

(19)日本国特許庁(JP)

## (12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7189157号  
(P7189157)

(45)発行日 令和4年12月13日(2022.12.13)

(24)登録日 令和4年12月5日(2022.12.5)

(51)国際特許分類

C 08 G	77/08 (2006.01)	C 08 G	77/08
C 08 G	77/50 (2006.01)	C 08 G	77/50
C 08 K	5/057(2006.01)	C 08 K	5/057
C 08 L	83/14 (2006.01)	C 08 L	83/14

F I

請求項の数 15 (全47頁)

(21)出願番号 特願2019-567993(P2019-567993)  
 (86)(22)出願日 平成30年6月26日(2018.6.26)  
 (65)公表番号 特表2020-525562(P2020-525562)  
 A)  
 (43)公表日 令和2年8月27日(2020.8.27)  
 (86)国際出願番号 PCT/US2018/039377  
 (87)国際公開番号 WO2019/005710  
 (87)国際公開日 平成31年1月3日(2019.1.3)  
 審査請求日 令和3年6月14日(2021.6.14)  
 (31)優先権主張番号 62/524,636  
 (32)優先日 平成29年6月26日(2017.6.26)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 米国(US)

(73)特許権者 590001418  
 ダウ シリコーンズ コーポレーション  
 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 100108453  
 弁理士 村山 靖彦  
 (74)代理人 100110364  
 弁理士 実広 信哉  
 (74)代理人 100133400  
 弁理士 阿部 達彦  
 (72)発明者 オルセン、マシュー  
 アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19  
 426 カレッジビル, ティラー ウェイ  
 , 1509

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 脂肪族不飽和アルコキシシラン及び水素末端オルガノシロキサンオリゴマーをヒドロシリル化して、ロジウム触媒を使用してポリオルガノシロキサンを官能化するのに有用なアル

## (57)【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを調製する方法であつて、前記方法が、

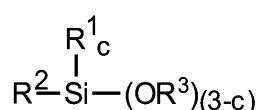
1)

(A) 単位式：

( $\text{H R}^1_2 \text{SiO}_{1/2}$ )<sub>e</sub> ( $\text{R}^1_3 \text{SiO}_{1/2}$ )<sub>f</sub> ( $\text{H R}^1 \text{SiO}_{2/2}$ )<sub>g</sub> ( $\text{R}^1_2 \text{SiO}_{2/2}$ )<sub>h</sub> ( $\text{R}^1 \text{SiO}_{3/2}$ )<sub>i</sub> ( $\text{HSiO}_{3/2}$ )<sub>j</sub> ( $\text{SiO}_{4/2}$ )<sub>k</sub> [式中、下付き文字 e、f、g、h、i、j、及び k は、5 e 0、5 f 0、10 g 0、5 h 0 であり、下付き文字 i が 0 又は 1 であり、5 j 0 であり、下付き文字 k が 0 又は 1 であるような値を有し、ただし、数値 (e + g + j) 2、及び数値 (e + f + g + h + i + j + k) 5 0 であり、各  $\text{R}^1$  は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価ハロゲン化炭化水素基である] のポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーと、

(B) 式：

## 【化1】



10

20

[式中、各  $R^1$  は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基又は1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価ハロゲン化炭化水素基であり、各  $R^2$  は、独立して、2 ~ 18 個の炭素原子を有する脂肪族不飽和一価炭化水素基であり、各  $R^3$  は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、下付き文字  $c$  は、0 又は 1 である] の脂肪族不飽和アルコキシランと、

(C) ロジウムジホスフィンキレートと、を含む出発原料を反応させることによって、前記アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを含む反応生成物を調製する工程と、

所望により、2) 工程1) で調製した前記アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを単離する工程と、を含む、方法。

10

【請求項 2】

(C) 前記ロジウムジホスフィンキレートが、(C1) 及び (C2) から選択される式を有し、

(C1) は [  $(R^4 (R^5)_2 P)_2 R h R^6$  ]<sub>2</sub> [式中、各  $R^4$  は、独立して、二価炭化水素基であり、各  $R^5$  は、独立して、一価炭化水素基であり、各  $R^6$  は、負に荷電した配位子である] であり、

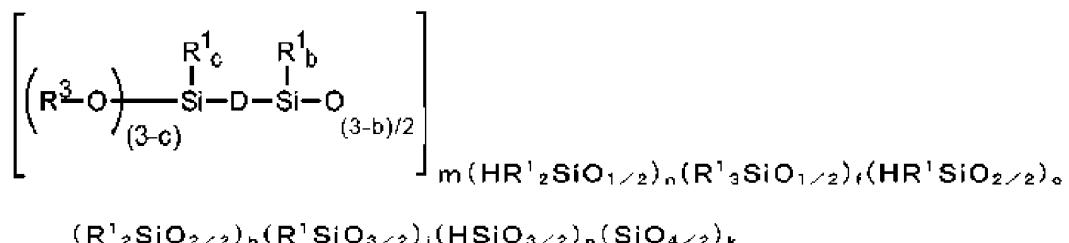
(C2) は [  $(R^4 (R^5)_2 P)_2 R h (X)$  ]<sub>R<sup>7</sup></sub> [式中、 $R^4$ 、及び  $R^5$  は、上述のとおりであり、 $R^7$  は、アニオンであり、 $X$  は、ドナー配位子である] である、請求項1に記載の方法。

20

【請求項 3】

前記アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが、単位式：

【化2】



30

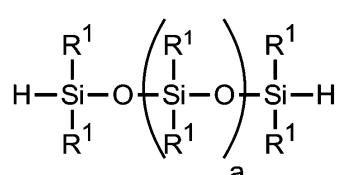
【式中、

$R^1$ 、 $R^3$ 、並びに下付き文字  $c$ 、 $f$ 、 $h$ 、 $i$ 、及び  $k$  は、上述のとおりであり、下付き文字  $b$  は、0 ~ 2 であり、 $m > 0$  であり、数値  $(m + n + o + p) = (e + g + j)$  であり、各  $D$  は、独立して、2 ~ 18 個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、ただし、工程1) で生成された全ての  $D$  基の > 90 モル% は、直鎖状である] を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

(A) 前記ポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが、式：

【化3】



40

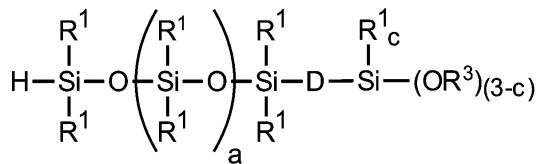
[式中、下付き文字  $a$  は、0 ~ 10 である] を有する、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 5】

前記アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが、式：

50

【化 4】



[式中、Dは、2～18個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、ただし、Dの90モル%は、直鎖状二価炭化水素基である]を有する、請求項4に記載の方法。

## 【請求項 6】

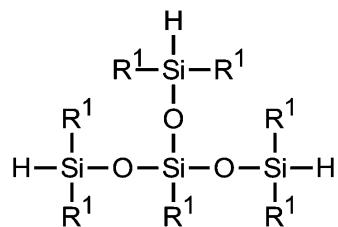
10

( A ) 前記ポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが、単位式：  
 $(H\text{R}^1_2\text{SiO}_{1/2})_3(R^1_2\text{SiO}_{2/2})_q(R^1\text{SiO}_{3/2})$  [式中、下付  
 き文字  $q$  は、0～3である] を有する、請求項1又は2に記載の方法。

### 【請求項 7】

(A) 前記ポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが、式：

### 【化 5】



20

を有する、請求項 6 に記載の方法。

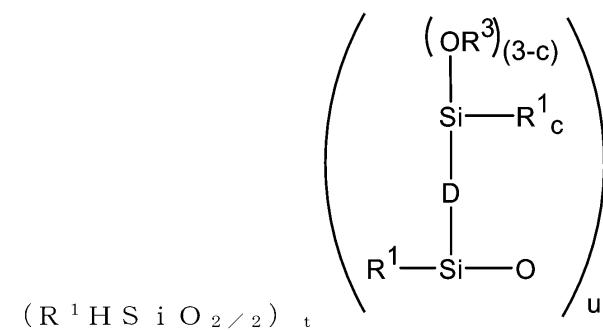
## 【請求項 8】

前記オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーが、単位式：(R<sup>1</sup>H<sub>s</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>s</sub> [式中、下付き文字sは、少なくとも3である]の環式オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーである、請求項1又は2に記載の方法。

### 【請求項 9】

前記アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーが、単位式：

### 【化 6】



30

[ 式中、下付き文字  $t$  は、0 以上であり、下付き文字  $u$  は、1 以上であり、数値 ( $t + u$ ) =  $s$  である ] を有する、請求項 8 に記載の方法。

### 【請求項 10】

ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを調製する方法であって、前記方法が、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法工程により、アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを調製する工程を含み、

( 1 )

(a) 前記アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーと、

(b) 1 分子当たり、平均して少なくとも 2 個の脂肪族不飽和一価炭化水素基を有す。

50

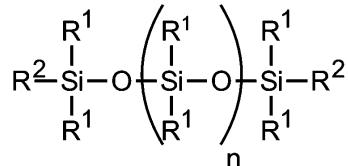
るポリオルガノシロキサンと、

(c) ヒドロシリル化反応触媒と、を含む出発原料を反応させる工程を更に含む、方法。

【請求項 1 1】

出発原料 (b) が、式 :

【化 7】



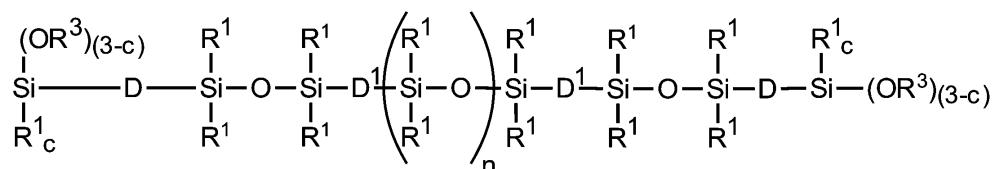
10

[式中、下付き文字 n は、1 ~ 2, 000 である] のポリジオルガノシロキサンである、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンが、式 :

【化 8】



20

[式中、各 D<sup>1</sup> は、独立して、二価炭化水素基である] を有する、請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 3】

縮合反応硬化性組成物を製造する方法であって、

請求項 1 0 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法工程により、ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを調製する工程を含み、

(i) 前記ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンと、

(i i) 縮合反応触媒と、を含む出発物質を混合する工程を更に含む、方法。

30

【請求項 1 4】

前記縮合反応触媒が、チタネート触媒を含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記組成物が、1 つ以上の追加出発原料を更に含み、前記 1 つ以上の追加出発原料は、(i i i) 充填剤、(i v) 充填剤処理 (v) 架橋剤、(v i) 接着促進剤、(v i i) 乾燥剤、(v i i i) 増量剤、可塑剤、又はこれらの組み合わせ、(i x) 殺生物剤、(x) 難燃剤、(x i) 鎮延長剤、(x i i) 末端封鎖剤、(x i i i) 非反応性結合剤、(x i v) 劣化防止添加剤、(x v) 水放出剤、(x v i) 顔料、(x v i i) レオロジ-添加剤、(x v i i i) 賦形剤、(x i x) 粘着付与剤、(x x) 腐食防止剤、並びに(i i i)、(i v)、(v)、(v i)、(v i i)、(v i i i)、(i x)、(x)、(x i)、(x i i)、(x i i i)、(x i v)、(x v)、(x v i)、(x v i i)、(x v i i i)、(x i x)、及び(x x) のうちの 2 つ以上の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 3 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0 0 0 1】

(関連出願の相互参照)

本出願は、米国特許法第 119 条 (e) に基づき、2017 年 6 月 26 日に出願された米国特許仮出願第 62/524636 号の優先権を主張するものである。米国特許仮出

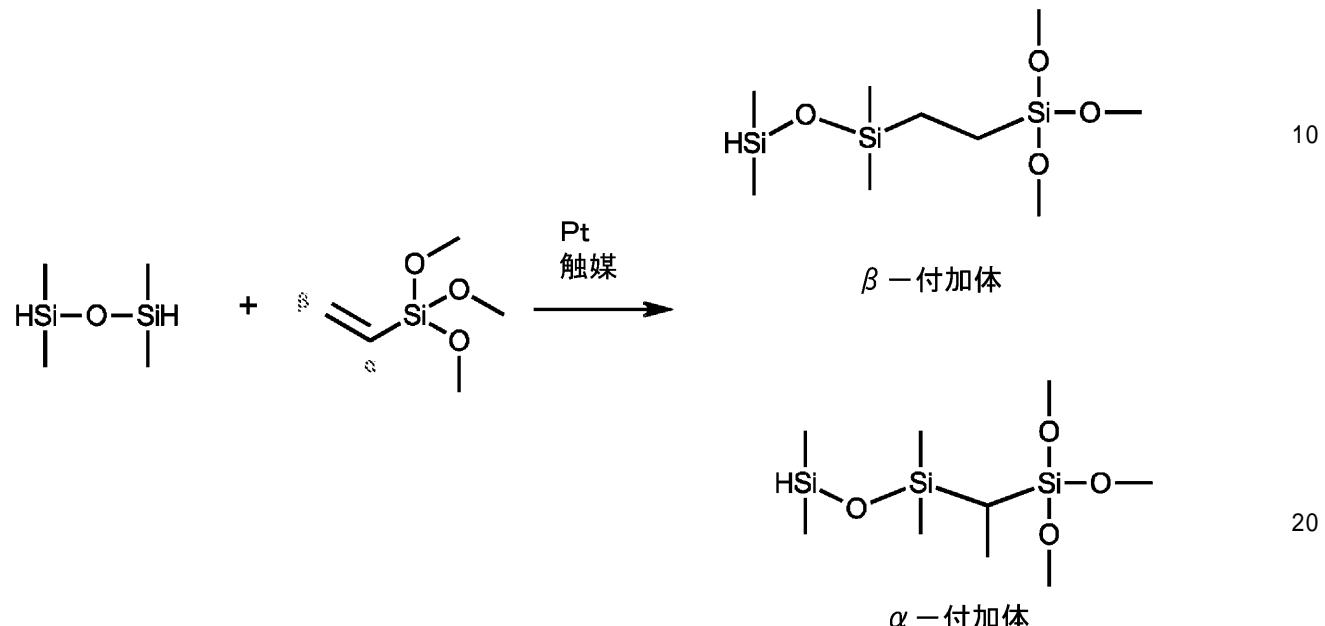
50

願第 62 / 524636 号は参考により本明細書に組み込まれる。

【0002】

以下に示す反応スキームでは、白金触媒を使用したビニルトリメトキシシランと 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンとのヒドロシリル化反応により、反応生成物として - 付加分枝状異性体及び - 付加直鎖状異性体を含む、混合物が得られる。

【化1】



【0003】

しかしながら、この方法には、選択性により - 付加体 / - 付加体が 65 / 35 のモル比でもたらされるという欠点がある。加えて、Pt触媒の迅速な除去又は不活性化なく、「過剰ヒドロシリル化」が発生し、水素末端オルガノシロキサンオリゴマー上の両方の水素原子がビニルトリメトキシシラン分子と反応した副生成物、すなわち、付加体、付加体、付加体、及び / 又は付加体をもたらす。これらの副生成物の生成を最小限に抑えるための1つの方法は、モル過剰の 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンを使用することである。しかしながら、この方法には、プロセスの不効率という欠点、及び比較的大量の未反応の 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンを回収する必要があるという欠点がある。

【0004】

高選択性及び / 又は高収率で - 付加体を生成する方法を提供することが、業界で必要とされている。

【発明の概要】

【0005】

アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを含む生成物を選択的に調製する方法は、

1)

(A) 単位式 (I) :

$(HR^1_2SiO_{1/2})^e (R^1_3SiO_{1/2})^f (HR^1SiO_{2/2})^g (R^1_2SiO_{2/2})^h (R^1SiO_{3/2})^i (HSiO_{3/2})^j (SiO_{4/2})^k$  [式中、下付き文字 e, f, g, h, i, j, 及び k は、5 e 0, 5 f 0, 10 g 0, 5 h 0 であり、下付き文字 i が 0 又は 1 であり、5 j 0 であり、下付き文字 k が 0 又は 1 であるような値を有し、ただし、数値 (e + g + j) 2, 及び数値 (e + f + g + h + i + j + k) 50 であり、各 R<sup>1</sup> は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価ハロゲン化炭化水素基である] のポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーと、

10

20

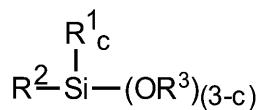
30

40

50

(B) 式 (II) :

【化2】



[式中、R<sup>1</sup>は、上述のとおりであり、各R<sup>2</sup>は、独立して、2~18個の炭素原子を有する脂肪族不飽和一価炭化水素基であり、各R<sup>3</sup>は、独立して、1~18個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、下付き文字cは、0又は1である]の脂肪族不飽和アルコキシシランと、

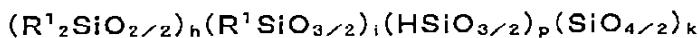
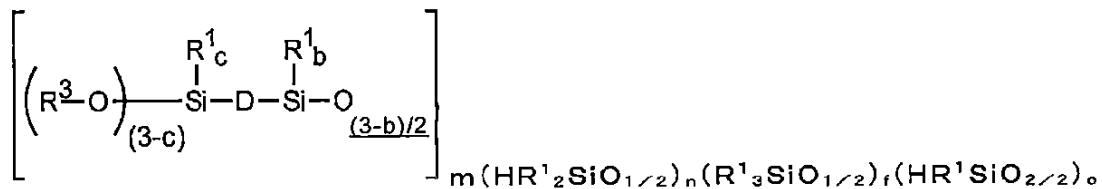
(C) ロジウムジホスフィンキレートと、を含む出発原料を反応させることによつて、アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含む反応生成物を調製する工程と、

所望により、2)工程1)で調製したアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを単離する工程と、を含む。

【0006】

アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーは、単位式：

【化9】



[式中、

R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、並びに下付き文字c、f、h、i、及びkは、上述のとおりであり、下付き文字bは、0~2であり、m>0であり、数値(m+n+o+p)=(e+g+j)であり、各Dは、独立して、2~18個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、ただし、工程1)で生成された全てのD基の>90モル%は、直鎖状である]を有する。

【0007】

アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーは、ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを調製する方法において有用である。ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを調製する方法は、

(1)

(a) 上述のアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーと、

(b) 1分子当たり、平均して少なくとも2個の脂肪族不飽和一価炭化水素基を有するポリオルガノシロキサンと、

(c) ヒドロシリル化反応触媒と、を含む出発原料を反応させる工程、を含む。

【発明を実施するための形態】

【0008】

アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含む生成物を選択的に調製する方法は、

1)

(A) 単位式(I)：



10

20

30

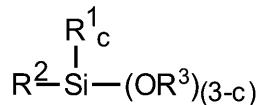
40

50

下付き文字 e、f、g、h、i、j、及び k は、5 e 0、5 f 0、10 g 0、5 h 0 であり、下付き文字 i が 0 又は 1 であり、5 j 0 であり、下付き文字 k が 0 又は 1 であるような値を有し、ただし、数値 (e + g + j) 2、及び数値 (e + f + g + h + i + j + k) 5 0 であり、各 R<sup>1</sup> は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価ハロゲン化炭化水素基である] のポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーと、

(B) 式 (II) :

【化 4】



10

[式中、各 R<sup>2</sup> は、独立して、2 ~ 18 個の炭素原子を有する脂肪族不飽和一価炭化水素基であり、各 R<sup>3</sup> は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、下付き文字 c は、0 又は 1 である] の脂肪族不飽和アルコキシシランと、

(C) ロジウムジホスフィンキレートと、を含む出発原料を反応させることによって、アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを含む反応生成物を調製する工程と、

所望により、2) 工程 1) で調製したアルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを単離する工程と、を含む。

20

【0009】

上述の方法において有用である成分 (A) は、単位式 (III) :

(H R<sup>1</sup> <sub>2</sub> Si O <sub>1/2</sub>) e (R<sup>1</sup> <sub>3</sub> Si O <sub>1/2</sub>) f (H R<sup>1</sup> Si O <sub>2/2</sub>) g (R<sup>1</sup> <sub>2</sub> Si O <sub>2/2</sub>) h (R<sup>1</sup> Si O <sub>3/2</sub>) i (H Si O <sub>3/2</sub>) j (Si O <sub>4/2</sub>) k [式中、下付き文字 e、f、g、h、i、j、及び k は、5 e 0、5 f 0、10 g 0、5 h 0 であり、下付き文字 i が 0 又は 1 であり、5 j 0 であり、下付き文字 k が 0 又は 1 であるような値を有し、ただし、数値 (e + g + j) 2、及び数値 (e + f + g + h + i + j + k) 5 0 であり、各 R<sup>1</sup> は、独立して、1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価炭化水素基又は 1 ~ 18 個の炭素原子を有する一価ハロゲン化炭化水素基である] のポリオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーである。あるいは、R<sup>1</sup> の一価炭化水素基は、1 ~ 12 個の炭素原子、あるいは 1 ~ 10 個の炭素原子を有する。

30

【0010】

R<sup>1</sup> に好適な一価炭化水素基としては、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ~ 10 個の炭素原子を有するアリール基が挙げられるが、これらに限定されない。R<sup>1</sup> に好適なアルキル基は、メチル、エチル、プロピル (例えば、イソプロピル及び / 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、並びに 6 個の炭素原子を有する分枝状飽和炭化水素基によって例示されるが、これらに限定されない。R<sup>1</sup> に好適なアリール基は、フェニル、トリル、キシリル、ナフチル、ベンジル、及びジメチルフェニルによって例示されるが、これらに限定されない。R<sup>1</sup> に好適な一価ハロゲン化炭化水素基としては、1 ~ 6 個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基又は 6 ~ 10 個の炭素原子を有するハロゲン化アリール基が挙げられるが、これらに限定されない。R<sup>1</sup> に好適なハロゲン化アルキル基は、1 つ以上の水素原子が F 又は Cl などのハロゲン原子で置換される上述のアルキル基によって例示されるが、これらに限定されない。例えば、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、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

40

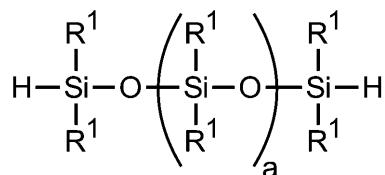
50

クロヘプチル、クロロメチル、クロロプロピル、2-ジクロロシクロプロピル、及び2,3-ジクロロシクロペンチルは、好適なハロゲン化アルキル基の例である。R<sup>1</sup>に好適なハロゲン化アリール基は、1つ以上の水素原子がF又はC1などのハロゲン原子で置換される上述のアリール基によって例示されるが、これらに限定されない。例えば、クロロベンジル及びフルオロベンジルは、好適なハロゲン化アリール基である。あるいは、各R<sup>1</sup>は、独立して、メチル、エチル、又はプロピルである。R<sup>1</sup>の各例は、同じであっても又は異なっていてもよい。あるいは、各R<sup>1</sup>は、メチル基である。好適なヒドリドシランの例としては、トリメチルシラン及びトリメトキシシランが挙げられる。

【0011】

代替的実施形態では、成分(A)は、式(IV)：

【化5】

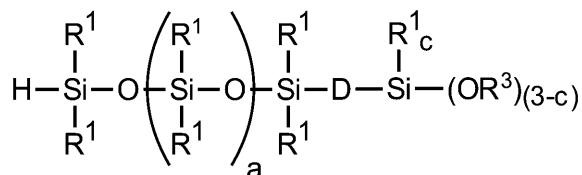


[式中、各R<sup>1</sup>は、独立して、1~6個の炭素原子を有するアルキル基、6~10個の炭素原子を有するアリール基、1~6個の炭素原子を有するハロゲン化アルキル基、又は6~10個の炭素原子を有するハロゲン化アリール基であり、下付き文字aは、最大20の整数である]の、-水素末端オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーである。あるいは、下付き文字aは、0~20であり、あるいは下付き文字aは、0~10であり、あるいは、下付き文字aは、0~5であり、あるいは下付き文字aは、0又は1である。あるいは、下付き文字aは、2~10であってもよく、あるいは、下付き文字aは、2~5である。好適なオルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーの例としては、1,1,3,3,5,5-ヘキサメチルトリシロキサン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,1,3,3,5,5-ヘキサエチルトリシロキサン、及び1,1,3,3-テトラエチルジシロキサンが挙げられる。あるいは、成分(A)は、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンであってもよい。

【0012】

式(IV)のオルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーが本方法で使用されるとき、生成物は、式(V)：

【化6】



[式中、R<sup>1</sup>並びに下付き文字a及びcは、上述のとおりであり、Dは、2~18個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、ただし、Dの>90モル%は、直鎖状二価炭化水素基である]の生成されたアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含む。

【0013】

代替的実施形態では、成分(A)オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーは、単位式(VI)：(H R<sup>1</sup><sub>2</sub> Si O<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub> (R<sup>1</sup><sub>2</sub> Si O<sub>2/2</sub>)<sub>q</sub> (R<sup>1</sup> Si O<sub>3/2</sub>)<sub>1</sub> [式中、下付き文字qは、0~3である]を有する。この単位式のポリオルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーは、式(VII)：

10

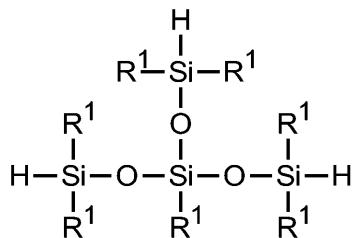
20

30

40

50

## 【化7】

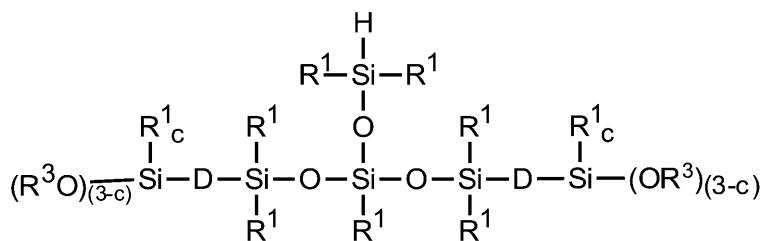


[式中、R<sup>1</sup>は、上述のとおりである]を有してもよい。このようなオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーの例としては、式(Me<sub>2</sub>HSiO<sub>1/2</sub>)<sub>3</sub>(PrSiO<sub>3/2</sub>) [式中、Meはメチル基を表し、Prはプロピル基を表す]のシロキサンが挙げられる。

## 【0014】

上述の方法において成分A)に使用されるオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが、単位式(VII)を有するとき、生成物は、式(VII)のアルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを含み、式(VIII)は：

## 【化8】

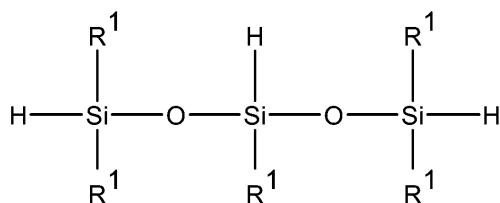


[式中、R<sup>1</sup>及び下付き文字cは、上述のとおりであり、各Dは、独立して、2~18個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、ただし、Dの>90モル%は、直鎖状二価炭化水素基である]である。

## 【0015】

本発明の代替的実施形態では、成分(A)オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーは、単位式(IX)：(HR<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>2</sub>(R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>q</sub>(HR<sup>1</sup>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>r</sub> [式中、R<sup>1</sup>は、上述のとおりであり、下付き文字qは、0~3であり、下付き文字rは、0~3である]を有してもよい。この実施形態では、オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーは、式(X)：

## 【化9】



[式中、R<sup>1</sup>は、上述のとおりである]を有してもよい。このようなオルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーの例としては、1,1,3,5,5-ペンタメチルトリシロキサンが挙げられる。この実施形態では、生成物は、式(XI)、式(XII)のアルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマー、又はこれらの組み合わせを含み、式(XI)は、

10

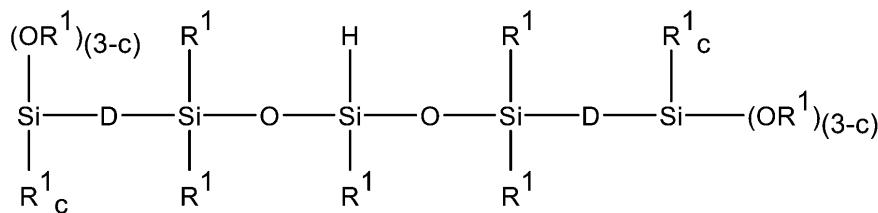
20

30

40

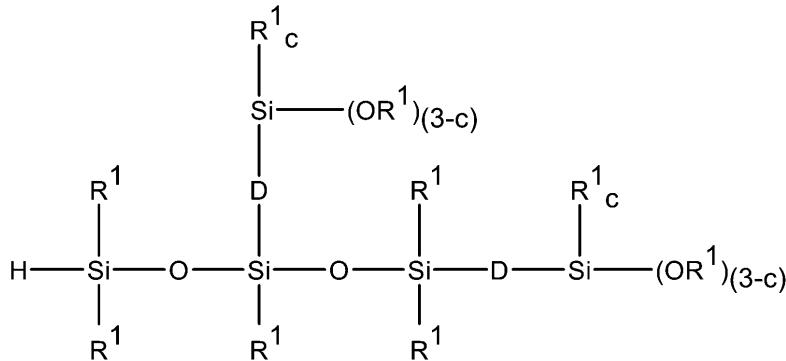
50

【化 1 0 】



式(ⅩⅠⅠ)は、

【化 1 1 】



10

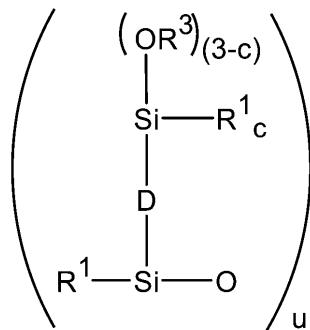
20

[式中、 $R^1$ 及び下付き文字cは、上述のとおりである]である。

〔 0 0 1 6 〕

代替的実施形態では、成分（A）オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーは、環式である。環式オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーは、単位式（X<sub>1</sub>I<sub>1</sub>I<sub>1</sub>）：（R<sup>1</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2</sub><sub>2</sub>）<sub>v</sub>（R<sup>1</sup>HSiO<sub>2</sub><sub>2</sub>）<sub>s</sub> [式中、R<sup>1</sup>は、上述のとおりであり、下付き文字sは、3であり、下付き文字vは、0である]を有してもよい。あるいは、下付き文字sは、3～14、あるいは3～9、あるいは3～6、あるいは3～5、あるいは4であってもよい。あるいは、下付き文字vは、0～14、あるいは0～9、あるいは0～6、あるいは0～5、あるいは0であってもよい。この環式オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーが成分（A）として使用されるとき、生成物は、単位式（X<sub>1</sub>V）：

30



40

[式中、R、R<sup>1</sup>、D、並びに下付き文字c及びvは、上述のとおりであり、下付き文字tは、0以上であり、下付き文字uは、1以上であり、数値(t+u)=sである]のアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含んでもよい。

〔 0 0 1 7 〕

上述の方法において有用な成分 (B) は、式 (XV) :  $R^1_d R^2 Si(OR^3)_2$  (3 - d) [式中、各  $R^1$  は、独立して、一価炭化水素基又は一価ハロゲン化炭化水素基 (上述

50

のように)であり、各  $R^2$  は、独立して、脂肪族不飽和炭化水素基であり、各  $R^3$  は、独立して、一価炭化水素基であり、下付き文字  $d$  は、0 又は 1 である] の脂肪族不飽和アルコキシシランである。 $R^2$  の脂肪族不飽和炭化水素基は、アルケニル基又はアルキニル基であってもよい。好適なアルケニル基としては、ビニル、アリル、プロペニル、ブテニル、及びヘキセニル、あるいはビニル、アリル、又はヘキセニル、並びにあるいはビニルが挙げられる。 $R^3$  の一価炭化水素基は、 $R^1$  について上述した一価炭化水素基であってもよい。

#### 【0018】

成分 (B) は、脂肪族不飽和アルコキシシラン、例えば、ジアルケニルジアルコキシシランなどのジアルコキシシラン；アルケニルトリアルコキシシランなどのトリアルコキシシラン；によって例示されるもの、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。好適な脂肪族不飽和アルコキシシランの例としては、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ヘキセニルメチルジメトキシシラン、ヘキセニ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、あるいはビニルトリメトキシシランが挙げられる。

10

#### 【0019】

成分 (A) 及び成分 (B) は、成分 (A) : 成分 (B) の相対モル量が 1 : 1 ~ > 1 : 1、あるいは 1 以上、すなわち、(A) : (B) 比 1 : 1 で存在する。あるいは、(A) : (B) 比は、5 : 1 ~ 1 : 1、あるいは 2 : 1 ~ 1 : 1、あるいは 1.5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲であってもよい。理論に束縛されるものではないが、成分 (A) の成分 (B) に対するモル過剰は、生成物中の収率に好都合に影響を及ぼすことができると考えられる。

20

#### 【0020】

本明細書に記載の方法及び組成物において有用な成分 (C) は、キレート化ロジウムジホスフィン錯体である。キレート化ロジウムジホスフィン錯体は、式 (C1) : [  $R^4$  ( $R^5$  <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> Rh  $R^6$  ] <sub>2</sub>、式 (C2) : [  $R^4$  ( $R^5$  <sub>2</sub> P) <sub>2</sub> Rh ( $R^6$ ) ]  $R^7$ 、又はこれらの混合物を有してもよい。式 (C1) 及び式 (C2) の各々において、各  $R^4$  は、独立して、二価炭化水素基であり、各  $R^5$  は、独立して、一価炭化水素基であり、各  $R^6$  は、独立して、負に荷電した配位子であり、各  $R^7$  は、独立して、アニオンである。 $R^4$  の二価炭化水素基は、1 ~ 6 個の炭素原子を有するアルカン - ジイル基などのアルカン - ジイルであってもよい。あるいは、 $R^4$  は、メタン - ジイル、エタン - 1, 2 - ジイル、又はヘキサン - 1, 6 - ジイルであってもよく、あるいは  $R^4$  は、エタン - 1, 2 - ジイルであってもよい。

30

#### 【0021】

$R^5$  の一価炭化水素基は、アルキル基又はアリール基であってもよい。 $R^5$  に好適なアルキル基は、メチル、エチル、プロピル(例えば、イソプロピル及び / 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、並びに 6 個の炭素原子を有する分枝状飽和炭化水素基によって例示されるが、これらに限定されない。あるいは、 $R^5$  のアルキル基は、メチル、エチル、又はプロピルであってもよい。 $R^5$  に好適なアリール基は、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、及び 2 - フェニルエチルによって例示されるが、これらに限定されない。あるいは、 $R^5$  は、エチル基又はフェニル基であってもよい。

40

#### 【0022】

$R^6$  に好適な負に荷電した配位子の例としては、ハロゲン原子、アルコキシ配位子、アリール配位子、及びヘテロアリール配位子が挙げられる。好適なハロゲン原子の例としては、臭素 (Br)、塩素 (Cl)、及びヨウ素 (I) が挙げられる。あるいは、ハロゲン原子は、Cl であってもよい。アルコキシ配位子の例としては、メトキシ、エトキシ、及びプロポキシが挙げられる。あるいは、アルコキシ配位子は、メトキシであってもよい。好適なアリール配位子の例としては、フェニル、ベンジル、又はインデニルが挙げられ

50

る。

【0023】

R<sup>7</sup>は、アニオンである。あるいは、アニオンは、当業者に「弱配位アニオン」又は「非配位アニオン」と呼ばれるものであってもよく、パークロレート、トリフルオロメチルスルホネート、テトラフルオロボレート、テトラキスフェニルボレート、テトラキス(ペニタルフルオロフェニル)ボレート、メチルトリス(ペニタルフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル)ボレート、ヘキサフルオロアンチモネート、ヘキサフルオロホスフェート、[A1(C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、[HCB<sub>11</sub>Me<sub>5</sub>Br<sub>6</sub>]<sup>-</sup>(式中、Meはメチル基を表す)などのカルボランが挙げられる。

10

【0024】

式(C2)において、Xは、ドナー配位子を表す。適切なドナー配位子は、アセトニトリルなどのニトリル、テトラヒドロフラン若しくはジエチルエーテルなどの環化若しくは非環化エーテル、ジメチルスルホキシド、1,2-シス-シクロオクテン若しくは1-オクテン若しくはエチレンなどのオレフィン、1,5-シクロオクタジエン若しくは2,5-ノルボルナジエン若しくは1,5-ヘキサジエンなどのジエン、アセトンなどのケトン、又はアセチレン若しくは1,2-ジフェニルアセチレンなどのアルキンである。

【0025】

成分(C)に好適な触媒の例としては、[1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン]ジクロロジロジウム及び[1,2-ビス(ジエチルホスフィノ(diethylphosphino))エタン]ジクロロジロジウム、並びにこれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0026】

上述の方法の工程(1)で使用される成分(C)の量は、様々な因子に応じて異なり、この因子には、成分(A)に選択された特定のオルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマー、成分(B)に選択された特定のアルコキシシラン、及び成分(A)に選択されたオルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを蒸散させることなく混合物を加熱することができる温度が挙げられる。しかしながら、成分(C)の量は、成分(A)及び(B)の総重量に基づいて、1百万分率(ppm)~100ppm、あるいは5ppm~80ppm、あるいは5ppm~20ppmのモル量のロジウム金属を提供するのに十分であることができる。本方法は、所望により、触媒の不活性化又は除去を更に含んでもよい。しかしながら、適切な触媒担持では、触媒の不活性化又は除去の工程を省略してもよい。

30

【0027】

本明細書に記載の方法は、1気圧以上の圧力で行われてもよい。あるいは、本方法は、1気圧~1.5気圧で行われてもよい。工程1)は、0~150、あるいは50~150、あるいは60~150、あるいは50~100で行われてもよい。工程1)における加熱の温度は、選択される圧力を含む様々な因子に応じて異なるが、反応が実用的になるように十分に早く進行することを確実にするために、少なくとも70で加熱することができる。加熱中の温度の上限は重要ではなく、選択される成分に依存する。すなわち、上限は、成分が方法を行うために選択された反応器から蒸発しないような値であるべきである。あるいは、加熱は、70~150、あるいは70~100であってもよい。

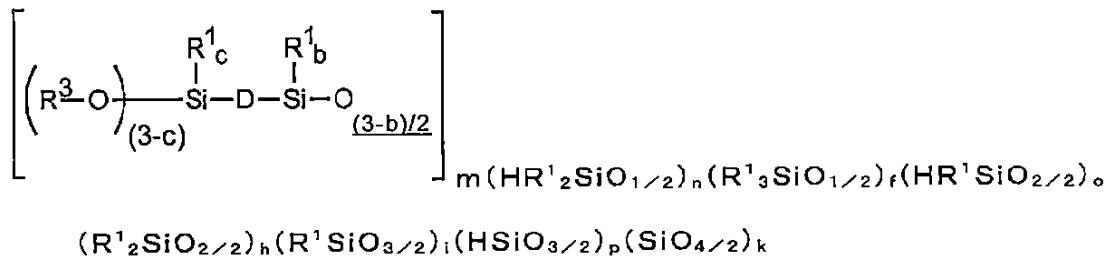
40

【0028】

上述の方法の工程(1)では、アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含む生成物を生成する。アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーは、単位式(XVI)：

50

## 【化10】



10

[式中、

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^3$ 、並びに下付き文字  $c$ 、 $f$ 、 $h$ 、 $i$ 、及び  $k$  は、上述のとおりであり、下付き文字  $b$  は、0 ~ 2 であり、下付き文字  $m$  は、 $> 0$  であり、下付き文字  $m$ 、 $n$ 、 $o$ 、及び  $p$  は、数値  $(m + n + o + p) = (e + g + j)$  であるような値を有し、各  $D$  は、独立して、2 ~ 18 個の炭素原子を有する二価炭化水素基であり、ただし、工程 1) で生成された全ての  $D$  基の  $> 90$  モル% は、直鎖状である] を有する。下付き文字  $e$ 、 $g$ 、及び  $j$  は、式 (I) で上述したとおりである。本明細書に記載の方法は、このアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーが、-付加化合物に対して高い選択性を有して、すなわち、 $D$  が直鎖状であり、対応する -付加化合物なしに又は他の触媒を使用する既存の方法よりも少ない量のそれと共にのいずれかで生成されるという利益を提供する。

20

## 【0029】

上述の方法の工程 1) における成分は、混合物を形成し、この混合物は、均質であっても又は不均質であってもよい。1つ以上の追加成分、すなわち、上述の成分 (A)、(B)、及び (C) に加えての成分は、所望により、本明細書に記載の方法及び組成物において使用されてもよい。追加成分は、存在する場合、(D) 溶媒であってもよい。

## 【0030】

成分 (D) は、本明細書に記載の方法の工程 1) で使用される混合物に加えられてもよい溶媒である。成分 (A)、(B)、及び / 又は (C) のうちの 1 つ以上は、溶媒中に提供されてもよい。例えば、成分 (C) は、工程 1) で混合物に加えられる溶媒中に溶解されてもよい。溶媒は、反応物質及び触媒の接触、混合物の流れ、及び / 又は触媒などの特定の成分の導入を促進することができる。本明細書で使用される溶媒は、混合物の成分の流動化を促進するがこれらの成分のいずれとも本質的に反応しないものである。溶媒は、混合物中の成分の溶解性及び揮発性に基づいて選択されてもよい。「溶解性」は、溶媒が混合物の成分を溶解させるのに十分であることを指す。「揮発性」は、溶媒の蒸気圧を指す。溶媒が揮発性すぎる (蒸気圧が高すぎる) 場合、溶媒は加熱中に溶液中に残存することができない。しかしながら、溶媒が十分に揮発性でない (蒸気圧が低すぎる) 場合、溶媒は、生成物から除去することが困難な場合があるか、又はアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーから単離することが困難な場合がある。

30

## 【0031】

溶媒は、有機溶媒であってもよい。有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、若しくはキレン、又はこれらの組み合わせなどの芳香族系炭化水素であってもよい。成分 (D) は、1種の溶媒であってもよい。あるいは、成分 (D) は、2種以上の異なる溶媒を含んでもよい。

40

## 【0032】

溶媒の量は、選択される特定の溶媒並びに混合物のために選択される他の成分の量及び種類といった様々な因子に応じて異なってもよい。しかしながら、溶媒の量は、混合物の重量に基づいて、0 重量% ~ 99 重量%、又は存在する場合、1 ~ 99 重量%、あるいは 2 ~ 50 重量% の範囲であってもよい。

50

## 【0033】

本方法は、所望により、1つ以上の追加工程を更に含んでもよい。本方法は、生成物からアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含有する画分を回収する工程、を更に含んでもよい。アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーは、-付加化合物（すなわち、Dが直鎖状である）を含むことができ、また対応する-付加化合物（すなわち、Dが直鎖状でない）は、互いに分離するのが難しく及び／又は費用が掛かるので、-付加化合物及び-付加化合物の両方を含む画分は、上述の工程1)の後に生成物から回収されてもよい。この画分は、画分中の-付加化合物及び-付加化合物の総量に基づいて、>90%の-付加化合物、あるいは>90%~100%の-付加化合物、あるいは92%~100%、あるいは>90%~<100%、あるいは92%~<100%、あるいは95%~<100%の-付加化合物を含有することが望ましい。この画分を回収することは、加熱又は真空下によるストリッピング若しくは蒸留又はこれらの組み合わせなどの任意の都合の良い手段によって行われてもよい。

## 【0034】

上述の-付加化合物アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含む上述の画分は、脂肪族不飽和官能基を含有する、オリゴマー及びより長鎖のポリマーを含むポリオルガノシロキサンの官能化に有用である。例えば、式(X)のアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマー中のSiH基と、ポリオルガノシロキサン中のケイ素に結合した脂肪族不飽和基（脂肪族不飽和末端基を有するポリジオルガノシロキサンなど）とのヒドロシリル化反応により、アルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを生成することができる。脂肪族不飽和末端基を有するポリオルガノシロキサンは、単位式(XVII)：(R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>e</sub>(R<sup>7</sup>R<sup>8</sup>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>f</sub>(R<sup>7</sup>SiO<sub>3/2</sub>)<sub>g</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>h</sub> [式中、各R<sup>7</sup>は、独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン化アルキル基、又はハロゲン化アリール基(R<sup>1</sup>について上述したものなど)であり、各R<sup>8</sup>は、独立して、ビニル、アリル、ブテニル、及びヘキセニルなどのアルケニル基によって例示されるアルケニル基並びにエチニル及びプロピニルなどのアルキニル基などの脂肪族不飽和炭化水素基である]を有してもよい。下付き文字eは、0以上の整数であり、下付き文字fは、0以上の整数であり、下付き文字gは、0以上の整数であり、下付き文字hは、0以上の整数であり、ただし、数値(f+g)>1である。あるいは、ポリオルガノシロキサンは、ポリジオルガノシロキサンであってもよい。脂肪族不飽和末端基を有するポリジオルガノシロキサンは、式(XVII)：R<sup>7</sup><sub>2</sub>R<sup>8</sup>SiO(R<sup>7</sup><sub>2</sub>SiO)<sub>d</sub>SiR<sup>7</sup><sub>2</sub>R<sup>8</sup>を有してもよい。

## 【0035】

式(XVII)において、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、上述のとおりである。下付き文字dは、0でも又は正の数であってもよい。あるいは、R<sup>1</sup>について上述したとおり、各R<sup>7</sup>は、アルキル基又はアリール基であってもよい。あるいは、下付き文字dは、少なくとも2の平均値を有する。あるいは、下付き文字dは、2~2000の範囲の値を有してもよい。

## 【0036】

式(XVII)の化合物は、

- i) ジメチルビニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、
- ii) ジメチルビニルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/メチルフェニルシロキサン)、
- iii) ジメチルビニルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/ジフェニルシロキサン)、
- iv) フェニル、メチル、ビニル-シロキシ末端ポリジメチルシロキサン、又は
- v) ジメチルヘキセニルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン、などのポリジオルガノシロキサンを含んでもよい。

アルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、-付加化合物アルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーを含む生成物又は画分と上述の式(XVII)

10

20

30

40

50

) のポリジオルガノシロキサンとを組み合わせることによって生成されてもよい。

【0037】

アルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを調製するためのヒドロシリル化反応は、

(a) 上述の - 付加化合物アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを含む生成物(又は画分)と、

(b) 上述の、1分子当たり、少なくとも1個の脂肪族不飽和ケイ素結合基を有するポリオルガノシロキサンと、

(c) 上述のロジウムジホスфин触媒錯体以外のヒドロシリル化触媒と、を含む出発原料を組み合わせること、を含む、方法によって行われてもよい。ヒドロシリル化反応を触媒する好適な触媒は、当技術分野で既知であり、市販されている。このようなヒドロシリル化触媒は、白金などの白金族金属であってもよい。あるいは、ヒドロシリル化触媒は、このような金属の化合物(例えば、塩化白金酸、塩化白金酸六水和物、二塩化白金)、及び上記化合物と低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体、又はマトリックス若しくはコア/シェル型構造にマイクロカプセル化された白金化合物であってもよい。白金と低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体としては、1,3-ジエテニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの白金錯体が挙げられる。これらの錯体は、樹脂マトリックス中にマイクロカプセル化されてもよい。例示的なヒドロシリル化触媒は、米国特許第3,159,601号、同第3,220,972号、同第3,296,291号、同第3,419,593号、同第3,516,946号、同第3,814,730号、同第3,989,668号、同第4,784,879号、同第5,036,117号及び同第5,175,325号、並びに欧州特許第0347895(B)号に記載されている。マイクロカプセル化されたヒドロシリル化触媒及びその調製方法は、米国特許第4,766,176号及び同第5,017,654号に例示されているとおり、当該技術分野において既知である。出発原料を組み合わせることは、高温、例えば50 ~ 250 での加熱で行われてもよい。

【0038】

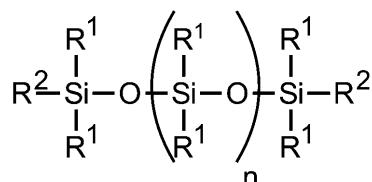
上述のヒドロシリル化により生成されるポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、式：

(XIX) :  $R^7_2 R^{11} SiO (R^7_2 SiO)_d SiR^7_2 R^{11}$  [式中、 $R^7$ 及び下付き文字dは、上述のとおりであり、各 $R^{11}$ は、ポリアルコキシ官能基であり、ただし、 $R^{11}$ の>90モル%は、-付加体である]を有してもよい。あるいは、式(XIX)において、 $R^{11}$ の>90モル%~100モル%は、-付加基である。あるいは、式(XIX)において、 $R^{11}$ の92%~<100%%は、-付加基である。

【0039】

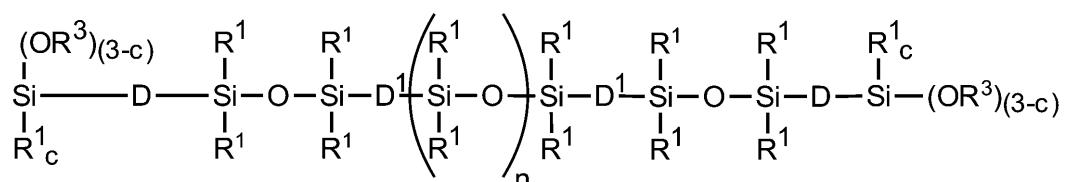
例えば、(b)脂肪族不飽和末端基を有するポリオルガノシロキサンが、式(XX)：

【化14】



のポリジオルガノシロキサン[式中、下付き文字nは、1~2,000である]である場合、ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、式(XXI)：

【化15】



10

20

30

40

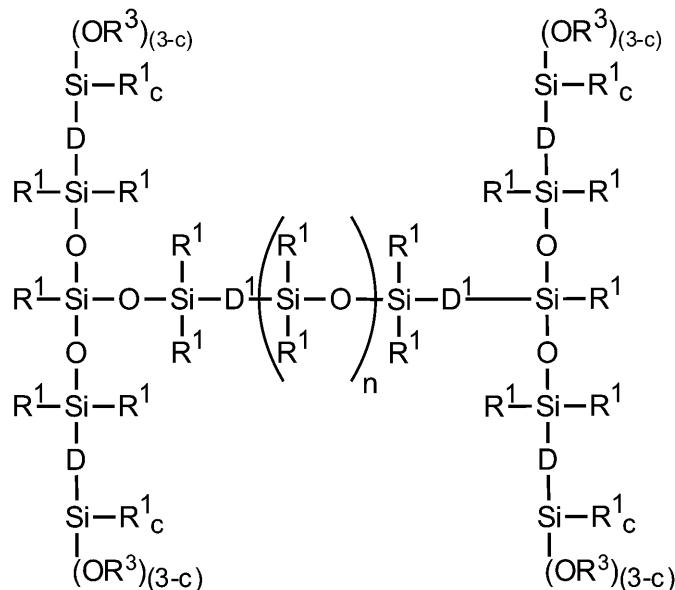
50

[式中、各  $D^1$  は、独立して、二価炭化水素基であり、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $D$ 、及び下付き文字  $c$  は、上述のとおりである] を有してもよい。

【0040】

あるいは、ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、式 (X X I I) :

【化16】



10

20

[式中、各  $D^1$  は、独立して、二価炭化水素基であり、式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $D$ 、及び下付き文字  $c$  は、上述のとおりである] を有してもよい。

【0041】

上述のように調製されたポリアルコキシ官能性ポリジメチルシロキサンなどのポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、アルコキシ基の反応性を利用する任意の用途で使用することができる。

【0042】

例えば、上述のように調製されたポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンは、シーラント組成物などの縮合反応硬化性組成物において有用である。好適な縮合反応硬化性組成物は、出発原料を混合することによって調製されてもよく、この出発原料は、

(i) 上述のように調製されたアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンと、

(ii) 縮合反応触媒と、を含む。理論に束縛されるものではないが、(i) ポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを含む縮合反応硬化性組成物は、異なるポリアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを含有する類似の縮合反応硬化性組成物（分枝状異性体含有量がより高い従来の末端封鎖剤を使用して調製される）よりも速く硬化すると考えられる。

【0043】

出発原料 (ii) は、縮合反応触媒である。好適な縮合反応触媒としては、スズ触媒及びチタン触媒が挙げられる。好適なスズ触媒としては、スズの価数が +4 又は +2 のいずれかである有機化合物、すなわち、スズ (IV) 化合物又はスズ (II) 化合物が挙げられる。スズ (IV) 化合物の例としては、カルボン酸の第二スズ塩（ニラウリン酸ジブチルスズ、ニラウリン酸ジメチルスズ、ジ- (n-ブチル) スズビス-ケトネート、二酢酸ジブチルスズ、マレイン酸ジブチルスズ、ジブチルスズジアセチルアセトネート、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、ニオクタン酸ジブチルスズ、ニギ酸ジブチルスズ、イソブチルスズトリセロエート、二酷酸ジメチルスズ、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、酒石酸トリエチルスズ、二安息香酸ジブチルスズ、三-2-エチルヘキサン酸ブチルスズ、二酢酸ジオクチルスズ、オクチル酸スズ、オレイン酸スズ、酷酸スズ、ナフテン酸スズ、二塩化

30

40

50

ジメチルスズなど)、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、例えば、The Dow Chemical Companyの事業部門であるAcima Speciality Chemicals(Switzerland, Europe)から、Metatin(登録商標)740及びFascat(登録商標)4202などとして市販されている。スズ(II)化合物の例としては、有機カルボン酸のスズ(II)塩(二酢酸スズ(II)、二オクタン酸スズ(II)、二エチルヘキサン酸スズ(II)、二ラウリン酸スズ(II)など)、カルボン酸の第一スズ塩(オクタン酸第一スズ、オレイン酸第一スズ、酢酸第一スズ、ラウリン酸第一スズ、ステアリン酸第一スズ、ナフテン酸第一スズ、ヘキサン酸第一スズ、コハク酸第一スズ、カプリル酸第一スズなど)、及びこれらの組み合わせが挙げられる。例示的なチタン触媒としては、テトラ-n-ブチルチタネートテトライソプロピルチタネート、テトラ-2-エチルヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、トリエタノールアミンチタネート、オルガノシロキシチタン化合物などのチタンエステル、並びにチタンエチルアセトアセテート及びビス(アセトアセトニル)-ジイソプロポキシチタン(IV)などのジカルボニルチタン化合物が挙げられる。組成物を室温加硫シーラント組成物として配合するとき、チタン触媒を使用してもよい。縮合反応触媒の量は、出発原料(i)の量、並びに組成物に加えられる任意の追加出発原料の種類及び量を含む様々な因子に応じて異なるが、縮合反応触媒の量は、出発原料(i)の重量に基づいて、0.2~6重量部、あるいは0.5~3重量部であってもよい。

## 【0044】

縮合反応硬化性組成物は、成分(i)及び(ii)とは区別される1つ以上の追加成分を更に含んでもよい。好適な追加成分は、(iii)充填剤、(iv)充填剤処理剤、(v)架橋剤、(vi)表面改質剤、(vii)乾燥剤、(viii)增量剤、可塑剤、又はこれらの組み合わせ、(ix)殺生物剤、(x)難燃剤、(xi)鎖延長剤、(xii)末端封鎖剤、(xiii)非反応性結合剤、(xiv)劣化防止添加剤、(xv)水放出剤、(xvi)顔料、(xvii)レオロジー添加剤、(xviii)賦形剤(例えば、溶媒及び/又は希釈剤)、(xix)粘着付与剤、(xx)腐食防止剤、及びこれらの2つ以上の組み合わせによって例示される。縮合反応硬化性組成物に使用するこれらの追加成分及びこれらの量は、例えば、米国特許第9,156,948号に開示されているものによって例示される。

## 【0045】

組成物に加えられてもよい出発原料(iii)は、充填剤である。充填剤は、補強充填剤、增量充填剤、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。例えば、組成物は、所望により、成分(iii-1)補強充填剤を更に含んでもよく、これは、存在する場合には、組成物の重量に基づいて、0.1~95重量%、あるいは1~60重量%の範囲の量で加えられてもよい。出発原料(iii-1)の正確な量は、組成物の反応生成物の形態、及び、他の充填剤が加えられるかどうか、といった様々な因子に応じて異なる。好適な補強充填剤の例としては、沈降性炭酸カルシウム及び補強シリカ充填剤(例えば、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)が挙げられる。好適な沈降性炭酸カルシウムとしては、SolvayからのWinnofill(登録商標)SPM、並びにSpecialty Minerals, Inc.からのUltraphlex(登録商標)及びUltraphlex(登録商標)100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、例えば、Cabot Corporation(Massachusetts, U.S.A.)によってCAB-O-SILという名称で販売されているヒュームドシリカとして市販されている。

## 【0046】

組成物は、所望により、組成物の重量に基づいて、0.1%~95%、あるいは1%~60%、あるいは1%~20%の範囲の量の增量充填剤である出発原料(iii-2)を更に含んでもよい。增量充填剤の例としては、破碎石英、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、粉碎炭酸カルシウム、酸化亜鉛、タルク、珪藻土、酸化鉄、粘土、雲母、白亜

10

20

30

40

50

、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。增量充填剤は、当該技術分野において既知であり、例えば、U. S. Silica (Berkeley Springs, WV) によってMIN-U-SILの名称で販売されている粉碎石英として市販されている。增量炭酸カルシウムの例としては、ImerysからのCS-11、HuberからのG3T、及びOmyaからのOmyacarb 2Tが挙げられる。

#### 【0047】

組成物は、所望により、処理剤である出発原料(i.v.)を更に含んでもよい。出発原料(i.v.)の量は、選択される処理剤の種類、処理される粒子の種類及び量、粒子が組成物への添加前に処理されるかどうか、又は粒子がin situで処理されるかどうか、といった因子に応じて変動する可能性がある。しかしながら、出発原料(i.v.)は、組成物の重量に基づいて、0.01~20重量%、あるいは0.1~15重量%、あるいは0.5~5重量%の範囲の量で使用されてもよい。粒子、例えば、充填剤、物理的乾燥剤、特定の難燃剤、特定の顔料、及び/又は、特定の水放出剤は、存在する場合には、所望により、出発原料(i.v.)で表面処理されてもよい。粒子は、組成物に加えられる前に又はin situで、出発原料(i.v.)で処理されてもよい。出発原料(i.v.)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若しくはメチルフェニルシロキサンなどのヒドロキシル官能性オリゴシロキサン、又は脂肪酸を含んでもよい。脂肪酸の例としては、ステアリン酸カルシウムなどのステアリン酸塩が挙げられる。

#### 【0048】

出発原料(i.v.)として使用できるいくつかの代表的なオルガノケイ素充填剤処理剤としては、シリカ充填剤、例えば、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などのオルガノジシラザン、並びに $C_6H_{13}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_8H_{17}Si(OCH_2H_5)_3$ 、 $C_{10}H_{21}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{12}H_{25}Si(OCH_3)_3$ 、 $C_{14}H_{29}Si(OCH_2H_5)_3$ 、及び $C_6H_5CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$ などのオルガノアルコキシシランを処理するために通常使用される組成物が挙げられる。使用できるその他の処理剤としては、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挙げられる。

#### 【0049】

あるいは、出発原料(i.v.)は、式(XXII)： $R^{13}pSi(OR^{14})_4$  (4-p) [式中、下付き文字pは、1~3の範囲の値を有してもよく、あるいは下付き文字pは、3である]を有するアルコキシシランを含んでもよい。各 $R^{13}$ は、独立して、1~50個の炭素原子、あるいは8~30個の炭素原子、あるいは8~18個の炭素原子を有する一価炭化水素基などの一価有機基である。 $R^{13}$ 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などのアルキル基；並びにベンジル及びフェニルエチルなどの芳香族基よって例示される。 $R^{13}$ は、飽和でも不飽和でもよく、分枝状でも非分枝状でもよい。あるいは、 $R^{13}$ は、飽和及び非分枝状であってもよい。

#### 【0050】

各 $R^{14}$ は、独立して、1~4個の炭素原子、あるいは1~2個の炭素原子を有する飽和炭化水素基である。出発原料(i.v.)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。

#### 【0051】

また、アルコキシ官能性オリゴシロキサンはまた、処理剤として使用されてもよい。例えば、好適なアルコキシ官能性オリゴシロキサンとしては、式(XXIV)： $(R^{15}O)_qSi(OSiR^{16}_2R^{17})_{(4-q)}$ のものが挙げられる。この式中、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

10

20

30

40

50

ル基であってもよい。各  $R^{16}$  は、1 ~ 10 個の炭素原子を有する不飽和一価炭化水素基であってもよい。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炭化水素基であってもよい。

#### 【0052】

あるいは、水素結合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、密集したか若しくは分散したかのいずれかである、又は両方である複数の水素結合を利用する。水素結合可能なポリオルガノシロキサンは、1 分子当たり、平均して少なくとも 1 個の水素結合可能なケイ素結合基を有する。上記基は、複数のヒドロキシル官能性を有する有機基又は少なくとも 1 個のアミノ官能基を有する有機基から選択されてもよい。水素結合可能なポリオルガノシロキサンは、主に水素結合によってポリオルガノシロキサンが充填剤へ付着することを意味する。ポリオルガノシロキサンは、充填剤と共有結合を形成不可能であってもよい。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。水素結合可能な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ら選択されてもよい。あるいは、水素結合可能なポリオルガノシロキサンは、糖 - シロキサンポリマーであってもよい。

10

#### 【0053】

出発原料 (v) は、架橋剤である。出発原料 (v) は、加水分解性基を有するシラン架橋剤、又はその部分若しくは完全加水分解生成物を含んでもよい。出発原料 (v) は、出発原料 (i) のアルコキシ基と反応性である置換基を、1 分子当たり、平均して 2 個より多く有する。出発原料 (v) に好適なシラン架橋剤の例は、一般式 (XXXV) :  $R^{10}{}_k Si(R^9)_{(4-k)}$  [式中、各  $R^{10}$  は、独立して、アルキル基などの一価炭化水素基であり；各  $R^9$  は、加水分解性置換基、例えば、ハロゲン原子、アセトアミド基、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、アルコキシ基、アミド基、アミノ基、アミノキシ基、ヒドロキシル基、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り、下付き文字  $k$  の各例は、0、1、2、又は 3 であってもよい] を有してもよい。出発原料 (v) について、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 の範囲の値を有してもよい。あるいは、各  $R^9$  は、独立して、ヒドロキシル、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てもよい。あるいは、出発原料 (v) は、アシロキシシラン、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てもよい。

20

#### 【0054】

出発原料 (v) は、アルコキシシランを含んでもよく、例えば、ジアルキルジアルコキシシランなどのジアルコキシシラン；アルキルトリアルコキシシランなどのトリアルコキシシラン；テトラアルコキシシラン；又はその部分若しくは完全加水分解生成物によって例示されるもの、又はこれらの別の組み合わせを含んでもよい。好適なトリアルコキシシランの例としては、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が挙げられ、あるいはメチルトリメトキシシランが挙げられる。好適なテトラアルコキシシランの例としては、テトラエトキシシランが挙げられる。組成物中で使用されるアルコキシシランの量は、出発原料 (i) 100 重量部当たり 0.5 ~ 1.5 重量部の範囲であってもよい。

30

#### 【0055】

出発原料 (v) は、アセトキシシランなどのアシルオキシシランを含んでもよい。アセトキシシランとしては、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挙げられる。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、及び三級ブチルなどのアルキル基；ビニル、アリル、又はヘキセニルなどのアルケニル基；フェニル、トリル、又はキシ

40

50

リルなどのアリール基；ベンジル又は2-フェニルエチルなどのアラルキル基；並びに3,3',3-トリフルオロプロピルなどのフッ素化アルキル基を含有してもよい。例示的なアセトキシシランとしては、テトラアセトキシシラン、メチルトリニアセトキシシラン、エチルトリニアセトキシシラン、ビニルトリニアセトキシシラン、プロピルトリニアセトキシシラン、ブチルトリニアセトキシシラン、フェニルトリニアセトキシシラン、オクチルトリニアセトキシシラン、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挙げられるが、これらに限定されない。あるいは、出発原料(v)は、オルガノトリニアセトキシシラン、例えば、メチルトリニアセトキシシランとエチルトリニアセトキシシランとを含む混合物を含んでもよい。硬化性シリコーン組成物中で使用されるアセトキシシランの量は、出発原料(i)100重量部当たり0.5~15重量部、あるいは、出発原料(i)100重量部当たり3~10重量部の範囲のアセトキシシランであってもよい。

#### 【0056】

組成物中で使用されてもよいアルコキシ基とアセトキシ基との両方を含有する出発原料(v)に好適なシランの例としては、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。

#### 【0057】

出発原料(v)に好適なアミノ官能性アルコキシシランは、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、及びこれらの組み合わせによって例示される。

#### 【0058】

出発原料(v)に好適なオキシモシランとしては、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など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などのアルコキシトリオキシモシラン；又はプロペニルトリオキシモシラン若しくはブテニルトリオキシモシランなど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など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、若しくはビニルエチルジオキシモシランなどのアルケニルアルキルジオキシモシラン；又はこれらの組み合わせが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0059】

出発原料( v )に好適なケトキシモシランとしては、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( methyltris (methylpropylketoximo) silane )、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( ethyltris (dimethylketoximo) silane )、エチルトリス(メチルエチルケトキシモ)シラン( ethyltris (methylethylketoximo) silane )、エチルトリス(メチルプロピルケトキシモ)シラン( ethyltris (methylpropylketoximo) silane )、エチルトリス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン( ethyltris (methylisobutylketoximo) silane )、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( vinyltris (methylpropylketoximo) silane )、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( tetrakis (dimethylketoximo) silane )、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( tetrakis (methylpropylketoximo) silane )、テトラキス(メチルイソブチルケトキシモ)シラン( tetrakis (methylisobutylketoximo) silane )、メチルビス(ジメチルケトキシモ)シラン( methylbis (dimethylketoximo) silane )、メチルビス(シクロヘキシルケトキシモ)シラン( methylbis (cyclohexylketoximo) silane )、トリエトキシ(エチルメチルケトキシム)シラン( triethoxy (ethylmethylketoxime) silane )、ジエトキシジ(エチルメチルケトキシム)シラン( diethoxydi (ethylmethylketoxime) silane )、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( methylvinylbis (methylisobutylketoximo) silane )、又はこれらの組み合わせが挙げられる。

## 【0060】

あるいは、出発原料( v )は、ポリマーであってもよい。例えば、出発原料( v )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]テトラスルフィドといった、ジシランを含んでもよい。

## 【0061】

出発原料( v )は、1つの単一の架橋剤、又は、以下の特性のうちの少なくとも1つにおいて異なる2つ以上の架橋剤を含む組み合わせであってもよい：加水分解性置換基、及びケイ素に結合した他の有機基、並びに、ポリマー架橋剤が使用される場合には、シロキサン単位、構造、分子量及び配列。出発原料( v i )は、接着促進剤である。出発原料( v i )に好適な接着促進剤は、アルコキシシランなどの炭化水素オキシシラン、アルコキシシランとヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサンとの組み合わせ、アミノ官能性シラン、メルカプト官能性シラン、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。接着促進剤は、当該技術分野において既知であり、式( XXV I )： $R^{24}t R^{25}u Si(OR^{26})_{4-(t+u)}$  [式中、各  $R^{24}$  は、独立して、少なくとも3個の炭素原子を有する一価の有機基であり；  $R^{25}$  は、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基又はアクリレート基などの接着促進基を有する  $SiC$  結合置換基を少なくとも1個含有し；下付き文字  $t$  は、0～2の範囲の値を有し；下付き文字  $u$  は、1又は2のいずれかであり、(  $t+u$  )の合計は3以下である]を有するシランを含んでもよい。あるいは、接着促進剤は、上記シランの部分縮合体を含んでもよい。あるいは、接着促進剤は、アルコキシシランとヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサンとの組み合わせを含んでもよい。

## 【0062】

あるいは、接着促進剤は、不飽和又はエポキシ官能性化合物を含んでもよい。接着促進剤は、不飽和又はエポキシ官能性アルコキシシランを含んでもよい。例えば、官能性アルコキシシランは、式( XXV I I )： $R^{27}v Si(OR^{28})_{(4-v)}$  [式中、下付き文字  $v$  は、1、2、又は3であり、あるいは下付き文字  $v$  は、1である]を有することができる。各  $R^{27}$  は、独立して、一価の有機基であり、ただし、少なくとも1つの  $R^{27}$

10

20

30

40

40

50

は、不飽和有機基又はエポキシ官能性有機基である。R<sup>27</sup>のエポキシ官能性有機基は、3-グリシドキシプロピル及び(エポキシシクロヘキシル)エチルによって例示される。R<sup>27</sup>の不飽和有機基は、3-メタクリロイルオキシプロピル、3-アクリロイルオキシプロピル、及びビニル、アリル、ヘキセニル、ウンデシレニルなどの不飽和一価炭化水素基によって例示される。各R<sup>28</sup>は、独立して、1~4個の炭素原子、あるいは1~2個の炭素原子を有する飽和炭化水素基である。R<sup>28</sup>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。

#### 【0063】

好適なエポキシ官能性アルコキシランの例としては、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こ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ランの例としては、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。

#### 【0064】

あるいは、接着促進剤は、上述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ランとの反応生成物、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ランとの物理的ブレンドなどのエポキシ官能性シロキサンを含んでもよい。接着促進剤は、エポキシ官能性アルコキ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んでもよい。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と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/ジメチルシロキサンコポリマーとの混合物によって例示される。

#### 【0065】

あるいは、接着促進剤は、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiCH<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン、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ランなどのアミノ官能性シランを含んでもよい。

10

20

30

40

50

## 【0066】

あるいは、接着促進剤は、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン又は3-メルカプトプロピルトリエトキシシランなどのメルカプト官能性アルコキシシランを含んでもよい。

## 【0067】

出発原料(vi)の正確な量は、選択される接着促進剤の種類、並びに、組成物及びその反応生成物の最終用途を含む様々な因子に応じて異なる。しかしながら、出発原料(vi)は、存在する場合、組成物の重量に基づいて、0.01~50重量部、あるいは0.01~10重量部、あるいは0.01~5重量部の範囲の量で組成物に加えられてもよい。出発原料(vi)は、1種の接着促進剤であってもよい。あるいは、出発原料(vi)は、以下の特性のうちの少なくとも1つが異なる2つ以上の異なる接着促進剤を含んでもよい：構造、粘度、平均分子量、ポリマー単位、及び配列。

10

## 【0068】

上述の縮合反応硬化性組成物の成分を選択する際には、本明細書に記載の特定の出発原料が2つ以上の機能を有する場合があるため、出発原料の種類は重複することがある。例えば、特定のアルコキシシランは、充填剤処理剤として、接着促進剤として、及び架橋剤として有用である場合がある。

## 【0069】

あるいは、架橋剤、充填剤、及び接着促進剤は各々、組成物中に存在してもよい。この実施形態では、架橋剤は、メチルトリメトキシシランなどのアルキルトリアルコキシシランを含んでもよく、充填剤は、炭酸カルシウムなどの增量充填剤を含んでもよく、接着促進剤は、N-(3-(トリメトキシリル)プロピル)エチレンジアミン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、又はその両方などの架橋剤以外のアルコキシシランを含んでもよい。

20

## 【0070】

上記の組成物は、例えば、混合などの任意の好都合な手段によって全成分を組み合わせることにより、1部型組成物として調製されてもよい。例えば、所望により、(i)アルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンと、存在する場合、(iii)充填剤の全て又は一部とを組み合わせて(例えば、予混合して)、触媒(ii)、及び存在する場合、(v)架橋剤を含むプレミックスと、これを、混合することにより、1部型組成物を作製することができる。劣化防止添加剤及び顔料といった他の添加剤は、任意の所望される段階にて混合物に加えられてもよい。最終混合工程は実質的に無水条件下で行うことができ、得られた組成物は一般に使用準備が整うまで実質的に無水条件下で、例えば、密封容器で保管される。

30

## 【0071】

あるいは、組成物は、架橋剤が存在する場合、複数部型(例えば、2部型)組成物として調製されてもよい。この例では、触媒及び架橋剤は別個の部として保管され、これらの部は、組成物の使用直前に組み合わされる。例えば、2部型硬化性組成物は、混合などの任意の便利な手段によりアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサン及び架橋剤を含む成分を組み合わせて第1の(硬化剤)部を形成することによって、調製されてもよい。第2の(ベース)部は、混合などの任意の便利な手段により触媒及びアルコキシ官能性ポリオルガノシロキサンを含む出発原料を組み合わせることによって、調製されてもよい。これらの出発原料は、1部型又は複数部型組成物のどちらが選択されるかといった様々な因子に応じて、周囲条件又は無水条件下で周囲温度又は高温にて組み合わせることができる。ベース部と硬化剤部とは、使用直前に、混合などの任意の便利な手段により、組み合わせることができる。ベース部と硬化剤部とは、1:1~10:1の範囲のベース:硬化剤の相対量で組み合わせることができる。

40

## 【0072】

出発原料の混合に使用される装置は、特に限定されない。適切な混合装置の例は、選択される各成分の種類及び量に応じて選択されてもよい。例えば、反応によりガム又はゲ

50

ルを形成する組成物などの比較的低粘度の組成物には、攪拌バッヂケトルが使用されてもよい。あるいは、例えば、より粘稠な組成物及び、粒子を比較的多量に含有する組成物には、二軸押出成形機などの押出成形機といった連続調合装置が使用されてもよい。本明細書に記載の組成物の調製に使用されてもよい例示的な方法としては、例えば、米国特許出願公開第2009/0291238号及び同第2008/0300358号に開示されているものが挙げられる。

#### 【0073】

上述のように作製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、これらの組成物は、大気の水分に曝露されると縮合反応を介して反応する場合がある。

10

#### 【実施例】

#### 【0074】

これらの実施例は、本発明のいくつかの実施形態を説明することを意図しており、本特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を限定するかのように解釈してはならない。以下の実施例では、アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーを調製するための例を不活性条件下（すなわち、出発原料を加える前にフラスコを窒素でバージした）で行った。米国特許第5,026,890号（実施例15参照）に開示のものなど、ジシロキサン、トリシロキサン、及びシロキサンオリゴマー出発原料を、塩基性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と接触させて、酸濃度を減少させることによって精製した。以下の出発原料及び略語は、以下のように定義される。

20

#### 【表1】

略語	定義
$\text{Me}$	メチル
TMDS	1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、出発原料A)の例
$\text{M}'\text{D}'\text{M}'$	1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン、出発原料A)の例
$\text{M}'\text{T}^{\text{Pr}}$	3つの( $\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}$ )単位を有し、1つの( $\text{PrSiO}_{3/2}$ )単位を有するシロキサンオリゴマー[式中、Meはメチル基を表し、Prはプロピル基を表す]。
VTMS	ビニルトリメトキシシラン、出発原料B)の例
ETM	$\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CMeHSi}(\text{OMe})_3$ などの他の異性体を含む $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
Pr-T EHM	他の異性体を含む $\text{PrSi}(\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3)_2$ ( $\text{OSiMe}_2\text{H}$ )[式中、Prはプロピル基を表す]
$\text{M}'\text{D}'\text{M}'\text{EHM}$	他の異性体を含む $(\text{OMe})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2$ $\text{OSiMeHOSiCH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$
[ $\text{Rh}(\text{dppe})\text{Cl}$ ]2	ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンジロジウムジクロリド、 出発原料C)の例
THF	テトラヒドロフラン、溶媒の例
GC-FID	水素炎イオン化検出器を備えるガスクロマトグラフィー
GC-MS	ガスクロマトグラフィー、質量分析
$\text{MeSi}(\text{OMe})_3$	メチルトリメトキシシラン
$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{EAA})_2$	チタンジイソプロポキシドジ(エチルアセトアセテート)
$\text{Ti}(\text{OBu})_4$	チタンテトラブロキシド
$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{SH}$	チオプロピルトリメトキシシラン
$(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	アミノエチルアミノプロピルトリメトキシシラン

30

#### 【0075】

「収率」は、限定試薬（脂肪族不飽和アルコキシシラン）の量に基づいて、生成されるアルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーのモル量 / 最大限のアルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンオリゴマーのモル量を意味する。「選択性」は、アルコキシ官能性オルガノハイドロジエンシロキサンの直鎖状異性体 / 分枝状異性体（異性体は同じ分子量を有する）の比を意味する。

#### 実施例1：

#### 【0076】

40

50

攪拌子を収容する 250 mL 丸底フラスコに、80 g の T M D S を入れ、82.77 g の V T M S を含有する滴下漏斗を取り付けた。装置を窒素で完全にバージし、次いで、50 まで予熱した。V T M S の定常添加を開始し（約 1 滴 / 秒）、次いで、T H F 中の [ R h ( d p p e ) C 1 ] 2 の 0.005 M 溶液 2.38 mL を加えた。V T M S の第 1 の 50 % を加えた後、反応混合物温度が 70 を超えないような速度で添加を継続し、次いで、第 2 の半分の添加については、80 を超えないような速度で添加を継続した。添加後、反応混合物を 80 で 16 時間反応させた。次いで、反応混合物を真空蒸留によって精製し、その結果、軽画分（溶媒、未反応試薬、及び軽副生成物）、所望の生成物画分（約 1.25 トール (0.1666 kPa) 及び 55 ~ 60 で蒸留）、並びに蒸留フラスコ内に残された重画分を得た。所望の生成物画分の収率は、103.8 g (収率 65 %) であり、この画分は、直鎖状異性体を約 96 % 及び分枝状異性体を 4 % 含有した。繰り返しの際、微量の副生成物の収率は変化し、時には、脱水素シリル化生成物などの追加の種を含有していたが、直鎖状異性体は、常に > 90 % 収率である主生成物であった。

#### 実施例 2 (比較例) :

##### 【0077】

空気を含まないグローブボックス内で、1.1 g の V T M S 、1 g の T M D S 、及び 0.25 g のドデカン（内部標準）の混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のシンチレーションバイアル瓶に加えた。次いで、T H F 中の R h ( P P h 3 ) 3 C 1 の 0.01 M 溶液 30  $\mu$  L を加えた（この試薬溶液を攪拌しながら約 60 まで加熱して、難溶性触媒を溶解させた）。室温で 30 分間攪拌した後、反応混合物を 50 まで 16 時間加熱した。この段階で、反応混合物のアリコート（約 150  $\mu$  L）を抜き取り、G C バイアル瓶に注入し、約 1 mL のキシレンで希釈した。反応を G C - F I D 及び G C - M S により分析した。分析では、E T M の全体収率は 62 % であり、直鎖状異性体 : 分枝状異性体の選択性比が 87 : 13 であることを示した。少量の未反応出発原料が観察された。生成物中の所望の - 付加体について、この実施例 3 は、実施例 1 よりも低い選択性を示す。実施例 2 0 に示すように、このより低い選択性は、試料硬化性能に有害な影響を及ぼす。

#### 実施例 3 (比較例) - エチルトリメトキシシリル末端テトラメチルジシロキサンの調製

##### 【0078】

空気を含まないグローブボックス内で、1.1 g の V T M S 、1 g の T M D S 、及び 0.25 g のドデカン（内部標準）の混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のシンチレーションバイアル瓶に加えた。次いで、カルシュテット触媒の形態の T H F 中の P t (キシレン中 2 % として供給、Sigma Aldrich) の 0.01 M 溶液 30  $\mu$  L を加えた（この試薬溶液を攪拌しながら約 60 まで加熱して、難溶性触媒を溶解させた）。室温で 30 分間攪拌した後、反応混合物を 50 まで 16 時間加熱した。この段階で、反応混合物のアリコート（約 150  $\mu$  L）を抜き取り、G C バイアル瓶に注入し、約 1 mL のキシレンで希釈した。反応を G C - F I D 及び G C - M S により分析した。分析では、E T M 生成物の全体収率は 72 % であり、直鎖状異性体 : 分枝状異性体の選択性比が 64 : 36 であることを示した。少量の未反応テトラメチルジシロキサンが観察されたが、全てのビニルトリメトキシランが観察された。

#### 実施例 4 (比較例)

##### 【0079】

トルエン中 1 % の P t 触媒の溶液を調製した。18.05 g の量の V T M を、275  $\mu$  L / 分の速度で、11.97 g の M ' D ' M ' を含有するフラスコに、40 の温度で  $\text{N}_2$  下で、急速に攪拌しながら、フラスコを冷却しながら、シリンジポンプを用いて加えた。総 V T M の 5 % を最初に加え、続いて、10 pm の P t 触媒 (39  $\mu$  L の、トルエン中 1 % の溶液 P t ) を加えて、発熱を開始し、次いで、残りの V T M の添加を開始した。温度を熱電対によって監視し、添加速度を制御することによって 80 未満に維持した。V T M を完全に加えた後、反応溶液を 75 で 0.5 時間攪拌し、冷却し、G C によって特定して、生成物混合物が 10 % の単官能性オリゴマー、68 % の二官能性オリゴマー、及び 20 % の三官能性オリゴマーを含有したことを示した。試料を 1 トール (0.1333 k

10

20

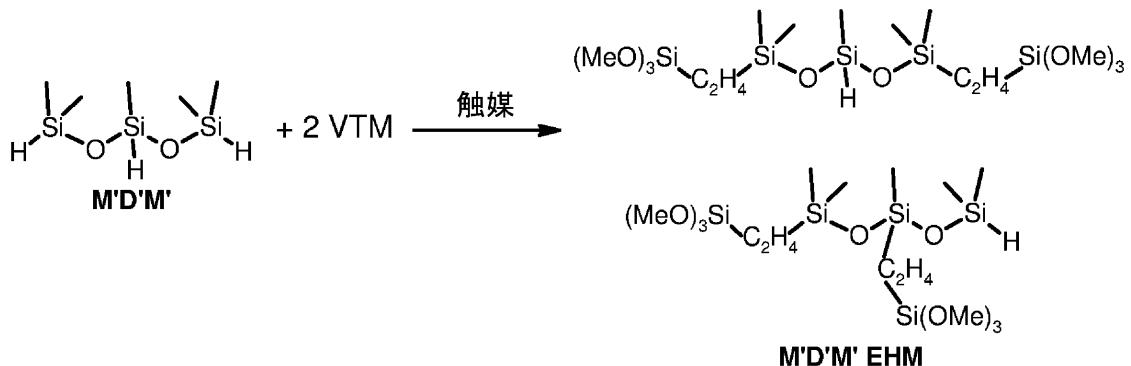
30

40

50

P a ) 下で蒸留により精製し、1トール(0.1333 kPa)で沸点135~137を有する16.9gのM'D'M'EHM(収率:56%)を得た。試料を、GC、及び<sup>29</sup>Si NMRによって特定した。最終生成物は、66%の異性体及び34%の異性体; 60%のD-H異性体(以下に示す反応スキームにおける第1の生成物構造)及び40%のM-H異性体(以下に示す反応スキームにおける第2の生成物構造)で構成された。<sup>1</sup>H NMR(CDC13): 4.69(M-H)、4.62(D-H)、3.55(-OCH<sub>3</sub>)、1.06(異性体からの-CH<sub>3</sub>)、0.56(異性体からの-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)、0.25~0(-CH<sub>3</sub>及び-CH(Me)-)。<sup>29</sup>Si NMR(CDC13): 11~9(M-D')、9~7(M-D)、-6~-8(M')、-19~-23(D)、-35~-38(D')、-40~-43(T)。

【化17】



10

20

## 実施例5

## 【0080】

ロジウムジホスフィン触媒、[Rh(1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンC1]<sub>2</sub>をTHFに溶解して、1ミリモル(mM)触媒溶液を調製した。熱電対及び冷水冷却管を取り付けた三口丸底フラスコに、9.96gのM'D'M'及び15.04gのVTMを入れた。フラスコをN<sub>2</sub>でバージし、フラスコ内の混合物を80まで加熱し、続いて、[Rh(dppc)C1]<sub>2</sub>溶液(1mL)を加えた。わずかな発熱が観察され、温度は添加の5分以内に96に上昇した。80で、N<sub>2</sub>下で17時間攪拌した後、反応混合物を25の室温まで冷却し、GCによって分析して、13%の単官能性オリゴマー、63%の二官能性オリゴマー、及び12%の三官能性オリゴマーを含有したことを示した。試料を1トール(0.1333 kPa)下で蒸留により精製し、14.4gの二官能性オリゴマー生成物(収率:57%)が生成し、GC、<sup>1</sup>H、及び<sup>29</sup>Si NMRによって特定された。<sup>1</sup>H NMRによれば、このオリゴマーは、98%のM'D'M'EHM(以下に示す)及び2%の脱水素種で構成された。M'D'M'EHMは、97%の異性体及び3%の異性体、並びに53%のD-H異性体(上生成物構造)及び47%のM-H異性体(下生成物構造、上記反応スキームに示される)で構成された。<sup>1</sup>H NMR(CDC13): 6.88(-CH=CH-)、6.33(-CH=CH-)、4.69(M-H)、4.62(D-H)、3.55(-OCH<sub>3</sub>)、1.06(異性体からの-CH<sub>3</sub>)、0.56(異性体からの-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.20~0(-CH<sub>3</sub>)。<sup>29</sup>Si NMR(CDC13): 11~9(M-D')、9~7(M-D)、-6~-8(M')、-19~-21(D)、-35~-37(D')、-40~-43(T)、-57~-58(T-CH=CH-)。

## 実施例6(比較例)

## 【0081】

M'T<sup>r</sup>(15.0g)、VTM(15.0g)、及びトルエン中の白金触媒溶液(39μL)を出発原料として使用したことを除いて、実施例4の手順を繰り返した。粗生成物は、GC(FID)により、14%の単官能性オリゴマー、54%の二官能性オリゴマー、及び31%の三官能性オリゴマーを含有した。試料を1トール(0.1333 kPa)下で蒸留により精製し、14.4gの二官能性オリゴマー生成物(収率:57%)が生成し、GC、<sup>1</sup>H、及び<sup>29</sup>Si NMRによって特定された。

30

40

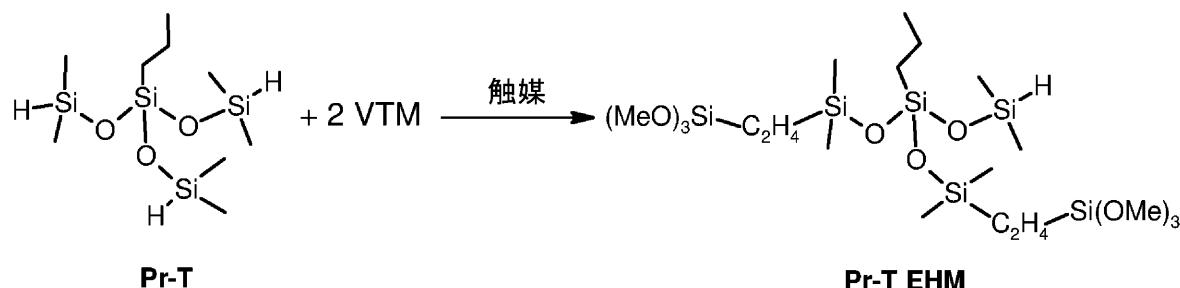
40

50

a) 下で蒸留により精製し、13.5 g の純粋な Pr-T EHM (収率: 45%) を得た。これは、GC (保持時間: 30.8 ~ 31.1 分)、<sup>1</sup>H 及び <sup>29</sup>Si NMR によって特定された。この試料は、70% の 異性体及び 30% の 異性体で構成された。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 4.69 (Si-H)、3.55 (-OCH<sub>3</sub>)、1.36 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、1.09 (異性体からの -CH<sub>3</sub>)、0.92 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.56 (異性体からの -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.45 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.20 (-SiCH<sub>3</sub>)。<sup>29</sup>Si NMR (CDCl<sub>3</sub>) : 10~7 (M)、-6~-8 (M')、-4.0~-4.3 (T-OME)、-6.3~-6.5 (T-Pr)。

【化 1 8】

10



## 実施例 7

20

【 0 0 8 2 】

M' T<sup>r</sup> (29.7 g)、VTM (29.7 g)、及び [Rh(dppp)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> (THF中に4 mM、0.5 mL、2 μモル)を出発原料として使用したことを除いて、実施例5の手順を繰り返した。反応を80℃で7時間実施した。粗生成物は、GC (FID)により、18%の単官能性オリゴマー、63%の二官能性オリゴマー、及び18%の三官能性オリゴマーを含有した。試料を1トール (0.1333 kPa) 下で蒸留により精製し、25.8 gの純粋な二官能性Pr-T-EHM (収率: 44%)を得た。Pr-T-EHMは、GC (保持時間: 30.5、30.8、及び31.0分)、<sup>1</sup>H、及び<sup>29</sup>Si NMRによって特定された。この試料は、99%の異性体及び1%の異性体で構成された。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.69 (m, 1H, Si-H)、3.55 (s, 18H, -OCH<sub>3</sub>)、1.35 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、1.08 (d, 0.07H, 異性体からの-CH<sub>3</sub>)、0.92 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.55 (s, 8H, 異性体からの-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.45 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-)、0.17 (d, 6H, -SiMe<sub>2</sub>H)、0.06 (s, 12H, -SiMe<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)。<sup>29</sup>Si NMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.5 (M)、-6.9 (M')、-41.6 (T-OMe)、-64.8 (T-Pr)。

30

【表2】

$\beta/\alpha$ 比	白金触媒(比較例)	$[\text{Rh}(\text{dppe})\text{Cl}]_2$
M'D'M' EHM	66/34	97/3
Pr-T EHM	70/30	99/1

40

## 実施例 8

【 0 0 8 3 】

4.00 g の  $\text{HSi(OMe)}_2\text{Me}$  (38 mモル) と 5.58 g の  $\text{Visi(OMe)}_3$  (38 mモル)との混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF 中の 0.005 M の  $[\text{Rh}(\text{dppc})\text{Cl}]_2$  ( $\text{Rh}$  として 0.01 M) 188  $\mu\text{L}$  を加えた。混合物を 70 °C で 16 時間攪拌した。次いで、反応混合物を GC - MS 及び GC - FID により分析したところ、反応がわずかな程度にしか生じなかつたことが示された。しかしながら、ヒドロシリル化生成物画分は、 $(\text{OMe})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{SiMe(OMe)}_2$  (4.8% 収率) で全体が構成され、分枝状異性体は観

50

察されなかった。

【0084】

全体収率を以下の表15に示す。

【表3】

試薬／生成物	HSi(OMe) <sub>2</sub> Meに基づくマスバランス
(OMe) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe(OMe) <sub>2</sub>	4.8%
HSi(OMe) <sub>2</sub> Me	95.0%
未確認の副生成物	0.2%

実施例9

10

【0085】

4.00gのC<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Si(OMe)<sub>3</sub>(25mモル)と3.31gのHSiMe<sub>2</sub>O SiMe<sub>2</sub>H(25mモル)との混合物を、攪拌子を収容する20mLのガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF中の0.005Mの[Rh(dppf)Cl]<sub>2</sub>(Rhとして0.01M)123μLを加えた。混合物を70℃で16時間攪拌した。次いで、反応混合物をGC-MS及びGC-FIDにより分析したところ、反応が部分的に完了し、直鎖状異性体：分枝状異性体：他の未確認の異性体の比が98.5:1.0:0.5であったことを示した。

【0086】

全体収率を以下の表16に示す。

20

【表4】

試薬／生成物	HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> Hに基づくマスバランス
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	45.1%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CM <sub>2</sub> HSi(OMe) <sub>3</sub>	0.5%
(OMe) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> 及び微量他二重付加生成物	5.5%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	47.2%
未確認の副生成物	1.7%

実施例10

30

【0087】

4.00gの(5-ヘキセニル)Si(OMe)<sub>3</sub>(20mモル)と2.63gのHSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>H(20mモル)との混合物を、攪拌子を収容する20mLのガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF中の0.005Mの[Rh(dppf)Cl]<sub>2</sub>(Rhとして0.01M)98μLを加えた。混合物を70℃で16時間攪拌した。次いで、反応混合物をGC-MS及びGC-FIDにより分析したところ、反応が部分的に完了し、直鎖状ヒドロシリル化生成物：他の異性体の比が99.5:0.5であったことを示した。

【0088】

全体収率を以下の表17に示す。

40

【表5】

試薬／生成物	HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> Hに基づくマスバランス
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	69.2%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CM <sub>2</sub> HSi(OMe) <sub>3</sub> の他の非直鎖状異性体	0.4%
(OMe) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	1.0%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	24.1%
未確認の副生成物	5.3%

実施例11

【0089】

5.00gのHSiMe<sub>2</sub>(OSiMe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>OSiMe<sub>2</sub>H(約6.8mモルのSi

50

- H) と 1.01 g の V i S i ( O M e )<sub>3</sub> ( 6.8 m モルの Si - Vi ) との混合物に、 THF 中の 0.005 M の [ Rh ( d p p e ) Cl ]<sub>2</sub> ( Rh として 0.01 M ) 34  $\mu$  L を加えた ( x = 16 ~ 24 )。次いで、混合物を 70 度で 16 時間加熱し、この時点 10 で混合物を <sup>1</sup>H NMR により分析したところ、 Si - H 末端基の 97.9 % が反応し、変換された末端基のうち、直鎖状ヒドロシリル化生成物 : 分枝状ヒドロシリル化生成物の比が 93.7 : 6.3 で存在したことを示した。残部のマスバランスは、未反応の試薬で構成された。

#### 実施例 12 ( 参照 ) - 組成物試料 1 ~ 4 の調合手順

##### 【 0090 】

スピードミキサーに、エチルトリメトキシシリル末端テトラメチルジシロキサンと、 - ビニル末端ポリジメチルシロキサンとのヒドロシリル化反応によって調製された、 210.88 g のトリメトキシ官能性ポリジメチルシロキサンを加えた。 i ) メチルトリメトキシラン、 i i ) テトラ - n - プトキシチタネート、 i i i ) 3 - メルカブトプロピルトリメトキシラン、 i v ) 80 % のチタンエチルアセトアセテートと 20 % のメチルトリメトキシランとの混合物、及び v ) N - ( 3 - ( トリメトキシシリル ) プロピル ) エチレンジアミン、の混合物を、以下の表に示す比と同等の比で調製した。この混合物から、 13.16 g をスピードミキサーに加えた。カップを D A C 600 . 2 V A C - P Speedmixer 内で、毎分 800 回転 ( r p m ) で 30 秒間、次いで 1500 r p m で 30 秒間混合した。次に、 149.2 g の沈降性炭酸カルシウムをカップに加え、 800 r p m で 30 秒間、及び 1500 r p m で 30 秒間混合した。次いで、カップの側部及び底部を、スパチュラを用いて手で掻き取った。次に、 26.76 g の粉碎炭酸カルシウムをカップに加え、 800 r p m で 30 秒間、及び 1500 r p m で 30 秒間混合した。再び、カップの側部及び底部を、スパチュラを用いて手で掻き取った。最後に、カップの内容物を真空環境に露出できるように、カップに、穴を備えるキャップを取り付けた。 800 r p m 及び 1 平方インチ当たり 5 ポンド ( p s i ) ( 34.5 k P a ) で 30 秒間、 1500 r p m 及び 5 p s i ( 34.5 k P a ) で 30 秒間、並びに 800 r p m 及び 14.7 p s i ( 101.35 k P a ) で 30 秒間混合することによってカップを脱気した。得られたシーラント組成物を、手で操作されたカッププレスにより S e m c o ( 登録商標 ) チューブに移した。

10

20

30

40

50

【表 6】

試料 1 及び 3 (比較例)	出発原料	量 (g)	10
	70%の $\beta$ エチルトリメトキシシリル基と30%の $\alpha$ エチルトリメトキシとで末端保護されたポリジメチルシロキサン 100% (比較例4のエチルトリメトキシシリル末端 テトラメチルジシロキサンを使用)	210. 88	
	沈降性炭酸カルシウム	149. 2	
	粉碎炭酸カルシウム	26. 76	
	メチルトリメトキシシラン	7. 36	
	テトラ- $n$ -ブトキシチタネート	1. 32	
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0. 76	
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとの混合物	3. 52	
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0. 2	

試料 2 及び 4	出発原料	量 (g)	20
	≥95%の $\beta$ エチルトリメトキシで末端保護されたポリジメチルシロキサン 100% (実施例1のエチルトリメトキシシリル末端 テトラメチルジシロキサンを使用)	210. 88	
	沈降性炭酸カルシウム	149. 2	
	粉碎炭酸カルシウム	26. 76	
	メチルトリメトキシシラン	7. 36	
	テトラ- $n$ -ブトキシチタネート	1. 32	
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0. 76	
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとの混合物	3. 52	
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0. 2	

## 参照例 13 - 組成物試料 5 及び 6 の調合手順

30

## 【0091】

1 ガロンのロスニ重遊星型ミキサー ポットに、エチルトリメトキシシリル末端 テトラメチルジシロキサンと、- ビニル末端ポリジメチルシロキサンとのヒドロシリル化反応によって調製された、900 g のトリメトキシ官能性ポリジメチルシロキサンを加えた。*i* ) メチルトリメトキシシラン、*i i* ) テトラ- $n$ -ブトキシチタネート、*i i i* ) 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、*i v* ) 80% のチタンエチルアセトアセテートと20% のメチルトリメトキシシランとの混合物、及び *v* ) N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン、の混合物を、以下の表に示す比と同等の比で調製した。この混合物から、56.15 g をポットに加えた。ポットをミキサーに取り付け、真空ポンプを介して空気を抜き、N<sub>2</sub> を3回充填して不活性雰囲気を作製した。ポットを50 rpmで5分間混合した。次に、636.76 g の沈降性炭酸カルシウムをポットに加えた。次いで、ポットから真空ポンプを介して空気を抜き、N<sub>2</sub> を3回充填して不活性雰囲気を作製した。ポットを50 rpmで5分間混合した。次に、114.21 g の粉碎炭酸カルシウムをポットに加えた。次いで、ポットから真空ポンプを介して空気を抜き、N<sub>2</sub> を3回充填して不活性雰囲気を作製した。ポットを50 rpmで5分間混合した。次に、ポットの側部及び底部、並びにブレードを、スパチュラを用いて掻き落とした。ポットを閉じ、真空ポンプを介して再び空気を抜き、プラントN<sub>2</sub> を3回充填して不活性雰囲気を作製した。次いで、ポットを50 rpmで10分間混合した後、30 rpm及び-27 mmHg (3.599 kPa) で5分間混合した。得られたシーラントを、ミキサーの液圧ポットプレスにより Semco (登録商標) チューブにパッケージングした。

40

50

【表 7】

実施例 5 (比較例)	ロスマキサー	量 (g)
	成分	
	70%のβエチルトリメトキシシリル基と30%のαエチルトリメトキシコンバータとで末端保護されたポリジメチルシロキサン100% (実施例4のエチルトリメトキシシリル末端テトラメチルジシロキサン)	900.00
	沈降性炭酸カルシウム	636.76
	粉碎炭酸カルシウム	114.21
	メチルトリメトキシシラン	31.41
	テトラ-n-ブトキシチタネート	5.63
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	3.24
実施例 6 (試料)	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとの混合物	15.02
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.85
	ロスマキサー	量 (g)
	成分	
	≥95%のβエチルトリメトキシコンバータで末端保護されたポリジメチルシロキサン100% (実施例1のエチルトリメトキシシリル末端テトラメチルジシロキサン)	900.00
	沈降性炭酸カルシウム	636.76
	粉碎炭酸カルシウム	114.21
	メチルトリメトキシシラン	31.41
実施例 7 (試料)	テトラ-n-ブトキシチタネート	5.63
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	3.24
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとの混合物	15.02
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.85

## 参照例 14 - 試料 7 及び 8 の調合手順

## 【0092】

500 g の Speedmixer カップに、ジ-エチルトリメトキシシリル末端テトラメチルジシロキサンと, -ビニル末端ポリジメチルシロキサンとのヒドロシリル化反応によって調製された、258.35 g のヘキサメトキシ官能性ポリジメチルシロキサンを加えた。i) メチルトリメトキシシラン、ii) 80% のチタンエチルアセトアセテートと 20% のメチルトリメトキシシランとの混合物、iii) テトラ-n-ブトキシチタネート、iv) 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及び v) N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン、の混合物を、上述の配合物に見られる比と同等の比で調製した。カップに、この混合物を 21.05 g 加えた。次いで、カップを D A C 600.2 VAC-P Speedmixer 内で、2000 rpm で 1 分間混合した。次に、194.5 g の沈降性炭酸カルシウムをカップに加え、2000 rpm で 30 秒間混合した。次に、26.10 g の粉碎炭酸カルシウムをカップに加え、2000 rpm で 30 秒間混合した。カップの側部及び底部を、スパチュラを用いて手で掻き取った。最後に、カップの内容物を真空環境に露出できるように、カップに、穴を備えるキャップを取り付けた。800 rpm 及び 5 psi (34.5 kPa) で 30 秒間、1500 rpm 及び 5 psi (34.5 kPa) で 30 秒間、並びに 800 rpm 及び 14.7 psi (101.35 kPa) で 30 秒間混合することによって、カップを脱気した。得られたシーラントを、手で操作されたカッププレスにより Semco (登録商標) チュー

10

20

30

40

50

ブに移した。

【表8】

成分	量(g)
実施例7で上述したように作製した、約70%の $\beta$ ジーエチルトリメキシシリル基と30%の $\alpha$ ジーエチルトリメキシシリル基とで末端保護されたポリジメチルシロキサン80%	258.35
沈降性炭酸カルシウム	194.50
粉碎炭酸カルシウム	26.10
メチルトリメキシラン	13.80
80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメキシランとの混合物	4.90
テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	1.15
3-メルカプトプロピルトリメキシラン	0.65
N-(3-(トリメキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.55

成分	量 (g)
実施例8で上述したように作製した、 $\geq 95\%$ の $\beta$ ジーエチルトリメトキシシリル基で末端保護されたポリジメチルシロキサン80%	258.35
沈降性炭酸カルシウム	194.50
粉碎炭酸カルシウム	26.10
メチルトリメトキシラン	13.80
80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシランとの混合物	4.90
テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	1.15
3-メルカプトプロピルトリメトキシラン	0.65
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.55

### 参照例 15 - 試料 9 ~ 12 の調合手順

【 0 0 9 3 】

活性雰囲気を作製した。次いで、ポットを 50 rpm で 10 分間混合した後、30 rpm 及び -27 mmHg (3.599 kPa) で 5 分間混合した。得られたシーラントを、ミキサーの液圧ポットプレスにより Semco (登録商標) チューブにパッケージングした。

【表 9】

の 試 験 の 成 分	成分	量 (g)
	実施例 4 で上述したように作製した、約 70% の β エチルトリメトキシンバータと 30% の α エチルトリメトキシンバータとで末端保護された ポリジメチルシロキサン 80%	1033.40
	沈降性炭酸カルシウム	778.00
	粉碎炭酸カルシウム	104.40
	メチルトリメトキシシラン	55.20
	80% のチタンエチルアセトアセテートと 20% の メチルトリメトキシシランとの混合物	19.60
	テトラ-n-ブトキシチタネート	4.60
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	2.60
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	2.20

10

の 試 験 の 成 分	成分	量 (g)
	実施例 1 で上述したように作製した、≥ 95% の β エチルトリメトキシンバータで末端保護された ポリジメチルシロキサン 80%	1033.40
	沈降性炭酸カルシウム	778.00
	粉碎炭酸カルシウム	104.40
	メチルトリメトキシシラン	55.20
	80% のチタンエチルアセトアセテートと 20% の メチルトリメトキシシランとの混合物	19.60
	テトラ-n-ブトキシチタネート	4.60
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	2.60
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	2.20

20

30

40

50

【表 10】

1 表 試	成分	量(g)	10
	実施例4で上述したように作製した、約70%の βエチルトリメトキシコンバータと30%の αエチルトリメトキシコンバータとで末端保護された ポリジメチルシロキサン100%	1033.40	
	沈降性炭酸カルシウム	778.00	
	粉碎炭酸カルシウム	104.40	
	メチルトリメトキシシラン	55.20	
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%の メチルトリメトキシシランとの混合物	19.60	
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	4.60	
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	2.60	
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	2.20	

2 表 試	成分	量(g)	20
	実施例1で上述したように作製した、≥95%の βエチルトリメトキシコンバータで末端保護された ポリジメチルシロキサン100%	1033.40	
	沈降性炭酸カルシウム	778.00	
	粉碎炭酸カルシウム	104.40	
	メチルトリメトキシシラン	55.20	
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%の メチルトリメトキシシランとの混合物	19.60	
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	4.60	
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	2.60	
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	2.20	

## 【0094】

30 上述のように調製された組成物試料を、以下の試験方法を使用して評価した。

不粘着時間手順

## 【0095】

シーラントの100m<sup>2</sup>1スラブをポリエチレンテレフタレート(PET)片上に引き伸ばした。次いで、PETの小ストリップをシーラントの表面上に軽く押圧して、硬化を確認する。シーラントがPETのストリップに移らない場合、シーラントは不粘着であるとみなす。

スキンオーバー(Skin-Over)時間手順

## 【0096】

シーラントの100m<sup>2</sup>1スラブをPET片上に引き伸ばした。軽く触れたときにシーラントが手袋又は地指に移らない場合、シーラントはスキンオーバーされているとみなす。

クリープ及び回復

## 【0097】

以下の表は、上述のように調製された組成物試料のうちのいくつかで行われた試験を示す。8ミリメートル(mm)の平行平板定応力レオメーター上で、少量の未硬化のシーラントを1.829mmに押圧し、カミソリ刃でトリミングした。シーラントを、指定された時間の間、定位置で硬化させた。次に、指定された時間の間、0.5psi(3.45kPa)の定応力をかけた。次いで、応力を解放し、シーラントを5分間回復させた。より速く硬化するシーラントは、応力期間中にクリープがより少なく、回復期間中にゼロ

40

50

により近くまで回復する。以下に列挙される各ケースでは、より高い割合で - 付加体を有する試料は、クリープがより少なく、回復がより良好である（より回復する）という利点を有した。

#### クリープ及び回復データ

【表 1 1】

試料	硬化時間	応力時間	クリープ(%)	回復(%)
5(比較)	2時間	10秒	5. 76	0. 14
6	2時間	10秒	1. 86	0. 03
7(比較)	3時間	10秒	3. 04	0. 13
8	3時間	10秒	1. 89	0. 05
11(比較)	1時間	2分	121. 76	24. 74
12	1時間	2分	20. 73	2. 3

10

【表 1 2】

表13. 初期硬化

試料番号	説明	不粘着時間(分)	スキンオーバー時間(分)
1(比較)	Speedmixer 70% $\beta$ 30% $\alpha$ ETM	40	19
2	Speedmixer $\geq$ 95% $\beta$ ETM	20	9
3(比較)	Speedmixer 70% $\beta$ 30% $\alpha$ ETM	36	22
4	Speedmixer $\geq$ 95% $\beta$ ETM	20	15
5(比較)	ロスマキサー 70% $\beta$ 30% $\alpha$ ETM	19	14
6	ロスマキサー $\geq$ 95% $\beta$ ETM	12	8
7(比較)	Speedmixer 70% $\beta$ 30% $\alpha$ EHM	47	15
8	Speedmixer $\geq$ 95% $\beta$ EHM	22	15
9(比較)	ロスマキサー 70% $\beta$ 30% $\alpha$ ETM	46	20
10	ロスマキサー $\geq$ 95% $\beta$ ETM	31	17
11(比較)	ロスマキサー 70% $\beta$ 30% $\alpha$ ETM	23	13
12	ロスマキサー $\geq$ 95% $\beta$ ETM	15	8

20

【0098】

上記の表は、95% - 付加工チルトリメトキシシリル基含有ポリジメチルシロキサンと調合された各シーラント組成物が、70% 及び 30% 付加工チルトリメトキシシリル基含有ポリジメチルシロキサンを使用したことを除いて、同じ出発原料を含有する、そのシーラント組成物の対応物よりも速く硬化したことを示す。各例において、不粘着時間は、付加体の含有量が高い（95%）ポリジメチルシロキサンを含有するシーラント組成物が、エチルトリメトキシシリル基の70% 及び 30% 異性体の混合物を有するポリジメチルシロキサンを除いて、同じ出発原料を含有するシーラント組成物と比較したときに、より速い。試料 7 及び 8 が同じスキンオーバー時間を有する 1 例を除く、全ての例では、スキンオーバー時間は、より速かった。全ての試料を並べて試験して、硬化時の温度及び湿度の変動を排除した。

30

#### 実施例 1 6

【0099】

3.56 g の  $V_iSi(OMe)_2Me$  (式中、 $V_i$  はビニルを表し、 $Me$  はメチルを表す) と 4.00 g の  $HSiMe_2OSiMe_2H$  の混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF 中の 0.005 M の  $[Rh(dppf)Cl]_2$  (Rh として 0.01 M) 135 マイクロリットル ( $\mu L$ ) を加えた。混合物を 70 度で 16 時間攪拌した。この段階では全てのビニル試薬が消費され、反応が完了したと判断された。次いで、反応混合物を GC - MS 及び GC - FID により分析したところ、直鎖状異性体 : 分枝状異性体 : 他の未確認の異性体の比が 94 : 5 : 1 であったことを示した。

40

【0100】

全体収率を以下の表 1 4 に示す。

50

【表 1 3】

試薬／生成物	HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> Hに基づくマスバランス
MeSi(OMe) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	62.3%
MeSi(OMe) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CHSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	2.9%
MeSi(OMe) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe(OMe) <sub>2</sub> (及び他の微量二重付加生成物)	8.6%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	23.7%
未確認の副生成物	2.5%

## 実施例 1 7

10

## 【0 1 0 1】

4.00 g の HSi(OMe)<sub>2</sub>Me (38 mモル) と 5.58 g の ViSi(OMe)<sub>3</sub> (38 mモル) との混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF 中の 0.005 M の [Rh(dppf)Cl]<sub>2</sub> (Rhとして 0.01 M) 188 μL を加えた。混合物を 70 °C で 16 時間攪拌した。次いで、反応混合物を GC-MS 及び GC-FID により分析したところ、反応がわずかな程度にしか生じなかつたことが示された。しかしながら、ヒドロシリル化生成物画分は、(OMe)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SiMe(OMe)<sub>2</sub> (4.8% 収率) で全体が構成され、分枝状異性体は観察されなかつた。

全体収率を以下の表 1 5 に示す。

20

## 【0 1 0 2】

【表 1 4】

試薬／生成物	HSi(OMe) <sub>2</sub> Meに基づくマスバランス
(OMe) <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SiMe(OMe) <sub>2</sub>	4.8%
HSi(OMe) <sub>2</sub> Me	95.0%
未確認の副生成物	0.2%

## 実施例 1 8

30

## 【0 1 0 3】

4.00 g の C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Si(OMe)<sub>3</sub> (25 mモル) と 3.31 g の HSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>H (25 mモル) との混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF 中の 0.005 M の [Rh(dppf)Cl]<sub>2</sub> (Rhとして 0.01 M) 123 μL を加えた。混合物を 70 °C で 16 時間攪拌した。次いで、反応混合物を GC-MS 及び GC-FID により分析したところ、反応が部分的に完了し、直鎖状異性体：分枝状異性体：他の未確認の異性体の比が 98.5 : 1.0 : 0.5 であつたことを示した。

## 【0 1 0 4】

全体収率を以下の表 1 6 に示す。

【表 1 5】

試薬／生成物	HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> Hに基づくマスバランス
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	45.1%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CM <sub>3</sub> HSi(OMe) <sub>3</sub>	0.5%
(OMe) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub> 及び 微量他二重付加生成物	5.5%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	47.2%
未確認の副生成物	1.7%

## 実施例 1 9

50

## 【0105】

4.00 g の (5-ヘキセニル) Si(OMe)<sub>3</sub> (20 mモル) と 2.63 g の HSiMe<sub>2</sub>OSiMe<sub>2</sub>H (20 mモル)との混合物を、攪拌子を収容する 20 mL のガラスバイアル瓶に加え、混合物に、THF 中の 0.005 M の [Rh(dppen)Cl]<sub>2</sub> (Rhとして 0.01 M) 9.8 μL を加えた。混合物を 70 °C で 16 時間攪拌した。次いで、反応混合物を GC-MS 及び GC-FID により分析したところ、反応が部分的に完了し、直鎖状ヒドロシリル化生成物：他の異性体の比が 99.5 : 0.5 であったことを示した。

## 【0106】

全体収率を以下の表 17 に示す。

10

## 【表 16】

試薬／生成物	HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> Hに基づくマスバランス
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	69.2%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CMeHSi(OMe) <sub>3</sub> の 他の非直鎖状異性体	0.4%
(OMe) <sub>3</sub> Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>	1.0%
HSiMe <sub>2</sub> OSiMe <sub>2</sub> H	24.1%
未確認の副生成物	5.3%

20

参照例 20 - 以下のシーラント試料 17 ~ 46 の調合手順 (仮想例)

## 【0107】

Speedmixer カップに、以下の表で参照されるポリマーを加えた。メチルトリメトキシシラン、80% のチタンエチルアセトアセテートと 20% のメチルトリメトキシシランとのスラリー、テトラ-n-ブトキシチタネット、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及び N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン、のスラリーを、上述の配合物に見られる比と同等の比で調製した。全ての出発原料が全てのスラリー中に存在するわけではないことに留意されたい。カップに、このスラリーをその出発原料の合計と同等で加えた。次いで、カップを D A C 600.2 V A C - P S p e e d m i x e r 内で、1500 rpm で 1 分間混合した。次に、使用する場合、沈降性炭酸カルシウム及び粉碎炭酸カルシウムの充当分を、カップに加え、2000 rpm で 30 秒間混合した。最後に、カップの内容物を真空環境に露出できるように、カップに、穴を備えるキャップを取り付けた。800 rpm 及び 5 psi (34.5 kPa) で 30 秒間、1500 rpm 及び 5 psi (34.5 kPa) で 30 秒間、並びに 800 rpm 及び 14.7 psi (101.35 kPa) で 30 秒間混合することによって、カップを脱気した。得られたシーラントを、手で操作されたカッププレスにより Semco (登録商標) チューブに移した。出発原料を加える際に、極端でない変動は許容された。

30

40

50

【表 17】

17 試 料	Speedmixer	
	成分	量 (g)
	66.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジルシロキサン (dilsiloxane)で末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	207.19
	沈降性炭酸カルシウム	150.04
	メチルトリメトキシシラン	8.88
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%の メチルトリメトキシシランとのスラリー	3.70
$N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン$		
0.19		

10

18 試 料	Speedmixer	
	成分	量 (g)
	76.6%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジルシロキサンで 末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	207.19
	沈降性炭酸カルシウム	150.04
	メチルトリメトキシシラン	8.88
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%の メチルトリメトキシシランとのスラリー	3.70
$N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン$		
0.19		

20

19 試 料	Speedmixer	
	成分	量 (g)
	86.8%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジルシロキサンで 末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	207.19
	沈降性炭酸カルシウム	150.04
	メチルトリメトキシシラン	8.88
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%の メチルトリメトキシシランとのスラリー	3.70
$N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン$		
0.19		

30

40

50

【表 18】

試料20	Speedmixer	量 (g)
	成分	
	96.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	207.19
	沈降性炭酸カルシウム	150.04
	メチルトリメトキシシラン	8.88
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	3.70
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.19

10

試料21	Speedmixer	量 (g)
	成分	
	65%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン80%	207.19
	沈降性炭酸カルシウム	150.04
	メチルトリメトキシシラン	8.88
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	3.70
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.19

20

試料22	Speedmixer	量 (g)
	成分	
	95%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	207.19
	沈降性炭酸カルシウム	150.04
	メチルトリメトキシシラン	8.88
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	3.70
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.19

30

40

50

【表 19】

試験番号	Speedmixer		量(g)
	成分		
23	66.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%		163.47
	沈降性炭酸カルシウム		118.53
	粉碎炭酸カルシウム		9.75
	メチルトリメトキシシラン		4.83
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー		2.25
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート		0.84
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン		0.33

試験番号	Speedmixer		量(g)
	成分		
24	76.6%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%		163.47
	沈降性炭酸カルシウム		118.53
	粉碎炭酸カルシウム		9.75
	メチルトリメトキシシラン		4.83
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー		2.25
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート		0.84
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン		0.33

試験番号	Speedmixer		量(g)
	成分		
25	86.8%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%		163.47
	沈降性炭酸カルシウム		118.53
	粉碎炭酸カルシウム		9.75
	メチルトリメトキシシラン		4.83
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー		2.25
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート		0.84
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン		0.33

【表 20】

試験番号 26	Speedmixer	
	成分	量 (g)
	96.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	163.47
	沈降性炭酸カルシウム	118.53
	粉碎炭酸カルシウム	9.75
	メチルトリメトキシシラン	4.83
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.25
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	0.84
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン		0.33

試験番号 27	Speedmixer	
	成分	量 (g)
	65%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	163.47
	沈降性炭酸カルシウム	118.53
	粉碎炭酸カルシウム	9.75
	メチルトリメトキシシラン	4.83
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.25
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	0.84
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン		0.33

試験番号 28	Speedmixer	
	成分	量 (g)
	95%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	163.47
	沈降性炭酸カルシウム	118.53
	粉碎炭酸カルシウム	9.75
	メチルトリメトキシシラン	4.83
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.25
	テトラ- <i>n</i> -ブトキシチタネート	0.84
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン		0.33

【表 2 1】

試料29 試験	Speedmixer 成分	量(g)
	66.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	171.9
	沈降性炭酸カルシウム	108.99
	粉碎炭酸カルシウム	62.1
	メチルトリメトキシシラン	7.62
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.76
	テトラ-n-ブトキシチタネート	1.26
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.87
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン		0.39

10

試料30 試験	Speedmixer 成分	量(g)
	76.6%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	171.9
	沈降性炭酸カルシウム	108.99
	粉碎炭酸カルシウム	62.1
	メチルトリメトキシシラン	7.62
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.76
	テトラ-n-ブトキシチタネート	1.26
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.87
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン		0.39

20

試料31 試験	Speedmixer 成分	量(g)
	86.8%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	171.9
	沈降性炭酸カルシウム	108.99
	粉碎炭酸カルシウム	62.1
	メチルトリメトキシシラン	7.62
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.76
	テトラ-n-ブトキシチタネート	1.26
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.87
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン		0.39

30

40

【表22】

試料32	Speedmixer 成分	量(g)
	96.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	171.9
	沈降性炭酸カルシウム	108.99
	粉碎炭酸カルシウム	62.1
	メチルトリメトキシシラン	7.62
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.76
	テトラ-n-ブトキシチタネート	1.26
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.87
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン		0.39

10

試料33	Speedmixer 成分	量(g)
	65%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	171.9
	沈降性炭酸カルシウム	108.99
	粉碎炭酸カルシウム	62.1
	メチルトリメトキシシラン	7.62
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.76
	テトラ-n-ブトキシチタネート	1.26
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.87
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン		0.39

20

試料34	Speedmixer 成分	量(g)
	95%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	171.9
	沈降性炭酸カルシウム	108.99
	粉碎炭酸カルシウム	62.1
	メチルトリメトキシシラン	7.62
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	2.76
	テトラ-n-ブトキシチタネート	1.26
	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	0.87
N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン		0.39

30

40

【表23】

試料35	Speedmixer	量(g)
	成分	
	66.4%のβエチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	158.22
	沈降性炭酸カルシウム	131.22
	メチルトリメトキシシラン	7.26

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 3.3

10

試料36	Speedmixer	量(g)
	成分	
	76.6%のβエチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	158.22
	沈降性炭酸カルシウム	131.22
	メチルトリメトキシシラン	7.26

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 3.3

20

試料37	Speedmixer	量(g)
	成分	
	86.8%のβエチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	158.22
	沈降性炭酸カルシウム	131.22
	メチルトリメトキシシラン	7.26

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 3.3

30

試料38	Speedmixer	量(g)
	成分	
	96.4%のβエチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	158.22
	沈降性炭酸カルシウム	131.22
	メチルトリメトキシシラン	7.26

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 3.3

40

50

【表24】

試料39	Speedmixer	量(g)
	成分	
	65%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	158.22
	沈降性炭酸カルシウム	131.22
	メチルトリメトキシシラン	7.26

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 3.3

10

試料40	Speedmixer	量(g)
	成分	
	95%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	158.22
	沈降性炭酸カルシウム	131.22
	メチルトリメトキシシラン	7.26

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 3.3

20

試料41	Speedmixer	量(g)
	成分	
	66.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	208.04
	沈降性炭酸カルシウム	126.88
	メチルトリメトキシシラン	10.15

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 4.66

N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン 0.28

30

試料42	Speedmixer	量(g)
	成分	
	76.6%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	208.04
	沈降性炭酸カルシウム	126.88
	メチルトリメトキシシラン	10.15

80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー 4.66

N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン 0.28

40

50

【表25】

試料43	Speedmixer 成分	量(g)
	86.8%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	208.04
	沈降性炭酸カルシウム	126.88
	メチルトリメトキシシラン	10.15
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	4.66
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.28

10

試料44	Speedmixer 成分	量(g)
	96.4%の $\beta$ エチルトリメトキシテトラメチルジシロキサンで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	208.04
	沈降性炭酸カルシウム	126.88
	メチルトリメトキシシラン	10.15
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	4.66
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.28

20

試料45	Speedmixer 成分	量(g)
	65%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	208.04
	沈降性炭酸カルシウム	126.88
	メチルトリメトキシシラン	10.15
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	4.66
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.28

30

試料46	Speedmixer 成分	量(g)
	95%の $\beta$ Pr-T EHMで末端保護されたポリジメチルシロキサン100%	208.04
	沈降性炭酸カルシウム	126.88
	メチルトリメトキシシラン	10.15
	80%のチタンエチルアセトアセテートと20%のメチルトリメトキシシランとのスラリー	4.66
	N-(3-(トリメトキシシリル)プロピル)エチレンジアミン	0.28

40

(産業上の利用可能性)

## 【0108】

上記の実施例及び比較例は、ポリオルガノシロキサンが本明細書に記載の方法により調製されたアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーで末端封鎖され、>90モル%の直鎖状二価炭化水素連結基を有し、得られた末端封鎖ポリオルガノシロキサンが縮合反応硬化性組成物に配合される場合、組成物は、より少量の直鎖状二価ヒドロカルビル連結基及びより多量の分枝状二価炭化水素連結基を有するアルコキシ官能性オルガノハイドロジェンシロキサンオリゴマーで末端封鎖されたポリオルガノシロキサンを含有する比較組成物よりも、速く硬化することを示す。

50

---

フロントページの続き

(54)【発明の名称】 コキシシリル末端ポリマーを調製する方法

(72)発明者 ゴーンドローン、ジョン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド, パークウッド ドライブ 2304

(72)発明者 チョウ、シアオユアン

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド, アビゲイル レーン 3112

(72)発明者 ジョンソン、ウィリアム

アメリカ合衆国 ミシガン州 48642 ミッドランド, エリス レーン 1315

(72)発明者 マルシャン、クリスティーヌ

アメリカ合衆国 ミシガン州 48640 ミッドランド, パートリッジ レーン 5904

審査官 堀内 建吾

(56)参考文献 特開2004-107646 (JP, A)

特開平09-268229 (JP, A)

特開2007-077136 (JP, A)

特開平09-012709 (JP, A)

特開2014-214249 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08G

C08L

C08K