

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5324560号
(P5324560)

(45) 発行日 平成25年10月23日(2013.10.23)

(24) 登録日 平成25年7月26日(2013.7.26)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8L 83/06	(2006.01)	CO8L 83/06
CO8K 5/5415	(2006.01)	CO8K 5/5415
CO8K 5/56	(2006.01)	CO8K 5/56
CO8K 3/22	(2006.01)	CO8K 3/22
CO9K 3/10	(2006.01)	CO9K 3/10

G

請求項の数 27 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-500972 (P2010-500972)
 (86) (22) 出願日 平成20年3月26日 (2008.3.26)
 (65) 公表番号 特表2010-522803 (P2010-522803A)
 (43) 公表日 平成22年7月8日 (2010.7.8)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/003950
 (87) 國際公開番号 WO2008/118461
 (87) 國際公開日 平成20年10月2日 (2008.10.2)
 審査請求日 平成23年3月18日 (2011.3.18)
 (31) 優先権主張番号 11/728,904
 (32) 優先日 平成19年3月27日 (2007.3.27)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 508229301
 モメンティブ パフォーマンス マテリア
 ルズ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国ニューヨーク州12188
 , ウォーターフォード, ハドソン・リバー
 ・ロード・260
 (74) 代理人 100087642
 弁理士 古谷 聰
 (74) 代理人 100076680
 弁理士 溝部 孝彦
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】急速深部硬化型シリコーン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硬化型封止剤組成物であつて：

- a) 少なくとも一つのシラノール末端ジオルガノポリシロキサン；
- b) シラノール末端ジオルガノポリシロキサンのための少なくとも一つの架橋剤；
- c) 架橋反応のための少なくとも一つの触媒；
- d) 50から70nmまでの平均粒子径を持ち、全組成物の1から60重量パーセントまでの量の範囲である、前記組成物を急速深部硬化させるための酸化亜鉛；そして、任意選択で

e) アルキル末端ジオルガノポリシロキサン、充填剤、UV安定剤、抗酸化剤、接着促進剤、硬化加速剤、搖変剤、可塑剤、湿気除去剤、顔料、染料、界面活性剤、溶媒、および殺生物剤からなる群より選択される少なくとも一つの添加成分；

を含有し、

ここで前記架橋剤、すなわち成分(b)が、テトラ-N-プロピルシリケート、テトラエチルオルソシリケート、メチルトリメトキシシランおよびビニルトリメトキシシラン(VTMS)からなる群より選択される少なくとも一つである、

硬化型封止剤組成物。

【請求項2】

前記ジオルガノポリシロキサンポリマー、すなわち成分(a)が、式：

M_aD_bD'_c

10

20

を有するシラノール末端ジオルガノポリシロキサンであり、式中、 $a = 2$ であり、 b が 1 と等しいかもしくはそれよりも大きく、 c がゼロもしくは正の整数であり；

$M = (HO)_{3-x-y} R^1_x R^2_y SiO_{1/2}$ であり；

式中、 x が 0、1、もしくは 2 であり、そして y が 0 もしくは 1 のいずれかであり、ただし、 $x + y$ が 2 と等しいかもしくはそれより小さいという条件に従い、 R^1 および R^2 が一価の C₁ から C₆₀ の炭化水素ラジカルである；

$D = R^3 R^4 SiO_{1/2}$ であり；

式中、 R^3 および R^4 が一価の C₁ から C₆₀ の炭化水素ラジカルであり；

$D' = R^5 R^6 SiO_{2/2}$ であり；

式中、 R^5 および R^6 が独立して選択される、一価の C₁ から C₆₀ の炭化水素ラジカルである、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 3】

前記架橋剤、すなわち成分 (b) が、一般式：

$(R^7O)(R^8O)(R^9O)(R^{10}O)Si$

を有し、

式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は独立して選択される、一価の C₁ から C₆₀ の炭化水素ラジカルである、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 4】

前記架橋剤、すなわち成分 (b) が、テトラ - N - プロピルシリケート、テトラエチルオルソシリケート、およびメチルトリメトキシシランからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 5】

前記触媒、すなわち成分 (c) が、スズ触媒である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 6】

前記スズ触媒が、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジメトキシド、オクタン酸スズ、イソブチルスズトリセロエート、ジブチルスズオキシド、可溶化ジブチルスズオキシド、ジブチルスズビス - ジイソオクチルフタラート、ビス - トリプロポキシシリルジオクチルスズ、ジブチルスズビス - アセチルアセトン、シリル化ジブチルスズジオキシド、カルボメトキシフェニルスズトリス - ウベラート、イソブチルスズトリセロエート、ジメチルスズジブチラート、ジメチルスズジ - ネオデカノエート、酒石酸トリエチルスズ、ジブチルスズジベンゾアート、オレイン酸スズ、ナフテン酸スズ、ブチルスズトリ - 2 - エチルヘキシルヘキソエート、およびスズブチレート、およびジオルガノスズビス - ジケトネートからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 5 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 7】

前記触媒、すなわち成分 (c) が、チタン化合物である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 8】

前記チタン化合物が、ジ (イソプロポキシド) チタンビス (エチルアセトアセテート)、ジ (イソブトキシド) チタンビス (エチルアセトアセテート)、ジ (n - ブトキシド) チタンビス (エチルアセトアセテート)、1, 3 - プロパンジオキシチタンビス (エチルアセトアセテート)、チタン (トリエタノールアミネート) イソプロポキシド、ビス (トリエタノールアミノ) チタンジ (メチルジグリコレート)、チタンジイソプロポキシド (ビス - 2, 4 - ペンタンジオネート)、チタンエトキシドイソプロポキシドビス - (2, 4 - ペンタンジオネート)、チタンビス - (2, 4 - ペンタンジオネート) (2 - EHA)、テトラ n - ブチルチタネート、およびテトラ - イソプロピルチタネートからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 7 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 9】

10

20

30

40

50

前記チタン化合物がジ(イソプロポキシド)チタンビス(エチルアセトアセテート)である、請求項8に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項10】

前記接着促進剤が、n-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌラート、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス- -トリメトキシシリルプロピルアミン、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノ官能性トリメトキシシラン、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、-シアノエチルトリメトキシシラン、-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、およびn-エチル-3-トリメトキシシリル-2-メチルプロパンアミン、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項11】

前記好適な充填剤が、粘土、ナノ粘土、有機粘土、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム、コロイド状炭酸カルシウム、ステアリン酸塩もしくはステアリン酸の化合物で処理された炭酸カルシウム；ヒュームドシリカ、沈降シリカ、シリカゲル、疎水化シリカ、親水性シリカゲル、粉碎石英、重質石英、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化チタン、粘土、カオリン、ベントナイトモンモリロナイト、珪藻土、酸化鉄、カーボンブラックおよびグラファイト、タルク、雲母、ならびにそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項12】

前記非イオン性界面活性剤が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化カスターオイル、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーおよびシリコーンとポリエーテルとのコポリマー、シリコンとエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマーとのコポリマー、ならびにそれらの混合物からなる群より選択され、0.1重量パーセントから10重量パーセントまでの範囲の量である、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項13】

前記ジオルガノポリシロキサンポリマー、すなわち成分(a)が、全組成物の5重量パーセントから95重量パーセントまでの量の範囲である、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項14】

前記ジオルガノポリシロキサンポリマー、すなわち成分(a)が、全組成物の20重量パーセントから85重量パーセントまでの量の範囲である、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項15】

前記ジオルガノポリシロキサンポリマー、すなわち成分(a)が、全組成物の30重量パーセントから60重量パーセントまでの量の範囲である、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項16】

前記架橋剤、すなわち成分(b)の量が、全組成物の0.1重量パーセントから10重量パーセントまでの量の範囲である、請求項1に記載の硬化型封止剤組成物。

10

20

30

40

50

【請求項 17】

前記架橋剤、すなわち成分(b)の量が、全組成物の 0 . 3 重量パーセントから 5 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 18】

前記架橋剤、すなわち成分(b)の量が、全組成物の 0 . 5 重量パーセントから 1 . 5 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 19】

前記触媒、すなわち成分(c)の量が、全組成物の 0 . 0 0 1 重量パーセントから 1 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 20】

前記触媒、すなわち成分(c)の量が、全組成物の 0 . 0 0 3 重量パーセントから 0 . 5 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 21】

前記触媒、すなわち成分(c)の量が、全組成物の 0 . 0 0 5 重量パーセントから 0 . 2 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 22】

前記酸化亜鉛、すなわち成分(d)の量が、全組成物の 2 から 3 0 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 23】

前記酸化亜鉛、すなわち成分(d)の量が、全組成物の 5 から 2 0 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 24】

前記充填剤の量が、全組成物の 0 から 9 0 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 25】

前記接着促進剤の量が、全組成物の 0 . 5 重量パーセントから 2 0 重量パーセントまでの量の範囲である、請求項 1 に記載の硬化型封止剤組成物。

【請求項 26】

硬化した、請求項 1 の組成物。

【請求項 27】

硬化した、請求項 1 の硬化型封止剤組成物を含有する封止剤。

10

20

30

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、構造ガラス取付けおよびウェザーシールの用途のためのシリコーン組成物に関する。より詳細には、本発明は、急速深部硬化性を有するシリコーンゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

一液型および二液型の硬化型シリコーン組成物は、当分野で周知されている。一液型系は概して、とりわけ加水分解性シリル官能性と触媒を有するシリコーンポリマーである。湿潤環境にさらされると、シリル基が水と反応してシラノール基を生成し、その結果、縮合して硬化シロキサンネットワークを生成し、この縮合は触媒によって促進される。しかしながらシリコーンポリマー系は典型的にはゆっくりと、すなわち数日から数週間の湿潤環境への暴露によって、硬化する。

【0003】

シリコーンと炭化水素系の組成物の望ましくないゆっくりとした深部硬化速度に対する従来技術による解決は、任意選択の成分としての様々な触媒および他の成分の添加を含む。例えば、Katoらへの米国特許第4,435,536号は、溶媒の含有が貯蔵安定性

50

と加工性とを組成物へと与えている、ビニルポリマーを含有する加水分解性シリル基に基づくワンパックの湿気硬化型組成物を開示する。硬化するとき、組成物は優れた表面硬度および耐候性を有すると述べられている。唯一の溶液の具体的な制約は、それがビニルポリマーおよび硬化触媒と組み合わされたとき沈殿を導かないというもので、それゆえ、それはとりわけ、炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、もしくはエステルであり得る。好ましい溶媒は、具体的に例示される、アルコール、加水分解性エステル、メタノール、オルトギ酸メチル、オルトギ酸トリエチル、メチルトリメトキシシラン、およびけい酸エチルを含む。しかしながら、例示される系は、上昇する温度で薄膜として硬化するよう見え、深部硬化を提供することは示されていない。さらに、例示される溶媒は、ネットワークと反応するかもしくは、硬化するのに従って組成物の中に留まるには揮発性が高すぎるかである。さらに、溶媒として示唆される長鎖アルキルアルコールはシリコーン上の加水分解性基と交換反応をする傾向にあり、容易に加水分解できない長鎖アルコキシ基によってポリマーを効果的に保護し、それによって意図する湿気硬化を妨害する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

重要なことに、急速深部硬化は、特定の封止および／もしくは接着用途（例えば、建築、自動車、断熱ガラスの用途）においてしばしば望まれる。

【0005】

このように、当分野において、この問題を克服する急速深部硬化型湿気硬化型シリコーン組成物に対する必要性が依然存在する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本願発明は、シロキサンポリマーと酸化亜鉛との混合物、ならびにそれらの急速深部硬化性を有する封止剤配合物における使用を開示する。より詳細には、本発明は：

a) 少なくとも一つのシラノール末端ジオルガノポリシロキサン；

b) シラノール末端ジオルガノポリシロキサンのための少なくとも一つの架橋剤；

c) 架橋反応のための少なくとも一つの触媒；

d) 急速深部硬化する量の酸化亜鉛；そして、任意選択で

e) アルキル末端ジオルガノポリシロキサン、充填剤、UV安定剤、抗酸化剤、接着促進剤、硬化加速剤、搖変剤、可塑剤、湿気除去剤、顔料、染料、界面活性剤、溶媒、およびビコイドからなる群より選択される少なくとも一つの添加成分；

を含有する、硬化型封止剤組成物を提供する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の室温硬化型一液および二液型封止剤組成物は、急速深部硬化を独創的に提供する。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、比較例1および2ならびに実施例1および2の「不粘着時間」のグラフ表示である。

【図2】図2は、実施例1および比較例1の「深部硬化」速度のグラフ表示である。

【図3】図3は、実施例2および比較例2の「深部硬化」速度のグラフ表示である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明はシロキサンポリマーと酸化亜鉛の混合物、ならびにそれらの封止剤配合物における使用を開示する。室温加硫可能なシリコーン封止剤において高い熱伝導性と持続的な表面オイルを提供する酸化亜鉛のシリコーン系での存在は、米国特許第5,292,606号および米国特許5,733,960号にそれぞれ報告されている。

【0010】

10

20

30

40

50

ここで理解されるように、封止剤組成物の硬化は、「不粘着時間」すなわち表面硬化、ならびに「深部硬化」すなわち封止剤の厚みに沿った硬化として表現できる。不粘着時間は、封止剤をテフロン鋳型に所望の厚さ（例えば6.35mm）で塗り、異なったインターバルの時間において10gのステンレス鋼（SS）の重りを封止剤上に置くことによって試験される。不粘着時間は、重り表面にまったく物質が付着しない時間である。別の方 10 法として、「深部硬化」すなわち封止剤の厚みに沿った硬化は、完全な硬化を検出するために、一定期間毎に厚みに沿って切り取られた塗られた物質に基づいて試験される。物質が厚みにそって完全に硬化するのに要する時間は、深部硬化と呼ばれ、「厚断面硬化」としても知られる。視覚的な観察以外に、発明者は、封止剤の未硬化の物質を溶媒によって抽出することによって深部硬化を測定するための方法を発明し、ここで以下により詳しく述べる。

【0011】

深部硬化型封止剤組成物のそれぞれの成分の概要は以下のように与えられる。

【0012】

本発明の硬化型組成物は、少なくとも一つのシラノール末端ジオルガノポリシロキサン（a）を含む。

好適なシラノール末端ジオルガノポリシロキサン（a）は一般式：

$M_a D_b D'_c$

のものを含み、

式中、「a」は2であり、そして「b」は1と等しいかもしくはそれより大きく、ならびに「c」はゼロもしくは正であり； 20

Mは

$(H-O)_{3-x-y} R^1_x R^2_y SiO_{1/2}$

であり、

式中、「x」は0、1、もしくは2であり、そして「y」は0もしくは1であり、ただし、 $x+y$ が2と等しいかもしくはそれより小さいという条件に従い、 R^1 および R^2 のそれぞれは独立して60個までの炭素原子の一価の炭化水素基である；

Dは

$R^3 R^4 SiO_{1/2}$ であり、

式中、 R^3 および R^4 のそれぞれは独立して60個までの炭素原子の一価の炭化水素基で 30 あり；

D'は、

$R^5 R^6 SiO_{2/2}$ であり、

式中、 R^5 および R^6 のそれぞれは独立して60個までの炭素原子の一価の炭化水素基である。

【0013】

本発明の一実施態様において、それぞれのポリマー端のケイ素原子がシラノール末端であるジオルガノポリシロキサン（a）の混合の度合いは、全組成物の約5重量パーセントから約95重量パーセントまでの範囲である。本発明の他の実施態様において、ジオルガノポリシロキサンポリマーもしくはジオルガノポリシロキサンポリマー（a）の混合物の混合の度合いは、全組成物の約20重量パーセントから約85重量パーセントまでの範囲である。本発明のさらの他の実施態様において、ジオルガノポリシロキサンポリマー（a）もしくはジオルガノポリシロキサンポリマーの混合物は、全組成物の約30重量パーセントから約60重量パーセントまでの範囲である。 40

【0014】

本発明の好適な架橋剤は一般式：

$(R^7 O) (R^8 O) (R^9 O) (R^{10} O) Si$

のアルキルシリケートを含み、式中、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は独立して選択される、一価のC₁からC₆の炭化水素ラジカルである。

【0015】

他の好適な硬化剤は、テトラ-N-プロピルシリケート(NPS)、テトラエチルオルソシリケートおよびメチルトリメトキシシラン(MTMS)、ビニルトリメトキシシラン(VTMS)、ならびに類似のアルキル置換アルコキシシラン組成物などを含むがそれらには限定されない。

【0016】

本発明の一実施態様において、アルキルシリケート(架橋剤)の混合の度合いは、全組成物の約0.1重量パーセントから約10重量パーセントまでの範囲である。本発明の他の実施態様において、アルキルシリケート(架橋剤)の混合の度合いは、全組成物の約0.3重量パーセントから約5重量パーセントまでの範囲である。本発明のさらの他の実施態様において、アルキルシリケート(架橋剤)の混合の度合いは、全組成物の約0.5重量パーセントから約1.5重量パーセントまでの範囲である。10

【0017】

ここでの使用に好適な触媒(c)は、シリコーン封止剤組成物において架橋を促進するのに有用であると知られている任意のものであり得る。触媒は、金属および非金属触媒を含んでいてよい。本発明において有用な金属縮合触媒の金属部分の例は、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛、鉄、コバルト、アンチモン、マンガン、ビスマス、および亜鉛化合物を含む。

【0018】

本発明の一実施態様によると、シリコーン封止剤組成物において架橋を促進するのに有用なスズ化合物は、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジメトキシド、オクタン酸スズ、イソブチルスズトリセロエート(triceratoate)、ジブチルスズオキシド、可溶化ジブチルスズオキシド、ジブチルスズビス-ジイソオクチルフタラート、ビス-トリプロポキシシリルジオクチルスズ、ジブチルスズビス-アセチルアセトン、シリル化ジブチルスズジオキシド、カルボメトキシフェニルスズトリス-ウベラート、イソブチルスズトリセロエート、ジメチルスズジブチラート、ジメチルスズジ-ネオデカノエート、酒石酸トリエチルスズ、ジブチルスズジベンゾアート、オレイン酸スズ、ナフテン酸スズ、ブチルスズトリ-2-エチルヘキシルヘキソエート、およびスズブチレートなどのようなスズ化合物を含む。20

【0019】

本発明の一実施態様において、架橋反応のための触媒は金属触媒である。本発明の他の実施態様において、金属触媒は、スズ化合物からなる群より選択され、本発明のさらに他の実施態様において、金属触媒は可溶化ジブチルスズオキシドである。30

【0020】

本発明の他の実施態様によると、シリコーン封止剤組成物において架橋を促進するのに有用なチタン化合物は：ジ(イソプロポキシド)チタンビス(エチルアセトアセテート)[Dupont; Tyzor DC]；ジ(イソブトキシド)チタンビス(エチルアセトアセテート)[Johnson Matthey; Vertec KE6]；ジ(n-ブトキシド)チタンビス(エチルアセトアセテート)[Johnson Matthey]；1,3-プロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)；チタン(トリエタノールアミネート)イソプロポキシド[Dupont; Tyzor TE]；ビス(トリエタノールアミノ)チタンジ(メチルジグリコレート)[Sanmar; Isocat ETAM]；チタンジイソプロポキシド(ビス-2,4-ペンタンジオネート)[Dupont; Tyzor AA]；チタンエトキシドイソプロポキシドビス-(2,4-ペンタンジオネート)[Sanmar; Isocat AA65]；チタンビス-(2,4-ペンタンジオネート)(2-EHA)[Johnson Matthey; Vertec XL100]；ならびに例えばテトラn-ブチルチタネートおよびテトラ-イソプロピルチタネートのようなテトラアルキルチタネートなどを含む。40

【0021】

本発明の具体的な一実施態様によると、架橋反応のための触媒はジ(イソプロポキシド)チタンビス(エチルアセトアセテート)である。50

【0022】

本発明の一実施態様において、触媒の混合の度合いは、全組成物の約0.001重量パーセントから約1重量パーセントまでの範囲である。本発明の他の実施態様において、触媒の混合の度合いは、全組成物の約0.003重量パーセントから約0.5重量パーセントまでの範囲である。本発明のさらに他の実施態様において、触媒の混合の度合いは、全組成物の約0.005重量パーセントから約0.2重量パーセントまでの範囲である。

【0023】

本発明の硬化型封止剤組成物は室温硬化型シリコーン封止剤組成物を提供し、その硬化が急速深部硬化を提供する。この急速深部硬化は、室温硬化型シリコーン封止剤組成物における微粒子の酸化亜鉛(d)の存在によって提供され、これは室温硬化型シリコーン封止剤組成物の全組成物の100重量部当たり少なくとも約1重量部の量で存在するときである。本発明の具体的な一実施態様において、酸化亜鉛は、全組成物の100重量部当たり約2から約30重量部の、そしてさらに具体的な実施態様において、全組成物の100重量部当たり約5から約20重量部の量で存在する。

10

【0024】

本発明の微粒子の酸化亜鉛(d)は、約1マイクロメートル(ミクロン)より小さい、約50から約70nmまでの平均粒子径と、約5から約30m²/gまでの表面積とを有する。酸化亜鉛(d)は、約80から約99.9パーセントまでの純度と、約7.0から約9.0までの範囲のpHとを有する。本発明の酸化亜鉛は、White Seal(Indiaから入手可能)；Zincosil AH-90(MLA group of Industries, Kanpur, Indiaから入手可能)；ACS(Aldrich Chemical Co.から入手可能)；酸化亜鉛ナノパウダー(Aldrich Chemical Co.から入手可能)として市販される。

20

【0025】

本発明の具体的な実施態様によると、室温硬化型シリコーン封止剤組成物は、すべての成分が一つのパッケージに含有され、硬化が大気への暴露によって起こる「一液」組成物として得られる。

【0026】

本発明の他の実施態様によると、室温硬化型シリコーン封止剤組成物は、当分野に公知の組成物である「2液」組成物を用いて得られる。2液系において、第一の液はここに記載されるようなポリジオルガノシロキサンと酸化亜鉛とを含有し、そして第二の液はここで上述されるもののような架橋剤を含有する。第二の液はまた、室温硬化型シリコーン組成物のための充填剤および硬化触媒も含有できる。微粒子酸化亜鉛は、第一の液と第二の液のいずれかに添加され得る。これら2液組成物の「液」は、組成物の使用前において、長すぎる期間にすべての成分が混合されるときに起こり得る、早期硬化を防ぐために、個別のパッケージにて保管される。

30

【0027】

さらに、本発明の組成物は、バッチ様式もしくは連続様式のいずれの製造によっても作成することが出来る。好ましくは、シリコーンポリマー、酸化亜鉛、硬化触媒、架橋剤、接着促進剤、可塑剤、充填剤、加工助剤、および他の添加剤のような成分は、所望の封止剤組成物の產生するために連続混練押出機において混合される。第一の液と第二の液の両方はこの方法で作製される。連続混練押出機は、二軸Werner-Pfleiderer押出機または、BussもしくはP.B.Kokneader押出機のようないずれの連続混練押出機であって良い。

40

【0028】

本発明のもっとも広い概念において、すべての成分を連続混練押出機において混合してもよく、それはシリコーンポリマー、酸化亜鉛、可塑剤、縮合触媒、および接着促進剤などである。そのような連続的なプロセスにおいて、押出機は20から200の範囲において稼動されるが、より好ましくは25から60の範囲においてであり、そして、

50

押出機は、混合プロセス中に揮発物質を除去するために部分真空において稼動される。

【0029】

本発明の一実施態様によると、本発明のシリコーン組成物は、接着促進剤として、アルコキシシランもしくはアルコキシシランの混合物をさらに含有する。一実施態様において、接着促進剤は、n-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび1,3,5-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌラートの組み合わせ混合物であってよい。本発明において有用な他の接着促進剤は、n-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス-トリメトキシシリルプロピルアミン、N-フェニル-アミノプロピルトリメトキシシラン、トリアミノ官能性トリメトキシシラン、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、-シアノエチルトリメトキシシラン、-アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、およびn-エチル-3-トリメトキシシリル-2-メチルプロパンアミンなどを含むがそれらに限定されない。

【0030】

アルコキシシラン(接着促進剤)の混合の度合いは、約0.1重量パーセントから約20重量パーセントまでの範囲である。本発明の一実施態様において、接着促進剤は、全組成物の約0.3重量パーセントから約10重量パーセントまでの範囲である。本発明の他の実施態様において、接着促進剤は全組成物の約0.5重量パーセントから約2重量パーセントまでの範囲である。

【0031】

本発明の一実施態様において、本発明の組成物は、硬化したエラストマーのモジュラスを減ずるために可塑剤を含む。可塑剤は、オルガノ基がメチル、ビニル、もしくはフェニルまたはそれらの基の組み合わせである、末端トリオルガノシロキシ単位を有するポリジメチルシロキサンであってよい。例えば、可塑剤もしくはモジュラス還元剤として用いられるポリジメチルシロキサンは通常、100から100,000mpa·sの25で測定される粘度を持ち、ポリマー物質の100重量部当たり80重量部までの量で使用され得る。

【0032】

本発明のシリコーン組成物はまた、充填剤をも含有してよい。本発明の好適な充填剤は、ステアリン酸塩もしくはステアリン酸のような化合物で処理された重質、沈降、およびコロイド状炭酸カルシウム、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、シリカゲル、ならびに疎水化シリカおよびシリカのゲルのような強化シリカ、粉碎および重質石英、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化チタン、珪藻土、酸化鉄、カーボンブラックおよびグラファイト、またはカオリン、ベントナイトもしくはモンモリロナイト、タルク、雲母のような粘土などを含むがそれらに限定されない。

【0033】

本発明の一実施態様において、充填剤は炭酸カルシウム充填剤、シリカ充填剤、もしくはそれらの混合物である。本発明の他の具体的な実施態様において、酸化亜鉛(d)は充填剤へと直接的に添加される。添加される充填剤のタイプおよび量は、硬化シリコーン組成物のための所望の物理特性に依存する。本発明の他の実施態様において、充填剤の量は、全組成物の0重量パーセントから約90重量パーセントまでである。本発明のさらに他の実施態様において、充填剤の量は、全組成物の約5重量パーセントから約60重量パ-

セントまでである。本発明のなおも他の実施態様において、充填剤の量は、全組成物の約10重量パーセントから約40重量パーセントである。充填剤は単一の種または二つもしくはそれ以上の種の混合物であり得る。

【0034】

本発明の組成物は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エトキシ化カスター油、オレイン酸エトキシレート、アルキルフェノールエトキシレート、エチレンオキシド(EO)とプロピレンオキシド(PO)とのコポリマーおよびシリコーンとポリエーテルとのコポリマー(シリコーンポリエーテルコポリマー)、シリコンとエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのコポリマーとのコポリマー、ならびにそれらの混合物からなる界面活性剤の群より選択される非イオン性界面活性剤化合物を、全組成物の0重量パーセントより少しだけ多いものから約10重量パーセントまでの、より好ましくは約0.1重量パーセントから約5重量パーセントまでの、そしてもっとも好ましくは約0.5重量パーセントから約0.75重量パーセントまでの範囲の量で任意選択で含有する。

10

【0035】

本発明の組成物は、室温硫化型(RTV)シリコーン組成物において汎用的に用いられる着色剤および顔料のような他の成分を、それらが所望の特性を妨害しない限り、用いて作製されても良い。

【0036】

本発明の急速深部硬化型シリコーン封止剤組成物は、急速深部硬化が重要である用途における数多くの使用を見出す。例えば、組成物は、窓、天窓、ドア、および自動車を含む関連製品の構成要素としての断熱ガラスユニットもしくはIGユニットにおけるウェザーシールおよび封止剤組成物として用いられる。急速深部硬化型シリコーン封止剤のさらなる使用は、汎用のカーテンウォール被覆システムおよび、例えば、アトリウム天窓、ガラス窓壁などの隣接接続窓パネルを含む。急速深部硬化に付随して、本組成物は、所望の用途における必要なフレキシブル性と弾力性を提供し、それは、例えば温度変化および建築物の沈下による移動などのようなさまざまな状況に起因する拡張や縮小を提供する。

20

【実施例】

【0037】

本発明は以下の非限定的な実施例によって説明される。

30

【0038】

比較例1および2の封止剤配合物の作製。

【表1】

表1

材料	グラム(g) 表記での量
シラノール(30000cst)	34
OMYACARB FT-CaCO ₃	50
ZnO	0
二重処理ヒュームドシリカ	6
ジメチルポリシロキサン可塑剤	10

40

【0039】

比較例1および2は酸化亜鉛を含まずに作製され、表1に示されるさまざまな成分からなる。比較例1および2は同様に、以下の手順を用いてRossミキサーにおいて作製された：34gのシラノールポリマーがRossミキサー内に配置され、10gの可塑剤がRossケトル内に配置された。100まで加熱された。攪拌しながら20gのOmyacaco₃がゆっくりと添加された。2gの二重処理ヒュームドシリカが添加された。混合は15分間続いた。分散が確認された。さらに15gのOmyacaco₃が2gの二重処理ヒュームドシリカとともにゆっくりと添加され、30分間混合された。分散が再び確認された。また別の15gのOmyacaco₃がゆっくりと添加され、さらに2gの二重処理ヒュームドシリカとともに混合され、混合が2時間続いた。混合物は気密性

50

のコンテナへと移された。

【0040】

硬化手順：混合物はその後、それぞれ表2および表3に示される量と成分の触媒、架橋剤、および接着促進剤と混合され、H a u c h i l dスピードミキサーに配置され、9～14日間熟成のため保持された。比較例1および2の混合物はその後、除去され、6.35ミリメートル(1/4")の深さのテフロンの鋳型に注がれた。

【0041】

比較例1は、表2に示されるように、架橋剤メチルトリメトキシシラン(M T M S)および接着促進剤トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌラート(I s o - T)で作製された。

【表2】

表2

比較例1	シラノール+CaCO ₃ +可塑剤+ヒュームドシリカ	48.5g
触媒	チタンイソプロポキシドエチルアセチルアセトネート	0.5g
架橋剤	MTMS	0.9g
接着促進剤	I s o - T	0.2g

【0042】

比較例2は、表3に示されるように、架橋剤ビニルトリメトキシシラン(V T M S)および接着促進剤I s o - Tが用いられたことを除いて、比較例1の通りに作製された。

【表3】

表3

比較例2	シラノール+CaCO ₃ +可塑剤+ヒュームドシリカ	48.5g
触媒	チタンイソプロポキシドエチルアセチルアセトネート	0.5g
架橋剤	VTMS	0.9g
接着促進剤	I s o - T	0.2g

【0043】

実施例1の封止剤配合物の作製。

【表4】

表4

材料	グラム(g)表記での量
シラノール(30000cst)	33
OMYACARB FT-CaCO ₃	45
ZnO	5
二重処理ヒュームドシリカ	6
ジメチルポリシロキサン可塑剤	10

【0044】

実施例1の封止剤配合物は、表4に示された酸化亜鉛と様々な成分で作製された。実施例1はRossミキサー内で以下の手順によって作製された：34gのシラノールポリマーはRossミキサー内に配置され、10gの可塑剤はRossケットル内に配置された。100に加熱された。15gのO my a C a C O₃、2gの二重処理ヒュームドシリカ、および5gの酸化亜鉛が混合しつつゆっくりと添加された。混合は15分間続いた。分散が確認された。さらに15gのO my a C a C O₃と2gの二重処理ヒュームドシリカがゆっくりと混合物へと添加された。混合が30分間続いた。分散が確認された。別の15gのO my a C a C O₃と2gの二重処理ヒュームドシリカがゆっくりと混合物へと添加された。混合は2時間続いた。混合物は気密性のコンテナへと移された。

【0045】

硬化手順：混合物はその後、表5に示される量と成分の触媒、架橋剤、および接着促進

10

20

30

40

50

剤と、H a u c h i l d スピードミキサーにおいて混合され、9～14日間熟成のため保持された。混合物はその後、取り出され、6.35ミリメートル(1/4")の深さのテフロンの鋳型に注がれた。

【0046】

実施例1は架橋剤MTMSと接着促進剤Iso-Tで作製された。

【表5】

表5

実施例1	シラノール+CaCO ₃ +可塑剤+ヒュームドシリカ	48.5g
触媒	チタンイソプロポキシドエチルアセチルアセトネート	0.5g
架橋剤	MTMS	0.9g
接着促進剤	Iso-T	0.2g

10

【0047】

実施例2の封止剤配合物の成分は表6に示される。

【表6】

表6

材料	グラム(g) 表記での量
シラノール(30000cst)	34
OMYACARB FT-CaCO ₃	40
ZnO	10
二重処理ヒュームドシリカ	6
ジメチルポリシロキサン可塑剤	10

20

【0048】

実施例2の封止剤配合物は表6に示される酸化亜鉛とさまざまな成分で作製された。実施例2は以下の手順を用いてRossミキサー内で作製された：34gのシラノールがRossミキサー内に配置され、そして10gの可塑剤がRossケトル内に配置された。100に加熱された。15gのOmya CaCO₃、2gの二重処理ヒュームドシリカ、および10gの酸化亜鉛が混合しつつゆっくりと添加された。混合は15分間続いた。分散が確認された。さらに10gのOmya CaCO₃と2gの二重処理ヒュームドシリカがゆっくりと混合物へと添加された。混合が30分間続いた。分散が確認された。別の15gのOmya CaCO₃と2gの二重処理ヒュームドシリカがゆっくりと混合物へと添加された。混合は2時間続いた。混合物は気密性のコンテナへと移された。

30

【0049】

硬化手順：混合物はその後、表7に示される量と成分の触媒、架橋剤、および接着促進剤と、H a u c h i l d スピードミキサーにおいて混合され、9～14日間熟成のため保持された。混合物はその後、取り出され、6.35ミリメートル(1/4")の深さのテフロンの鋳型に注がれた。

30

【0050】

実施例2は、架橋剤ビニルトリメトキシシラン(VTMS)と接着促進剤Iso-Tならびに表7の様々な成分で作製された。

40

【表7】

表7

実施例2	シラノール+CaCO ₃ +可塑剤+ヒュームドシリカ	48.5g
触媒	チタンイソプロポキシドエチルアセチルアセトネート	0.5g
架橋剤	VTMS	0.9g
接着促進剤	Iso-T	0.2g

【0051】

不粘着時間および深部硬化の測定：実施例1～2および比較例1～2を6.35ミリメ

50

一トル(1/4')の深さのテフロンの鋳型へと投入した後、表面がアルミニウムのスペーサーで作られた。物質が最初に投入された時間で開始して、表面は10gの重りで確認され、それが不粘着であると見出されるまで15分のインターバル(最小)で物質が不粘着であることを測定した。実施例1~2および比較例1~2の不粘着時間のデータは図1に示される。

【0052】

深部硬化は以下のような溶媒膨潤実験によって測定された: 実施例1~2および比較例1~2による樹脂の評価される部分は、型の厚さに沿った切り出しによって得られ(約5グラムの実施例1~2および比較例1~2のそれぞれからのサンプルが得られた)、100mlのトルエンで3日間膨潤された。実施例1~2および比較例1~2からのサンプルはトルエンから取り出され、3日間、周囲環境下で乾燥された。それぞれのサンプルは乾燥の後、再び重さが測られた。重さの差が、実施例1~2および比較例1~2からのトルエンに溶解した未硬化のサンプルの量を提供する。この測定は、封止剤の例をテフロンの鋳型へと投入した後、6, 24、および48時間の後で得られた。未硬化の例のパーセンテージは時間に対してプロットされた。

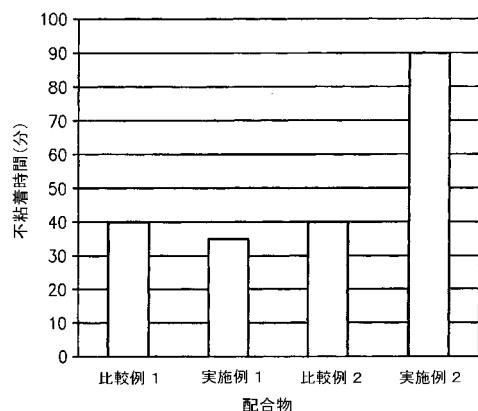
【0053】

比較例1および実施例1の深部硬化データは図2に示され、そして、比較例2および実施例2の深部硬化データは図3に示される。

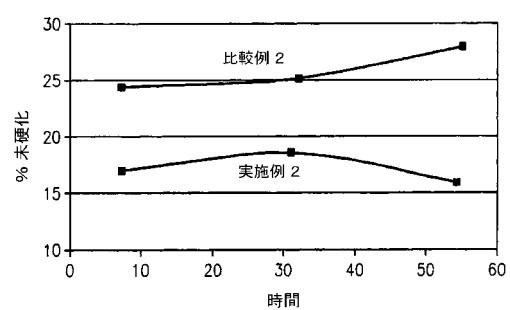
【0054】

本発明のプロセスが特定の実施態様を参照して記載されてきた一方で、当業者は本発明の範囲から離れること無しにさまざまな変更がなされ、その要素が等価物によって置換されても良いことを理解するであろう。特定の状況もしくは物質を本発明の技術へとその本質的な範囲から離れることなく適応させるためにさらに多くの改善が成され得る。それゆえ、本発明は、ベストモードとして開示される特定の実施態様に限定するのではなく、本発明は添付する請求項の範囲に入るすべての実施態様を含むことを意図する。

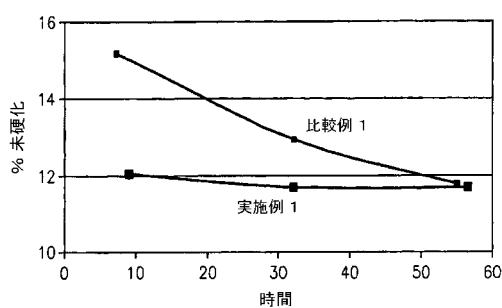
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 K 3/10

Q

(72)発明者 ラマクリシュナン, インドウマシ

インド共和国バンガロール560037, クンダラハリ, アクス・レイアウト, セブンス・メイ
ン, シー - ブロック, 918

(72)発明者 ネサクマー, エドワード, ジョセフ

インド共和国バンガロール560017, パラヤ, ムルゲシュ, ナル・ウインド・トンネル・ロー
ド, フィフス・クロス, アル - サイノ, 18

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2002-338811(JP, A)

特開2002-226708(JP, A)

特開2004-292724(JP, A)

特開2002-201354(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6

C 0 8 K 3 / 0 0 - 5 / 5 9

C 0 9 K 3 / 0 0 - 3 / 3 2