

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4635003号
(P4635003)

(45) 発行日 平成23年2月16日 (2011. 2. 16)

(24) 登録日 平成22年11月26日 (2010. 11. 26)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 83/06 (2006.01) CO8L 83/06
CO8G 77/08 (2006.01) CO8G 77/08

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2006-516268 (P2006-516268)
 (86) (22) 出願日 平成16年6月9日 (2004. 6. 9)
 (65) 公表番号 特表2007-514796 (P2007-514796A)
 (43) 公表日 平成19年6月7日 (2007. 6. 7)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2004/001423
 (87) 国際公開番号 W02005/003222
 (87) 国際公開日 平成17年1月13日 (2005. 1. 13)
 審査請求日 平成18年2月24日 (2006. 2. 24)
 (31) 優先権主張番号 03/07815
 (32) 優先日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 390023135
 ロディア・シミ
 フランス国 オーベルピリエール 933
 OO リュー ド ラ アイ コク 40
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 マルク ショサード
 フランス国 エフ69100 ヴィリユー
 ルバン、リュ ビィオン、24
 (72) 発明者 クリスチアーヌ プレベ
 フランス国 エフ69440 タリュイエ
 ル、リュ ド サント マクシム

審査官 吉備永 秀彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋してシリコンエラストマーになる 1 成分型ポリオルガノシロキサン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

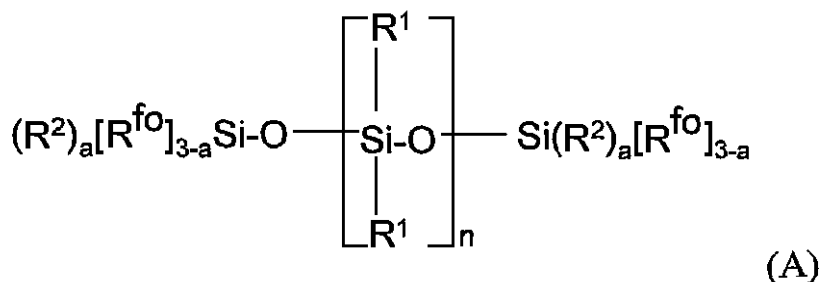
【請求項 1】

湿分の不在下において貯蔵安定性であり、水の存在下で架橋してエラストマーになる 1 成分型ポリオルガノシロキサン (POS) 組成物であって、

次の (A)、(B)、(C)、(D)、(E) 及び (F) :

(A) 次式の少なくとも 1 種の架橋性線状ポリオルガノポリシロキサン A :

【化 1】



10

{ ここで、置換基 R^1 は同一であっても異なってもよく、それぞれ飽和又は不飽和で置換又は非置換の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わし ;

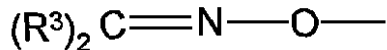
置換基 R^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ飽和又は不飽和で置換又は非置換の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わし ;

20

官能化置換基 R^{f^0} は同一であっても異なってもよく、それぞれ

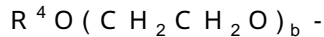
・次式のオキシム残基：

【化 2】



(ここで、 R^3 は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル又は $C_2 \sim C_8$ アルケニルを表わす)

・次式のアルコキシ残基：

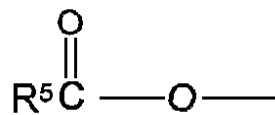


(ここで、 R^4 は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルを表わし、

b は 0 又は 1 である)；

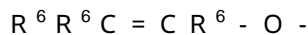
・次式のアシル残基：

【化 3】



(ここで、 R^5 は飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝鎖状で置換又は非置換の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わす)；又は

・次式のエノキシ残基：



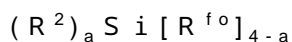
(ここで、 R^6 基は同一であっても異なってもよく、水素又は飽和若しくは不飽和で直鎖状若しくは分枝鎖状で置換若しくは非置換の脂肪族、環状脂肪族若しくは芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わす)；
を表わし、

n は POS-A に 1000 ~ 1000000 mPa・s の範囲の 25 における動的粘度を与えるのに十分な値を有し、

a は 0 又は 1 である}；

(B) 随意としての、式 $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (M 単位)、 $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (D 単位)、 $R^1SiO_{3/2}$ (T 単位) 及び SiO_2 (Q 単位) (ここで、基 R^1 は同一であっても異なってもよく、式 (A) について上で与えた意味を有する) のものから選択される少なくとも 2 個の異なるシロキシ単位を構造中に示し、これらの単位の内の少なくとも 1 つが T 又は Q 単位であり、且つ上で与えた定義に相当する少なくとも 1 個の基 R^{f^0} によって官能化された、少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン樹脂 B (この樹脂は、0.1 ~ 10% の範囲の官能基 R^{f^0} 重量含有率を有し、基 R^1 の一部は基 R^{f^0} であるものとする)；

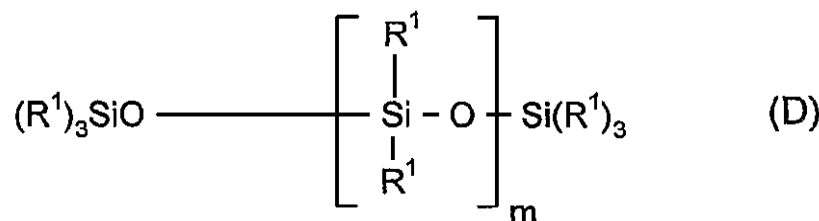
(C) 随意としての、次式の少なくとも 1 種の架橋剤 C：



(ここで、 R^2 、 R^{f^0} 及び a は上で定義した通りである)；

(D) 随意としての、次式の、 R^{f^0} によって官能化されていない少なくとも 1 種の非反応性線状ポリオルガノシロキサン D：

【化 4】



(ここで、置換基 R^1 は同一であっても異なってもよく、式 (A) のポリオルガノシ

10

20

30

40

50

ロキサン A について上で与えた意味を有し、

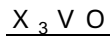
m は式 (D) のポリマーに $10 \sim 200000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲の 25 における動的粘度を与えるのに十分な値を有する) ;

(E) 架橋触媒又は促進剤としての有効量のバナジウム化合物 E ;

(F) 無機充填剤 F ;

を含み、ヒドロキシル化 P O S を本質的に含まないこと、

前記の化合物 E が酸化状態 5 のバナジウムの次式 (E₁) :



(ここで、基 X は同一であっても異なってもよく、アルコキシ又はハロゲン原子から選択される 1 電子基リガンド X、並びにアセチルアセトン、β-ケトエステル、マロン酸エステル、アリル化合物、カルバメート、ジチオカルバメート又はカルボン酸から誘導されるリガンドから選択される 3 電子基リガンド L X から選択される)

の化合物であること、並びに

R^f° によって官能化されたポリマー P O S - A の置換基 R¹、R^f° によって官能化された樹脂 B の置換基 R¹ 及び随意としての非反応性の非官能化ポリマー D の置換基 R¹ が

・ 1 ~ 13 個の炭素原子を有するアルキル及びハロアルキル基、

・ 5 ~ 13 個の炭素原子を有するシクロアルキル及びハロシクロアルキル基、

・ 2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルケニル基、

・ 6 ~ 13 個の炭素原子を有する単核アリール及びハロアリール基、

・ アルキル部分が 2 ~ 3 個の炭素原子を有するシアノアルキル基

より成る群から選択されること

を特徴とする、前記組成物。

【請求項 2】

(H) 少なくとも 1 種の接着促進剤 H 1 をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記バナジウム化合物が $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{VO}$ 、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{VO}$ 、 $[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_3\text{VO}$ 、 $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{CHO}]_3\text{VO}$ 又は $[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)\text{CHO}]_3\text{VO}$ から選択されるトリアルコキシバナデートであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

式 (E₁) 中の X がアルコキシ基 OR であり、ここで、R は直鎖状又は分枝鎖状 C₁ ~ C₁₃ アルキル又は C₃ ~ C₈ シクロアルキルであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記 3 電子基リガンド L X がアセチルアセトナト ($\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$) 及びアリル ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$) 基から選択されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記架橋 / 硬化触媒 E を 0.1 ~ 10 重量部含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 7】

前記官能化置換基 R^f° がアルコキシタイプのものであって、式 $\text{R}^4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b -$ (ここで、R⁴ は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 C₁ ~ C₈ アルキル又は C₃ ~ C₈ シクロアルキルを表わし、

b は 0 又は 1 である)

に相当することを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の組成物を架橋させて硬化させることによって得られ、各種基板に対して粘着することができるエラストマー。

10

20

30

40

50

【請求項 9】

請求項 1 に記載の成分 (A)、(B)、(C)、(D) 及び (F) を含み、ヒドロキシル化 P O S を本質的に含まない、湿分の不在下において貯蔵安定性であり且つ水の存在下で架橋してエラストマーになる 1 成分型ポリオルガノシロキサン (P O S) 組成物用の触媒としての、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のバナジウム化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の分野は、湿分の不在下において貯蔵安定性であり、周囲温度 (例えば 5 ~ 35) において水 (例えば周囲湿分) の存在下で重縮合反応によって架橋して様々な支持体に粘着するエラストマーになる 1 成分型シリコンマスチック (マスチックとは、防水剤や充填剤として用いられる粘質物の総称である) の分野である。

10

【背景技術】

【0002】

重縮合によって架橋するエラストマーの配合中には一般的に、ヒドロキシル化末端を含み且つ随意に $\text{Si}(\text{OR})_a$ 末端を示すようにシランによって予め官能化されたシリコンオイル (一般的にポリジメチルシロキサン (PDMS))、架橋剤 $\text{R}_b\text{Si}(\text{OR}')_{4-b}$ (ここで、 b は 3 未満である)、重縮合触媒、慣用的にはスズ塩又はチタン酸アルキル、補強用充填剤及びその他の随意としての添加剤、例えば増量充填剤、接着促進剤、着色料、殺生物剤等が含まれる。架橋の際に、大気中の湿分 (又は随意としての 2 成分組成物の場合に組成物の一部に導入される湿分) が重縮合反応を可能にし、これがエラストマー網状構造の形成をもたらす。

20

【0003】

これらのエラストマーは、接着結合、気密化及び型成形のような広い利用分野において 1 成分型又は 2 成分型組成物として用いることができる。大気中の湿分によって架橋する 1 成分型製品又はマスチックは、最も大きい市場を有する。

【0004】

シリコンエラストマーをベースとするこのようなマスチックは、特に建築産業において、特に気密化、ジョイント (目地仕上げ)、コーティング及び / 又は組立てのための手段として、用いられている。これら 1 成分型シリコンマスチック (ペースト状形態) の流動学的性質は、これらの用途において大きな注目を集めている。悪天候や熱に対する耐性、低温における可撓性、使いやすさ及び現場で大気中の湿分に触れた際の迅速な架橋 / 硬化に関しても同じである。

30

【0005】

その固化の際に、マスチックは表面スキンを形成し (表面固化)、次いでコア (中心部) において完全に硬化するまで架橋し続ける (コア固化)。固化反応速度はマスチックの本質的な基準である。かくして、できるだけ速い固化反応速度を有するコア架橋性 (即ちコアまで架橋可能な) 1 成分型組成物を得ることができれば、非常に有利である。

【0006】

米国特許第 4 3 5 7 4 4 3 号明細書には、シラノール末端を有するポリジオルガノシロキサン、アルコキシシラン及びバナジウム化合物を含み、周囲温度において架橋することができる 1 成分型組成物が開示されている。この文献には、架橋触媒としてバナジウム化合物を使用し、架橋剤としてアルコキシシランを使用することが述べられている。しかしながら、バナジウム化合物はポリジオルガノシロキサンのシラノール末端に対して高い反応性を示し、従ってバナジウム化合物はポリジオルガノシロキサンの末端にグラフトして架橋剤の働きをする可能性が高い。さらに、組成物がアルコキシシラン (メチルトリメトキシシラン) を含まない場合には、コア架橋能力は組成物の老化後には維持されないようである。この文献は、架橋してエラストマーになることができる組成物中でバナジウム化合物がそれ自体で触媒活性を発揮することができることは示されていない。

40

【0007】

50

ヨーロッパ特許公開第 0 1 6 4 4 7 0 A 号公報には、架橋して剥離性のための薄層を与えることができるシリコン組成物が開示されている。これらの組成物には、特殊なシリコンオイル及び次の群：チタンエステル、ジルコニウムエステル、ハフニウムエステル又はバナジウム酸化物エステル：に属する様々な有機金属触媒が用いられる。この文献の教示は、この触媒が薄層を与えるための特殊な組成物の架橋を引き起こすことができるということに限定されており、これらの触媒がマスチック組成物の分野においてコア架橋をもたらすことができるということを示唆するような教示は何らない。

【特許文献 1】米国特許第 4 3 5 7 4 4 3 号明細書

【特許文献 2】ヨーロッパ特許公開第 0 1 6 4 4 7 0 A 号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、湿分の不在下において貯蔵安定性であり、周囲温度（5～35℃）において（本質的に周囲湿分によってもたらされる）水の存在下で迅速に架橋／硬化して粘着性エラストマーになることができる 1 成分型シリコンマスチック組成物を提供することにある。特に、本発明の目的は、かかる組成物であって、著しく迅速な表面固化反応速度を示して完全なコア固化を示すものを提供することにある。

【0009】

本発明の別の目的は、かかる組成物であって、架橋の際に有毒な揮発性物質を放出しないものを提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

これらの目的及びその他の目的は、湿分の不在下において貯蔵安定性であり、水の存在下で架橋してエラストマーになる 1 成分型ポリオルガノシロキサン（POS）組成物の架橋反応の触媒又は促進剤としてバナジウム化合物を使用することによって達成される。この組成物中の POS は、アルコキシ、オキシム、アシル及び／又はエノキシタイプ、好ましくはアルコキシタイプの官能化末端を示す非ヒドロキシル化架橋性線状 POS である。本発明は、OH 基を含む POS が少ない割合で存在することを除外するものではない。即ち、組成物 1 g 当たり 10 マイクロモル未満の OH が存在していてもよい。実際、これらの POS は、ヒドロキシル化末端を有する POS に対して好適な架橋剤を用い且つ官能化触媒の存在下で官能化反応を行うことによって得ることができ、ヒドロキシル化末端を有する POS 鎖が依然として少々残ることがあり得る。好ましくは、本発明に従う POS は、完全にそれらがなくないものである。この組成物は、その他の慣用の成分（特に充填剤）を追加的に含むことができる。

30

【0011】

かくして、本発明の主題事項は、少なくとも 1 種の架橋性（即ち架橋可能な）線状ポリオルガノポリシロキサン POS、無機充填剤及び架橋触媒を含み、湿分の不在下において貯蔵安定性であり、水の存在下で架橋してエラストマーになる 1 成分型ポリオルガノシロキサン（POS）組成物であって、

前記 POS が非ヒドロキシル化官能化末端、特にアルコキシ、オキシム、アシル及び／又はエノキシタイプ、好ましくはアルコキシタイプの末端を有すること、

40

該組成物がヒドロキシル化 POS を本質的に含まないこと、即ち組成物 1 g 当たりの OH が 10 マイクロモル未満であること、並びに

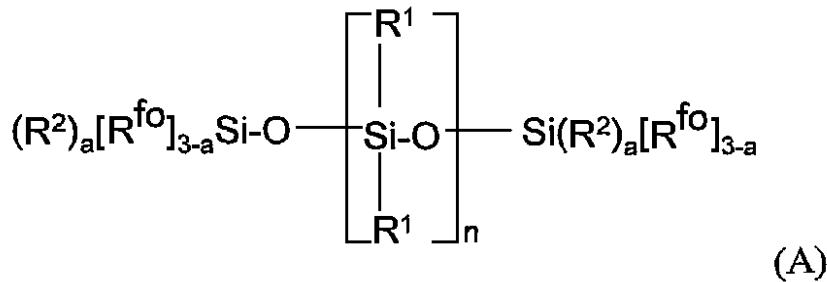
前記触媒がバナジウム化合物であること
を特徴とする、前記組成物にある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

好ましい具体例において、前記組成物は、以下のものを含むことを特徴とする：
（A）次式の少なくとも 1 種の架橋性線状ポリオルガノポリシロキサン A：

【化 1】



10

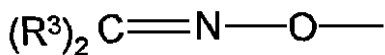
{ ここで、置換基 R^1 は同一であっても異なってもよく、それぞれ飽和又は不飽和で置換又は非置換の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わし；

置換基 R^2 は同一であっても異なってもよく、それぞれ飽和又は不飽和で置換又は非置換の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わし；

官能化置換基 R^{fo} は同一であっても異なってもよく、それぞれ

・次式のオキシム残基：

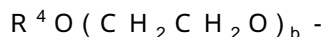
【化 2】



(ここで、 R^3 は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_8$ アルキル、 $C_3 \sim C_8$ シクロアルキル又は $C_2 \sim C_8$ アルケニルを表わす)

20

・次式のアルコキシ残基：

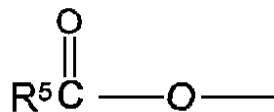


(ここで、 R^4 は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルを表わし、

b は 0 又は 1 である)；

・次式のアシル残基：

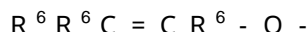
【化 3】



30

(ここで、 R^5 は飽和又は不飽和で直鎖状又は分枝鎖状で置換又は非置換の脂肪族、環状脂肪族又は芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わす)；又は

・次式のエノキシ残基：



(ここで、 R^6 基は同一であっても異なってもよく、水素又は飽和若しくは不飽和で直鎖状若しくは分枝鎖状で置換若しくは非置換の脂肪族、環状脂肪族若しくは芳香族 $C_1 \sim C_{13}$ 一価炭化水素基を表わす)；

を表わし、

40

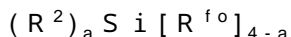
n は POS-A に 1000 ~ 1000000 mPa・s の範囲の 25 における動的粘度を与えるのに十分な値を有し、

a は 0 又は 1 である}；

(B) 随意としての、式 $(R^1)_3SiO_{1/2}$ (M 単位)、 $(R^1)_2SiO_{2/2}$ (D 単位)、 $R^1SiO_{3/2}$ (T 単位) 及び SiO_2 (Q 単位) (ここで、基 R^1 は同一であっても異なってもよく、式 (A) について上で与えた意味を有する) のものから選択される少なくとも 2 個の異なるシロキシ単位を構造中に示し、これらの単位の内の少なくとも 1 つが T 又は Q 単位であり、且つ上で与えた定義に相当する少なくとも 1 個の基 R^{fo} によって官能化された、少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサン樹脂 B (この樹脂は、0.1 ~ 10% の範囲の官能基 R^{fo} 重量含有率を有し、基 R^1 の一部は基 R^{fo} であるものとする)；

50

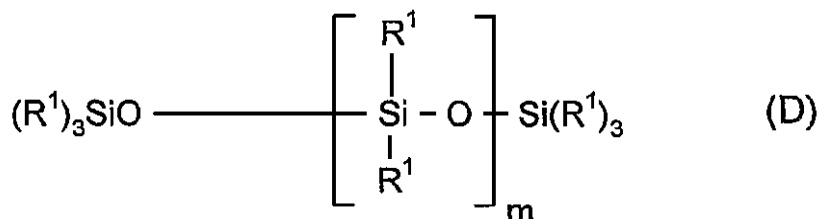
(C) 随意としての、次式の少なくとも1種の架橋剤C：



(ここで、 R^2 、 R^{f0} 及びaは上で定義した通りである)；

(D) 随意としての、次式の、 R^{f0} によって官能化されていない少なくとも1種の非反応性線状ポリオルガノシロキサンD：

【化4】



10

(ここで、置換基 R^1 は同一であっても異なってもよく、式(A)のポリオルガノシロキサンAについて上で与えた意味を有し、

mは式(D)のポリマーに $10 \sim 200000$ mPa・sの範囲の25における動的粘度を与えるのに十分な値を有する)；

(E) 架橋触媒又は促進剤としての有効量のバナジウム化合物E；

(F) 無機充填剤F、特に補強用及び/又は増量充填剤、好ましくはシリカを基剤とするもの；

20

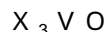
(H) 随意としての、少なくとも1種の補助剤H。

【0013】

前記バナジウム化合物Eは、酸化状態3(V^3)、4(V^4)又は5(V^5)のバナジウムの化合物であることができる。

【0014】

第1の具体例において、化合物Eは V^5 化合物、特に次式(E_1)：



(ここで、基Xは同一であっても異なってもよく、1電子基リガンドX、特にアルコキシ又はハロゲン原子、及び3電子基リガンドLX、特にアセチルアセトン、 β -ケトエステル、マロン酸エステル、アリル化合物、カルバメート、ジチオカルバメート又はカルボン酸から誘導されるリガンドから選択される)の化合物である。

30

【0015】

リガンドの定義は、Didier Astrucによる研究{「Chimie Organometallique」(Organometallic Chemistry)(2000年発行、EDP Sciences社)、特にChapter 1、「Les complexes monometalliques」(Monometallic Complexes)(第31頁以下)を参照}から取り出すことができる。

【0016】

用語「アルコキシ基」とは、より特定的には、Rが直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_{13}$ 、特に $C_1 \sim C_8$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルであるOR基を意味するものとする。この定義に対応する V^5 化合物の例としては、トリアルコキシバナデート、好ましくは $[(CH_3)_2CHO]_3VO$ 、 $(CH_3CH_2O)_3VO$ 、 $[(CH_3)_3CO]_3VO$ 、 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_3VO$ 又は $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_3VO$ を挙げることができる。

40

【0017】

ハロゲン原子としては、Cl、Br及びFを挙げることができ、Clが好ましい。

【0018】

アセチルアセトン又はアリル化合物の誘導体としては、特にアセチルアセトナト($CH_3COCHCOCH_3$)及びアリル($CH_2=CH-CH_2$)基を挙げることができる。

【0019】

50

別の具体例において、化合物 E は V^4 化合物、特に次式 (E_2) :



(ここで、基 X は同一であっても異なってもよく、前記のような 1 電子基リガンド X、特にアルコキシ又はハロゲン原子、及び 3 電子基リガンド LX 、特にアセチルアセトン、 β -ケトエステル、マロン酸エステル、アリル化合物、カルバメート、ジチオカルバメート又はカルボン酸から誘導されるリガンドから選択される) の化合物である。

【0020】

かかる化合物 (E_2) の例としては、 $VOHa_2$ (Ha = ハロゲン、例えば Br、F 及び Cl)、特に $VOCl_2$ 、 $[(CH_3)_2CHO]_2VO$ 、 $(CH_3CH_2O)_2VO$ 、 $[(CH_3)_3CO]_2VO$ 、 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_2VO$ 又は $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_2VO$ を挙げることができる。

10

【0021】

アセチルアセトン又はアリル化合物の誘導体としては、特にアセチルアセトナト ($CH_3COCHCOCH_3$) 及びアリル ($CH_2=CH-CH_2$) 基を挙げることができる。

【0022】

別の具体例において、化合物 E は次式 (E_3) :



{ここで、X 基は同一であっても異なってもよく、ハロゲン、特に Br、F 又は Cl、及びアルコキシ基 OR (ここで、R は特に直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_{13}$ 、特に $C_1 \sim C_8$ 、好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルを表わす) から選択される}

20

の V^4 化合物である。

【0023】

かかるバナジウム化合物 (E_3) の例としては、 $[(CH_3)_2CHO]_4V$ 、 $(CH_3O)_4V$ 、 $(CH_3CH_2O)_4V$ 、 $[(CH_3)_3CO]_4V$ 、 $[(CH_3CH_2)(CH_3)CHO]_4V$ 又は $[(CH_3)_2(CH_2)CHO]_4V$ を挙げることができる。

【0024】

さらに別の具体例において、化合物 E は V^3 化合物、特に次式 (E_4) :



(ここで、基 X は 3 電子基リガンド LX 、特にアセチルアセトン、 β -ケトエステル、マロン酸エステル、アリル化合物、カルバメート、ジチオカルバメート又はカルボン酸から誘導されるリガンドである)

30

の化合物である。アセチルアセトン又はアリル化合物の誘導体としては、特にアセチルアセトナト ($CH_3COCHCOCH_3$) 及びアリル ($CH_2=CH-CH_2$) リガンドを挙げることができる。

【0025】

さらに別の具体例において、化合物 E (E_5) は、5 電子基リガンド L_2X 、特にジエニルリガンド、特にシクロペンタジエニルリガンドを有する V^5 化合物、例えば $(C_5H_5)_2V$ 又は $(C_5H_5)_2VCl_2$ である。

40

【0026】

本発明に従う組成物は、0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 0.5 ~ 6 重量部の架橋 / 硬化触媒 E を含むことができる。

【0027】

触媒は固体又は液体状態にあることができる。これは、単独で添加することもでき、好適な無水溶剤中、例えばシリコンオイル中で添加することもできる。

【0028】

本発明に従う 1 成分型シリコンマシック組成物は、このタイプの製品に特有のすべての有利な特性を有するのに加えて、迅速な架橋反応速度、特に無類の表面固化反応速度をも示す。これは、このタイプの用途における慣用の厚さを有するエラストマー部品、即

50

ち特に 0.5 又は 1 mm ~ 数 cm の範囲の厚さを有するエラストマー状部品を製造するために用いることができる。典型的には、ジョイントの分野においては、厚さは 0.5 又は 1 mm ~ 1.5 又は 2 cm の範囲であることができる。

【0029】

さらに、本発明に従うマスチック組成物は経済性がよく、有利な機械的特性を有する架橋エラストマーをもたらし、このエラストマーは数多くの基板に粘着する。

【0030】

本発明に従う組成物は、必須成分、即ち POS-A が架橋用シラン C から由来する官能化基 R^{f°} によってその末端（一般的に当初はヒドロキシル官能基を有する）を官能化された 1 具体例に相当する。POS-A の前駆体の OH 基は、縮合によって架橋用シラン C の R^{f°} 基と反応する。

10

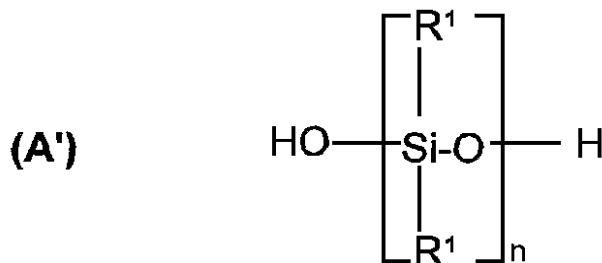
【0031】

POS-A は、当業者に周知の技術に従って官能化される。この官能化 POS-A は、ここで検討される 1 成分型マスチックの、湿分の不在下における安定形態に対応する。実際上は、この安定形態とは、組成物が密封されたカートリッジ中に包装された形態であり、このカートリッジは使用の際に作業者によって開封され、作業者がマスチックを望まれるすべての支持体に塗布することを可能にする。

【0032】

R^{f°} によって官能化された POS-A のヒドロキシル化前駆体 A' は一般的に、次式：

20



（ここで、R¹ 及び n は式 (I) において上で定義した通りである）
の、- ヒドロキシル化ポリジオルガノシロキサンである。

30

【0033】

随意としての R^{f°} によって官能化された樹脂 POS-B は、R^{f°} によって官能化された POS-A と同じ方法で、官能化基 R^{f°} を有する架橋用シリコン C との縮合によって製造することができる。

【0034】

R^{f°} によって官能化された樹脂 POS-B の前駆体は、基 R¹ の一部が OH 基に相当することを除いて、B について上で与えた定義に相当するヒドロキシル化樹脂 POS-B' である。

【0035】

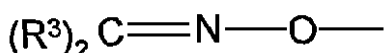
本発明に従う 1 成分型マスチック組成物は、酸タイプのもの（アセトキシ等）であることもでき、中性タイプのもの（オキシム、アルコキシ等）であることもできる。

40

【0036】

本発明の好ましい手筈に従えば、懸案の 1 成分型シリコンマスチック組成物は、どちらかと言えば中性タイプのもの、例えばオキシム又はアルコキシタイプのものであり、即ち、式 A、B 及び C の官能化置換基 R^{f°} は同一であっても異なってもよく、それぞれ・次式のオキシム残基：

【化 6】

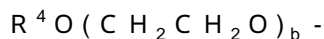


（ここで、R³ は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 C₁ ~ C₈ アルキル、C₃ ~ C₈ シクロアルキ

50

ル又は $C_2 \sim C_8$ アルケニルを表わし、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ビニル及びアリルより成る群から選択される)；及び/又は

・次式のアルコキシ残基：



(ここで、 R^4 は独立的に直鎖状又は分枝鎖状 $C_1 \sim C_8$ アルキル又は $C_3 \sim C_8$ シクロアルキルを表わし、好ましくはメチル、エチル、プロピル、ブチル及びメチルグリコールより成る群から選択され、

b は0又は1である)；

を表わす。

【0037】

本発明のより一層好ましい具体例においては、官能化置換基 R^{f0} はアルコキシタイプのものであって、上で定義した通りの式 $R^4O(OC_2H_4)_b$ に相当する。

【0038】

本発明に従う組成物にとって特に有利な補助剤H又は添加剤の中では、接着促進剤を挙げることができる。

【0039】

かくして、本発明に従う1成分型マスチックPOS組成物は、特に非求核性で非アミン系の少なくとも1種の接着促進剤H1、好ましくは

(1) ケイ素原子に結合した加水分解可能な基、並びに

(2) (メタ)アクリレート、エポキシ及びアルケニル基の群から選択される基で置換された有機基

を同時に有する有機ケイ素化合物から選択される接着促進剤H1、より一層好ましくは

・ビニルトリメトキシシラン(VTMO)、

・3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GLYMO)、

・メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MEMO)、及び

・それらの混合物

より成る群から選択される接着促進剤H1を含むことができる。

【0040】

本発明に従う組成物の構成成分の性状をもう少し詳細に説明すると、 R^{f0} によって官能化されたポリマーPOS-Aの置換基 R^1 、 R^{f0} によって官能化された樹脂Bの置換基 R^1 及び随意としての非官能化ポリマーDの置換基 R^1 は、

・1～13個の炭素原子を有するアルキル及びハロアルキル基、

・5～13個の炭素原子を有するシクロアルキル及びハロシクロアルキル基、

・2～8個の炭素原子を有するアルケニル基、

・6～13個の炭素原子を有する単核アリール及びハロアリール基、

・アルキル部分が2～3個の炭素原子を有するシアノアルキル基

より成る群から選択することができ、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、 n -ヘキシル、フェニル、ビニル及び3,3,3-トリフルオロプロピル基が特に好ましい。

【0041】

さらにより一層特定的には、限定を意図するものではないが、ポリマーPOS-A及び(随意としての)Dについて上に挙げた置換基 R^1 は、次のものを含む：

・1～13個の炭素原子を有するアルキル及びハロアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、デシル、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又は4,4,4,3,3-ペンタフルオロブチル基、

・5～13個の炭素原子を有するシクロアルキル及びハロシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、プロピルシクロヘキシル、2,3-ジフルオロシクロブチル又は3,4-ジフルオロ-5-メチルシクロヘブチル基、

・2～8個の炭素原子を有するアルケニル基、例えばビニル、アリル又はブテン-2-イル基、

10

20

30

40

50

- ・ 6 ~ 13 個の炭素原子を有する単核アリール及びハロアリール基、例えばフェニル、トリル、キシリル、クロロフェニル、ジクロロフェニル又はトリクロロフェニル基、
- ・ アルキル部分が 2 ~ 3 個の炭素原子を有するシアノアルキル基、例えば - シアノエチル及び - シアノプロピル基。

【 0 0 4 2 】

式 (A) の R^{f^0} で官能化されたジオルガノポリシロキサン A 及び随意としての式 (D) の非反応性ジオルガノポリシロキサン D 中に存在するシロキシ単位 $D = (R^1)_2 Si O_{2/2}$ の具体例としては、次のものを挙げるができる：

$(CH_3)_2 Si O$ 、
 $CH_3(CH_2 = CH) Si O$ 、
 $CH_3(C_6H_5) Si O$ 、
 $(C_6H_5)_2 Si O$ 、
 $CF_3CH_2CH_2(CH_3) Si O$ 、
 $NC - CH_2CH_2(CH_3) Si O$ 、
 $NC - CH(CH_3)CH_2(CH_2 = CH) Si O$ 、
 $NC - CH_2CH_2CH_2(C_6H_5) Si O$ 。

【 0 0 4 3 】

本発明においては、式 (A) の官能化ポリマー A として、粘度値及び / 又はケイ素原子に結合した置換基の性状の点で互いに異なる数種のポリマー (好ましくは最初にヒドロキシル化され、次いで R^{f^0} によって官能化されたもの) から成る混合物を用いることもできるということを理解されたい。さらに、式 (A) のポリマー A は随意に、式 $R^1 Si O_{3/2}$ のシロキシ単位 T 及び / 又は式 $Si O_{4/2}$ のシロキシ単位 Q をせいぜい 1 % (この % はケイ素原子 100 個当たりの T 及び / 又は Q 単位の数を表わす) の割合で含むことができるということが指摘されるべきである。式 (D) の非反応性ポリマー D (随意) にも同じことが当てはまる。

【 0 0 4 4 】

官能化ポリマー A の置換基 R^1 及び非反応性の非官能化ポリマー D (随意) の置換基 R^1 としては、工業製品における入手しやすさの理由で、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n - ヘキシル、フェニル、ビニル及び 3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基を用いるのが有利である。これらの置換基の内の少なくとも 80 % (数を基準とする) がメチル基であるのがより一層有利である。

【 0 0 4 5 】

25 における動的粘度が $1000 \sim 1000000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲、好ましくは $10000 \sim 200000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲である官能化ポリマー A を用いる。

【 0 0 4 6 】

非官能化ポリマー D (随意) に関しては、これらは $10 \sim 200000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲、好ましくは $50 \sim 150000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲の 25 における動的粘度を示す。

【 0 0 4 7 】

非反応性の非官能化ポリマー D を用いる場合、これらは全部一度に導入してもよく、いくつかの画分に分けて導入してもよく、組成物の調製のいくつかの工程で導入してもよく、単一の工程で導入してもよい。

【 0 0 4 8 】

可能性としての画分は、性状及び / 又は割合に関して同一であっても異なってもよい。好ましくは、D は単一工程で全部一度に導入する。

【 0 0 4 9 】

好適な又は有利に用いられる R^{f^0} によって官能化された樹脂 POS - B の置換基 R^1 の例としては、官能化ポリマー A 及び非反応性の非官能化ポリマー D (随意) について上に名称を挙げたタイプの各種の基 R^1 を挙げるができる。これらのシリコン樹脂は、よく知られた枝分かれ状ポリオルガノシロキサンポリマーであり、その製造方法は多くの特許明細書中に記載されている。用いることができる樹脂の具体例としては、MQ、MD

10

20

30

40

50

Q、TD及びMDT樹脂を挙げることができる。

【0050】

好ましくは、用いることができる樹脂の例としては、 R^{f0} によって官能化された樹脂POS-Bであって構造中にQ単位を含まないものを挙げることができる。より好ましくは、用いることができる樹脂の例として、T単位を少なくとも20重量%含み、 R^{f0} 基の重量含有率が0.3~5%の範囲である官能化TD及びMDT樹脂を挙げることができる。さらにより一層好ましくは、このタイプの樹脂であって、構造中の置換基 R^1 の少なくとも80%（数を基準とする）がメチル基であるものをを用いる。樹脂Bの官能基 R^{f0} は、M、D及び/又はT単位中に存在することができる。

【0051】

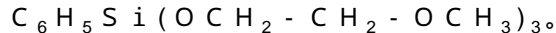
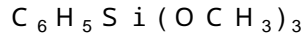
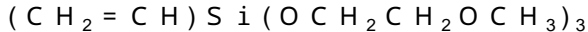
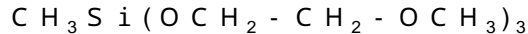
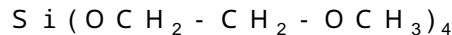
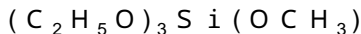
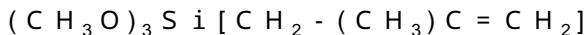
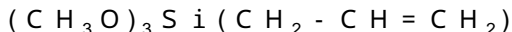
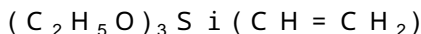
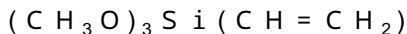
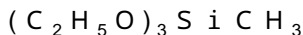
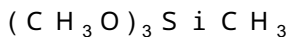
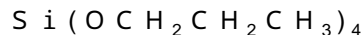
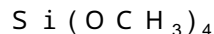
官能化POS-A及び架橋剤Cに関しては、特に好適な置換基 R^2 の具体例としては、官能化ポリマーA及び非反応性の非官能化ポリマーDの置換基 R^1 について上に名称を挙げたものと同じ基を挙げることができる。

【0052】

官能化基 R^{f0} の構成要素である置換基 R^3 、 R^4 及び R^5 に関しては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル及びn-ブチルのような $C_1 \sim C_4$ アルキル基が特に好適であることは明らかであると言及されよう。

【0053】

本発明に従う組成物の好ましい具体例に従えば、最初にヒドロキシル化されたPOSの官能化のために用いられる R^{f0} 基は、アルコキシタイプのものであり、さらにより一層好ましくは以下のものより成る群から選択されるシラン架橋剤Cから得られる：



【0054】

実際上は、官能化基 R^{f0} を有するシラン架橋剤Cは、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $(C_2H_5O)_3Si(OCH_3)$ 、 $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$ 又は $(CH_2=CH)Si(OC_2H_5)_3$ から選択される。

【0055】

本発明の1つの具体例に従えば、POS-A及びバナジウム触媒を含む組成物はまた、上記のような少なくとも1種の架橋剤Cをも含むことができる。

【0056】

無機充填剤Fは、固体の形の非晶質シリカから成ることができる。提供するシリカの物理的状态は重要ではなく、即ち充填剤は粉末、微小パール、グラニュール又はビーズの形で提供することができる。

【0057】

当業者に周知のすべての沈降シリカ又は熱分解法シリカ（若しくはヒュームドシリカ）は、本発明において用いることができる非晶質シリカとして好適である。もちろん、様々

10

20

30

40

50

なシリカのブレンドを用いることもできる。

【0058】

粉末の形の沈降シリカ、粉末の形のヒュームドシリカ又はそれらの混合物が好ましい。それらのBET比表面積は、一般的に $40\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、好ましくは $100\sim300\text{ m}^2/\text{g}$ の範囲である。より一層好ましくは、粉末の形のヒュームドシリカを用いる。

【0059】

1つの別態様に従えば、充填剤Fは、シリカに加えて、不透明化白色充填剤、例えば炭酸カルシウム、酸化チタン又は酸化アルミニウムから成ることができ、さらにはカーボンブラックから成ることさえできる。

【0060】

実施に当たっては、充填剤Fは、平均粒子直径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ より大きい粗大な無機及び/又は有機物質の形で提供することができる。好ましい充填剤には、石英粉末、ケイ藻シリカ、炭酸カルシウム、焼成クレー、ルチルタイプの酸化チタン、鉄、亜鉛、クロム、ジルコニウム又はマグネシウム酸化物、様々な形のアルミナ（水和又は非水和）、窒化ホウ素、リトボン、メタホウ酸バリウム、コルク粉末、木材のおがくず、フタロシアニン、無機及び有機ファイバー、並びに有機ポリマー（ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン又はポリ（塩化ビニル））が包含される。

【0061】

これらの充填剤、特に無機充填剤は、様々な有機ケイ素化合物で処理することによって表面変性されていることができる。この有機ケイ素化合物は、この用途のために通常用いられるものであり、かくしてオルガノクロロシラン、ジオルガノシクロポリシロキサン、ヘキサオルガノジシロキサン、ヘキサオルガノジシラザン又はジオルガノシクロポリシラザンであることができる（フランス国特許第1126884号、同第1136885号、同第1236505号及び英国特許第1024234号の各明細書）。処理された充填剤は大抵の場合、それらの重量の $3\sim30\%$ の有機ケイ素化合物を含む。

【0062】

充填剤の導入目的は、本発明に従う組成物の硬化の結果として得られるエラストマーに良好な機械的特徴及び流動学的特徴を与えることである。単一のタイプの充填剤を導入することもでき、いくつかのタイプの充填剤の混合物を導入することもできる。

【0063】

これらの充填剤と組み合わせて、無機及び/又は有機顔料並びにエラストマーの温度安定性改善剤（希土類金属の塩及び酸化物、例えば酸化第二セリウム及び水酸化第二セリウム）及び/又は耐炎性改善剤を用いることができる。耐炎性改善剤の中では、ハロゲン化有機誘導体、有機リン誘導体、白金誘導体、例えばクロロ白金酸（そのアルカノール若しくはエーテルとの反応生成物）、又は塩化第一白金-オレフィン錯体を挙げることができる。これらの顔料及び添加剤は、合計で充填剤の多くとも $20\text{ 重量}\%$ を占める。

【0064】

本発明の好ましい特徴に従えば、1成分型マスチックPOS組成物は、次のものを含む：

- ・ R^{f0} で官能化された線状ジオルガノポリシロキサンA 100 重量部 、
- ・ ヒドロキシシル化樹脂B $0\sim30\text{ 重量部}$ 、好ましくは $5\sim15\text{ 重量部}$ 、
- ・ 架橋剤C $2\sim15\text{ 重量部}$ 、好ましくは $3.5\sim12\text{ 重量部}$ 、
- ・ 非反応性の非官能化ポリマー線状ジオルガノポリシロキサンD $0\sim60\text{ 重量部}$ 、好ましくは $5\sim60\text{ 重量部}$ 、
- ・ 架橋/硬化触媒E $0.1\sim10\text{ 重量部}$ 、好ましくは $0.5\sim6\text{ 重量部}$ 、
- ・ シリカ及び/又は炭酸塩をベースとする充填剤F $2\sim250\text{ 重量部}$ 、好ましくは $10\sim200\text{ 重量部}$ 、
- ・ 接着促進剤H $0\sim20\text{ 重量部}$ 、特に $0.1\sim20\text{ 重量部}$ 、好ましくは $0.1\sim10\text{ 重量部}$ 。

【0065】

その他の慣用の補助剤及び添加剤Hを本発明に従う組成物に添加することができる。これらは、この組成物が用いられる用途に応じて選択される。

【0066】

本発明に従う組成物は、湿分の存在下において周囲温度、特に5～35の範囲の温度で硬化する。硬化（又は架橋）は、組成物本体の外側から内側に向けて起こる。最初に表面においてスキンが形成し、次いで組成物の本体中で架橋が続く。

【0067】

これらの組成物は、建築産業におけるジョイント、又は建築産業の分野並びに自動車、家庭用電気器具及びエレクトロニクス産業の分野における様々な材料（金属；例えばPVCやPMM Aのようなプラスチック；天然及び合成ゴム；木材；厚紙；陶器；煉瓦；ガラス；石材；コンクリート；石煉瓦材料）の組立て及び接着のような多様な用途のために用いることができる。

【0068】

本発明の別の局面に従えば、本発明の別の主題事項は、前記の1成分型シリコンマッシュ組成物を架橋及び硬化させることによって得られるエラストマー、特に各種支持体に対して粘着することができるエラストマーにある。

【0069】

本発明に従う1成分型オルガノポリシロキサン組成物は、湿分を排除しながら調製され、この調製は、攪拌機を備え、必要ならば真空にすることができ、次いで随意に空気を無水気体、例えば窒素で追い出して置換することができる密閉式反応器中で実施される。

【0070】

装置の例としては、低速分散装置、パドル、プロペラ、アーム若しくはアンカー形ミキサー、遊星型ミキサー、フック形ミキサー、又は一軸若しくは多軸スクリュウ押出機を挙げることができる。

【0071】

本発明のさらなる主題事項は、少なくとも1種の架橋性線状ポリオルガノポリシロキサンPOS及び無機充填剤を含み、湿分の不在下において貯蔵安定性であり、水の存在下で架橋してエラストマーになる1成分型ポリオルガノポリシロキサン（POS）組成物用の触媒としてバナジウム化合物を使用することにより、前記POSは、非ヒドロキシル官能化末端、特にアルコキシ、オキシム、アシル及び/又はエノキシタイプ、好ましくはアルコキシタイプの末端、好ましくはアルコキシタイプの末端を有するものであり、前記組成物は、ヒドロキシル化末端を有するPOSを本質的に（好ましくは全く）含まないものである。この使用の点において、バナジウム化合物、POS、充填剤及びその他の随意成分は、様々な形にあるものであり、上記の通りである。

【実施例】

【0072】

本発明は、以下の非限定的な実施例によってより一層よく理解されるであろう。

【0073】

比較例1：Ti(OBu)₄で触媒されるRTV1の配合物

【0074】

「バタフライ」一軸ミキサーの容器に、
 ・約130000 mPa・sの粘度を有する、ジヒドロキシル化ポリジメチルシロキサンオイル（ヒドロキシル化オイル）791 g、
 ・約100 mPa・sの粘度を有する、トリメチルシリル化ポリジメチルシロキサンオイル（メチル化オイル）240 g、
 ・Breox B225（登録商標）タイプのポリエーテル3.6 g、及び
 ・ピニルトリメトキシシランタイプの架橋剤36.0 g
 を装填する。この全体を200回転/分において2分間混合し、水酸化リチウム官能化触媒4.6 gをこの容器中に導入する。400回転/分で攪拌しながら4分間官能化反応を起こさせ、次いで約150 m²/gの比表面積を有する熱分解法シリカ114 gを添加し

10

20

30

40

50

て中庸撹拌速度（１６０回転／分）及び次いで高撹拌速度（４００回転／分で４分間）で撹拌して、混合物中にシリカを完全に分散させる。

【００７５】

次いで、触媒（チタンテトラブトキシド $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti}$ ）１５．６ｇ（即ち３．８ミリモル／１００ｇ）を３０秒かけて導入する。４００回転／分において４分間、次いで１３０回転／分において６分間、２９ミリバールの真空下で混合を実施する。ペーストが得られ、これを密封されたカートリッジ中に移す。

【００７６】

例２： $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}]_3\text{VO}$ で触媒されるＲＴＶ１の配合物

【００７７】

プロセスは前のプロセスと同一であるが、しかしチタン触媒を導入する代わりにバナジルトリイソプロポキシド（ $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}]_3\text{VO}$ ）触媒１１．２ｇ（即ち３．８ミリモル／１００ｇ）を導入する。

【００７８】

例１及び２の結果：

【表１】

触媒	$\text{Ti}(\text{OBu})_4$		$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}]_3\text{VO}$	
条件	初期	老化後*	初期	老化後*
流動性(30分でのmm)	1	Nd	0	Nd
押出(3バール下で3mmノズル)	60.4	Nd	47.5	Nd
スキン形成時間(分)	11	Nd	1	Nd
不粘着時間(分)	>120	Nd	30	Nd
7日間の架橋の後の特性:				
引張強さ(MPa)	1.95	Nd	2.1	Nd
破断点伸び(%)	650	Nd	590	Nd
100%モジュラス(MPa)	0.36	Nd	0.43	Nd
硬度、6mm (ショアーA)	17.5	11	21	15

* カートリッジを５０ において２１日間の老化（エージング）（促進老化）

Nd = 測定せず。

【００７９】

コメント：バナジウム触媒により、従来の触媒を用いた対照例と同等の特性を有していながら安定な製品が得られる。より高い架橋レベルが観察される。主な利点は、チタン触媒を用いた対照例と比較して、極めて迅速な固化反応速度及び特に表面固化反応速度（上で定義したＳＦＴ及び不粘着時間の両方によって特徴付けられる）をもたらすことである。

【００８０】

老化試験の後に、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}]_3\text{VO}$ で触媒されたマッシュクは、固化に続いて

架橋して、用途に完全に適合した網状構造を形成するのに対して、 $Ti(OBu)_4$ で触媒されたマスチックは収縮する。

【0081】

例3：触媒抜きのペース（ペースト）の合成

【0082】

約50000 mPa・sの粘度を有する、 γ -ジヒドロキシ化ポリジメチルシロキサンオイル（「ヒドロキシ化」オイル）1030 g及びビニルトリメトキシシランタイプの架橋剤33.0 gを、「バタフライ」一軸ミキサーの容器に装填する。全体を200回転/分で2分間混合し、水酸化リチウム官能化触媒4.2 gをこの容器中に導入する。400回転/分で攪拌しながら4分間官能化反応を起こさせ、次いで約150 m²/gの比表面積を有する熱分解法シリカ33.0 gを添加して中庸攪拌速度（160回転/分）及び次いで高攪拌速度（400回転/分で4分間）で攪拌して、混合物中にシリカを完全に分散させる。まあまあ濃密ではあるがまだ流動性がある粘弾性流体が得られる。こうして得られたペーストを真空下でガス抜き（30ミリバールの真空下で130回転/分において6分間）し、次いで貯蔵のために容器中に移す。

10

【0083】

例4：ペーストへの触媒の添加

【0084】

大気中の湿分によって架橋するマスチックを得るために、様々な縮合触媒を、触媒実体の一定モル量に相当する量Xで、例3において得られたペースト（30-X g）に添加した。

20

【0085】

比較した各種触媒は、次のものである：

- ・Atofina社から入手したFascat（登録商標）4202 CL（ジブチルスズジラウレート）（これはスズを18.1%含む）；
- ・チタン酸テトラブチル（「TBT」）（これはチタンを14.1%含む）；
- ・バナジルトリイソプロポキシド $[(CH_3)_2CH-O]_3VO$ （これはバナジウムを20.9%含む）；
- ・三塩化バナジル Cl_3VO （これはバナジウムを29.4%含む）；
- ・ナフテン酸中35%のナフテン酸バナジル（「NaVO」）（これはバナジウムを約30%含む）。

30

【0086】

結果：

【0087】

各組成物の触媒としての能力を3つの方法で評価した：

- ・スキン形成時間「SFT」（表面架橋が観察されるまでの時間）；
- ・24時間での粘着質の手触りの持続（「TF24時間」）；
- ・23 / 50% RHにおいて7日間の架橋の後の硬度（ショアーA）（厚さ約6 mmの円盤形の試験片の上面/底面の硬度）（ASTM規格D-2240）。

【0088】

40

【表 2】

触媒	X(%)	[触媒濃度] ($\mu\text{mol/g}$)	SFT	TF24時間 (yes/no)	硬度(ショアーA)	
					上面	底面
Fascat 4202 CL	2.5	38	10分	No	18.5	17
TBT	1.3	38	30分	No	19	13.5
$[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}]_3\text{VO}$	0.93	38	5分	No	23	13.5
Cl_3VO	0.66	38	5分	No	21	12
「NaVO」	6.5	38	>1時間	No	19	19

10

20

【0089】

コメント

【0090】

バナジル触媒は、良好な架橋を可能にする。バナジルトリイソプロポキシド及び三塩化バナジルについては、固化速度は、チタン触媒及びスズ触媒のものよりはるかに良好である。これらは、24時間前に不粘着質の感触を達成することを可能にする。7日間における硬度は触媒に応じて変わることができ、空気との接触面において20～23ショアーAまでの範囲であることができる。底面（支持体との接触面）もまた、7日間で満足できるレベルの架橋を示し、硬度は依然として12ショアーAより大きく、特にNaVOについては最大のショアーA硬度が得られ、これはコア架橋の存在を示す。

30

【0091】

添付した特許請求の範囲に規定される発明は、上記の説明中に示した特定の具体例に限定されるものではなく、その範囲からも本発明の技術思想からも逸脱しない別形態を包含するということを、はっきり理解すべきである。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-235862(JP,A)
特開昭59-130807(JP,A)
米国特許第04357443(US,A)
特開平08-283588(JP,A)
特開平10-168299(JP,A)
特開昭60-040158(JP,A)
特開昭60-168614(JP,A)
特開昭55-098251(JP,A)
特開2002-121285(JP,A)
特表2002-518534(JP,A)
特表2007-515499(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
C08G 77/00- 77/62
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)