。このような組成物に関する特に望まれる特性の中に、速い表面硬化速度、形成された表皮の良好な弾性、および、約24時間硬化させた後の表面粘着性の欠如がある。

10

#### 【0004】

望まれた硬化スピードを、ヒドロキシポリマーもしくは加水分解性ポリマーを用いて、アルコキシシラン架橋剤を使用して達成するには、トリもしくはテトラアルコキシシランを架橋剤として、縮合反応触媒としての、有機錫、ジルコニウム、もしくはチタン化合物と組み合わせて用いることが、一般的に行われている。最も一般的に好まれるチタンおよびジルコニウム触媒は、1級、2級、もしくは3級アルコール、例えば、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、およびn-ブチルアルコール由来のものである。使用されるチタンおよび／またはジルコニウム化合物がしばしば、当該チタン化合物用加速剤および安定剤としてのアセチルアセトネートのようなキレート剤と組み合わせて用いられている。

20

#### 【0005】

しかしながら、このようなシーラントが、基材上に室温で塗布され、該シーラント／接着剤と基材との間の結合がその最終強度の状態に到達するより前に、少なくとも数時間を要するよう設計（デザイン）されており、つまり、基材上への塗布直後に、強い初期結合を該シーラント／接着剤と該基材との間で必要としている適用に関して、充分な生強度を形成するほどに充分速く硬化しない。

#### 【0006】

30

「生強度」とは、上に言及されたとおり、例えば湿気との反応による、前記有機ポリシロキサン成分の化学的硬化の完結前の結合強度であり、「最終強度」とは、前に論じたとおり、該化学的硬化が本質的に完結した後の接着強度であると理解される。標準方法が生強度および最終強度の両方を測定するために決定されており、その1つが生強度および最終強度の両方に対する最大もしくはラップ（Lap）剪断強度と、%凝集破壊の両方の決定に関与するASTM D 3163である。生強度に関して、ASTM D 3163に従って測定されたその最大剪断強度値が、該化学的硬化プロセスが完結していないことを確保するためにシーラント塗布後僅か3分後に記録される。

#### 【0007】

「ホットメルト」材料は、反応性であっても、非反応性であってもよい。反応性のホットメルト材料は、固有に強度が高く、室温でのフローに対し抵抗性（つまり高粘度）である化学的に硬化性の熱硬化生成物である。反応性もしくは非反応性のホットメルト材料を含有する組成物は、一般的に、基材に、高温（つまり、室温よりも高い温度、典型的に50℃よりも高い）で塗布される。これは、該組成物が、室温もしくはこの周りより高温（例えば、50～200℃）で、有意により粘性が低い、少なくとも1種の有機樹脂構成成分を含むからである。ホットメルト材料が基材上に、高温で、流動可能な塊として塗布され、次いで、冷やすことだけで、素速く「再固化」するようされる。ホットメルト樹脂が典型的に、（中点）ガラス転移点（T<sub>g</sub>）を、0℃を下回る温度において持つ。ホットメルト樹脂の粘度が、相対的に低い温度（つまり、室温以下）において高い粘性である状態から、温度が200℃へ上昇するに連れ比較的低粘度を持つ状態に、温度変化と共に有意に

40

50

変化する傾向にある。例えばポリイソブチレンのようなこれらホットメルト樹脂が、粘度  $10 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  を、 $150^\circ\text{C}$  で持つことがある一方、冷やすと、この高い粘性な性質が戻り、その粘度は典型的に  $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  よりも大きい。

#### 【0008】

EP0688847 および EP0628603 の両方が、以下の式：－

$$R_a SiO_{(4-a)} / 2$$

のヒドロキシルおよび／またはアルコキシ官能基シリコーン樹脂を含むシリコーン主体のホットメルト組成物を記載している。関連した基が典型的に、 $a$  が 0 である場合のものであり、 $a$  が 1 である場合のものであり、これらの場合、各  $R$  が典型的に、アルキル基もしくはヒドロキシル基もしくはアルコキシ基である。このようなシリコーン樹脂は、使用されるシロキサン反応性ポリマーと相容性であり、同時に、 $100^\circ\text{C}$  よりも有意に高いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を持つが、該反応性シロキサンポリマーと混合された場合、 $T_g$  の有効値が、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$  の値にまで低下する。更に、もしこれら先行技術文献におけるシロキサンポリマーにおけるシリコーン樹脂量が 50% を下回るまでに低下する場合、そのホットメルトの特性および有効な生強度が無視できるようになる。

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0009】

本発明者らは驚くべきことに、ホットメルト挙動が、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) を下回る  $T_g$  を持つ部分混和性の有機ポリマーおよび／またはワックスおよび／または低分子量有機樹脂の、反応性シロキサンポリマー組成物中への導入により得られ、該組成物に直ちの生強度を与えるという点で、先行技術に反するアプローチを経由して、より優れたホットメルト挙動が上手く得られることがあることを同定した。

#### 【0010】

本発明により、成分 A：

a) i) 硅素結合アルケニル基、或いは

i i) 硅素結合ヒドロキシル基および／または硅素結合加水分解性基

から選択された 2 つ以上の基を含む有機ポリシロキサンの、

b) 1 種以上の充填剤 (フィラー) と、

c) 触媒と、必要とされる場合

d) 成分 (a) と反応するのに適し、成分 (c) を用いて触媒される架橋剤と

を含むシロキサンポリマー組成物、ならびに

成分 B および C の両方

を含有するホットメルトシーラント／接着剤組成物であって、

成分 B が、 $25^\circ\text{C}$  未満の  $T_g$  を有する 1 種以上のホットメルト樹脂であり、

成分 C が、 $40 \sim 200^\circ\text{C}$  の溶融温度を有する 1 種以上のワックス、および成分 B と異なり且つ  $200 \sim 6000$  の粘度平均分子量と  $0^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$  の軟化点とを有する有機樹脂であり、

該組成物における成分 B および C の合計量が、該組成物全体の 2 ～ 60 重量% である、ホットメルトシーラント／接着剤組成物が提供される。

#### 【0011】

本発明による組成物は、基材上に、従来のホットメルト組成物に比較した場合、相対的に低温で (好ましくは  $40 \sim 200^\circ\text{C}$  の範囲中にあり、最も好ましくは  $40 \sim 125^\circ\text{C}$  である) 塗布され得、尚そのユーザーに、従来の化学硬化生成物よりも速く、そのユニットに対する増強した生強度を与えることができ、これにより、ホットメルト手法および化学硬化手法両方の最良の特性を、上手くシロキサン主体シーラント／接着剤中に組み合わせる。該シーラントは、上の範囲の上昇した温度内で、液体もしくはペーストの形態で塗布されるよう設計 (デザイン) されており、これを、冷やすと直ぐに固体に戻り、時間内に硬化する前記有機ポリシロキサン構成成分の化学硬化前に、該シーラントに対する直後の生強度を与えて、永久固体エラストマーシーラント／接着剤を与える。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明の第1の態様による組成物において、シロキサンポリマー成分Aの有機ポリシロキサン(a)は、一般式J-Q-Jを持つ有機ポリシロキサンであり、これは、縮合硬化系(システム)を使用して硬化される。成分Aが縮合反応により硬化されている場合、Qが好ましくは多重シロキサン単位(ユニット)式 $R''_s SiO_{4-s/2}$ を含むポリジ有機シロキサン鎖であり、式中、各 $R''$ が独立に、1~10炭素原子を持つアルキル基；ビニル、プロペニル、および／またはヘキセニル基のようなアルケニル基；フェニルのようなアリール基、あるいは、弗素化アルキル基を表し、sが0、1、もしくは2の値を持つ。好ましい材料は、直鎖の材料であり、つまり、全単位に関して $s=2$ である。好ましい材料は、一般式 $-(R''_2 SiO)_m-$ に従うポリジ有機シロキサン鎖を持ち、ここで、式中、各 $R''$ が、アルキル基、例えば、メチル、エチル、もしくはイソブチル基を表し、mが、約200~約1500の値を持つ。適切な材料は、 $25^{\circ}C$ で約500mPa・s~約200,000mPa・s程度の粘度を持つ。成分A(a)が少なくとも2つのヒドロキシルもしくは硅素結合加水分解性基を含む場合、この時少なくとも1つの $R''$ 基が代替的にヒドロキシルもしくは加水分解性基であってよい。

10

## 【0013】

成分A(a)が、少なくとも2つのヒドロキシルもしくは硅素結合加水分解性基を含む場合、前記有機ポリシロキサンの各Jが、1以上のヒドロキシルもしくは加水分解性基を含み、これらは、同一でも異なっていてよく、例えば、以降の基の1種を用いて終結してよい。例えば：

20

$-Si(R'')_2OH$ 、 $-Si(R'')OH_2$ 、 $-SiOH_3$ 、もしくは

$-Si(R'')_2-(D)_d-R'''SiR''_k(OR^5)_{3-k}$

式中、Dが、 $-R'''-(Si(R'')_2-O)_r-Si(R'')_2-$ であり、

$R''$ が前述したとおりであり(好ましくはメチルであり)、 $R'''$ が2価の炭化水素基であり、rが1~6の整数であり、dが0もしくは整数であり、最も好ましくはdが0、1、もしくは2であり、 $R^5$ がアルキルもしくはオキシアルキル基であり、ここで、これらアルキル基が、6までの炭素原子を持ち、kが0、1、もしくは2の値を持つ。好ましくは、 $R'''$ がメチレンもしくはエチレン基であり、kが0もしくは1であり、 $R^5$ がメチルもしくはエチル基である。例えば、J基が、 $R'''$ がエチレン基であり、kが0であり、 $R^5$ がエチル基である基を用いて終結されていてよい。ある小さい割合のJ基が、(アルキル) $_3Si$ -末端基であってよい(式中、これらアルキル基が、好ましくはメチル基である)。好ましくは、前記有機ポリシロキサン(成分A(a))が、前記組成物の32~70重量%を含む。

30

## 【0014】

本発明の第2の態様による組成物において、シロキサンポリマー成分Aの有機ポリシロキサン(a)は、一般式J-Q-Jを持つ有機ポリシロキサンであり、これは、ヒドロシリル化硬化系(システム)を使用して硬化される。成分Aがヒドロシリル化反応により硬化されている場合、Qが好ましくは多重シロキサン単位(ユニット)式 $R''_s SiO_{4-s/2}$ を含有しており、式中、各 $R''$ が、本明細書中において前記したとおりであり、sが0、1、もしくは2の値を持つ。好ましい材料は、直鎖の材料であり、つまり、全単位に関して $s=2$ である。好ましい材料は、一般式 $-(R''_2 SiO)_m-$ に従うポリジ有機シロキサン鎖を持ち、式中、各 $R''$ が、アルキル基、例えば、メチル、エチル、もしくはイソブチル基を表し、mが、約200~約1500の値を持つ。適切な材料は、 $25^{\circ}C$ で約500mPa・s~約200,000mPa・s程度の粘度を持つ。

40

## 【0015】

好ましくは、成分Aが、ヒドロシリル化反応を経由して硬化される場合、各基Jが、少なくとも1つのSi-アルケニル結合を含有し、式中、該もしくは各アルケニル基が、同一もしくは異なっていてよいが、本明細書中において前記したとおりである。最も好ましくは、各アルケニル基としては、ビニル基である。例が、ビニルジメチルシリル、ビニル

50

ジエチルシリル、アリルジメチルシリル、およびヘキセニルジメチルシリル基のような、アルケニルジアルキルシリル末端基が挙げられる。

#### 【0016】

本発明の第3の態様による組成物において、シロキサンポリマー成分Aの有機ポリシロキサン(a)は、フリーラジカル硬化系(システム)を経由して硬化される有機ポリシロキサンであり、この場合、Qが好ましくは多重シロキサン単位(ユニット)式 $R''_s SiO_{4-s/2}$ を含有するポリジ有機シロキサン鎖であり、式中、各 $R''$ が、本明細書中において前記したとおりであり、sが0、1、もしくは2の値を持つ。好ましい材料は、直鎖の材料であり、つまり、全単位に関して $s=2$ である。好ましい材料は、一般式 $-(R''_2 SiO)_m-$ に従うポリジ有機シロキサン鎖を持ち、式中、各 $R''$ がアルキル基、例えば、メチル、エチル、もしくはイソブチル基を表し、mが約200~約1500の値を持つ。適切な材料は、25℃で約500mPa・s~約200,000mPa・s程度の粘度を持つ。フリーラジカル硬化系において、各J基も、好ましくはSi-アルケニル基を含み、式中、該もしくは各アルケニル基が、同一もしくは異なっていてよいが、本明細書中において前記したとおりである。最も好ましくは、各アルケニル基が、ビニル基である。例としては、上記したもののようなアルケニルジアルキルシリル末端基が挙げられる。あるいは、各J基が、トリアルキルシリル末端化されてよく、式中、各アルキル基が同一もしくは異なっていてよい。

10

#### 【0017】

1種以上の前記充填剤(フィラー、成分A(b))は、1種以上の任意の適切な充填剤をも含んでよく、強化充填剤および/または非強化充填剤、あるいは、これらの組み合わせであってよい。強化充填剤は通常、小さい粒子サイズのものであり、その外側表面上で反応性基を含有する点で、典型的に表面活性である。強化充填剤の例としては、発煙シリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、チタニア、酸化亜鉛、粘土、および雲母(マイカ)が挙げられ、これらの全てが、機械強度を、得られる硬化生成物に付与するのに使用される。非強化充填剤としては、粉碎炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、石英、珪藻土、硫酸バリウム、珪灰石、葉蠟石、カオリン、および硫酸カルシウムが挙げられる。沈降炭酸カルシウムのような幾つかの充填剤が、これらがある程度の強化を組成物にもたらすことにおいて、準強化充填剤として考えられ得ることも、留意すべきである。これら充填剤は、有機クロロシラン、有機ポリシロキサン、およびヘキサアルキルジシラザンのような処理剤を用いて予め処理されてもin situにおいて処理されてもよく、また、代替的に脂肪酸もしくはこれらの誘導体を用いて処理されてもよい。任意に、該処理剤は、ある程度の不飽和を含有してよい。

20

30

#### 【0018】

本発明において、上の充填剤のいずれもが利用されてよいが、沈降炭酸カルシウムが好ましく、特に、脂肪酸もしくはこれらの誘導体を用いて処理されたものである。好ましくは、成分A(b)が、本組成物において、100重量部の成分A(a)当たり、使用される充填剤に依り、2~180重量部の範囲中において存在する。炭酸カルシウムの場合、例えば、使用される充填剤量が、100重量部の成分A(a)当たり、40~180重量部の範囲中、つまり、本組成物の28~60重量%の領域内で存在し、シリカ主体の充填剤の場合、当該充填剤は、100重量部の成分A(a)当たり、2~22重量部の範囲内にあることがより多い。

40

#### 【0019】

本組成物の成分Aが更に、適切な触媒、および必要とされる場合は、架橋剤を含む硬化系を含む。成分Aが縮合経路(ルート)経由で硬化される本発明の第1の態様に関して、該硬化系が、成分A(a)と下記の架橋剤成分A(d)との間の反応を触媒するよう与えられる成分A(c)縮合触媒を含む。

#### 【0020】

任意の適切な縮合触媒A(c)も、本発明の第1の態様による組成物を硬化させるのに利用されてよい。これらとしては、錫、鉛、アンチモン、鉄、カドミウム、バリウム、マ

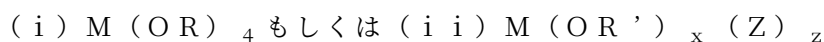
50

ンガン、亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、アルミニウム、ガリウムもしくはゲルマニウム、および、ジルコニウムのような金属を含有する縮合触媒が挙げられる。例としては、ジブチル錫ジオクタン酸、ジブチル錫ジ酢酸、ジブチル錫ジマレイン酸、ジブチル錫ジラウリン酸、ブチル錫 2-エチルヘキサン酸のようなアルキル錫エステル化合物のような有機錫金属触媒が挙げられる。鉄、コバルト、マンガン、鉛、および亜鉛 2-エチルヘキサン酸が代わりに使用されてよいが、チタン酸および／またはジルコン酸主体の触媒が好ましい。このようなチタン酸は、一般式  $Ti[OR]_4$  に従う化合物を含んでよく、式中、各 R が、同一もしくは異なっていてよく、1 価、1 級、2 級、もしくは 3 級脂肪族炭化水素基を表し、1～10 の炭素原子を含有する直鎖であってももしくは分岐されていてもよい。任意に、該チタン酸は、一部不飽和化された基を含有してよい。しかしながら、好ましい例の R としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、3 級ブチル、および、2, 4-ジメチル-3-ペンチルのような分岐した 2 級アルキル基が挙げられるが、これらに拘束されていない。好ましくは、各 R が同一である場合、R が、イソプロピル、分岐 2 級アルキル基、もしくは、3 級アルキル基であり、特に、3 級ブチルである。

10

### 【0021】

代替的に、該チタン酸が、キレート化されてよい。このキレート化は、メチルもしくはエチルアセチルアセトネートのようなアルキルアセチルアセトネートのような任意の適切なキレート化剤を用いてもよい。この触媒はこれゆえ：



20

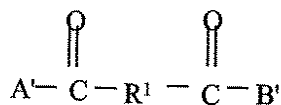
式中、M がチタンもしくはジルコニウムであり、各 R' が同一もしくは異なっており、1 級、2 級、もしくは 3 級脂肪族炭素基、または、 $-SiR^9_3$  であり、式中、各 R<sup>9</sup> が 1～6 炭素原子を持つアルキル基であり；Z が、式  $-O-Y-O-$  の基であり、式中、Y が、1～8 炭素原子を含む任意に分岐したアルキレン基であり；x が、0 もしくは 2 であり、ここで、x が 0 である場合 z が 2 であり、x が 2 である場合 z が 1 である；

と

(iii) 一般式：

### 【0022】

#### 【化 1】



30

### 【0023】

を持つ化合物との混合物もしくは反応生成物を含んでよい。

式中、R<sup>1</sup> が、1～6 の炭素原子を持つ任意に置換されたアルキレンラジカルであり、A' が：

(!)  $-(CX_2)_n C(R^2)_3$ 、式中、n が 0～5 である

(!!) アダマンチル基、および

(!!!) アダマンチル基誘導体

40

からなる群から選択されており、B' が：

a")  $-(CX_2)_t C(R^2)_3$ 、式中、t が値 0～5 を持つ

b") 1～6 炭素原子を持つ 1 価のアルキル基、および

c")  $OR^3$ 、式中、R<sup>3</sup> が (a") もしくは (b") から選択される

からなる群から選択されており、各 X が、同一もしくは異なっており、ハロゲン基もしくは水素であり；各 R<sup>2</sup> が、同一もしくは異なっており、X または 1～8 の炭素原子を持つアルキルラジカルである。

### 【0024】

これらの材料が、例えば、上で言及されたようなアルコラートを、 $\alpha$ -もしくは  $\beta$ -ジケトンもしくはこれらの誘導体と反応させることによって生産される。より好ましいのは

50

、チタンに結合した2つのアルコラート基を持つ、部分キレート化チタン化合物である。最も好ましい有機チタン化合物は、これら2つのアルコラート基が、3よりも多い炭素原子から構成されるものであり、例えば、ビス（ジエチレングリコキシ）チタニウム（2，4－ペンタンジオネート）である。

#### 【0025】

Zが－O－Y－O－である場合、各酸素原子が直接、前記チタン原子に結合し、xが約2である。好ましくは、1～8の炭素原子を含有するYがアルキレン基である。O－Y－O基の例としては、1，3－ジオキシプロパン（O－（CH<sub>2</sub>）<sub>3</sub>－O）、2，4－ジメチル－2，4－ジオキシペンタン（O－C（（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）－CH<sub>2</sub>－C（（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）－O）、および2，3－ジメチル－2，3－ジオキシブタン（O－C（（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）－C－（（CH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>）－O）が挙げられ得る。

10

#### 【0026】

新しい化合物（iii）に関して、好ましくは少なくとも1つの、最も好ましくは各々のXがハロゲンラジカルである。最も好ましくは、該ハロゲンラジカルは、弗素ラジカルである。同様に、少なくとも1つの、最も好ましくは各々のR<sup>2</sup>基がハロゲンラジカルであり、最も好ましくは弗素ラジカルであり、あるいは、各々のR<sup>2</sup>基がアルキル基であり、最も好ましくは、メチルもしくはエチルもしくはブチル基であるのが好ましい。最も好ましい式において、nが0である。R<sup>1</sup>は、最も好ましくはメチレン基であるが、1～5の炭素原子を有する1つのアルキル基もしくはハロゲン置換アルキル基を持ち得る。アダマンチル基は、アダマンタン、つまり、トリシクロ3，3，1，1－デカンの誘導体であり、これは、縮合した3つのシクロヘキサン環に基づくリジッドな（フリッピングし難い）環系である。

20

#### 【0027】

化合物（iii）の例としては、ピバロイル酢酸メチル（MPA）および4，4，4－トリフオロアセト酢酸エチル（TFA）が挙げられる。

#### 【0028】

好ましくは、本触媒、成分A（c）が、成分A（a）100重量部当たり、0.3～6重量部の量で存在し、つまり、本組成物の約0.2～2重量%である。成分A（c）は、キレート剤が使用される場合、6重量部よりも多い量で存在してよい。

#### 【0029】

本発明の第2の態様によれば、成分Aが、ヒドロシリル化反応により硬化されており、ここで、ヒドロシリル化触媒が、Si－アルケニル基を持つポリマーと、以下で述べられるSi－H結合を含む架橋剤成分A（d）との間の反応を触媒する。

30

#### 【0030】

好ましくは、選ばれるヒドロシリル化触媒は、白金、ロジウム、イリジウム、パラジウム、もしくはルテニウム触媒から選択される、白金族金属主体の触媒のような任意の適切なヒドロシリル化触媒をも含んでよい。本組成物の硬化を触媒するのに有用な白金族金属含有触媒は、硅素結合アルケニル基との硅素結合水素原子の反応を触媒すると知られたもののいずれであり得る。本組成物のヒドロシリル化による硬化を有効化させる触媒としての使用に好ましい白金族金属は、白金主体の触媒である。本組成物を硬化させる幾つかの好ましい白金主体のヒドロシリル化触媒は、金属白金、白金化合物、および白金錯体である。代表的な白金化合物としては、塩化白金酸、塩化白金酸6水和物、二塩化白金、および、低分子量ビニル含有有機シロキサンを含有するような化合物の錯体が挙げられる。本発明における使用に適切な他のヒドロシリル化触媒は、例えば、[Rh（O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>）<sub>2</sub>]<sub>2</sub>、Rh（O<sub>2</sub>CCH<sub>3</sub>）<sub>3</sub>、Rh<sub>2</sub>（C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>）<sub>4</sub>、Rh（C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>）<sub>3</sub>、Rh（C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>）（CO）<sub>2</sub>、Rh（CO）[Ph<sub>3</sub>P]（C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>）、RhX<sup>4</sup><sub>3</sub>[(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>S]<sub>3</sub>、（R<sup>2</sup><sub>3</sub>P）<sub>2</sub>Rh（CO）X<sup>4</sup>、（R<sup>2</sup><sub>3</sub>P）<sub>2</sub>Rh（CO）H、Rh<sub>2</sub>X<sup>4</sup><sub>2</sub>Y<sup>2</sup><sub>4</sub>、H<sub>a</sub>Rh<sub>b</sub>オレフィン<sub>c</sub>Cl<sub>d</sub>、Rh（O（CO）R<sup>3</sup>）<sub>3-n</sub>（OH）<sub>n</sub>のようなロジウム触媒が挙げられ、式中、X<sup>4</sup>が水素、塩素、臭素、もしくは沃素であり、Y<sup>2</sup>がメチルもしくはエチルのようなアルキル基、CO、C<sub>8</sub>H<sub>1</sub>

40

50

4、または $0.5C_8H_{12}$ であり、 $R^3$ がアルキルラジカル、シクロアルキルラジカル、もしくはアリールラジカルであり、 $R^2$ が、アルキルラジカル、アリールラジカル、もしくは酸素置換ラジカルであり、 $a$ が0もしくは1であり、 $b$ が1もしくは2であり、 $c$ が、1～4を含む整数であり、 $d$ が、2、3、もしくは4であり、 $n$ が0もしくは1である。 $Ir(OOCCCH_3)_3$ 、 $Ir(C_5H_7O_2)_3$ 、 $[Ir(Z^4)(En)_2]_2$ 、もしくは $[Ir(Z^4)(ジエン)]_2$ のような任意の適切なイリジウム触媒も、使用されてよく、式中、 $Z^4$ が、塩素、臭素、沃素、もしくはアルコキシであり、 $En$ が、オレフィンであり、ジエンが、シクロオクタジエンである。

#### 【0031】

本ヒドロシリル化触媒が、本組成物に、当該組成物1ppm当たり、0.001重量部程度の少ない元素白金族金属に等価な量で加えられてよい。好ましくは、本組成物における本ヒドロシリル化触媒の濃度が、少なくとも1ppm当量の元素白金族金属を与えることができるものである。約3～50ppm当量の元素白金族金属を与える触媒濃度が一般的に、好ましい量である。

#### 【0032】

本発明の第3の態様において、成分Aが、架橋剤の必要なしに、フリーラジカル触媒成分A(c)により触媒されたフリーラジカル反応プロセスにより、硬化される。本フリーラジカル触媒は好ましくは、ジアルキル過酸化物、ジフェニル過酸化物(過酸化ジフェニル)、過酸化ベンゾイル、過酸化1,4-ジクロロベンゾイル、過酸化2,4-ジクロロベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、過酸化ジクミル、過安息香酸3級(*t*-)ブチル、過酸化モノクロロベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、2,5-ビス(過酸化*t*-ブチル)-2,5-ジメチルヘキサン、過酸化*t*-ブチルトリメチル、過酸化*t*-ブチルー*t*-ブチルー*t*-トリフェニル、1,1-ビス(過酸化*t*-ブチル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、および過安息香酸*t*-ブチルのような有機過酸化物である。最も適切な過酸化物主体の硬化剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化2,4-ジクロロベンゾイル、過酸化ジ-*t*-ブチル、および過酸化ジクミルである。このような有機過酸化物が、ポリマー、充填剤、および任意添加剤の組み合わせ100部当たり、10部まで使用される。好ましくは、0.2～2部の過酸化物が、使用される。

#### 【0033】

本発明の第1の態様に関して、成分Aが縮合硬化される場合、成分A(d)が、成分A(a)と反応できる、少なくとも2つの、好ましくは3つ以上のヒドロキシルおよび／または他の加水分解性基を含む適切なシランもしくは短鎖有機ポリシロキサンである。成分A(d)における加水分解性基が、アシルオキシ基(アシロキシ、例えば、アセトキシ、オクタノイルオキシ、およびベンゾイルオキシ基)；ケトオキシミノ基(例えば、ジメチルケトオキシモおよびイソブチルケトオキシミノ)；アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、およびプロポキシ)；ならびに、アルケニルオキシ基(例えば、イソプロペニルオキシおよび1-エチル-2-メチルビニルオキシ)を含んでよい。

#### 【0034】

シロキサン主体の架橋剤の場合、その分子構造が、直鎖、分岐、もしくは環状であり得る。

#### 【0035】

本架橋剤がシランであり、該シランが1分子当たり3つの硅素結合加水分解性基を持つ場合、第4の基が適切に、非加水分解性硅素結合有機基である。これらの硅素結合有機基が適切に、ヒドロカルビル(炭化水素)基であり、これらが任意に、弗素および塩素のようなハロゲンにより置換される。このような第4の基の例としては、アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、およびブチル)；シクロアルキル基(例えば、シクロペンチルおよびシクロヘキシル)；アルケニル基(例えば、ビニルおよびアリル)；アリール基(例えば、フェニルおよびトリル)；アラール基(例えば、2-フェニルエチル)、ならびに、これら前出の有機基における水素の全部もしくは一部を、ハロゲンを用いて置き換えることにより得られる基が挙げられる。しかしながら、好ましくは、第4の硅素結

合有機基がメチルである。

#### 【0036】

これゆえ、本発明の第1の態様における成分A (d) が、実質的に式  $G_x - Si - R_4 - x$  を持つシランを含んでよい。各基Gが、同一でも異なってもよく、ヒドロキシルおよび前記加水分解性基と反応できる。好ましいG基の例が、上記の、アルコキシ、アセトキシ、オキシム、およびヒドロキシ基の群から選ばれてよい。最も好ましくは、これら反応性基が、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、およびtert-ブトキシ基のような1~10の炭素原子を含有するアルコキシ基である。各R基が、同一もしくは異なっており、独立に、1~10の炭素原子を持つアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニルのようなアリール基、または弗素化アルキル基を表す。好ましくは、R基がアルキル、ビニル、プロペニル、イソプロペニル、およびヘキセニル基のような、直鎖もしくは分岐アルケニル基、あるいはアルキニル基から選択される。好ましくは、xが、2、3、もしくは4である。

#### 【0037】

架橋剤として使用され得るシランおよびシロキサンとして、メチルトリメトキシシラン (MTM) およびメチルトリエトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、およびイソブチルトリメトキシシラン (iBTM) のようなアルケニルトリアルコキシシランが挙げられる。他の適切なシランとしては、エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、アルコキシトリオキシモシラン、アルケニルトリオキシモシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、メ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、エチルトリアセトキシシラン、ジブトキシジアセトキシシラン、フェニルトリプロピオキシシラン、メチルトリス (メチルエチルケトオキシモ) シラン、ビニルトリス (メチルエチルケトオキシモ) シラン、メチルトリス (メチルエチルケトオキシミノ) シラン、メチルトリス (イソプロペノキシ) シラン、ビニルトリス (イソプロペノキシ) シラン、エチルポリ珪酸、n-プロピルオルト珪酸、エチルオルト珪酸、ジメチルテトラアセトキシジシロキサン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルエチルジエトキシシランのようなアルケニルアルキルジアルコキシシラン、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、ビニルエチルジオキシモシランのようなアルケニルアルキルジオキシモシラン、ビニルメチルジアセトキシシラン、ビニルエ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、ビニルエチルジアセトキシシランのようなアルケニルアルキルジアセトキシシラン、ならびに、ビニルメチルジヒドロキシシラン、ビニルエチルジヒドロキシシラン、ビニルメチルジヒドロキシシラン、ビニルエチルジヒドロキシシランのようなアルケニルアルキルジヒドロキシシランが挙げられる。使用される架橋剤が、上の2種以上の任意の組み合わせをも、含んでよい。

#### 【0038】

第1の態様における充分な量の成分A (d) が保管の間中の本組成物の適切な安定性、および、大気中の湿気に晒された場合の本組成物の成分A (a) との適切な相互作用を確保するために用いられる。好ましくは、成分A (d) が、成分A (a) 100重量部当たり、2~22重量部の範囲中において存在し、つまり、典型的に、本組成物の1.4~7.1重量%含む。最も好ましくは、成分A (d) が、成分A (a) 100重量部当たり4~10重量部の量で存在する。

#### 【0039】

好ましくは、本発明の第1の態様において、本発明による成分A組成物が：

- 100重量部の成分A (a) ；
  - 2~22重量部の成分A (d) ；
  - 2~180重量部のA (b) ；および
  - 0.3~6重量部の成分A (c) ；
- を含む。

## 【0040】

本発明の第2の態様において、成分A (d) が、1分子当たり平均2よりも多い硅素結合水素原子および25℃において約10 Pa・sまでの粘度を持つ有機水素シロキサンを含む。架橋剤として機能する該有機水素シロキサンは、平均少なくとも2つの硅素結合水素原子を1分子当たり含有し、1硅素原子当たり1よりも多い硅素結合水素原子を含有せず、その硅素原子の残っている価数は、2価酸素原子により、もしくは、1～7の炭素原子を含む1価炭化水素基により満たされる。該1価炭化水素基が、例えば、メチル、エチル、プロピル、3級ブチル、およびヘキシルのようなアルキル；シクロヘキシルのようなシクロアルキル；ならびに、フェニルおよびトリルのようなアリールであり得る。このような材料が、よく当業界において知られている。該有機水素シロキサンの分子構造は、直鎖、分岐、環状、もしくはネットワーク形を包含する直鎖、または、これらの混合物であってよい。該有機水素シロキサンの分子量に特別な拘束はないが、25℃でその粘度が、3～10,000 mPa・sであるのが好ましい。更に、本発明の第2の態様において、本組成物に加えられる成分A (d) の量が、硅素原子に結合したアルケニル基のモル数に対する、硅素原子に結合した水素原子のモル数比が、0.5：1～20：1の範囲中にある、好ましくは1：1～5：1の範囲中にある量である。もしこのモル比が0.5未満であれば、本組成物の硬化が不十分となる一方、もしこのモル比が20を超えれば、水素ガスが噴出され、発泡が起きる。

10

## 【0041】

該有機水素シロキサンにおいて存在する硅素結合有機基としては、他にはエチレンもしくはアセチレン不飽和がない1～4の炭素原子の置換および非置換アルキル基が挙げられ得る。本願の目的のために、「置換」とは、炭化水素基における1つ以上の水素原子が、もう1種別の置換基を用いて置き換えられることを意味する。このような置換基の例としては、塩素、弗素、臭素、および沃素のようなハロゲン原子；クロロメチル、過フルオロブチル、トリフルオロエチル、およびノナフルオロヘキシルのようなハロゲン原子含有基；酸素原子；(メタ)アクリルおよびカルボキシルのような酸素原子含有基；窒素原子；アミノ官能基、アミド官能基、およびシアノ官能基のような窒素原子含有基；硫黄原子；ならびに、メルカプト基のような硫黄原子含有基が挙げられるが、これらに限られない。

20

## 【0042】

組成物に包含され得る他の成分が、色素、増量剤および／または可塑剤、光開始剤、シリコーングリコール等の、本組成物の取り扱いやすさを向上させるためのレオロジー添加剤および例えば、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン単独もしくはγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとの組み合わせである接着促進剤である。他の任意の添加剤としては、熱安定剤、難燃剤、UV安定剤、鎖延長剤、電気および／または熱伝導充填剤、殺菌剤および／または殺生物剤等（これらは適切に、0～0.3重量%の量で存在している）、水スカベンジャー（典型的に、架橋剤として使用されるものと同一化合物、つまりシラザン）が挙げられ得る。幾つかのこれら添加剤が、添加剤リストの1つ以上において包含されることが認められる。このような添加剤が次いで、言及されたのと全く異なる方法で機能できる能力を持つだろう。

30

## 【0043】

増量剤および／または可塑剤が、任意成分として提供され、硬化エラストマー弾性率を抑える。例としては、末端トリ有機シロキシ基を持つポリジメチルシロキサンが挙げられ、ここで、これら有機置換基が例えば、メチル、ビニル、もしくはフェニル、または、これらの組み合わせである。このようなポリジメチルシロキサンが通常、25℃で約100～約100,000 mPa・sの粘度を持ち、本ポリマー材料100重量部当たり約80部までの量で用いられ得る。代替的な可塑剤としては、有機可塑剤が挙げられ得これらは当業者によく知られており、例えば、少なくとも12、例えば、12～25の炭素原子を含有する直鎖もしくは分岐アルケンもしくはこれらの混合物等の直鎖もしくは分岐モノ不飽和炭化水素のような石油蒸留物；および／または、直鎖（例えば、n-パラフィン）鉱油、分岐（イソパラフィン）鉱油、環状（ある先行技術においてナフテン状として言及

40

50

される) 鉱油、およびこれらの混合物を含む鉱油分画 (フラクション) である。

#### 【0044】

本発明の第2の態様において、保管の間の早期の硬化を防ぐためにヒドロシリル硬化系 (システム) が、触媒阻害剤を必要とすることがある。任意の適切な白金族型 (タイプ) 阻害剤が使用されてよい。白金触媒阻害剤の有用な1タイプが、米国特許第3, 445, 420号明細書において記載されており、これが、特定のアセチレン性阻害剤およびこれらの使用を示すために、参照されて本明細書中に援用される。好ましい種類のアセチレン性阻害剤が、アセチレン性アルコール、特に、2-メチル-3-ブチン-2-オールおよび/または1-エチニル-2-シクロヘキサノールであり、これらが、白金主体の触媒の活性を、25℃において抑制する。第2のタイプの白金触媒阻害剤が、米国特許第3, 989, 667号明細書において記載されており、これが、特定のオレフィン性シロキサン、これらの調製、および、白金触媒阻害剤としてのそれらの使用を示すために、参照によって本明細書中に援用される。第3のタイプの白金触媒阻害剤として、1分子当たり3~6メチルビニルシロキサン単位を持つポリメチルビニルシクロシロキサンが挙げられる。

10

#### 【0045】

好ましくは、成分A. が、シロキサンポリマー組成物であり：

a) 2未満でない硅素結合ヒドロキシルもしくは加水分解性基を持つ有機ポリシロキサン；

b) 1種以上の充填剤；

c) 成分Aを硬化させるに適切な縮合触媒；および

d) 式  $G_x - Si - R_{4-x}$  を実質的に持つシラン

式中、各基Gが、同一もしくは異なっており、(a)におけるヒドロキシルもしくは加水分解性基と反応性であり、各Rが独立に、1~10の炭素原子を持つアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニルのようなアリール基、もしくは、弗素化アルキル基を表し、xが、2、3、もしくは4であるを含む。

20

#### 【0046】

成分Bは、ホットメルト樹脂である。本発明に用いられるホットメルト樹脂は、Tgが25℃未満、好ましくは0℃未満を持つ。このような樹脂が有意に、室温もしくはこの周囲においてよりも、50~200℃の温度において粘度が低く、こうして、本発明による組成物が、50~200℃の温度において流動可能な塊であるが、単に冷やすことにより、素速く「再固化」する。本発明によるホットメルト樹脂が、高分子量を持つ (例えば、10,000よりも大きい、好ましくは20,000~200,000の粘度平均分子量を持ってよい)。適切なホットメルト樹脂の粘度が、温度の変化と共に、相対的に低温 (つまり、室温以下) において高い粘性である状態から、温度が200℃に向かって上昇するに連れ、比較的低い粘度を持つ状態に有意に変動し、例えば、これらホットメルト樹脂ポリイソブチレンが、150℃で10~1000 Pa・sの粘度を持つことがある一方、室温で、その粘度が典型的に、5000 Pa・sよりも大きい。冷やす間中の粘度のこの変化が、当該組成物が段々室温に冷えるに連れ、有意に増強していく生強度を有する本発明による組成物を供給する。

30

40

#### 【0047】

成分Bに関する例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、およびポリイソブチレンのようなポリオレフィン、ポリビニルアセテート、炭化水素樹脂、芳香族純粋スチレン炭化水素樹脂を包含する水素化芳香族純粋モノマー炭化水素樹脂、アスファルト、瀝青質、パラフィン、生ゴム、弗素化ゴム、弗化炭素、ポリスチレン、セルロース樹脂、アクリル樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ポリテルペン、エチレンプロピレンジエンモノマー (EPDM)、ならびに、これらの混合物および/または誘導体が挙げられるが、1つ以上のこれら及びこれらの誘導体に拘束されない。しかしながら、好ましくは、本ホットメルト樹脂がポリオレフィンであり、最も好ましくは、ポリイソブチレンもしくは

50

はこの誘導体である。成分B、本ホットメルト樹脂が、成分Aの構成成分と反応性であっても非反応性であってもよいが、好ましくは、それと非反応性である。

#### 【0048】

成分Cが、融点40～200℃を持つ任意の適切なワックスもしくはワックスの組み合わせをも含んでよい。適切なワックスとしては、モンタン酸エステル、多官能基アルコールとのモンタン酸のエステル、部分鹸化されたブライツ（bright）エステルワックス、モンタンワックス、ポリエチレンおよび／またはポリプロピレン主体のワックスのような微小化もしくは非微小化ポリアルキレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、微小化アミドワックス、単官能性アルコールのエステルを含んでいるワックス、鹸化および／または部分鹸化ワックス、モンタンワックスの混合エステル、セチルパルミテート、直鎖および／または分岐長鎖（15の炭素よりも長い）1-アルケン主体のワックス、微小化ポリエチレンワックス、エチレンホモポリマーワックス、エチレンコポリマーワックス、部分鹸化モンタンエステルワックス、エチルビニルアセテート修飾ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよび修飾ポリプロピレンワックス、モンタンワックス酸、エタンジオールのエステル、および／またはグリコールモンタネートの1種以上が挙げられるが、これらに拘束されない。本ワックスが更に、トリアルキル末端ポリジアルキルシロキサンまたはメチル水素シロキサンもしくはこの誘導体のような適切なシロキサンもしくはこの誘導体との上のいずれか1種のブレンドおよび／または反応生成物を含んでもよい。成分C、本ワックスもしくはワックスの組み合わせが、成分Aの構成成分と反応性であっても非反応性であってもよいが、好ましくは、それと非反応性である。

#### 【0049】

典型的に、成分Cの樹脂が、分子量（粘度平均分子量）200～6000（つまり、重量平均分子量（Mw）約5000まで）及び軟化点（環および球（Ring & Ball）法：ASTM D 36）0℃～150℃、好ましくは、25℃～150℃を持つ任意の適切な有機樹脂をも含む。それらの低分子量により、これらの樹脂が、これらを、成分Bにおいて上記したような樹脂から明確に区別するガラス転移温度を全く持たない。任意の適切な低分子量樹脂も、成分C単独として、もしくは、上で定義した適切なワックスとの組み合わせとして、利用されてよい。低分子量樹脂の例としては、脂肪族および／または芳香族水素化炭化水素樹脂、脂肪族および／または芳香族純粋モノマー炭化水素樹脂、ポリエチレンおよびポリプロピレンのようなポリアルキレン樹脂、ならびに、芳香族純粋スチレン炭化水素樹脂が挙げられるが、これらに拘束されない。成分Cに適切な低分子量樹脂の例が、KRISTALLEX（登録商標）F85（重量平均分子量＝1050、軟化点＝86℃）、PICOTEX（登録商標）TM75（重量平均分子量＝1100、軟化点＝75℃）、およびREGALITE（登録商標）R1100（重量平均分子量＝900、軟化点＝100℃）が挙げられ、これらの全てEastmanにより販売される。

#### 【0050】

また、前記組成物の硬化エラストマー生成物、及び、接合部や空洞等をシールするための前記組成物の使用や、組立材のための接着剤としての使用もまた本発明範囲内に含まれる。

#### 【0051】

本発明の第1の態様による湿気硬化性組成物は、構成成分を任意の適切な順序で混合することにより調製されてよい。第1の好ましい方法において、成分Aがまず、以降の経路（ルート）により調製されてよい。

成分A（d）およびA（c）のスラリーがまず、接着促進剤などの任意の添加剤を取り込んで調製されてよい。該スラリーが次いで、本ポリマー（成分A（a）、もしくはA（a）と可塑剤との（後者は必要とされる場合）初期混合物）の、一般的には40～75%の割合で、充填剤（成分A（b））及びそれに続くポリマーの残りの添加および混合前に、混合されてよい。成分BおよびCが次いで、高温低粘度（その室温での粘度に比較して）流体として導入され、これら3成分の均一もしくは実質的に均一な混合物となるまで成分Aで混合され、この組成物を冷やすと固化する。

## 【0052】

あるいは、本発明の第1の態様による縮合硬化系（システム）において、成分Bの、そのもしくは各ホットメルト樹脂、および／またはワックス等の成分Cが熱せられ、次いで、高温低粘度（その室温での粘度に比較して）流体として、成分A（a）有機ポリシロキサンポリマーもしくはA（a）と可塑剤との（後者は必要とされる場合）初期混合物の大部分中に導入され、均一となるまで混合され、これに続き、成分A（b）が導入され、その混合物中に混合される。最終的に、残りの成分A（a）、成分A（d）、架橋剤、およびA（c）触媒を、接着促進剤のような添加剤と一緒に含有するプレミックスが加えられ、本組成物を完結させる。

## 【0053】

本発明の第1の態様による縮合硬化系（システム）を用いる使用のための更なる代替的な方法において、成分A（b）が、成分A（a）有機ポリシロキサンポリマーもしくはA（a）と可塑剤との（後者は必要とされる場合）初期混合物の大部分中に導入され、均一となるまで混合される。残りの成分A（a）、成分A（d）、架橋剤、およびA（c）触媒を、接着促進剤のような添加剤と一緒に含有するプレミックスが次いで加えられ、成分Aを完結させる。最終的に、成分Bの各ホットメルト熱可塑性ポリマーおよび／または成分C本ワックスが、高温低粘度（その室温での粘度に比較して）流体として導入され、成分A中に導入され、均一に至るまで混合される。

## 【0054】

上の3つの代替的な方法の各々において、成分Bおよび／またはCが、前記混合物中に、40～200℃の温度で導入される。更に、両方が存在する場合、成分BおよびCが、連続的にもしくは同時に導入されてよい。残りの成分A（a）、成分A（d）、架橋剤、およびA（c）触媒を、接着促進剤のような添加剤と一緒に含有するプレミックスの導入が追加される直前および／または直後に、この混合物が脱気され、酸素および／または湿気を雰囲気から除去してもよい。

## 【0055】

本発明に従う組成物は、好ましくは、保管において安定であるが、雰囲気の湿気に晒すと硬化する一液型製剤として製剤化され、幾つかの先行技術の製品に勝る主要な利点がある。しかしながら、本組成物が、塗布及びそれに続く硬化の直前に互いに混合される二液型で提供されてもよい。

## 【0056】

本発明による成分Bを含むホットメルトシーラント／接着剤が、固有に強度が高く、室温での耐流動性を有する、化学的に硬化性の熱硬化生成物を与える。本発明による反応性のホットメルトシーラント／接着剤が室温もしくはこの周りよりも高温（例えば、50～200℃）において有意に粘度が低い成分Bを含むため、該組成物は、基材上に、高温（つまり、室温よりも高い温度、典型的に50℃よりも高い）で塗布される。本発明による反応性のホットメルトシーラント／接着剤が、好ましくは、基材上に、50～200℃の温度で、流動可能な塊として塗布され、次いで、単に冷やすことで、素速く「再固化」するようにされる。冷やすと、この高粘度の性質が戻り、別の方法で達成するよりも有意に増強した初期生強度を有する本発明の組成物を供給する。本発明の主要な1つの利点が、本組成物のホットメルトの特徴が、成分BおよびCの効果により、僅か数%（2%～15%）のポリマー／ワックスのみを用いて観察される。

## 【0057】

同様に、本発明者らは、成分B非存在下で成分Cを含有する本発明による反応性のホットメルトシーラント／接着剤が、固有に高い強度で、室温での耐流動性を有する、化学的に硬化性の熱硬化生成物も与えることを見出している。本発明による反応性のホットメルトシーラント剤／接着剤が、典型的に40～200℃、好ましくは40～150℃で「溶融する」成分Cを含むため、該組成物が基材上に、高温（つまり、室温よりも高い温度、典型的に50℃よりも高い）で塗布される。成分Cを含有するが、成分Bを含有しない本発明による反応性のホットメルトシーラント／接着剤が、好ましくは、基材上に、40～

10

20

30

40

50

200℃の温度で、流動可能な塊として塗布され、次いで、単に冷やすことで、素速く「再固化」する。冷やすと、この高粘度の性質が戻り、別の方法で達成するよりも有意に増強した初期生強度を有する本発明の組成物を供給する。

#### 【0058】

驚くべきことに、本発明者らは、成分BおよびCを、本発明による組成物中に一緒に取り込むことにより、塗布後に冷やすことで得られるシーラント／接着剤の生強度が、成分BもしくはCのうちの1種を含有しているシーラント／接着剤に関する結果と比較した場合、有意に増強されることを見出した。

#### 【0059】

本発明のホットメルトシーラント／接着剤における、湿気硬化性有機シロキサンが、湿気／雰囲気中に晒されると直ぐ、雰囲気の湿気との反応により硬化し始め、耐熱性および耐溶剤性の、架橋した実質的に熱硬化性のエラストマーを形成する。一旦、後者が充分硬化すると、成分Bおよび／またはCが不活性な二次可塑剤もしくは増量剤として、硬化したシーラント／接着剤内で機能する。

#### 【0060】

該シーラントが、生産ラインのような（タイプの）状況において使用される場合、充分な生強度を得る改善されたスピードは、より速い生産品の組み立て、より短い生産サイクルを可能にし、主要な律速段階のうちのひとつとして有効である。生じる急速な「固化」はまた、シーラントのスクイーズアウト、つまり、例えばガラス片などが、該ガラス片がシーラントによってシールされて固定される接合部へ導入される時に接合物からシーラントが押し出されることを減らすか排除する。生産ラインにおけるシーラントのスクイーズアウトがしばしば、生産品の組み立て後の更なる清浄化の必要性に至る。反応性のシロキサン組成物と非混和性であり、これゆえ、該シーラントの表面に移動する傾向にあり、これにより良好な接着、つまり、反応性のシロキサンシーラントと該シーラントが塗布される基材との間の最終強度を妨げる成分BおよびCの添加の予期された効果に反して、優れた耐久性のある接着が、ガラス、アルミニウムのような基材、そして、PVC、ポリカーボネート、ポリプロピレン（火炎処理もしくは非処理）、および他のプラスチック基材上でも、得られた。

#### 【0061】

これゆえ、得られるシーラント生成物が、種々の適用、例えば、コーティング、コーキング、および封入材料として用いられてよい。しかしながら、これらは、特に、相対運動に影響される物品および構造体における接合部、空洞および他のスペースを封止するのに適している。これゆえ、特に、コンクリートおよび石のような建設用構造体および建設用材料をシールするためのガラス張り用シーラント、材料の組み立て（例えば、プラスチック基材を他のプラスチック材料に、プラスチックを金属表面に、窓におけるガラスに対するPVCのように、プラスチックをガラス接着剤に結合する）、金属基材対金属基材、および、ガラス基材対ガラス基材として適している。

#### 【0062】

以前に論じたとおり、本発明によるシーラント／接着剤が高温で、液体もしくはペーストの形態で塗布されるために設計されており、これが次いで、生成物を冷やすと直ぐに固体に戻り、次いで、湿気雰囲気および／または酸素下での反応により、恒久的な固体エラストマーにまで硬化し始める。これゆえ、本発明は、ホットメルト生成物の塗布特性を、これに付随する固体への急速冷却と組み合わせ、絶縁ガラスユニットにおける2枚のガラス窓、プラスチックもしくは金属スペーサーに対するガラス窓等のように一緒に接着される2枚の基材の即時の処理を可能とする。シーラントが次いで化学的に硬化して、該絶縁ガラスユニットに構造的完全性を与える恒久的なエラストマー耐熱性シーラントを与える。本発明のシーラントおよび／または接着剤が最適に巨視的スケールで機能するには、本シーラントが、成分Bおよび／またはCとの成分Aの実質的に均一な混合物を含むと認められる。

#### 【0063】

本発明による組成物が、所望の硬化特性を与え、成分BおよびCのいずれか単独の組み込み手法による初期適用における良好な初期生強度を与えるが、最も好ましくは、本組成物の成分Aとの組み合わせにおいて、湿気に晒すとやがて硬化し、恒久的に硬化したシールされた接合部（ジョイント）を、基材間もしくは他の適用間で与える。得られる最終硬化生成物が、多くの業界基準に対する充分低い弾性率、および多くの業界基準に対して充分高い破断伸びのシールを与える。

#### 【0064】

本発明の更なる実施形態において、表面間で、少なくとも2枚の該表面に接着しているエラストマー塊を形成する方法が提供され、該方法が、該表面間で、40～150℃の温度で、本発明による、エラストマー体に硬化可能な、湿気硬化性ホットメルト組成物塊を導入することを含み、該組成物が：

成分A：

a) i) 硅素結合アルケニル基、或いは

i i) 硅素結合ヒドロキシル基および／または硅素結合加水分解性基

から選択された2つ以上の基を含む有機ポリシロキサンと、

b) 1種以上の充填剤（フィラー）と、

c) 触媒と、必要とされる場合

d) 成分A（a）と反応するのに適し、成分A（c）を用いて触媒される架橋剤とを含むシロキサンポリマー組成物、ならびに

成分BおよびCの両方

を含有するホットメルトシーラント剤／接着剤組成物であって、

成分Bが、25℃未満のT<sub>g</sub>を有する1種以上のホットメルト樹脂であり、

成分Cが、40～200℃の熔融温度を有する1種以上のワックス、および成分Bと異なり且つ200～6000の粘度平均分子量と0℃～150℃の軟化点とを有する有機樹脂であり、

該組成物における成分BおよびCの合計量が、該全組成物の2～60重量％である。

#### 【0065】

好ましくは、成分Aはシロキサンポリマー組成物であり：

a) 2つ以上の硅素結合ヒドロキシル基または加水分解性基を持つ有機ポリシロキサン；

b) 1種以上の充填剤（フィラー）；

c) 成分Aを硬化させるにための縮合触媒；ならびに

d) 実質的に式  $G_x - Si - R_{4-x}$  を持つシラン

式中、各基Gが、同一であるか異なっており、（a）におけるヒドロキシル基もしくは加水分解性基と反応可能であり、各Rが独立に、1～10の炭素原子を持つアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニルのようなアリール基、もしくは弗素化アルキル基を表し、 $x = 2, 3$ 、もしくは4である

を含む。

#### 【0066】

好ましくは、本ホットメルト接着剤／シーラント剤が、基材上に、40～150℃の範囲の高温で、液体もしくはペーストの形態で塗布され、そのシロキサン構成成分の縮合硬化前に、冷やすと直ちに固体に戻って、直後生強度を本シーラントに与え、恒久的な固体エラストマーシーラント／接着剤にまでにやがて硬化する。この不可逆の縮合硬化プロセスが、雰囲気／湿気との成分Aの構成成分との接触直後始まるが、成分Aの不可逆の硬化プロセスの大部分が、室温前後もしくは僅かに高い温度、つまり5～35℃の領域の温度で起きる。本発明の場合、湿気存在下での本組成物の外側表面硬化が数分／数時間で起きる一方、本発明で記載されるような塗布された接着剤／シーラントのボディ（body）に亘るシロキサン成分の縮合硬化による本バルク接着剤の硬化、その後の該表面に対する恒久的な結合が数週間を要して形成するが、結果的に、表面に触れると滑らかであり、触れると比較的粘着性かべとつく従来の空気（エア）－シーラント界面と異なる。

## 【0067】

本発明は、湿気硬化組成物を含むエラストマー生成物、ならびに、接着剤および／またはシーラントとしてのホットメルト組成物の使用にも、拡張する。

## 【0068】

少なくとも2つの表面に接着する表面間でエラストマー塊を形成させる方法であって、該方法が、これら表面間に、湿気硬化性組成物の塊を導入し、該組成物を湿気存在下で硬化することを含む。

## 【0069】

本発明のシーラントは、高温で液体もしくはペーストの形態で塗布されるために設計（デザイン）されており、これは、次いで、生成物を冷やすと直ちに固体に戻り、次いで、湿気雰囲気および／または酸素下での反応により、恒久的な固体エラストマーに硬化し始める。本発明は、ホットメルト生成物の塗布特性を、絶縁ガラス単位（ユニット）のような組み立て品の即座の処理を可能とする固体にまで急速に冷える属性とを組み合わせる。該シーラントが次いで化学的に硬化し、関連する組み立て品の構造的完全性を与える恒久的なエラストマー耐熱性シーラントを与える。

10

## 【0070】

好ましくは、熱可塑性のホットメルトポリマーおよび／またはワックス（成分BおよびC）が、個々もしくは共同して、シーラント製剤において、約2～60重量%、好ましくは2～50重量%の量で存在する。

## 【0071】

該ホットメルト相における初期もしくは生強度特性は実質的に、選択されるホットメルトポリマーおよび／またはワックスの型（タイプ）および量に依存する。しかしながら、本発明による組成物は、ガラス、アルミニウム、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリカーボネート、ポリプロピレン（火炎処理もしくは非処理）、および他のプラスチック基材のような種々の異なる基材上で、優れた生強度および最終強度接着を示す。

20

## 【0072】

本発明範囲をより明確にするために、以降、本発明を例として立証する説明に選択される実施例のシーラント組成物の記載が続く。本記載において、他に指示がない限り、全ての組成物が重量%により表現されており、全ての粘度が25℃におけるものである。

## 【実施例】

30

## 【0073】

以降の実施例において、生強度（Green Strength）測定に関する全ての値が、他に指示がない限り、ASTM D3163により求められた。これゆえ、本発明による組成物の生強度を求めるのに、そのラップ（Lap）剪断強度が、100mm／分の引っ張り速度を使用して、シーラント塗布の3分後に求められた。ラップ剪断強度および凝集破壊%の値が、記録される。他に指示がない限り、テストされたサンプルは、ASTM D3163によりテストされる場合、2枚のポリカーボネート基材間に塗布された。

## 【0074】

## 実施例1

40

同一基本成分Aの製剤が、実施例1における全サンプルに使用された。これは：

100重量部のジメチルヒドロキシ末端ジメチルシロキサンポリマー

8. 1重量部のメチルトリメトキシシラン

121重量部の炭酸カルシウム

2. 4重量部のオレイン酸（充填剤用 in situ 処理剤）

3. 8重量部のジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセトネート）

0. 16重量部の（エチレンジアミンプロピル）トリメトキシシラン（接着促進剤）

を含む。

## 【0075】

表1において、成分Aの重量%に対する言及は、表1で示される（本組成物が100重

50

量%になるまでの) 量に、可塑剤もしくは成分 B を混合させた上記の組成物全体としての重量%のことを言う。使用される可塑剤は、 $25^{\circ}\text{C}$ で  $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$  の粘度を持つトリメチルシロキシ末端ジメチルシロキサンであった。

#### 【0076】

サンプルが、以降のプロセスを使用して調製された。

各ホットメルト樹脂 (B) が、液体となるまで熱せられ、次いで、有機シロキサンポリマー A (a) 中に導入され、均一となるまで混合される。次いで、充填剤 (フィラー、成分 A (b)) が、この混合物中に導入され、混合される。最後に、残りの有機シロキサンポリマー (成分 A (a))、架橋剤 (成分 A (d))、架橋剤、および成分 A (c) の触媒を含有するプレミックスが、接着促進剤と一緒に加えられ、その製剤を完成させる。成分 B が可塑剤により置き換えられる場合、有機ポリシロキサンと可塑剤との初期混合物がまず、充填剤の取り込み前に調製され、続く全ステップは、上記されたとおりである。

#### 【0077】

表 1 は、可塑剤を有する、および、種々のホットメルトポリマー (成分 B) と組み合わせられた成分 A の生強度を示す。 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  の寸法のサンプルが、得られる混合物から調製され、ポリカーボネート基材表面上に約  $100^{\circ}\text{C}$  の温度で塗布された。これらのサンプルが、3 分間放冷され、次いで、これらのラップ剪断強度について ASTM D 3163 に従い分析された。サンプルが、一定速度： $100\text{ mm}/\text{分}$  において引っ張られた。

#### 【0078】

実施例 1 において利用されたホットメルト樹脂は、以降のとおりであった。

APO = Eastoflex (登録商標) 非晶質 (アモルファス) ポリオレフィン E 1003 ( $190^{\circ}\text{C}$ において、 $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$  の熱硬化粘度を持つプロピレンとエチレンとのコポリマー) Eastman から

B10 = 粘度 ( $25^{\circ}\text{C}$ における)  $30\text{ Pa}\cdot\text{s}$  および分子量 (Mw) 40000 を持つ Oppanol (登録商標) B10 ポリイソブチレン (BASF/Exxon から)

B12 = 粘度 ( $25^{\circ}\text{C}$ における)  $150\text{ Pa}\cdot\text{s}$  および分子量 (Mw) 55000 を持つ Oppanol (登録商標) B12 ポリイソブチレン (BASF/Exxon から)

#### 【0079】

#### 【表 1】

表 1

| 成分 A<br>重量% | 可塑剤<br>重量% | 成分 B    | 成分 B<br>重量% | ラップ剪断強度<br>(MPa)<br>(生強度) | ポリカーボネート上での<br>凝集破壊<br>% |
|-------------|------------|---------|-------------|---------------------------|--------------------------|
| 90          | 10         | ---     | ---         | 0.0007                    | 100                      |
| 70          | 0          | B10     | 30          | 0.0050                    | 100                      |
| 90          | 0          | B10     | 10          | 0.0008                    | 100                      |
| 90          | 0          | B12     | 10          | 0.001                     | 100                      |
| 0           | 0          | B10     | 100         | 0.0228                    | N. D.                    |
| 0           | 0          | B12     | 100         | 0.0350                    | N. D.                    |
| 30          | 0          | B10     | 70          | 0.0153                    | N. D.                    |
| 80          | 0          | B10     | 20          | 0.0034                    | 100                      |
| 80          | 0          | B12     | 20          | 0.0029                    | 100                      |
| 85          | 0          | B10+APO | 10+5        | 0.0021                    | 100                      |
| 90          | 0          | APO     | 10          | 0.0018                    | 100                      |
| 95          | 0          | APO     | 5           | 0.0012                    | 100                      |

N. D. = 不検出

#### 【0080】

殆どのサンプルが、上で言及されたラップ剪断テストにおいて使用される 2 枚のポリカーボネートサンプル間の本シーラント/接着剤の接着性を査定するために、凝集破壊について視覚的に分析された。これは、該ラップ剪断テスト完結後、これら基材の視覚検査に

より達成された。引き離された後に、シーラント／接着剤の完全な被覆をそのコーティング面上に持ち続けた基材は、接着剤／シーラントが基材表面と接触したままであり、このようにこの破壊が全体的にその接着層自体内であった点から、100%の凝集破壊が起きたとみなされた。

#### 【0081】

10重量%のホットメルト樹脂だけを含む組成が非常に僅かな向上のみを与えたことが分かる一方、15%以上のホットメルト樹脂存在下にはそのラップ剪断強度が有意に向上すると分かった。

#### 【0082】

##### 実施例2

この実施例において、使用されたワックスが、溶融した形態の混合物中に、このホットメルト樹脂と同時に、前、もしくは直後に導入された（本組成物中に成分B及びCの両方が存在した場合、成分B及びCの添加順により、結果における好ましさもしくは違いが認識されなかった）ことを除き、実施例1と同様の方法でサンプルが調製された。他に指示がない限り、製剤は、実施例1において使用されたのと同じの構成を持ち、例えば、表2において言及される可塑剤が再び、25℃で100mPa・sの粘度を持つトリメチルシロキシ末端ジメチルシロキサンであった。実施例2が、本発明によるシーラント／接着剤における種々のワックスとポリイソブチレンとの両者を使用しての驚くべき効果を示す。実施例1と同一のテストレジームが使用され、向上した生強度がこのホットメルトシーラント／接着剤（HMS）において、全ワックスの添加により、Oppanol（登録商標）B10ポリイソブチレンと組み合わせて加えられた場合に、得られることが認められる。実施例2を通して使用された組成が、表2aにおいて同定される。

#### 【0083】

##### 【表2】

表2A

| 試薬                  | タイプ                                                   | HMS<br>(重量%) | R1<br>(重量%) | R2<br>(重量%) | 比較品  |
|---------------------|-------------------------------------------------------|--------------|-------------|-------------|------|
| ポリマー                | ジメチルヒドロキシ<br>末端<br>ジメチルシロキサン<br>25℃において<br>50000mPa・s | 35.50        | 35.50       | 41.12       | 37.8 |
| 可塑剤                 |                                                       | 0.00         | 0.00        | 0.00        | 10.1 |
| 成分<br>B<br>樹脂       | Oppanol<br>(登録商標)<br>B10                              | 10.00        | 12.50       | 10.00       | 0.00 |
| ワックス                |                                                       | 2.50         | 0.00        | 0.00        | 0.00 |
| 炭酸<br>カルシウム<br>ppt. | Socal (登録商標)<br>312N<br>(Solvay SAから)                 | 47.00        | 47.00       | 45.00       | 48.4 |
| 架橋剤                 | イソブチルトリメトキシシラン                                        | 3.00         | 3.00        | 2.80        | 2.70 |
| 接着促進剤               |                                                       | 1.00         | 1.00        | 0.08        | 0.09 |
| 触媒                  | ジイソプロポキシチタン<br>ビス<br>(エチルアセトアセテート)                    | 1.00         | 1.00        | 1.00        | 0.9  |
| 合計 (%)              |                                                       | 100          | 100         | 100         | 100  |

#### 【0084】

実施例2を通じて使用される接着促進剤は、アミノプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、およびメチルトリメトキシシランの反応生成物／混合物であった。種々の市販のワックスがテストされ、その製造元により定義されたとおりの一般的な化学型が表2bに示される。本発明により得られるシーラント／接着剤の生強度が、ラップ剪断強度測定値として、表2bにおいて、種々のテストワックスと共に示

される。表 2 a に示したとおり、表 2 b において記載された 2.5 重量%のワックスが、組成物中に導入された。

【0085】

Likowax (登録商標) および Licocene (登録商標) の商標は、Clariant SA により所有される。Crayvallac (登録商標) は、Cray Valley により所有されており、Radia (登録商標) の商標は、Oleon により所有される。

【0086】

【表 3】

表 2 B

| ワックス                             | ワックスタイプ                                       | ラップ剪断強度 (MPa) |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|---------------|
| R1 (樹脂だけ)                        |                                               | 0.0045        |
| R2 (樹脂だけ)                        |                                               | 0.0039        |
| 組成物 (樹脂もワックスもなし)                 |                                               | 0.0009        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>PE890       | EVA 修飾<br>PEワックス                              | 0.0048        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>521 顆粒      | 部分鹸化<br>エステルワックスー<br>モンタン酸混合エステル              | 0.0053        |
| Crayvallac SLX                   | 微小化アミドワックス                                    | 0.0059        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>KPS フレーク    | 単官能基アルコール<br>を用いて調製された<br>エステル                | 0.0060        |
| Licocene<br>(登録商標)<br>PP Si 3262 | ポリプロピレンワックス<br>グラフト化トリメトキシシラン<br>(10~12%)     | 0.0064        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>KST         | モンタン酸の<br>多官能基アルコールとのエステル、<br>メチルエステル         | 0.0067        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>KSL フレーク    | モンタンワックス、<br>酸、<br>エチレングリコールとのエステル            | 0.0083        |
| Radia<br>(登録商標)<br>7500          | パルミチン酸セチル                                     | 0.0084        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>F           | モンタンワックスオクタデシル<br>アルコールモノエステル、<br>脂肪酸、エチルエステル | 0.0098        |
| Likowax<br>(登録商標)<br>O フレーク      | 部分鹸化<br>エステル<br>ワックス                          | 0.0168        |

【0087】

ホットメルト樹脂単独の添加が、比較例を凌駕する有意な上昇を与えた一方、驚いたことに、ワックスとホットメルト樹脂との組み合わせが、シーラント適用 3 分後、有意により大きいラップ剪断強度 (つまり生強度) の結果を与えたことが認められる。

【0088】

ラップ剪断測定が、硬化したシーラント/接着剤の最終強度を求めるために、本シーラント塗布の 2 週間にも ASTM D3163 により実施された。本発明による組成物の多用途性を示すために、種々の基材が使用された。異なる組み合わせを、表 2 c に示す。100mm/分の引っ張り速度が利用され、0.9~1.5MPa の最終強度値が、測定された。更に、硬化したシーラントの耐久性が、1% の Likowax (登録商標) F と共に表 2 a の HMS 処方を使用して観察された。該シーラント/接着剤がまず、初期塗布から 2 週間、2 枚のポリカーボネート基材間で硬化され、次いで、更に 1 週間、水に浸されて (つまり、100% 相対湿度 (RH) において) 70℃ においてエージングされ、その

後、その凝集破壊が再び、ASTM D 3 1 6 3に従い実施された。結果が、表 2 c に示される。

【0089】

【表 4】

表 2 C.

| ラップ剪断タイプ            | ラップ<br>剪断<br>強度<br>(最終強度)<br>(MPa) | 破断伸び<br>(%)<br>ASTM<br>D 4 1 2 - 9 8 a | 100%の伸び<br>での弾性率<br>(MPa)<br>ASTM<br>D 6 3 8 - 9 7 | 基材上での<br>凝集破壊<br>(%) | 1 週後の<br>凝集破壊<br>70℃<br>100%<br>RH |
|---------------------|------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------|------------------------------------|
| PC/GL               | 1.230                              | 510                                    | 0.50                                               | 100                  | 100                                |
| PC/PP <sub>11</sub> | 1.017                              | 450                                    | 0.44                                               | 100                  | 100                                |
| PC/PA               | 1.001                              | 475                                    | 0.42                                               | 100                  | 100                                |
| AL/GL               | 1.023                              | 410                                    | 0.40                                               | 100                  | 100                                |

PC=ポリカーボネート

PA=ポリアミド6/6

PP<sub>11</sub>=炎処理ポリプロピレン

GL=ガラス

AL=アルミニウム挽き仕上げ

【0090】

実施例 3

シーラント処方におけるホットメルトポリマー（ポリイソブチレン）およびワックス（Likowax（登録商標）F）の組み合わせを通して達成される生強度の驚くべき向上を示すために、一連の追試が異なるシーラント処方を用いて実施された。再び、この実施例において、使用されたワックスを、溶融した形態の混合物中に、このホットメルト樹脂と同時に、前、もしくは直後、導入された（本組成物中に成分 B 及び C の両方が存在した場合、成分 B および C の添加順により、結果における好ましさもしくは違いが認識されなかった）ことを除き、実施例 1 と同様の方法でサンプルが調製された。使用される処方の詳細が、グラム（g 単位）で与えられる組成の詳細によって下の表 3 a に示される。

【0091】

【表 5】

表 3 A

| サンプル                                                            | i      | ii     | iii    | iv     | v      | vi     | vii   | viii   |
|-----------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| ジメチルヒドロキシ<br>末端<br>ジメチルシロキサン<br>25℃において<br>50000mPa・s           | 52.94  | 47.47  | 42.00  | 36.54  | 0      | 0      | 0     | 0      |
| ジメチルヒドロキシ<br>末端<br>ジメチルシロキサン<br>25℃において<br>20000mPa・s           | 0      | 0      | 0      | 0      | 52.94  | 47.47  | 42.00 | 36.54  |
| Oppanol<br>(登録商標)<br>B10                                        | 12.00  | 12.00  | 24.00  | 24.00  | 12.00  | 12.00  | 24.00 | 24.00  |
| Likowax<br>(登録商標)<br>F                                          | 0.00   | 6.00   | 0.00   | 6.00   | 0.00   | 6.00   | 0.00  | 6.00   |
| SOCAL (登録商標)<br>312N<br>沈降CaCO <sub>3</sub>                     | 49.80  | 49.80  | 49.80  | 49.80  | 49.80  | 49.80  | 49.80 | 49.80  |
| (エチレンジアミン<br>プロピル)<br>トリメトキシシラン                                 | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.09   | 0.09  | 0.09   |
| メチルトリメトキシシラン                                                    | 3.82   | 3.42   | 3.03   | 2.64   | 3.82   | 3.42   | 3.03  | 2.64   |
| ジイソプロポキシチタン<br>ビス<br>(エチルアセトアセテート)<br>／メチルトリメトキシシラン<br>(80／20比) | 1.35   | 1.21   | 1.07   | 0.93   | 1.35   | 1.21   | 1.07  | 0.93   |
| 合計重量 (g)                                                        | 120    | 120    | 120    | 120    | 120    | 120    | 120   | 120    |
| ラップ<br>剪断強度<br>(MPa)                                            | 0.0023 | 0.0252 | 0.0053 | 0.0518 | 0.0005 | 0.0595 | 0.005 | 0.0525 |

【0092】

## 実施例 4

この実施例において、表 4 a に同定される組成物が、実施例 3 において記載されたとおり調製された。調製後、実質的に一定の厚さのシーラントサンプルが、ポリカーボネート基材表面に塗布され、放冷されて、その初期生強度を発生し、次いで 1 週間室温において硬化して、この硬化シーラントの最終強度が得られたことを確保した。上述の 1 週間の終わりにおいて、該シーラント表面がペイントされ、室温において乾くようにされた。この得られるペイントされたシーラントの完全性が、該塗料の塗布から 4 および 15 両日後、査定された。表 6 b に同定される塗料 (1) は、「Levis Colores del Mundo : laque satinée extra couvrante Bali vert pure 5309」として知られる商業用アクリル水性ペイントであった。表 6 b において同定される塗料 (2) は、アルキルウレタンベースのサテングロスエナメルを含む商業用ペイントであり、「Levis : laque satinée de haute qualité Vert empire 5834」として知られる。

【0093】

【表 6】

表 4 A

| 成分                                                      | 1<br>(重量%) | 2<br>(重量%) | 3<br>(重量%) | 4<br>(重量%) | 比較    |
|---------------------------------------------------------|------------|------------|------------|------------|-------|
| ジメチルシロキシ<br>末端<br>ジメチルシロキサン<br>50000mPa・s<br>25℃        | 38.42      | 38.42      | 41.12      | 46.12      | 38.42 |
| Oppanol<br>(登録商標)<br>B10                                | 14         | 14         | 10         | 0          | 0     |
| Dow Corning<br>(登録商標) AMS-<br>C30化粧品ワックス                | 2.5        | 0          | 0          | 0          | 0     |
| Licowax<br>(登録商標)<br>F                                  | 0          | 2.5        | 0          | 5          | 0     |
| 25℃で100mPa・<br>sの粘度を有する<br>トリメチルシロキシ<br>末端<br>ジメチルシロキサン | 0          | 0          | 0          | 0          | 16.5  |
| 沈降<br>CaCO <sub>3</sub><br>(Socal 312N)                 | 41.3       | 41.3       | 45         | 45         | 41.3  |
| イソブチル<br>トリメトキシ<br>シラン                                  | 2.7        | 2.7        | 0          | 0          | 2.7   |
| メチルトリメトキシシラン<br>(エチレンジアミン<br>プロピル)                      | 0          | 0          | 2.8        | 2.8        | 0     |
| トリメトキシシラン                                               | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08       | 0.08  |
| ジイソプロポキシシチタン<br>ビス (エチルアセト<br>アセテート)                    | 1          | 1          | 1          | 1          | 1     |

## 【0094】

標準クロスハッチテストが利用され、その完全性、つまりシーラント表面に対する塗料の接着を査定した。テスト前、クロスハッチが、メスを使用して、ペイントされた硬化シール表面上に作成された。これは、観察者に、好ましくは100の小区画のグリッドを提供する。ASTM03359およびISO2409の2つのタイプの接着テープが、異なるサンプルもしくは異なる面積の同一サンプルに適用された。これらテープが次いで除去され、もしあれば、どの塗料が、該シーラント表面に上手く接着されなかったかを決定した。これは、該テープ上での本接着剤を研究して塗料が該基材表面から本接着剤に移動したかどうかを決定することで達成される。下の表4bにおいて分かるとおり、組成物が成分Bの樹脂と成分Cのワックスの両方（サンプル1および2）、あるいは成分Cのワックスを単独で含んだ場合（サンプル4）、どの塗料も、いずれのテープ上でも残らなかった。しかしながら、アクリル塗料1を使用して、硬化サンプル3（成分Bの樹脂だけを含有する）に塗布された場合、塗料が接着剤テープ上で残ったが、塗料2を使用すると、きれいだった。予期されたとおり、比較例の100%シリコン主体のシーラント（比較品）が、他の組成物のいずれよりも有意に悪い結果を与えた。

## 【0095】

【表 7】

表 4 B

| 試行  | テープ上で<br>見つかった<br>塗料 [1] | テープ上で<br>見つかった<br>塗料 [2] |
|-----|--------------------------|--------------------------|
| 1   | なし                       | なし                       |
| 2   | なし                       | なし                       |
| 3   | あり                       | なし                       |
| 4   | なし                       | なし                       |
| 比較品 | あり                       | あり                       |

10

20

## 【0096】

## 実施例 5

以降の実施例は、実施例 2～4 のワックスが低分子量樹脂を用いて、ホットメルトシーラント／接着剤（HMS）において置き換えられる場合、（塗布の 3 分後に測定されたラップ剪断強度に関して、前に論じられたとおりに示された）組成物の生強度も向上することを示す。調製される一般的な組成物が、表 5 a に示されており、使用される特定の樹脂が、表 5 b において表される。これらサンプルが、該低分子量樹脂（LMW 樹脂）および Oppanol（登録商標）B10 ポリイソブチレンが、熔融した形の混合物中に導入される前、予めブレンドされることを除いて、実施例 1 と同一の様式において調製された。実施例 1 と同一のテストレジームが使用された。

30

## 【0097】

【表 8】

表 5 A

| 試薬              | タイプ                                         | HMS<br>(重量%) | 対照<br>有機樹脂<br>なし |
|-----------------|---------------------------------------------|--------------|------------------|
| ポリマー            | ジメチルヒドロキシ末端<br>ジメチルシロキサン<br>50000 mPa・s、25℃ | 36.51        | 37.8             |
| 可塑剤             |                                             | 0.00         | 10.1             |
| 成分B樹脂           | Oppanol<br>(登録商標)<br>B10                    | 6.00         | 0.00             |
| LMW樹脂           |                                             | 4.00         | 0.00             |
| 炭酸カルシウム<br>ppt. | Socal (登録商標)<br>312N<br>(Solvay SAから)       | 48.34        | 48.4             |
| 架橋剤             | イソブチルトリメトキシシラン                              | 3.09         | 2.70             |
| 接着促進剤           |                                             | 1.03         | 0.09             |
| 触媒              | ジイソプロポキシチタン<br>ビス<br>(エチルアセトアセテート)          | 1.03         | 0.9              |
| 合計 (%)          |                                             | 100          | 100              |

【0098】

実施例 5 を通じて使用される接着促進剤は、実施例 2 と同一であった。テストされる市販の樹脂が、表 5 b に示される。表 5 a に定義されるとおりの、4 重量%の低分子 (LM) 量樹脂を含有する組成物のラップ剪断強度が、表 5 b に示される。

【0099】

これら低分子量樹脂が、Eastman から購入された。Kristalex (登録商標)、Piccotex (登録商標)、および Regalite (登録商標) の商標は、Eastman により所有される。

【0100】

【表 9】

表 5 B

| 低分子量樹脂                      | 樹脂<br>タイプ                                                        | ラップ<br>剪断強度<br>(MPa) |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 対照                          | 成分 B も C もなし                                                     | 0.0009               |
| Kristalex<br>(登録商標)<br>F85  | 精製芳香族(C8~9)モノマー主体の<br>純粋なモノマー炭化水素樹脂                              | 0.0067               |
| Piccotex<br>(登録商標)<br>TM75  | 混合された精製芳香族材料から調製された<br>炭化水素樹脂                                    | 0.0070               |
| Regalite<br>(登録商標)<br>R1100 | 脂肪族 (C5)、芳香族 (C9)、もしくは<br>ジシクロペンタジエン (DCPD) から調製<br>された水素化炭化水素樹脂 | 0.0061               |

【0101】

実施例 6

ヒドロシリル硬化系（システム）の、成分Aとしての使用を例示するために、商品ヒドロシリル硬化接着剤が利用された（Dow Corning（登録商標）866プライマーなし接着剤）。サンプルが、以降のプロセスを使用して、調製された。樹脂／ワックス（Oppanol（登録商標）B10ポリイソブチレン／Licowax（登録商標）F）予備ブレンド（90%の成分Bおよび10%の成分C）を熱することによって、粘度を抑え、次いで、成分Aの初期混合物中に導入された。

【0102】

【表10】

表6A

| 試薬                                                    | HMS 1<br>(重量%) | HMS 2<br>(重量%) | HMS 3<br>(重量%) | 比較品A<br>有機樹脂なし<br>(重量%) |
|-------------------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| ホットメルト<br>予備<br>ブレンド                                  | 10             | 20             | 30             | 0                       |
| Dow<br>Corning<br>(登録商標)<br>866<br>プライマー<br>なし<br>接着剤 | 90.0           | 80.0           | 70.0           | 100                     |

【0103】

表6aにおいて定義されたとおりの、異なる%の予備ブレンド樹脂／ワックスを含有する組成物のラップ剪断強度が、実施例1において記載された同一のプロセスに次いで、測定される。同一の測定が、完全に硬化した材料に関して実施されており、基材（この場合においてはアルミニウム）上での破断を観察する。表6bは、得られた結果を要約し、ラップ剪断に関して測定された生強度に関する向上を示す。

【0104】

【表11】

表6B

| サンプル  | ラップ剪断強度<br>(MPa)<br>(生強度) | ラップ剪断強度<br>(MPa)<br>(最終強度) | ポリカーボネート<br>上での凝集破壊<br>(%) |
|-------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 比較品A  | 0.0001                    | >2.5                       | 100                        |
| HMS 1 | 0.0003                    | >2.5                       | 100                        |
| HMS 2 | 0.0008                    | >2.5                       | 100                        |
| HMS 3 | 0.002                     | >2.5                       | 100                        |

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I  
C 0 9 J 191/06 (2006.01) C 0 9 J 183/06  
C 0 9 J 11/04  
C 0 9 J 11/06  
C 0 9 J 191/06
- (74)代理人 100122437  
弁理士 大宅 一宏
- (72)発明者 ヨーゼフ、エドゥアール  
ドイツ連邦共和国、6 5 7 1 9 ホーフハイム、アム・ロツツェンヴァルト 2 6
- (72)発明者 ヴァンデルエーケン、パトリック  
ベルギー国、1 4 9 0 クール・サン・テティエンヌ、アヴニユ・ブリゾンニエ・ゲール 1 1
- (72)発明者 コンティ、ジュゼッピーナ  
ベルギー国、7 1 1 0 ハウデングーフフニース、リュ・サント・アンヌ 3 7
- (72)発明者 ボニー、ロバート  
ベルギー国、1 3 0 1 ビエールジュ、リュ・ドゥ・ワーヴル 2 3

審査官 服部 芙美

- (56)参考文献 特開平07-053871 (JP, A)  
特開平08-325552 (JP, A)  
特開平07-216341 (JP, A)  
特開平08-134428 (JP, A)  
特開平11-035920 (JP, A)  
特開平07-278522 (JP, A)  
特表2000-507283 (JP, A)  
特表平11-514019 (JP, A)  
特開2004-095248 (JP, A)  
欧州特許出願公開第00093918 (EP, A1)  
特開2001-011419 (JP, A)  
特開平05-202349 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 K 3/10  
C 0 9 J 1/00- 5/10  
C 0 9 J 9/00-201/10