

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5421240号
(P5421240)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年11月29日(2013.11.29)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 77/42	(2006.01)	C08G 77/42
C08J 3/24	(2006.01)	C08J 3/24 C E Q A
C09J 183/05	(2006.01)	C09J 183/05
C09J 201/02	(2006.01)	C09J 201/02
C09K 3/10	(2006.01)	C09K 3/10 Z

請求項の数 12 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-503464 (P2010-503464)
(86) (22) 出願日	平成20年4月9日(2008.4.9)
(65) 公表番号	特表2010-526160 (P2010-526160A)
(43) 公表日	平成22年7月29日(2010.7.29)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2008/054268
(87) 國際公開番号	W02008/125561
(87) 國際公開日	平成20年10月23日(2008.10.23)
審査請求日	平成23年3月23日(2011.3.23)
(31) 優先権主張番号	0707176.4
(32) 優先日	平成19年4月16日(2007.4.16)
(33) 優先権主張國	英國(GB)

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ヒドロシリル化硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

次の成分 :

(A) 1分子あたり平均して少なくとも1.4個のアルケニル基を有する有機ポリマーであって、アルケニル基以外で、イソブチレン繰り返し単位からなるホモポリマーであり、500~300,000g/molの数平均分子量を有し、アルケニル基が、2~6個の炭素原子を有しあつ有機ポリマー鎖の末端に位置している有機ポリマー100重量部；

(B) 組成物を硬化するのに十分な量の、1分子あたり平均して少なくとも1.4個のSi-H基を有する架橋剤；

(C) 組成物の硬化を生じさせるのに十分な量の白金族金属含有触媒；

(D) (A) 100重量部あたり0.1~20重量部の、200~5,000の数平均分子量を有し、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとのコポリマー、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマー、およびポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマーまたはイソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマーを水素化して得られるポリオレフィンポリマーの群から選ばれるポリマー骨格を有するアルコキシリル置換有機オリゴマー；ならびに

(E) (A) 100重量部あたり0~2重量部のTi-O-C結合を有するチタン化合物

10

20

を含むヒドロシリル化硬化性組成物。

【請求項 2】

成分(A)である前記有機ポリマーが、1分子あたり平均して1.8~8個のアルケニル基を有することを特徴とする請求項1に記載のヒドロシリル化硬化性組成物。

【請求項 3】

前記組成物に添加される前記架橋剤の量は、Si-H基と前記有機ポリマーのアルケニル基との比を1:1~5:1の範囲内にもたらし、且つ前記架橋剤がオルガノ水素シロキサンであることを特徴とする請求項1または2に記載のヒドロシリル化硬化性組成物。

【請求項 4】

前記組成物に添加される架橋剤の量は、Si-H基と前記有機ポリマーのアルケニル基との比を1:1~2.2:1の範囲内にもたらし、且つ前記架橋剤が、メチル水素シロキサン環状物[(Me)(H)SiO]_s(式中、sは4~10であり、Meはメチルである)およびメチル水素シロキサン鎖状物(Me)₃SiO((Me)(H)SiO)_m((Me)₂SiO)_nSi(Me)₃(式中、mは3~10であり、nは1~5であり、Meはメチルである)から選ばれることを特徴とする請求項3に記載のヒドロシリル化硬化性組成物。10

【請求項 5】

前記白金族金属含有触媒は白金を含み、前記組成物に添加される量は有機ポリマー100万部に対して少なくとも5重量部の白金であることを特徴とする請求項4に記載のヒドロシリル化硬化性組成物。20

【請求項 6】

前記白金族金属含有触媒は白金ビニルシロキサン錯体溶液であり、前記組成物に添加される量は前記有機ポリマー100万部に対して10重量部から200重量部の白金であり、前記架橋剤に関してmが5であり、かつnが3であることを特徴とする請求項5に記載のヒドロシリル化硬化性組成物。

【請求項 7】

第一液が成分Bおよび成分Dを含み、かつ第二液が成分Cおよび成分E(存在する場合)を含むことを特徴とする請求項1~6のいずれか一項に記載の二液型ヒドロシリル化硬化性組成物。

【請求項 8】

基材表面間に、少なくとも2つのその表面に接着するシール弾性体塊を形成する方法であって、請求項1~7のいずれか一項に記載のヒドロシリル化硬化性組成物の塊を該表面間に導入し、その組成物を硬化させることを含む方法。30

【請求項 9】

抑制剤を前記ヒドロシリル化硬化性組成物と混合することをさらに含む請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

前記基材が、ガラス、アルミニウム、ステンレス鋼または亜鉛メッキ鋼であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

請求項1~7のいずれか一項に記載の組成物を含むホットメルト接着剤組成物であって、前記成分A単独または追加の熱可塑性添加剤と組み合わせた前記成分Aを熱可塑性成分として用い、該追加の熱可塑性添加剤が、次のポリオレフィン樹脂、ポリイソブチレン(PIB)、低密度ポリエチレン(LDPE)、線状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、イソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、およびエチレン-プロピレンコポリマー樹脂；ポリアミド樹脂；ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリスルホン(PSF)、およびポリエーテル・テール・ケトン(PEEK)；ポリメタクリル酸樹脂；ポリビニル樹脂およびフッ素樹脂およびポリアクリロニトリル(PAN)の一つ以上から選ばれることを特徴とするホットメルト接着剤組成物。40

【請求項 12】

成分 A 1 0 0 重量部あたり 2 0 0 重量部までの不壊性の可塑剤をさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のヒドロシリル化硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルケニル官能性有機ポリマーと Si - H 官能性架橋剤とを含み、基材への改善された自己接着性を有するヒドロシリル化硬化性組成物に関する。

【0002】

Si - H 官能性または Si - H 含有化合物をアルケニル官能性有機ポリマーの架橋に用いるヒドロシリル化硬化性組成物は、硬化したとき、シーラント、接着剤、コーティング剤、成形・ポッティングコンパウンド、ゲルおよび添加剤として有用である。 10

【背景技術】**【0003】**

ヒドロシリル化硬化により硬化される炭化水素ポリマーは、硬化したとき、シーラント、接着剤、コーティング剤、成形・ポッティングコンパウンド、ゲルおよび添加剤として有用である。ヒドロシリル化硬化性飽和炭化水素ポリマー組成物は、環境的かつ作業者の安全な硬化システムとともに有機骨格の特徴を示す。例えば、アルケニル基を単に末端に有するポリイソブチレン (PIB) ベースポリマーを含有する組成物の場合、典型的に成し遂げられ得る硬化生成物の望ましい特性としては、ポリマー骨格の十分な飽和による低い気体および水蒸気透過性ならびに比較的良好な紫外線安定性がある。これらの特長が、そのような組成物を低水蒸気および気体透過率ならびに良好な物理特性を示すことが必要とされる断熱ガラス (Insulating glass) (IG) シーラントとして有用にしている。しかしながら、そのような硬化シーラントは、IG ユニットの製造に使われている主要な基材、例えばガラス、アルミニウム、陽極酸化アルミニウムおよび精錬鋼などに対し良好でかつ耐久性のある接着を必要とし、当該ヒドロシリル化 (付加) 硬化性飽和炭化水素ポリマー組成物は残念ながら限られた数の基材に対してのみ接着を示すことが知られており、それらの基材でさえ接着は非常に貧弱で、その結果例えばプライマーでの基材の予備処理を必要としている。よって、接着促進剤がそれらの配合物に添加されている。基材表面に別途プライマーを適用するような中間工程の必要がなく、基材に接着するシリル官能性炭化水素有機ポリマーを含むヒドロシリル化硬化性組成物を持つことは有利なことである。 20

【0004】

ヒドロシリル化硬化性炭化水素ポリマー組成物は断熱ガラス (IG) 用途ではまだ新しく、それら組成物での接着促進剤に関する従来技術はいまだ限られている。例えばガラス、アルミニウム、陽極酸化アルミニウムおよび精錬鋼のような基材に十分強く接着させることのでき、申し分なく機能する接着促進剤は確認されていないように見える。精錬鋼基材への接着は接着結合を形成する最も困難な基材として分かれているので、特別な問題であると知られている。また、精錬鋼は、熱伝導性が比較的低いために、ますます IG 製造で重要な基材になりつつある。 30

【0005】

さらに、断熱ガラス用途では耐久性のある接着を必要とする。これは、典型的にはシーラント / 基材サンプルを促進耐候試験 (紫外線光、加熱および水蒸気暴露を主に組み合わせたもので、業界では QUV 耐候試験と呼ばれる) に曝すことによって評価され、典型的には国際的に認知された試験法 (ASTM G154) または熱水浸漬を用いて測定される。

【0006】

サーク (Saam) およびマコスコ (Macosko) は、Polym. Prepr., 26(2)48-9(1985) に、末端不飽和ポリイソブチレン (PIB) ポリマーと、コポリマーを形成するために二官能性 $\text{HMe}_2\text{SiOMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{H}$ (式中、Me はメチル基である) との間、または PIB ポリマーをエラストマーに架橋する四官能性 $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{H})_4$ との間の 40

白金触媒化付加反応について述べている。

【0007】

日本特許出願公開2-75644号は、(A)1分子あたり少なくとも1個のアルケニル基を含有する飽和炭化水素ポリマー、(B)1分子あたり少なくとも2個のSi-H結合を含有する有機硬化剤、および(C)白金触媒を含む硬化性樹脂組成物を記載する。

【0008】

米国特許第5409995号は、(C)1分子あたり少なくとも2個のSi-H基を有する有機硬化剤(そこに記載されるように製造される)、(D)1分子あたり少なくとも1個のアルケニル基を有する有機ポリマー、および(E)ヒドロシリル化触媒を含む硬化性組成物を記載する。

10

【0009】

日本特許出願公開6-279691号は、(A)1分子あたり少なくとも2個のSi-Hを含有し、分子量が30,000以下の炭化水素型硬化剤；(B)1分子あたり少なくとも1個のアルケニル基を含有し、分子量が100,000以下の飽和炭化水素型ポリマー、(C)ヒドロシリル化触媒および(D)接着促進剤の必須成分を有する付加硬化性組成物を記載する。

【0010】

国際公開第96/21633号は、(A)モノマー分子で少なくとも1個のアルケニル基、および500～300,000の分子量を有する炭化水素；(B)1分子あたり少なくとも2個のSi-Hを有する硬化剤；(C)ヒドロシリル化剤および(D)粘着付与剤の本質的成分を有する付加硬化性組成物を記載する。

20

【0011】

米国特許第5880195号は、アルケニル官能性有機ポリマーおよびSi-H官能性架橋剤を含み、基材への自己接着性を有する付加硬化性組成物を記載する。この付加硬化性組成物は、1分子あたり平均して少なくとも1.4個のアルケニル基を有する有機ポリマー、1分子あたり平均して少なくとも1.4個のSi-H基を有する架橋剤、白金族金属含有触媒、アルコキシ珪素化合物およびTi-O-C結合を有するチタン化合物を含む付加硬化性組成物を記載する。

【0012】

米国特許第6150441号は、(A)1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有し、数平均分子量が500～300,000の炭化水素ポリマー、(B)1分子中に少なくとも2個のSi-H基を有する硬化剤、(C)ヒドロシリル化触媒、および(D)粘着付与剤の成分を含んでいる断熱ガラス(IG)使用向け組成物を記載する。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明者らは、アルケニル官能性有機ポリマー、Si-H官能性架橋剤および触媒を含む付加硬化性組成物にアルコキシリル置換有機オリゴマーおよび任意にTi-O-C結合を有するチタン化合物を使用することで、別途プライマーの使用なく硬化組成物の基材への接着が改善されることを予想外に見出した。適するアルコキシリル置換有機オリゴマーは市販されており、別に中間体として製造する必要はない。

40

【0014】

本発明によれば、次の成分を含むヒドロシリル化硬化性組成物が与えられる：

(A)1分子あたり平均して少なくとも1.4個のアルケニル基を有する有機ポリマーであって、アルケニル基以外で、イソブチレン繰り返し単位からなるホモポリマーであり、500～300,000g/molの数平均分子量を有し、アルケニル基が、2～6個の炭素原子を有しあつ有機ポリマー鎖の末端に位置している有機ポリマー100重量部；

(B)前記組成物を硬化するのに十分な量の、1分子あたり平均して少なくとも1.4個のSi-H基を有する架橋剤；

(C)前記組成物の硬化を生じさせるのに十分な量の白金族金属含有触媒；

50

(D) (A) 100重量部あたり0.1~20重量部の、200~5,000の数平均分子量を有し、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとのコポリマー、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマー、およびポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマーまたはイソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマーを水素化して得られるポリオレフィンポリマーの群から選ばれるポリマー骨格を有するアルコキシリル置換有機オリゴマー；ならびに

(E) (A) 100重量部あたり0~2重量部のTi-O-C結合を有するチタン化合物。

10

【0015】

本発明の第二の実施態様では、本発明の組成物を硬化して製造されるエラストマー製品が与えられる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

成分(A)は、1分子あたり平均して少なくとも1.4個のアルケニル基を有する有機ポリマーである。有機ポリマーは直鎖状または分岐状でもよく、ホモポリマー、コポリマーまたはターポリマーでもよい。有機ポリマーは、1ポリマー分子あたり平均して少なくとも1.4個のアルケニル基がある限り、異なる有機ポリマーの混合物として存在してもよい。ポリマー骨格の具体例として、例えばポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンなどのポリオキシアルキレン；例えばアジピン酸などの二塩基酸とグリコールとの縮合、またはラクトンの開環重合により製造されるポリエステル；エチレン-プロピレンコポリマー；ポリブチレン、例えばポリイソブチレンなど；イソブチレンとイソブレンまたは同種のものとのコポリマー；ポリクロロブレン；ポリイソブレン；イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン、または同種のものとのコポリマー；ポリブタジエン；ブタジエンとスチレン、アクリロニトリルまたは同種のものとのコポリマー；およびポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ-オレフィン、またはイソブレンもしくはブタジエンとアクリロニトリル、スチレンもしくは同種のものとのコポリマーを水素化して得られるポリオレフィンが挙げられる。好ましくは、成分Aはアルコキシ基を含まない。

20

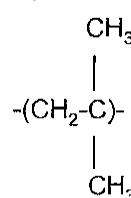
【0017】

好ましい有機ポリマーは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリブチレン、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブチレンとイソブレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンのコポリマー、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマー、およびポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマーまたはイソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマーを水素化して得られるポリオレフィンポリマーからなる群から選ばれるホモポリマーまたはコポリマーを含む。ここで、ポリブチレン鎖は次式を有する繰り返し単位を含むことができる：

【0018】

30

【化1】

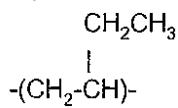


(すなわち、イソブチレン単位)

【0019】

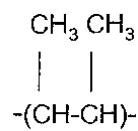
40

【化2】



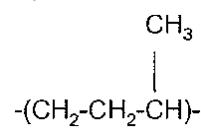
【0020】

【化3】

ならびに、- (C H₂ C H₂ C H₂ C H₂) - および

【0021】

【化4】



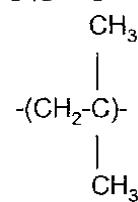
のような転位生成物。

【0022】

有機ポリマーは、繰り返し単位の少なくとも50モルパーセントが次の構造：

【0023】

【化5】



のイソブチレン単位であるホモポリマーまたはコポリマーを含むことがより好ましい。

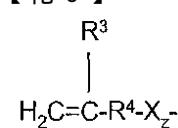
1個以上の炭化水素モノマー、例えばブチレン、スチレン、スチレン誘導体、イソブレンおよびブタジエンなどの異性体がイソブチレンと共に重合されてもよく、好ましいコモノマーは1-ブテン、-メチルスチレンおよびイソブレンから選ばれる。有機ポリマーが上述されたイソブチレン繰り返し単位を少なくとも80モルパーセント含むことがさらにより好ましい。最も好ましくは、有機ポリマーは、アルケニル基以外で、イソブチレン繰り返し単位から本質的になるホモポリマーである。

【0024】

成分Aの各分子中のアルケニル基は同じでも異なっていてもよく、2個以上の炭素原子を含むことができるが、好ましくは2~12個の炭素原子を含む。それらは直鎖状でも分岐状でもよいが、直鎖状アルケニル基が好ましい。適切なアルケニル基の例として、ビニル、アリル、1-ヘキセニルおよびデカデセニルが挙げられ、ビニルおよび/またはアリルが特に好ましい。好ましい実施態様では、基Xが、次式で記述されたとおり、有機ポリマーの主鎖にアルケニル基を結合させることができる：

【0025】

【化6】

式中、R³は水素原子またはメチル基であり、R⁴は1~18個の炭素原子を有する二価の炭化水素基であり、かつzは0または1である。基Xは炭素以外の基を介してアルケニ

ル基のR⁴と結合し、有機ポリマーの主鎖にエーテル、エステル、炭酸エステル、アミド、ウレタンまたはシロキサン結合、好ましくはエーテル結合を形成している。

【0026】

アルケニル基はポリマー鎖に沿ったつり下げ型または鎖末端に見られることができるが、アルケニル基が鎖末端にあることが好ましい。成分Aの分子の大部分は各鎖末端にアルケニル基を有するのが最も好ましい。1有機ポリマー分子あたり平均して少なくとも1.4個のアルケニル基が存在しなければならないが、各ポリマー分子は平均して1.8~8個のアルケニル基を有することが好ましいし、1分子あたり平均して1.8~4個のアルケニル基がより好ましい。

【0027】

アルケニル基は公知の方法によって有機ポリマーに導入することができる。典型的には、アルケニル基は成分Aの重合プロセス中またはそれに引き続き導入される。

【0028】

重合後に成分Aにアルケニル基を導入する方法には、ヒドロキシリル基またはアルコキシド基のような官能性基を主鎖または側鎖の鎖末端に有する有機ポリマーを、その主鎖または側鎖の鎖末端にアルケニル基を導入するために、アルケニル基および該官能基と反応する活性基を有する有機化合物と反応させることを含む方法がある。アルケニル基および該官能基と反応する活性基を有する有機化合物の具体的な例は、C₃-C₂₀の不飽和脂肪酸、酸ハロゲン化物および酸無水物、例えばアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロリドおよびアクリル酸プロミドなど；C₃-C₂₀不飽和脂肪酸置換ハロゲン化物、例えばクロロギ酸アリル(C₂H₂CHCH₂OOCOC₁)およびブロモギ酸アリル(C₂H₂CHCH₂OOCOB_r)など；塩化アリル、臭化アリル、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリルクロロメチルエーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニルクロロメチルエーテル、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンおよびイソシアナート官能性C₃-C₂₀不飽和脂肪族有機化合物またはアルケニル基を有するイソシアナート官能性シラン、例えばVi(C₂H₃)₂Si(C₂H₂)₃NCO(式中、Viはビニルである)である。あるいは、アリル官能性ポリマーは、ヒドロキシリ化ポリマーの転化、例えばポリブタジエンをアリル官能性イソシアナート化合物と反応させか、またはNaの存在下で塩化アリルと反応させることを含む公知の方法により製造可能である。米国特許第4758631号は、テレケリックアリル官能性ポリイソブチレン(PIB)ポリマーを、第三級クロロ末端封止PIBのアリル-トリメチルシランとの求電子的置換によるアリル化によって製造することを記載する。その他のテレケリックアルケニル官能性ポリマーの製造方法は米国特許第5,247,021号および欧州特許第1,637,544号に記載されている。

【0029】

成分Aのポリマーの重合中にアルケニル基を導入する方法は、例えば、有機ポリマーがラジカル重合により製造されるときは、分子中にラジカル反応性が低いアルケニル基を有するビニルモノマー(例えばメタクリル酸アリルもしくはアクリル酸アリル)、またはラジカル反応性が低いラジカル連鎖移動剤(例えばアリルメルカプタン)を用いて、アルケニル基をポリマーの主鎖または鎖末端に導入することを含む方法である。

【0030】

有機ポリマーの主鎖へのアルケニル基の結合方法が限定されることはない。アルケニル基は有機ポリマーの主鎖に炭素-炭素結合により直接結合していてもよく、またエーテル、エステル、炭酸エステル、アミド、ウレタンもしくはシロキサン結合を介して有機ポリマーの主鎖に結合してもよい。

【0031】

ここで有用なブチレンポリマーは、米国特許4,758,631号に記載されているような、当技術分野で公知の方法によって製造可能である。その特許は参照により本明細書に援用される。一つのテレケリック・ブチレンポリマーは、例えば、株式会社カネカ(日

10

20

30

40

50

本)から商品名 E P I O N (商標)で入手される。

【0032】

有機ポリマーの数平均分子量は、500～300,000、好ましくは大抵の場合5000～20,000、最も好ましくは8000～15,000であり得る。しかし、ホットメルト組成物(下記に検討する)向けの有機ポリマーの数平均分子量は、15000～35000、最も好ましくは20000～30000である。ここで分子量の値すべては、特に記載がない限り、g / モルで与えられる。

【0033】

本発明による組成物中の成分Bである架橋剤は、1分子あたり少なくとも1.4個のSi-H基を有する(成分(B))。架橋剤は1分子あたり平均して1.4個のSi-H基を有しなければならないが、少なくとも1.8個のSi-H基が好ましい。さらに、珪素原子1個あたり1個以下の珪素結合水素原子で、架橋剤には他の制限はない。例えば、架橋剤は米国特許第5409995号に記載されているような必須のSi-H基を有する有機分子であってよい。その文献は参照により本明細書に援用される。

【0034】

好ましくは、成分Bの架橋剤はオルガノ水素シランまたはオルガノ水素シロキサンであり、ここでSi-H結合以外にSi原子は例えば酸素原子または1～7個の炭素原子を含む一価炭化水素基に結合している。任意の適切な一価炭化水素基を使用することができ、例えばアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチルおよびヘキシルなど；シクロアルキル、例えばシクロヘキシルなど；アリール、例えばフェニルおよびトリルなど；ならびにハロゲン置換アルキル、例えば3,3,3-トリフルオロプロピルおよびパーカルオロプロピルなどが挙げられる。一価炭化水素基がすべてメチルであることが好ましい。

【0035】

オルガノ水素シロキサンは、成分Bの架橋剤として好ましい。本組成物に適するオルガノ水素シロキサンの例は周知であり、例えば米国特許第3989668号；米国特許第4753978号および米国特許第5409995号で記載されているものが挙げられる。後ろの方の各刊行物に記載されるオルガノ水素シロキサンは参考することにより本明細書に援用される。オルガノ水素シロキサン架橋剤は、例えばジオルガノシロキシ単位、オルガノ水素シロキシ単位、トリオルガノシロキシ単位およびSiO₂単位を含むホモポリマー、コポリマーまたはそれらの混合物でもよい。オルガノ水素シロキサン架橋剤は、直鎖状、環状および分岐状のポリマー、コポリマーならびにそれらの混合物でもよい。環状オルガノ水素シロキサンと直鎖状オルガノ水素シロキサンの両方を添加することがより好ましい。

【0036】

最も好ましい架橋剤は、環状メチル水素シロキサン(MeHSiO)_s(式中、sは4から10である)および直鎖状メチル水素シロキサン(Me)₃SiO((Me)(H)SiO)_m((Me)₂SiO)_nSi(Me)₃(式中、mは3から10であり、より好ましくは5であり、nは1から5であり、より好ましくは3であり、また各式でMeはメチルである)から選ばれる。

【0037】

本組成物に有用な架橋剤の量は組成物を硬化するのに十分な量である。通常、架橋剤の有効量は、Si-H基と有機ポリマー中のアルケニル基とのモル比を0.65：1.0～1.0：1の範囲内にするのに十分な量である。Si-H基と有機ポリマー中のアルケニル基とのモル比が約1：1～5：1の範囲内にあることが好ましい。Si-H基と有機ポリマー中のアルケニル基とのモル比が約1：1～3：1の範囲内にあることがさらに好ましい。

【0038】

架橋剤は、單一種または二以上の異なる種の混合物として添加することができる。二以上の種の混合物として架橋剤を添加するのが好ましい。

10

20

30

40

50

【0039】

白金族金属含有触媒（成分（C））は本組成物の硬化を促進するのに十分な量で硬化性組成物に使われる。白金族金属含有触媒はヒドロシリル化反応を触媒化することで知られているような任意の触媒であり得る。「白金族金属」とは、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムおよび白金を意味する。

【0040】

ヒドロシリル化触媒は次のもので説明される；クロロ白金酸、アルコール変性クロロ白金酸、クロロ白金酸とのオレフィン錯体、クロロ白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体、カーボン担体に吸着された白金微粒子、例えばPt(A_{1.2}O₃)などの金属担体に支持された白金、白金黒、白金アセチルアセトナート、白金（ジビニルテトラメチルジシロキサン）、PtCl₂、PtCl₄で例示されるハロゲン化白金、Pt(CN)₂、ハロゲン化白金とエチレン、プロピレン、オルガノビニルシロキサンおよびスチレンで例示される不飽和化合物との錯体、ヘキサメチル二白金。そのような貴金属触媒は米国特許第3,923,705号に記載されており、その特許は白金触媒を示すために参考としてここに組み込まれる。好ましい白金触媒の一つはカールシュテット触媒であり、カールシュテットの米国特許第3,715,334号および第3,814,730号に記載されており、これらは参照により本明細書に援用される。カールシュテット触媒は、例えばトルエンなどの溶媒中で白金を1重量%の白金を含むジビニルテトラメチルジシロキサン錯体である。他の好ましい白金触媒は、クロロ白金酸と末端脂肪族不飽和を含有する有機ケイ素化合物との反応生成物である。これが米国特許第3,419,593号に記載されており、参照により本明細書に援用される。触媒として最も好ましいものは、塩化白金とジビニルテトラメチルジシロキサンとの中性錯体であり、例えば米国特許第5,175.325号に記載されている。

【0041】

RhCl₃(Bu₂S)₃のようなルテニウム触媒、およびルテニウム1,1,1-トリフルオロアセチルアセトナート、ルテニウムアセチルアセトナートおよびトリルテニウムドデカカルボニルのようなルテニウムカルボニル化合物、またはルテニウム1,3ケトエノラートを代替的に用いることができる。

【0042】

本発明での使用に適する他のヒドロシリル化触媒の例として、ロジウム触媒、例えば[Rh(O₂CCH₃)₂]₂、Rh(O₂CCH₃)₃、Rh₂(C₈H₁₅O₂)₄、Rh(C₅H₇O₂)₃、Rh(C₅H₇O₂)(CO)₂、Rh(CO)[Ph₃P](C₅H₇O₂)、RhX⁴₃[R¹³₂S]₃、(R¹⁴₃P)₂Rh(CO)X⁴、(R¹⁴₃P)₂Rh(CO)H、Rh₂X⁴₂Y⁴₄、H_a"Rh_b"オレフィン_cC_{1-d}"、Rh(O(CO)R¹³)_{3-n}(OH)_n"（式中、X⁴は水素、塩素、臭素またはヨウ素であり、Y⁴はメチルまたはエチルのようなアルキル基、CO、C₈H₁₄またはO₂・5C₈H₁₂であり、R¹³はアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基であり、かつR¹⁴はアルキル基、アリール基または酸素置換基であり、a"は0または1であり、b"は1または2であり、c"は1から4（両末端を含め）の整数であり、およびd"は2、3または4であり、n"は0または1である）が挙げられる。任意の適するイリジウム触媒、例えばIr(OOCCH₃)₃、Ir(C₅H₇O₂)₃、[Ir(Z³)(En)₂]₂、または[Ir(Z³)(Dien)]₂（式中、Z³は塩素、臭素、ヨウ素またはアルコキシであり、Enはオレフィンであり、Dienはシクロオクタジエンである）を用いてもよい。

【0043】

本組成物の硬化を生じさせるのに有用な白金族金属含有触媒の量は、Si-H基とアルケニル基との間の反応を促進させるのに十分な量で存在する限り狭く限定されない。白金族金属含有触媒の適切量は、使用する具体的な触媒に依存する。一般的には有機ポリマー100万部を基準にしておよそ0.1重量部ほど少ない白金族金属が使用可能である（すなわち、0.1ppm）。好ましくは、白金族金属の量は少なくとも5ppmであり、10ppmから約200ppmの白金族金属がより好ましい。

10

20

30

40

50

【0044】

白金族金属含有触媒は、單一種または二以上の異なる種の混合物として添加することができる。單一種として触媒を添加するのが好ましい。

【0045】

アルコキシシリル置換有機オリゴマーである成分(D)は、好ましくは数平均分子量を200~5,000までの範囲に有するジ-またはトリアルコキシシリル置換有機オリゴマーである。好ましくは、成分Dのポリマー骨格が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソブレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとのコポリマー、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマー、イソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマー、およびポリイソプレン、ポリブタジエン、イソブレンとスチレンとのコポリマー、ブタジエンとスチレンとのコポリマーまたはイソブレンとブタジエンとスチレンとのコポリマーを水素化して得られるポリオレフィンポリマーの一つ以上から選択される。好ましくは、成分Dの1分子あたりの各アルコキシ基は、同じでも異なっていてもよく、1~10個の炭素原子を含有し、例としてメトキシ、エトキシ、プロポキシ、またはブトキシ基が挙げられる。好ましくは、成分Dはアルケニル基を含まない。成分Dが成分Aと同じであることはできない。10

【0046】

好ましくは、成分Dはアルコキシシリル置換ポリブタジエン、ポリイソプレンまたはポリイソブチレンである。アルコキシシリル置換オリゴマーはトリメトキシシリル置換1,4-シス-ポリブタジエンであることがより好ましい。20

【0047】

成分Dは成分A100重量部に対して0.1~20重量部の量で添加される。1~20部の成分Dを用いることが接着性の改善にとって好ましい。2~15部の成分Dを用いることはより好ましい。成分Dは單一のアルコキシシリル置換有機オリゴマーを含むことができ、または二以上の種の混合物として本発明による組成物に導入することもできる。

【0048】

本発明の付加硬化性組成物は、任意にTi-O-C結合を有するチタン化合物(成分E)を含む。これらのチタン化合物は、硬化した組成物と基材との間の接着で、接着過程を補助するとともに、その進行時間を短くするのに役立つ。本発明で有用なチタン化合物の例として、一般式 $Ti(O R^5)_4$ 、(式中、各 R^5 は、同じでも異なっていてもよく、一価の、1~10個の炭素原子を含有し、直鎖状または分岐状でもよい、第1級、第2級または第三級脂肪族炭化水素基を表す)によるチタナートがある。任意的にチタナートは部分的に不飽和基を含むことができる。しかしながら、 R^5 の好ましい例は、以下に限定されないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、tert-ブチルおよび分岐状第2級アルキル基(例えば2,4-ジメチル-3-ペンチル)が挙げられる。好ましくは、各 R^5 が同じであるときば、 R^5 はイソプロピル、分岐状第2級アルキル基または第3級アルキル基であり、特にtert-ブチルである。30

【0049】

あるいは、チタナートはキレート化されてもよい。任意の適するキレート化剤、例えばアルキルアセチルアセトナートなど、例えばメチルまたはエチルアセチルアセトナートなどでキレート化される。任意の適するキレート化チタナートまたはジルコネートが使用できる。好ましくは、用いるキレート基はモノケトエステル、例えばアセチルアセトナートおよびアルキルアセトアセトナートであり、それらはキレート化チタナート、例えばジイソプロピルビス(アセチルアセトニル)チタナート、ジイソプロピルビス(エチルアセトアセトニル)チタナート、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセタート)等を生じる。適切な触媒の例は、欧州特許第1254192号および国際公開第2001/49774にさらに記載されており、それらは参照により本明細書に援用される。他の適するチタン化合物には $(CH_2CH_2CH_2O)_3TiOTi(OCH_2CH_2CH_3)_3$ がある。好ましいチタン化合物は、テトラアルキルチタナートおよびキレート化チタナートである。テライソプロピルチタナート、テライソブチルチタナートおよびジイソプロ4050

ポキシ - ビス - エチルアセトアセタートキレートがより好ましく、テトライソブチルチタナートが最も好ましい。

【 0 0 5 0 】

本発明で必要なチタン化合物の量は、実際に使用されるチタン化合物および使用される他の成分、例えば架橋剤のタイプにより変化し、実験的に決めることができる。典型的には、チタン化合物は有機ポリマー 100 重量部に対して 0.05 ~ 2 重量部の量で添加することができる。接着性の改善のためには 0.1 ~ 0.6 部のチタン化合物を使用するのが好ましい。0.1 ~ 0.5 部のチタン化合物の使用がより好ましい。チタン化合物は単一種としてまたは二以上の異なる種の混合物として添加することができる。

【 0 0 5 1 】

本発明において組成物は室温で容易に硬化するものの、代替的に、成分 A 単独または追加の熱可塑性成分と組み合わせた成分 A が加熱時に熱硬化特性を組成物に付与するホットメルト接着剤組成物として利用することができる。追加の熱可塑性添加剤は非反応性結合剤（少なくとも本組成物に関与する硬化系）として機能する。「ホットメルト」材料は反応性または非反応性であり得る。反応性ホットメルト材料は、室温では本質的に高強度かつ流動抵抗性（すなわち、高粘性）である化学的に硬化可能な熱硬化性製品である。反応性または非反応性ホットメルト材料が、一般に高温（すなわち、室温よりも高い温度、典型的には 50 よりも高い温度）で基材に適用されるのは、組成物が室温付近よりも、高温（例として、50 から 200 ）で著しく低い粘性である少なくとも 1 個の有機樹脂成分を含んでいるからである。ホットメルト材料は高温で基材上に流動性塊（flowable masses）として適用され、その後単に冷却することにより速やかに再凝固させられる。熱可塑性成分は典型的に 0 以下の（中間）ガラス転移点（Tg）を有する。ホットメルト組成物の粘度は、比較的低い温度（すなわち、室温またはそれ以下）で高い粘性であることから温度が 200 に上昇するにつれて比較的低い粘度を有するまで、温度変化に著しく変化する傾向にある。ホットメルト樹脂、例えばポリイソブチレンなどは 150 で 10 から 1000 Pa · s の粘度を有するのに対して、高い粘性の本質は冷却すると室温で 5000 Pa · s よりも大きい粘度にもどる。成分 D は成分 A および任意の追加熱可塑性添加剤の両方と化学的に類似した基本構造を持つが、成分 D は上記に述べたとおり分子量の限度のためにホットメルト接着剤用途では熱可塑性成分として機能することができない。

【 0 0 5 2 】

追加の熱可塑性添加剤は、本組成物中に存在するとき、次の例の一つ以上を含むことができる：ポリオレフィン樹脂（例えば PIB、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、イソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、およびエチレン - プロピレンコポリマー樹脂など）；ポリアミド樹脂（例えばナイロン 6 (N6) ナイロン 6, 6 (N6, 6)、ナイロン 4, 6 (N4, 6)、ナイロン 11 (N11)、ナイロン 12 (N12)、ナイロン 6, 10 (N6, 10)、ナイロン 6, 12 (N6, 12)、ナイロン 6 / 6, 6 コポリマー (N6 / 6, 6)、ナイロン 6 / 6, 6 / 6, 10 コポリマー (N6 / 6, 6 / 6, 10)、ナイロン MXD6 (MXD6)、ナイロン 6 T、ナイロン 6 / 6 T コポリマー、ナイロン 6, 6 / P P コポリマー、およびナイロン 6, 6 / P P S コポリマーなど）；ポリエステル樹脂（例えばポリテレフタル酸ブチレン（PBT）およびポリテレフタル酸エチレンおよびポリテトラフル酸エチレン（PET）を含む芳香族ポリエステルなど）；ポリエーテル樹脂（例えばポリフェニレンオキシド（PPO）、変性ポリフェニレンオキシド（変性 PPo）、ポリスルホン（PSF）、およびポリエーテル・エーテル・ケトン（PEEK）など；ポリメタクリート樹脂（例えばポリメチルメタクリート（PMMA）およびポリエチルメタクリートなど）；ビニル樹脂（例えばビニルアルコール / エチレンコポリマー（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）および塩化ビニリデン / メチルアクリラートコポリマーなど）；およびフッ素樹脂（例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびポリクロロ

10

20

30

40

50

フルオロエチレン(P C T F E)など；およびポリアクリロニトリル樹脂(P A N)。ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、およびフッ素樹脂でそれぞれ 50 以上の熱変形温度を有するものが好ましい。その理由は、得られる本発明の組成物が、例えば断熱ガラスのスペーサーとしてまたは末端シーラントとして使われたときの外気温度に対して良好な成形性および良好な耐熱変形性を有するためである。あるいは、熱可塑性樹脂は、より好ましくは P I B 、低密度ポリエチレン(L D P E)または直鎖状低密度ポリエチレン(L L D P E)である。その理由は、得られた組成物が低熱収縮、良好な成形性、低水蒸気透過性を有しているためである。熱可塑性樹脂成分は単独でまたは二つ以上の樹脂の混合物として使うことができる。

【 0 0 5 3 】

10

本組成物は室温で急速に硬化することができ、典型的には硬化速度は温度上昇とともに増加する。この硬化進行を遅らせるために抑制剤が組成物に添加される。抑制剤は白金族金属含有触媒の触媒作用を抑制することで知られている任意の物質である。「抑制剤」とは、組成物の約 10 重量%未満の量で組成物に組み入れられたとき、組成物の高温での硬化を妨害することなく組成物の室温での硬化を遅らせる物質を意味する。

【 0 0 5 4 】

白金族金属含有触媒用抑制剤は当技術分野では周知である。任意の適する白金族タイプ抑制剤を使うことができる。白金触媒抑制剤の一つの有用なタイプは米国特許第 3 , 4 4 5 , 4 2 0 号に記載されている、その特許は特定のアセチレン系抑制剤およびそれらの使用を示すために参考としてここに組み込まれる。アセチレン系抑制剤の好ましい類はアセチレン系アルコールで、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 - シクロヘキサンオールであり、それらは 25 での白金ベース触媒の作用を抑える。白金触媒抑制剤の二番目のタイプは米国特許第 3 , 9 8 9 , 6 6 7 号に記載されている。その文献は、特定のオレフィン系シロキサン、その製法および白金触媒抑制剤としてのその使用を示すために参考により本明細書に援用される。白金触媒抑制剤の三番目のタイプは 1 分子あたり 3 から 6 個のメチルビニルシロキサン単位を有するポリメチルビニルシクロシロキサンである。本組成物に使用可能な抑制剤の他の類の例は、米国特許第 5 0 3 6 1 1 7 号に記載されており、それは参考により本明細書に援用される。

20

【 0 0 5 5 】

本組成物に使用される抑制剤の量が重要であるかはっきりしないが、白金族金属含有触媒で触媒化された S i - H とアルケニル基との反応を抑制する任意の量、高温での反応を妨げることがない量とすることができます。使用すべき抑制剤の具体的な量は、使用される抑制剤、触媒の濃度およびタイプ、ならびに有機ポリマーおよび架橋剤の特性および量に依存する。一般的には抑制剤が使われたときは、少なくとも 1 モルの抑制剤が組成物中の白金族金属のそれぞれのモルに対し存在し、かつ抑制剤が組成物の 1 重量%を超えないことが好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

上記成分に追加して、本組成物は硬化組成物のある特性を付与したり、高めるか、または硬化性組成物の加工を容易にする添加剤を含めることができる。典型的な添加剤として、以下に限定されないが、補強性充填剤または增量充填剤、可塑剤、水捕捉剤(例えばモレキュラーシーブなど)官能性および非官能性希釈剤、顔料、染料、ならびに熱および／または紫外線光安定剤が挙げられる。そのような任意添加剤の効果はそれらの結果および本組成物の他の特性への影響について検討されるべきである。それら添加剤のうち、可塑剤は通常そのような組成物では使用されている。適する任意の可塑剤が使うことができる。適する可塑剤は本発明による組成物に相溶性があるものである。好ましくは、そのような可塑剤は飽和されて(すなわち、二重または三重結合がない)おり、かつ本組成物に使われるヒドロシリル化触媒を毒してはならない。さらに、可塑剤は A S T M E 2 1 8 9 - 0 2 および／または E N 1 2 7 9 - 6 (2 0 0 2 年 7 月) に従って 1 6 8 時間(7 日間)の暴露期間試験されたとき、実質的に不曇性でなければならない。具体例として、液状ポリオレフィン、例えば低分子量 P I B s (M n = 約 8 0 0 から 4 0 0 0) などおよび適

40

50

したプロセス油、例えば市販されているイデミツK P - 1 0 0 可塑剤（供給元：アポロケミカル社、米国ノールカロライナ州バーリントン）などが挙げられる。可塑剤は、成分 A 1 0 0 重量部あたり 2 0 0 重量部までの濃度で存在可能である。

【 0 0 5 7 】

本発明の付加硬化性組成物はすべての成分を混ぜ合わせて製造できる。成分すべてが混ぜ合わされたときは、硬化抑制剤が存在しないと組成物は硬化を始めてしまう。組成物が混合後直ちに使われないとときは、それは少なくとも二液で製造されるべきである。好ましくは、保管中に早期硬化を防ぐために、二液キットでは、成分 B と成分 D は第一液に保持され、成分 C および成分 E（存在する場合）は第二液に保持される。適用するときは、二液の中身を混ぜ合わせると、硬化が起こる。

10

【 0 0 5 8 】

発明者らは、アルケニル官能性有機ポリマー、Si - H 官能性架橋剤および触媒にアルコキシリル置換有機オリゴマーおよびチタン化合物の添加が、硬化により基材、特に IG 製造にかかわるものへの自己接着性を組成物に持たせることができると断定した。さらに、発明者らは本発明による組成物が二枚以上のガラス窓枠間のガス量に接触しても実質的に化学的な曇りの一因とはならない、断熱ガラスユニット用シーラントとしての使用に適することを確認した。

【 0 0 5 9 】

本発明のさらなる態様によれば、少なくとも二つのそのような表面に接着する表面間にシーリング弾性体塊（elastomer mass）を形成する方法を提供する。この方法は表面間に本発明による上記記載の硬化性組成物の塊を導入し、該組成物を硬化できるようにすることからなる。ホットメルト用途の場合は、本組成物は適用する前に加熱される。

20

【 0 0 6 0 】

本発明による組成物はシーラントおよび接着剤用途の広い範囲で使うことができる。これらには、低透過性（気体または水蒸気に関して）シールまたは接着性を必要とする用途、例として電気または電子用部品用シーリング、封止剤、ポッティング材料、自動車電子シール剤、自動車ヘッドライト用シール剤、家電製品等が挙げられる。本発明による組成物のホットメルト接着剤の形での使用は、部品、例として電子部品の迅速な操作を必要とする速いグリーン強度用途と組み合わせて低気体透過性（気体または水蒸気に関して）を必要とする用途、例として電子部品、に適する組成物を与える。本発明の製法および／または組成物に従って、断熱ガラスユニットでの、一次（スペーサーとガラスとの間のシール）、二次（スペーサーを囲み二枚のガラス枠間のシール）または末端シールとしての単一シーラント（一次および二次シール両方に用いられる）としての使用。二次シーラントを使用するか使用しないかのいずれかと、断熱ガラスユニットでのスペーサー／シールの組合せとしての本組成物の使用。

30

【 実施例 】

【 0 0 6 1 】

下記の実施例は、例証目的に提示され、請求項に記述される本発明を限定するものと解釈されるべきではない。重量部で与えられる計量のすべては、特に記載がない限り、ポリマー 1 0 0 部に対してである。

40

【 0 0 6 2 】

〔実施例 1（サンプル A、B および比較サンプル C）〕

1 2 0 0 g の Panalane（登録商標）L - 1 4 、 3 8 で約 3 2 mPa · s の粘度を有する低分子量ポリブテン（供給元：アモコケミカル社）を 5 L の Neulinger 混合機に入れた。三段階に分けて、4 0 0 g の Socal 3 1 2 、脂肪酸処理沈降 CaCO₃（ソルベイ社、ベルギー国ブリュッセルより供給）を各段階で添加し、各添加後に組成物は遊星混合機のみに連動して 4 0 r p m で 5 分間、そして真空下遊星混合機 4 0 r p m および溶解機ディスク 2 0 0 r p m でさらに 5 分間混合して、滑らかなペーストが得られた。

【 0 0 6 3 】

50

二段階に分けて、300gのBLR3、表面処理粉碎炭酸カルシウム(OMyia、フランス国より供給)が各段階で添加され、各添加後に組成物は遊星混合機のみに連動して40rpmで5分間、そして真空下で遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合して、滑らかなペースが得られた。

【0064】

三段階に分けて、400gのEpion(登録商標)400Aポリマー、Mn=1000を有するアリル末端封鎖ポリイソブチレン(PIB)(供給先:株式会社カネカ、日本国530大阪市北区中之島3-2-4)を各段階で添加し、各添加後に組成物は遊星混合機のみに連動して40rpmで5分間、そして真空下遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合した。最後の添加後に組成物は遊星混合機(40rpmおよび溶解機ディスク200rpm)中で真空下さらに30分間混合され、空気が除かれ、そして均質な混合物(滑らかなペースト)が与えられた。このベースはカートリッジに充填され、使用前に少なくとも1週間熟成された。

【0065】

次に、5MPa・sの粘度を有する直鎖状トリメチルシリコキシ末端メチル水素・ジメチルシリコサン100g(架橋剤1)が、Semco混合機により上記の材料に、Polyvest(登録商標)25(トリメトキシシリル官能性、液状1,4-シス-ポリブタジエンで、1800~2500g/molの分子量および20で1500~1900MPasの粘度を有する、Huels社、ドイツ国マリー45764より供給される)およびチタン酸テトラブチルとともに、異なるサンプル用に下記に表示された量で混合された。

(A) 2.86gのPolyvest(登録商標)25、0.03gのチタン酸テトラブチル、1.03gの架橋剤1および0.51gの1,3,5,7-テトラメチルシリコテトラシリコサン(D'4)

(B) 0.71gのPolyvest(登録商標)25、0.03gのチタン酸テトラブチル、0.7gの架橋剤1および0.35gのD'4

(C) 0.7gの架橋剤1および0.35gのD'4

【0066】

次に、0.2重量%の白金濃度を有するクロロ白金酸とsym-ジビニルテトラメチルシリコサンとの中性化反応生成物の形態の触媒2gを添加し、Semco混合機(混合時間5分)で混合された。

【0067】

使用された配合物は下の表1Aに与えられている。表中与えられた計量すべてがEpion(登録商標)400A100重量部あたりの重量部である。白金IV触媒量は100万に対する部(ppm)で与えられている。

【0068】

【表1】

表1A

	A	B	C(比較用)
Epion(登録商標)400A	100	100	100
Panalene(登録商標)L14	100	100	100
Socal(登録商標)312	100	100	100
BLR3	50	50	50
架橋剤1	3.6	2.45	2.45
D'4	1.8	1.23	1.23
Polyvest(登録商標)25	10	2.5	—
チタン酸テトラブチル	0.1	0.1	0.1
Pt触媒(ppm)	700	700	700
SiH:アルケニル	3:1	2:1	2:1

【0069】

10

20

30

40

50

調製された各組成のサンプルは、フロートガラス、ミル仕上げアルミニウムおよび陽極酸化アルミニウム基材の両面上に置かれた。基材はアセトン／イソプロパノール（50／50）混合物で溶剤洗浄された（別に指示されていなければ）。

【0070】

室温で1週間硬化させ、室温で水に浸漬し、50℃で水に浸漬した後、接着性は試験された。

【0071】

サンプルは基材表面に適用され、硬化され・必要により熟成されているタブ接着によってサンプルは試験された。カミソリの刃が硬化シーラントの一端を基材表面から引き離すのに使われた。その一端を試験者の人差し指と親指の間で保持し、基材表面から垂直方向に引っ張られる。サンプルの基材表面から除去した後で、該表面が解析され、試験中に起こった破壊のタイプを断定する。それらは次のようにランク付けされた：

(i) 凝集破壊 (C F)；引っ張られたとき破壊が接着剤中にあり、すなわち接着剤の少なくとも一部が基材表面に接着して残っており、基材とシーラントとの間の結合力が接着剤自身よりも強いことを示す場合

(ii) 境界破壊 (B F)；引っ張られたとき硬化シーラントは実質的に基材から剥がれるが、基材の表面に接着したシーラントの目に見える残渣を残す場合

(iii) 接着破壊 (A F)；引っ張られたとき硬化シーラントが基材表面から残渣を残すことなく剥がれる場合

【0072】

典型的にはC Fおよび/またはB F結果を与える硬化シーラントは基材表面への満足できる接着であると判断されるが、A F結果を与える硬化シーラントは基材表面に適切に接着していないと判断される。実施例1で、サンプルAおよびBの両方は優れた結果を与えているが、アルコキシシリル置換有機オリゴマーが省略された比較用Cは試験された基材への非接着を示した。

【0073】

接着の結果は表1Bに与えられ、劣化の基準は次のとおりである：

(a) 標準温度かつ相対湿度（23℃かつ50%相対湿度（RH））で1週間

(b) 同(a) + 温度25℃の水中浸漬を1週間

(c) 同(a) + 温度50℃の水中浸漬を1週間

【0074】

【表2】

表1B

基材	A			B			C(比較用)		
	劣化基準			劣化基準			劣化基準		
	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)	(a)	(b)	(c)
ガラス	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF
ガラス(逆側)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF
陽極酸化アルミニウム	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF
ミル仕上げアルミニウム	CF	CF	CF	CF	CF	CF	AF	AF	AF

【0075】

[実施例2（サンプルD、E、FおよびG）]

サンプルD～Gのために使われた組成は下記の表2A中に一覧にした。

【0076】

【表3】

表2A—組成D～G(Epion(登録商標)400A 100重量部あたりの重量部)

	D	E	F	G
Epion(登録商標)400A	100	100	100	100
Panalene(登録商標)L14	100	100		—
KP 100			100	100
Socal(登録商標)312	100	100	100	100
BLR3	50	50	50	50
CaO	—	—	10	10
架橋剤1	3. 6	3. 6	3. 6	3. 6
D'4	1. 8	1. 8	1. 8	1. 8
Polyvest(登録商標)25	5	10	5	10
チタン酸テトラブチル	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
Pt触媒(ppm)	700	700	700	700
SiH:アルケニル	3:1	3:1	3:1	3:1

【0077】

〔製造方法〕

実施例DおよびEのベースは実施例A～Cで記載されたとおりに調製された。実施例FおよびGに使われた二番目のベースが次の方法を用いて調製された。

【0078】

最初に900gのパラフィン油可塑剤(イデミツ(登録商標)KP100、供給元：アポロケミカル社、米国ノースカロライナ州バーリントン)が5L Neulinger混合機に入れられた。三段階に分けて、300gのSocal(登録商標)312、脂肪酸処理沈降CaCO₃(ソルベイ社、ベルギー国ブリュッセルより供給)を各段階で添加し、各添加後に組成物は遊星混合機のみに連動して40rpmで5分間、そして真空下遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合して、滑らかなペーストが得られた。

【0079】

次に、300gのEpion(登録商標)400Aポリマーを各段階で添加し、各添加後組成物は遊星混合機のみを連動して40rpmで5分間、そして真空下遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合した。

【0080】

次に、225gのBLR3および90gの酸化カルシウムが添加され、遊星混合機のみに連動して40rpmで5分間、そして真空下で遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合して、滑らかなベーストが得られた。225gのBLR3で添加され、遊星混合機のみに連動して40rpmで5分間、そして真空下で遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合して、滑らかなベーストが得られた。

【0081】

二段階に分けて、300gのEpion(登録商標)400Aポリマーを各段階で添加し、各添加後に組成物は遊星混合機のみを連動して40rpmで5分間、そして真空下遊星混合機40rpmおよび溶解機ディスク200rpmでさらに5分間混合した。最後の添加後に組成物は遊星混合機(40rpmおよび溶解機ディスク200rpm)中で真空下さらに30分間混合され、空気が除かれ、そして均質な混合物(滑らかなベースト)が与えられた。このベースはカートリッジに充填され、使用前に少なくとも1週間熟成された。

【0082】

次に、100gのベースに、1.03gの架橋剤1および0.51gのD'4を含む架橋剤混合物1.54gがSemco混合機によって上記の材料に種々の接着促進剤とともに

10

20

30

40

50

に混合された。

(D) 1.43 g の Polyvest (登録商標) 25 および 0.03 g のチタン酸テトラブチル (Panalene L14 ベース中)

(E) 2.86 g の Polyvest (登録商標) 25 および 0.03 g のチタン酸テトラブチル (Panalene L14 ベース中)

(F) 1.43 g の Polyvest (登録商標) 25 および 0.03 g のチタン酸テトラブチル (KP100 ベース中)

(G) 2.86 g の Polyvest (登録商標) 25 および 0.03 g のチタン酸テトラブチル (KP100 ベース中)

【0083】

次に、実施例 A、B および C で用いられた白金触媒 2 g が添加され、Semco 混合機で 5 分間混合した。

【0084】

材料は、その後ステンレス鋼 (スチール)、陽極酸化アルミニウム (Al 陽極)、ミル仕上げアルミニウム (Al ミル)、ガラスならびに洗浄および非洗浄両方の断熱ガラスアルミニウムスペーサー (AlIG スペーサー) 基材に置かれた。材料の適用前に各基材は、別段の表示がない限り、溶剤洗浄 (アセトン / イソプロパノール 50 / 50 混合物) された。材料は硬化され、50 で 10 週間まで水に浸漬する前に室温で 4 週間放置された。

【0085】

タブ接着 (上記した) が試験され、結果が次の表 2B ~ E に与えられる。

【0086】

【表 4】

表2B—サンプルDのタブ接着結果

	スチール	Al 陽極	Al ミル	ガラス	AlIG スペーサー	AlIG スペーサー 非洗浄
1週間水50°C	AF	CF	CF	CF	CF	CF
2週間水50°C	AF	CF	CF	CF	CF	CF
4週間水50°C	AF	CF	CF	CF	CF	CF
6週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
8週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
10週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF

【0087】

【表 5】

表2C—サンプルEのタブ接着結果

	スチール	Al 陽極	Al ミル	ガラス	AlIG スペーサー	AlIG スペーサー 非洗浄
1週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
2週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
4週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
6週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
8週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
10週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF

【0088】

10

20

30

40

【表6】

表2D—サンプルFのタブ接着結果

	スチール	AI陽極	AIミル	ガラス	AIIG スペーサー	AIIGスペーサー 非洗浄
1週間水50°C	AF	CA	CA	CF	CF	CF
2週間水50°C	AF	CF	CF	CF	CF	CF
4週間水50°C	AF	CF	CF	CF	CF	CF
6週間水50°C	BF	CF	CF	CF	CF	CF
8週間水50°C	BF	CF	CF	CF	CF	CF
10週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF

10

【0089】

【表7】

表2E—サンプルGのタブ接着結果

	スチール	AI陽極	AIミル	ガラス	AIIG スペーサー	AIIGスペーサー 非洗浄
1週間水50°C	CF	CF	CA	CF	CF	CF
2週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
4週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
6週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
8週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF
10週間水50°C	CF	CF	CF	CF	CF	CF

20

【0090】

〔実施例3—サンプルH～K〕

次の実施例は本発明による組成物の紫外線光の耐久性を示すために利用される。ベースは上記実施例Fに記載されたとおり調製された。100gのベースに次の量のKronos（登録商標）2057（Kronosの二酸化チタン顔料）がSemco混合機（混合時間5分）により添加された。

(H) Kronos（登録商標）2057なし

(I) 1.43g (ポリマー(Epion（登録商標）400A)100部あたり5部)

30

(J) 2.86g (ポリマー100部あたり10部)

(K) 5.71g (ポリマー100部あたり20部)

【0091】

次に、2.86gのPolyest（登録商標）25、0.03gのチタン酸テトラブチル、1.54gのSiH架橋剤(1.03gの架橋剤1および0.51gのD₄)および2gの実施例A、BおよびCで用いられた白金ベース触媒が添加された。各サンプルの最終組成は下記の表3Aに表示されている。

【0092】

【表8】

表3A—サンプルH～Kの組成：(別段の表示がない限り、すべての計量はEpion400A100重量部あたりの重量部で与えられる)

	H	I	J	K
Epion(登録商標)400A	100	100	100	100
KP 100	100	100	100	100
Socal(登録商標)312	100	100	100	100
BLR3	50	50	50	50
CaO	10	10	10	10
Kronos(登録商標)2057	—	5	10	20
架橋剤1	3. 6	3. 6	3. 6	3. 6
D'4	1. 8	1. 8	1. 8	1. 8
Polyvest(登録商標)25	10	10	10	10
チタン酸テトラブチル	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
Pt系触媒(ppm)	700	700	700	700
SiH:アルケニル	3:1	3:1	3:1	3:1

10

【0093】

ガラススライド上で接着試験用試験サンプルが製造され、次のQUVテスト基準を用いて劣化された - A S T M G 1 5 4 - 非金属材料のUV暴露のための蛍光灯装置を操作する標準的な技法(1998)に従って、60でUV光4時間とそれに続く40で水分凝縮4時間のサイクルの蛍光紫外線光／縮合促進耐候性試験機。

20

【0094】

タブ接着の結果は表3Bに与えられる。

【0095】

【表9】

表3B—サンプルH～Kのタブ接着結果

サンプル	H(0重量部のTiO ₂ 含有)	I(5重量部のTiO ₂ 含有)	J(10重量部のTiO ₂ 含有)	K(20重量部のTiO ₂ 含有)
500h QUV	CF	CF	CF	CF
1000hQUV	CF	CF	CF	CF

30

【0096】

〔実施例4—サンプルLとM〕

次のサンプルは本発明による組成物が硬化前に、2液性組成物として使用可能であることを示している。2液成分材料が2液用に次の手順を用いて製造された。

【0097】

第一液

1000gのパラフィン油KP100が2ガロンのロス混合機に充填され、500gのWinofill(登録商標)SPM11および500gのCS11が添加され、23rpmで20分間混合される。その後、1000gのEpion(登録商標)400A、0.6gのカーボンブラックおよび200gの二酸化チタンが添加され、40rpmで10分間混合される。その後、500gのWinofill(登録商標)SPM11(沈降炭酸カルシウム、ICI製)および37gのモレキュラーシーブが添加され、真空下60rpmで20分間混合される。次に、この材料3538gに、KP100に溶解されたPtIV(PtIV0.5%のKP100溶液-調合物中80ppm白金を与える)56.6gが同じ混合機に添加され、60rpmで30分間混合される。材料は平らにされ、再度60rpmで30分間混合された。

40

【0098】

第二液

ベースが、2ガロンロス混合機中、100重量部のEpion(登録商標)400A、

50

100重量部（ポリマー100重量部あたり）のKP100、100重量部のWinofil（登録商標）SPMおよび50重量部のCS-11（粉碎炭酸カルシウム、ジョージア・マーブル社製）および0.014部のカーボンブラックから製造された。このベース3870gに、229gの二酸化チタン顔料、41gのモレキュラーシーブおよび0.22gのカーボンブラックが添加され、真空下60rpmで30分間混合される。材料は平らにされ、さらに真空下60rpmで30分間混合された。次に、1qt・ロス混合機で、この材料370gに、13.42gの架橋剤1およびPolyvest（登録商標）25が添加され、60rpmで30分間混合された。材料は平たくされ、さらに30分混合された。

(L) 7.4gのPolyvest（登録商標）25

(M) 15gのPolyvest（登録商標）25

【0099】

サンプルLおよびMのそれぞれの組成は下記の表4Aに表示する（計量すべてはポリマー（Epion400A）100重量部あたりの重量部である）。

【0100】

【表10】

表4A—サンプルLおよびMの組成(混合比;第一液:第二液=1:1)

	第一液 (LおよびM)	第二液 (L)	第二液 (M)	L	M
Epion(登録商標)400A	100	100	100	100	100
KP 100	100	100	100	100	100
Winofil(登録商標)SPM	100	100	100	100	100
CS11	50	50	50	50	50
モレキュラーシーブ	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
二酸化チタン	20	20.7	20.7	20.4	20.4
カーボンブラック	0.06	0.034	0.034	0.02	0.02
架橋剤1	—	3.6	3.6	1.8	1.8
Polyvest(登録商標)25	—	2	4	1	2
PtIV(KP100中の)	6	—		3	3
ppm PtIV(KP100中の)	80	—	—	40	40

【0101】

調製に続いて、第一液および第二液がプラスチックカートリッジに充填され、静的ミキサー（なくてもよい）を用いて1:1の比で混ぜ合せされた。材料はガラススライドおよびステンレス鋼上に置かれ、室温で各種の時間および水浸漬後接着が試験された。タブ接着の結果が下記の表4Bに与えられている。

【0102】

10

20

30

【表 1 1】

表4B－劣化後のタブ接着結果(RT=室温)

	L		M	
	ガラス	鋼	ガラス	鋼
1日RT	CF	CF	CF	CF
1日水60°C	—	CF	—	CF
5日間RT	CF	CF	CF	CF
4日間水60°C	—	CF	—	CF
7日間RT	CF	CF	CF	CF
7日間水60°C	—	CF	—	CF
2週間RT	CF	CF	CF	CF
2週間水60°C	—	CF	—	CF
3週間RT	CF	CF	CF	CF
3週間水60°C	—	CF	—	CF
4週間RT	CF	CF	CF	CF
4週間水60°C	—	CF	—	CF
5週間RT	CF	CF	CF	CF
5週間水60°C	—	CF	—	CF
6週間RT	CF	CF	CF	CF
6週間水60°C	—	CF	—	CF
7週間RT	CF	CF	CF	CF
7週間水60°C	—	CF	—	CF
8週間RT	CF	CF	CF	CF
8週間水60°C	—	CF	—	CF

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		
C 0 8 L 101/02	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	K
C 0 8 L 83/05	(2006.01)	C 0 9 K 3/10	E
		C 0 8 L 101/02	
		C 0 8 L 83/05	

(74)代理人 100122437

弁理士 大宅 一宏

(72)発明者 シュタマー、アンドレアス

ベルギー国、6230 オベ、リュ・デュ・サボティエ 9

(72)発明者 ヴォルフ、アンドレアス・トーマス・フランツ

ドイツ連邦共和国、65510 ヒュンステッテン、アステルンヴェーク 14

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開平10-330628(JP, A)

特開2005-320461(JP, A)

特開2007-009189(JP, A)

特開2001-240845(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 77/00 - 77/62

C 0 8 J 3/00 - 3/28

C 0 8 L 83/00 - 83/16

101/00 - 101/14

C 0 9 J 183/00 - 183/16

C 0 9 J 201/00 - 201/10

C 0 9 K 3/00 - 3/32