

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-507628
(P2016-507628A)

(43) 公表日 平成28年3月10日(2016.3.10)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	4J002
CO8K 5/5419 (2006.01)	CO8K 5/5419	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2015-557178 (P2015-557178)	(71) 出願人	590001418 ダウ コーニング コーポレーション DOW CORNING CORPORA TION アメリカ合衆国 48686-0994 ミシガン州 ミッドランド ウェスト サ ルツバーグ ロード 2200
(86) (22) 出願日	平成26年2月10日 (2014.2.10)	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(85) 翻訳文提出日	平成27年9月10日 (2015.9.10)	(74) 代理人	100165951 弁理士 吉田 憲悟
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/015619	(74) 代理人	100179866 弁理士 加藤 正樹
(87) 国際公開番号	W02014/124388		
(87) 国際公開日	平成26年8月14日 (2014.8.14)		
(31) 優先権主張番号	61/763, 129		
(32) 優先日	平成25年2月11日 (2013.2.11)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー並びにそれを形成する関連する方法

(57) 【要約】

(i) $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂、(ii) 少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物、(iii) 式 $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_s - SiR^2_2H$ 若しくは $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_t - (HR^2SiO) - SiR^2_3$ 、又はその組合せの末端キャップ剤、及び(iv) 1分子当たり平均少なくとも2個の脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンの、(v) ヒドロシリル化触媒の存在下での反応の反応生成物を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーが開示される。このアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーにおいて、各 R^2 は独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t は独立に $0 \sim 10$ の範囲の値を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーであって、

(i) $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂、

(式中、各 R が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、ただし、少なくとも 1 つの R がアルケニル基であり、

$R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が 0.5 / 1 ~ 1.5 / 1 の範囲の値を有する)

(ii) 少なくとも 1 つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物、

(iii) 式 $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_s - SiR^2_2H$ 若しくは $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_t - (HR^2SiO) - SiR^2_3$ 又はその組合せに従う末端キャップ剤 (式中、各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t がそれぞれ 0 ~ 10 の範囲の値を有する)、及び

(iv) 1 分子当たり平均少なくとも 2 つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサン、を

(v) ヒドロシリル化触媒の存在下で

反応した反応生成物を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 2】

前記樹脂 (i) のシラノール含有量が前記樹脂 (i) の全重量の 1 重量パーセント未満である、請求項 1 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 3】

前記樹脂 (i) が 12,000 ~ 30,000 g / モル (ダルトン) の範囲の重量平均分子量を有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 4】

前記樹脂 (i) が 17,000 ~ 22,000 g / モル (ダルトン) の範囲の重量平均分子量を有する、請求項 1 又は請求項 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 5】

前記アルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物 (ii) が式 $HSi(R^3)_2OSi(R^3)_2CH_2CH_2SiR^3_z(OR^3)_{3-z}$ である (式中、各 R^3 が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素であり、及び添え字 z が 0 又は 1 である)、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 6】

R^2 がメチルである、請求項 5 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 7】

前記樹脂 (i) のアルケニル基の最大 60 重量 % が成分 (ii) のケイ素結合水素原子と反応する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 8】

前記樹脂 (i) のアルケニル基の少なくとも 40 重量 % が成分 (iii) のケイ素結合水素原子と反応する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 9】

前記ポリオルガノシロキサン (iv) が式 (I) $R^4_2R^5SiO(R^4_2SiO)_a$

10

20

30

40

50

($R^4 R^5 SiO$)_b $SiR^4_2 R^5$ 若しくは式 (II) $R^4_3 SiO (R^4_2 SiO)_c (R^4 R^5 SiO)_d SiR^4_3$ のもの、又はその組合せである (式中、各 R^4 が独立に脂肪族不飽和基を含まない一価有機基であり、各 R^5 が独立に脂肪族不飽和有機基であり、添え字 a が 2 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、添え字 b が 0 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、添え字 c が 0 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、及び添え字 d が 4 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、並びに $10(a+b) + 1000$ 及び $10(c+d) + 1000$ である)、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 10】

前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーのアルケニル含有量が前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーの全重量の 0.6 ~ 2.2 重量パーセントを占める、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

10

【請求項 11】

前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーのシラノール含有量が前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーの全重量の 0.3 ~ 2.2 重量パーセントを占める、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 12】

前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーが、酸掃去剤、着色剤、樹脂処理剤、腐食抑制剤、接着促進剤、及びその任意の組合せから選択される少なくとも 1 つの追加の成分を更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

20

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの樹脂処理剤が $R^6 Si(OR^6)_3$ 、 $(R^6_3 Si)_2 NH$ 、及びその組合せを含む (式中、各 R^6 が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基である)、請求項 12 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 14】

アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法であって、

30

(1)

(i) $R_3 SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂

(式中、各 R が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、ただし、少なくとも 1 つの R がアルケニル基であり、

$R_3 SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が 0.5 / 1 ~ 1.5 / 1 の値を有する) と、

(ii) 少なくとも 1 つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物と、

40

(iii) 式 $R^2_3 Si - (R^2_2 SiO)_s - SiR^2_2 H$ 若しくは $R^2_3 Si - (R^2_2 SiO)_t - (HR^2 SiO) - SiR^2_3$ 又はその組合せに従う末端キャップ剤 (式中、各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t がそれぞれ 0 ~ 10 の範囲の値を有する) と、

(iv) 1 分子当たり平均少なくとも 2 つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンと、

(v) ヒドロシリル化触媒と、

を含む成分を同時に反応させてステップ (1) の反応生成物を得ること、及び

(2) 真空下でステップ (1) の前記反応生成物をストリッピングして、任意の過剰の末端キャップ剤 (iii) を除去して前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂

50

及びポリマーを形成すること、

を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法。

【請求項 15】

アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法であって、

(1)

(i) $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂

(式中、各 R が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、ただし、少なくとも 1 つの R がアルケニル基であり、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が 0.5 / 1 ~ 1.5 / 1 の値を有する)と、

(iii) 式 $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_s - SiR^2_2H$ 若しくは $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_t - (HR^2SiO) - SiR^2_3$ 又はその組合せに従う末端キャップ剤 (式中、各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t がそれぞれ 0 ~ 10 の範囲の値を有する)と、

(iv) 1 分子当たり平均少なくとも 2 つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンと、

(iv) ヒドロシリル化触媒と、

を同時に反応させて反応生成物を得ること、及び

(2) (ii) 少なくとも 1 つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシラン官能性オルガノシロキサン化合物をステップ (1) の前記反応生成物に導入して、ステップ (2) の生成物を得ること、及び

(3) 真空下でステップ (2) の前記生成物から過剰の末端キャップ剤 (iii) をストリッピングして、前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成すること、

を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法。

【請求項 16】

前記樹脂 (i) のアルケニル基の最大 60 重量%が成分 (iii) のケイ素結合水素原子と反応する、請求項 14 又は請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記樹脂 (i) のアルケニル基の少なくとも 40 重量%が成分 (iii) のケイ素結合水素原子と反応する、請求項 14 ~ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

少なくとも 1 つの追加の成分を前記形成されたアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーに導入することを更に含み、前記少なくとも 1 つの追加の成分が酸掃去剤、着色剤、樹脂処理剤、腐食抑制剤、接着促進剤、及びその任意の組合せから選択される、請求項 14 ~ 17 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全般的には反応性樹脂及びポリマーに関し、より具体的には、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

エラストマー材料に硬化するポリオルガノシロキサン組成物は周知である。そのような組成物は、硬化性 (例えば、加水分解性、放射線硬化性、又は熱硬化性) 基を有するポリジオルガノシロキサンを架橋剤及び / 又は触媒を必要に応じて混合することにより、作製されることがある。一般に、ポリジオルガノシロキサンは鎖末端当たり 1 ~ 3 個の反応性

10

20

30

40

50

基を有する。次いで、これらの成分を含む組成物は、例えば空気中の水分に暴露することにより硬化することができる。

【0003】

更に、シリコーン接着剤用途などの特定の用途に対する有用性を示すために、充填剤をポリオルガノシロキサン組成物に添加して、得られる組成物の硬化生成物の物理的性質のプロフィール（例えば、引っ張り強さ及び%破断までの伸びを増加させる）を改善することがある。接着性及び分散性などの他の性質も、接着剤用途としての組成物の性能及び商品としての許容性において役割を果たす。

【0004】

分散性に関しては、樹脂は、通常、組成物の流動性をよくするためにシリコーン接着剤用途に含まれ、したがって例えば微細な先端の塗布器から出すときのような、接着剤組成物の系引きを低減することもある。これらの樹脂は、組成物中で非反応性であったり（すなわち、非反応性樹脂である）、又は反応性であって（すなわち、反応性樹脂である）硬化工程時などに組成物の他の成分と反応することがある。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、シリコーン接着剤組成物に導入されてもよく、かつ流動性、改善された機械的性質及び硬化応答の形で追加的なメリットをもたらす、新規な反応性樹脂及びポリマーを提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、(i) $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂、(ii) 少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端で有するアルコキシラン官能性オルガノシロキサン化合物、(iii) 末端キャップ剤、及び(iv) 1分子当たり平均少なくとも2個の脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンを(v) ヒドロシリル化触媒の存在において反応させた反応生成物を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを開示する。

【0007】

本発明では、アルケニル官能性シロキサン樹脂の各Rは、少なくとも1つのRがアルケニル基であるという条件で、独立に1~6個の炭素原子を有する一価炭化水素基である。加えて、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位 / $SiO_{4/2}$ 単位のモル比は、 $0.5/1 \sim 1.5/1$ の範囲の値を有する。

30

【0008】

本発明の末端キャップ剤(iii)は、式 $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_s - SiR^2_2H$ 又は $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_t - (HR^2SiO) - SiR^2_3$ 、又はその組合せであり、式中、各 R^2 は独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t は $0 \sim 10$ の範囲の値を有する。

【0009】

本発明のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーは、広範で多様なシリコーン接着剤用途で利用され得る。このアルコキシ官能性オルガノポリシロキサンポリマー及び樹脂は、これらの接着剤の分散性を助け、及び水分硬化が可能である反応性官能基も提供する。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

冠詞「a」、「an」、及び「the」は、別段記載のない限り、1つ以上を指す。本明細書に記載される全ての量、比率、及びパーセンテージは、別段記載のない限り重量によるものである。全ての動粘度は別段表記のない限り25 で測定された。

【0011】

本発明は、シリコーン接着剤組成物などの接着剤用途で使用され得る、反応性樹脂及び

50

ポリマーに関する。

【0012】

特定の実施形態では、この反応性樹脂及びポリマーは、

(i) $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂であって、少なくとも1つのRがアルケニル基であるという条件で、各Rが独立に1~6個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が0.5/1~1.5/1の範囲の値を有する、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂、

(ii) 少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端で有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物、及び

(iii) 各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t が 0~10 の範囲のそれぞれの値を有する、式 $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_s - SiR^2_2H$ 又は $R^2_3Si - (R^2_2SiO)_t - (HR^2SiO) - SiR^2_3$ 、又はその組合せに従う式の末端キャップ剤、(iv) 1分子当たり平均少なくとも2つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンを、

(v) ヒドロシリル化触媒の存在において反応させた反応生成物を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーである。

【0013】

このアルケニル官能性シロキサン化合物(i)は、特定の実施形態では、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位(すなわち、「M」単位)が $SiO_{4/2}$ 単位(すなわち、「Q」単位)に結合し、その各々が少なくとも1つの他の $SiO_{4/2}$ 単位に結合した、樹脂部分を含む。 $R_3SiO_{1/2}$ 単位においては、上記のように、少なくとも1つのRがアルケニル基であるという条件で、各Rは、独立に6個未満の炭素原子を有する一価炭化水素基である。好適なR基の例としては、メチル、エチル、プロピル、及びペンチルなどのアルキル基、ビニル、アルキル、及び5-ヘキセニルのどのアルケニル基、及びフェニルなどのアリール基が挙げられる。

【0014】

少なくとも1つのR基がアルケニル基であるという条件で、及び更に樹脂(i)が、樹脂(i)の全重量基準で0.5~4重量パーセント、又は1.0~2.2重量パーセントの範囲のアルケニル官能基であるという条件で、少なくとも3分の1、及びより好ましくは実質的に全てのR基はメチル基である。別な言い方をすれば、樹脂(i)のアルケニル基含有量は、樹脂(i)の全重量の0.5~4重量パーセントの範囲である。メチル基を有する好ましい $R_3SiO_{1/2}$ 単位の例は、 $Me_3SiO_{1/2}$ 単位及び $PhMe_2SiO_{1/2}$ 単位を含み、式中、Meはメチル及びPhはフェニルである。

【0015】

加えて、特定の実施形態では、樹脂(i)のシラノール含有量は樹脂(i)の全重量の1重量パーセント未満である。用語「シラノール含有量」は、本明細書で定義されるときは、これらが含まれる特定の分子中のケイ素-ヒドロキシ基の重量パーセントを指し、及び樹脂(i)中のケイ素-ヒドロキシ基の全重量パーセント(すなわち、樹脂中の $Si-OH$ 基の重量パーセント)と本明細書で定義される。

【0016】

本発明の目的のためには、樹脂(i)中の $R_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{4/2}$ 単位の比は、それぞれ0.5:1~1.5:1のモル比を有する。樹脂(i)の全M単位:全Q単位のモル比は0.6:1~1.0:1の間であることが好ましい。上記のM/Qモル比は、 ^{29}Si 核磁気共鳴(NMR)分光法により容易に得ることができる。

【0017】

樹脂(i)は、好ましくは12,000~30,000g/モル(ダルトン)、又は17,000~22,000g/モルの範囲の重量平均分子量 M_w を有する。

【0018】

少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端で有するアルコキシシラン官能性オル

10

20

30

40

50

ガノシロキサン化合物 (i i) は、特定の実施形態では、一般式 $\text{H Si (R }^3\text{) }_2\text{ O Si (R }^3\text{) }_2\text{ CH}_2\text{ CH}_2\text{ Si R }^3\text{ }_z\text{ (OR }^3\text{) }_3\text{ }_z$ を有し、式中、各 R^3 は独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素であり、及び添え字 z は 0 又は 1 である。

【 0 0 1 9 】

あるいは、1つのケイ素結合水素原子を分子末端で有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物 (i i) は、一般式 $\text{H Si (Me) }_2\text{ O Si (Me) }_2\text{ CH}_2\text{ CH}_2\text{ Si (O Me) }_3$ を有し、式中、Me はメチルである。

【 0 0 2 0 】

成分 (i i i) は末端キャップ剤である。末端キャップ剤は、分子当たり1つの水素原子を有するポリオルガノシロキサンであってもよい。代表的な末端キャップ剤は式 (I)、式 (I I)、又はその組合せを有してもよい。式 (I) は $\text{R }^2\text{ }_3\text{ Si - (R }^2\text{ }_2\text{ Si O) }_s\text{ - Si R }^2\text{ }_2\text{ H}$ である。各 R^2 は上述の通りであり、及び独立にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルなどのアルキル、及びフェニル、トリル、キシリル、及びベンジルなどのアリールにより代表される一価炭化水素基であり、及び添え字は 0 ~ 1 0、又は 1 ~ 1 0 の範囲の値、又は 1 を有する。式 (I I) は $\text{R }^2\text{ }_3\text{ Si - (R }^2\text{ }_2\text{ Si O) }_t\text{ - (H R }^2\text{ Si O) - Si R }^2\text{ }_3$ である。この式において、各 R^2 は上述の通りであり、及び独立にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルなどのアルキル、及びフェニル、トリル、キシリル、及びベンジルなどのアリールにより代表される一価炭化水素基である。添え字 t は 0 ~ 1 0 の範囲の値、又は 0 を有する。

10

【 0 0 2 1 】

成分 (i v) は、分子当たり平均少なくとも2つの脂肪族不飽和有機基を有し、成分 (i i) のケイ素と結合した水素原子とヒドロシリル化反応を受ける能力のある、ポリオルガノシロキサンである。成分 (i v) は線状又は分岐した構造を有してもよい。あるいは、成分 (i v) は線状構造を有してもよい。成分 (i v) は、構造、粘度、重合度、及び配列といった少なくとも1つの性質において異なる、2つ以上のポリオルガノシロキサンを含む組合せであってもよい。

20

【 0 0 2 2 】

成分 (i v) は最小平均重合度 (平均 DP) 1 0 0 を有する。あるいは、成分 (i v) の平均 DP は 1 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲にあってもよい。成分 (i v) のポリオルガノシロキサンの分布 DP は 2 峰性となることがある。例えば、成分 (i v) は、ポリオルガノシロキサンの平均 DP が 1 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲にあるとして、DP 6 0 の1つのアルケニル末端ポリオルガノシロキサン、及び DP 1 0 0 超の別のアルケニル末端ポリオルガノシロキサンを含んでもよい。しかしながら、1 0 未満の DP のポリオルガノシロキサンが 1 0 0 超の DP を有するポリオルガノシロキサンが組み合わされたとして、成分 (i v) での使用に好適なポリオルガノシロキサンは、最小重合度 (DP) 1 0 を有する。成分 (i v) に好適なポリオルガノシロキサンは公知であり、市販されている。例えば、Dow Corning (登録商標) SFD - 1 2 8 は 8 0 0 ~ 1 0 0 0 の範囲の DP を有し、Dow Corning (登録商標) SFD - 1 2 0 は 6 0 0 ~ 7 0 0 の範囲の DP を有し、Dow Corning (登録商標) 7 0 3 8 は DP 1 0 0 を有し、及び Dow Corning (登録商標) SFD - 1 1 9 は DP 1 5 0 を有する。これらのビニル末端ポリジメチルシロキサンの全ては、Dow Corning Corporation (Midland , Michigan , USA) から市販されている。成分 (i v) が 2 峰性分布を有する場合には、低 DP を持つポリオルガノシロキサン (低 DP ポリオルガノシロキサン) は高 DP を持つポリオルガノシロキサン (高 DP ポリオルガノシロキサン) よりも少ない量で存在する。例えば、2 峰性分布では、低 DP ポリオルガノシロキサン / 高 DP ポリオルガノシロキサンの比は 1 0 / 9 0 ~ 2 5 / 7 5 の範囲にあってもよい。

30

40

【 0 0 2 3 】

成分 (i v) は、式 (I)、式 (I I)、又はその組合せのポリオルガノシロキサンにより代表される。特定の実施形態では、式 (I) は $\text{R }^4\text{ }_2\text{ R }^5\text{ Si O (R }^4\text{ }_2\text{ Si O) }_a$

50

$(R^4 R^5 SiO)_b SiR^4_2 R^5$ であり、及び式 (II) は $R^4_3 SiO(R^4_2 SiO)_c (R^4 R^5 SiO)_d SiR^4_3$ である。これらの式では、各 R^4 は独立に脂肪族不飽和基を含まない一価有機基であり、各 R^5 は独立に脂肪族不飽和有機基であり、添え字 a は 2 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、添え字 b は 0 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、添え字 c は 0 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、及び添え字 d は 4 ~ 1000 平均値を有する。式 (I) 及び (II) では、 $10(a+b)$ 及び $10(c+d)$ である。

【0024】

R^4 に好適な一価有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、オクチル、オクチル、ウンデシル、及びオクタデシルなどのアルキル、シクロヘキシルなどのシクロアルキル、及びフェニル、トリル、キシリル、ベンジル、及び 2-フェニルエチルなどのアリールにより代表される一価炭化水素基が挙げられるが、それらに限定されない。各 R^5 は独立して、脂肪族不飽和一価有機基である。 R^5 は、ビニル、アリル、プロペニル、及びブテニルなどのアルケニル基、及びエチニル及びプロピニルなどのアルキニル基により代表される、脂肪族不飽和一価炭化水素基であってもよい。

10

【0025】

成分 (iv) 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/メチルビニルシロキサン)、iii) ジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルビニルシロキサン、iv) トリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/メチルビニルシロキサン)、v) トリメチルシロキシ末端ポリメチルビニルシロキサン、vi) 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)、vii) 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)、viii) 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、ix) 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、x) 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/メチルヘキセニルシロキサン)、xi) ジメチルヘキセニルシロキシ末端ポリメチルヘキセニルシロキサン、xii) トリメチルシロキシ末端ポリ(ジメチルシロキサン/メチルヘキセニルシロキサン)、又は xiii) その組合せなどのポリオルガノシロキサンを含んでもよい。

20

【0026】

成分 (v) はヒドロシリル化触媒であり、成分 (i) ~ (iv) の反応を加速する。成分 (v) は成分 (i) ~ (iv) の反応を促進するのに十分な量として添加されてもよく、及びこの量は、例えばこの方法で使用される全ての成分の合算した重量基準で 0.1 パーセント (ppm) ~ 1000 ppm 又は 1 ppm ~ 500 ppm、又は 2 ppm ~ 200、又は 5 ppm ~ 20 ppm の白金族金属を提供するのに充分であってもよい。

30

【0027】

好適なヒドロシリル化触媒 (v) は当業界で公知であり、及び市販されている。成分 (v) は、白金 (Pt)、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、又はイリジウム金属又はその有機金属化合物、又はその組合せから選択される白金族金属を含んでもよい。成分 (v) は、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又はコアシェル形構造物中にミクロカプセル化された白金化合物などの化合物により代表される。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、白金を有する 1, 3-ジエチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。あるいは、触媒は 1, 3-ジエチル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンと白金との錯体を含んでもよい。触媒が白金と低分子量オルガノポリシロキサンとの錯体の場合、触媒の量はこの方法で使用される硬化性シリコン組成物の重量基準で 0.04 ~ 0.4 重量% の範囲であってよい。

40

【0028】

成分 (v) に好適なヒドロシリル化触媒は、例えば、米国特許第 3, 159, 601 号

50

、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。

【0029】

特定の実施形態では、成分(i)及び(iv)から寄与される反応性樹脂及びポリマーのアルケニル含有量(すなわち、ビニル含有量)は、反応性樹脂及びポリマーの全重量の0.6~2.2重量パーセント又は1.0~2.0重量パーセントを占める。

【0030】

特定の実施形態では、成分(ii)から寄与される反応性樹脂及びポリマーのシラノール含有量は、反応性樹脂及びポリマーの全重量の0.3~2.2重量パーセント又は1.0~2.0重量パーセントを占める。

10

【0031】

特定の実施形態では、反応性樹脂及びポリマーが配合され、樹脂(i)のアルケニル基の多くとも60重量%が化合物(ii)のケイ素結合水素原子と反応する。特定の実施形態では、反応性樹脂及びポリマーが配合され、樹脂(i)のアルケニル基の少なくとも40重量%が末端キャップ剤(iii)のケイ素結合水素原子と反応する。

【0032】

成分(i)~(v)に加えて、反応性樹脂及びポリマーは他の任意の成分を含んでもよい。使用されてもよい好適な任意の成分としては、(vi)酸掃去剤、(vii)着色剤、(viii)樹脂処理剤、(ix)腐食抑制剤、(x)接着促進剤、及びその組合せが挙げられるが、それに限定されない。

20

【0033】

成分(vi)は酸掃去剤である。好適な酸掃去剤は酸化マグネシウムなどの金属酸化物を含んでもよい。酸掃去剤は当業界で公知であり、Rhenofit F、Star Mag CX-50、Star Mag CX-150、BLP-3、及びMax Ox 98 LRを含む商品名で市販されている。Rhenofit FはRhein Chemie Corporation(Chardon, OH, USA)からの酸化カルシウムであった。Star Mag CX-50はMerrand International Corp(Portsmouth, NH, USA)からの酸化マグネシウムであった。Mag Ox 98 LRはPremier Chemicals LLC(W. Conshohocken, PA, USA)からの酸化マグネシウムであった。BLP-3はOmya Americas(Cincinnati, OH, USA)からの炭酸カルシウムであった。酸掃去剤(vi)の量は反応性樹脂及びポリマーの全重量基準で0.1%~10%の範囲であってもよい。

30

【0034】

成分(vii)は着色剤(例えば、染料又は顔料)である。好適な着色剤の例としてはカーボンブラック、Stan-Tone 40SP03 Blue(Poly Oneから市販されている)及び着色剤BA 33鉄酸化物顔料(Cathay Pigments(USA), Inc.(Valparaiso, IN 46383 USA)から市販されている)が挙げられる。着色剤の例は公知であり、米国特許第4,962,076号;同第5,051,455号;及び同第5,053,442号に開示されている。反応性樹脂及びポリマーに添加される着色剤の量は、組成物の他の成分、及び選択される着色剤のタイプを含む様々な要素に依存するが、量は反応性樹脂及びポリマーの全重量基準で0.001%~20%の範囲にあってもよい。

40

【0035】

成分(viii)は樹脂処理剤である。好適な樹脂処理剤は式 $R^6Si(OR^6)_3$ 又は $(R^6)_3Si)_2NH$ 、及びその組合せのものであってよく、式中各 R^6 は独立に1~6個の炭素原子を有する一価炭化水素基である。使用される場合、樹脂処理剤は反応性樹脂及びポリマーの全重量1%未満を占める。

50

【0036】

成分(i x)は腐食抑制剤である。好適な腐食抑制剤の例としては、ベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾール、及びR・T・Vanderbiltからの2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール誘導体(CUVAN(登録商標)826)及びアルキルチアジアゾール(CUVAN(登録商標)484)などの市販の腐食抑制剤が挙げられる。成分(i x)の量は、反応性樹脂及びポリマーの全重量基準で0.05%~5%の範囲にあってもよい。

【0037】

成分(x)は接着促進剤である。好適な接着促進剤の例としては、エポキシ官能性アルコキシシランなどのアルコキシシラン、又はメルカプト官能性化合物、アルコキシシラン及びヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサンの組合せ、メルカプト官能性化合物、不飽和化合物、エポキシ官能性シラン、エポキシ官能性シロキサン、エポキシ官能性シラン又はエポキシ官能性シロキサン及びヒドロキシ官能性ポリオルガノシロキサンの反応生成物などの組合せ、又はその組合せが挙げられる。好適な接着促進剤は当業界で公知であり、市販されている。例えば、Silquest(登録商標)A186は、Crompton OSi Specialties(Middlebury, Connecticut, USA)から市販されているベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。CD9050は、金属基材への接着性を提供し、放射線硬化性組成物用に設計された接着促進剤として有用な単官能性酸エステルである。CD9050はSartomer Coから市販されている。SR489Dはトリデシルアクリレートであり、SR395はイソデシルアクリレートであり、SR257はステアリルアクリレートであり、SR506はイソボルニルアクリレーであり、SR833Sはトリシクロデカンジメタノールジアクリレートであり、SR238は1,6ヘキサジオールジアクリレートであり、及びSR351はトリメチロールプロントリアクリレートであり、これらは全てSartomer Coから市販されている。反応性樹脂及びポリマーに添加される接着促進剤(x)の量は、選択される特定の接着促進剤、反応性樹脂及びポリマーの他の成分、及び反応性樹脂及びポリマーの最終使用を含む様々な要素に依存するが、量は反応性樹脂及びポリマーの全重量基準で0.01%~5%の範囲にあってもよい。金属への接着性の促進に有用な他の好適な接着促進剤としては、マレイン酸無水物、メタクリル酸無水物、及びグリシジルメタクリレートが挙げられる。

【0038】

成分(x)は不飽和又はエポキシ官能性アルコキシシランであることができる。好適なエポキシ官能性化合物は、当該技術分野において既知であり、及び市販されており、例えば、米国特許第4,087,585号、同第5,194,649号、同第5,248,715号及び同第5,744,507号(欄4~5)を参照されたい。成分(g)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 $R^7_v Si(OR^8)_{(4-v)}$ を有することができ、式中、添え字vは1、2、若しくは3であり、又はvは1である。

【0039】

各 R^7 は、少なくとも1つの R^7 が、不飽和有機基又はエポキシ官能性有機基であるという条件で、独立して、一価有機基である。 R^7 に対する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)エチルによって代表される。 R^7 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、並びにビニル、アリル、ヘキセニル、ウンデシレニル等の不飽和一価炭化水素基により代表される。

【0040】

R^8 は、各々独立して、1~4個の炭素原子、又は1~2個の炭素原子の未置換飽和炭化水素基である。 R^8 は、メチル、エチル、プロピル及びブチルによって代表される。

【0041】

好適なエポキシ官能性アルコキシシランの例としては、3-グリシドキシプロピルトリ

10

20

30

40

50

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合せが挙げられる。好適な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合せが挙げられる。あるいは、好適な接着促進剤の例としては、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、アルミニウムキレート又はジルコニウムキレートとグリシドキシプロピルトリメトキシシランの組合せと、が挙げられる。

10

【0042】

成分(x)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。成分(x)はエポキシ官能性アルコキシシラン及びエポキシ官能性シロキサンの組合せを含んでもよい。例えば、成分(x)は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び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及びヒドロキシ末端メチルビニルシロキサンの混合物、又は3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン及び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の混合物により代表される。反応生成物としてではなく物理的ブレンドとして使用される場合、これらの化合物は、多分画キットに別個に収容され得る。

20

【0043】

好適なメルカプト官能性化合物としては有機メルカプタン、メルカプト含有シラン、又はその組合せが挙げられる。好適なメルカプト含有シランとしては3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。好適なメルカプト官能性化合物は米国特許第4,962,076号に開示されている。当業者ならば本明細書に記述されている成分が1つ以上又は異なる目的に組成物に添加されてもよいということを認識するであろう。例えば、アルコキシシランは、接着促進剤、充填剤処理剤として及び/又は縮合反応硬化性シリコーン組成物における架橋剤として使用されてもよい。

30

【0044】

反応性樹脂は2つの方法の1つにより形成されてもよい。

【0045】

第1の方法、いわゆる順次添加法では、樹脂(i)及び末端キャップ剤(iii)及びアルケニル官能性ポリオルガノシロキサン(iv)を均一になるまで予備混合し、ヒドロシリル化触媒(v)を添加し、生成物を均一になるまで再度混合し、そこで触媒(v)が樹脂(i)及び末端キャップ剤(iii)の反応を触媒し始める。温度を、樹脂(i)及び末端キャップ剤(iii)の反応を達成するのに十分な温度、例えば35~80の間、例えば40まで上昇させる。次に、アルコキシ官能性オルガノシロキサン化合物(ii)を添加し、及び混合物を最大80で所定の時間、例えば30分間反応させる。この時点で、生成物をいかなる過剰な末端キャップ剤(iii)も除去するのに十分な温度、例えば140で30分間充分な真空でストリッピングした。

40

【0046】

第2の方法のオール-イン-ワン法では、樹脂(i)及びアルコキシ官能性オルガノシロキサン化合物(ii)及び末端キャップ剤(iii)及びアルケニル官能性ポリオルガノシロキサン(iv)を均一になるまで予備混合し、その時点でヒドロシリル化触媒(v)を添加し、及び生成物を均一になるまで再度混合し、そこで触媒(v)が樹脂(i)及び末端キャップ剤(iii)の反応を触媒し始める。温度を、樹脂(i)及び末端キャップ剤(iii)の反応を達成するのに十分な温度、例えば35~80の間、例えば40まで上昇させる。この時点で、生成物をいかなる過剰な末端キャップ剤(iii)も

50

除去するのに十分な温度、例えば140 で30分間十分な真空でストリッピングした。

【0047】

本発明のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーは、広範で多様なシリコン接着剤用途で使用されてもよい。このアルコキシ官能性オルガノポリシロキサンポリマー及び樹脂はこれらの接着剤の分散性を助け、及び水分硬化能力のある反応性官能基も提供する。

【0048】

比較例

これらの実施例は、当業者に本発明を例示することを目的とするものであり、請求項に記載の本発明の範囲を制限するものとして解釈すべきではない。以下の成分を下記の例で使用した。

10

【0049】

NMR：溶液状態の ^{29}Si -及び ^{13}C -NMRスペクトルをMercury VX 400MHzスペクトロメーターで室温(20~22)で16mm Siを含まないプローブ中 CDCl_3 (Isotec)を用いて記録した。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (クロムアセチルアセトネート)(20mM)をNMR試料に緩和剤として添加した。 ^{29}Si NMRスペクトルを79.493MHzで取得し、及び5Hzのローレンツ線の拡がりにより処理した。このスペクトルは ^{29}Si 核の長い緩和時間により半定量的なものに過ぎなかったが、同一条件下で取得されたスペクトルの相対的な比較は定量的であると考えられた。 ^{13}C NMRスペクトルを100.626MHzで取得し、及び3Hzのローレンツ線の拡がりにより処理した。両方の核に対して、典型的には、256~512回の90°パルス幅の走査を共に加えて、適切な感度を得、パルス間の6秒(^{29}Si)又は12秒(^{13}C)の遅延を使用した。ゲートデカップリングを使用して、負の核オーバーハウザー効果を除去した。ケミカルシフトを外部テトラメチルシラン(TMS)に参照した。

20

【0050】

I. 例えば成分のリスト：

DOW CORNING (登録商標) SFD - 120 ; 0.13重量%ビニル線状ポリジメチルシロキサン；

DOW CORNING (登録商標) SFD - 128 ; 0.088重量%ビニル線状ポリジメチルシロキサン；

30

メチル水素シロキサン；1.67重量% SiHメチル水素シリコン環状；

DOW CORNING (登録商標) 2 - 0707 ; 白金触媒0.52重量%白金；

MB2030 - (DOW CORNING (登録商標) SFD - 128 / シリカブレンド)；

メチルトリメトキシシラン(MTM)；DOW CORNING (登録商標) Z6070；

OFS - 1579 / ETS900 - メチル及びエチルトリアセトキシシランの混合物；

ヘキサメチルジシラザン(DOW CORNING (登録商標) 4 - 2839)；

テトラメチルジビニルジシラザン；(DOW CORNING (登録商標) Z - 2484)；

40

(DOW CORNING (登録商標) XCF3 - 6105) - トリメトキシシリルエチル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン(ETM)；

DOW CORNING (登録商標) 2 - 5161 Capperヘプタメチルトリシロキサン；

OFS - 6030シランメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン；

OFS - 2306シランイソブチルトリメトキシシラン(IBTMS)；

アルコキシ化ポリマー1(AP - 1) - DOW CORNING (登録商標) 3 - 0116トリメトキシシリルエチル)テトラメチルジシロキサン末端ポリジメチルシロキサン(DOW CORNING (登録商標) SFD 128), 約60,000cps；

アルコキシ化ポリマー2(AP - 2) - トリメトキシシリルエチル)テトラメチルジ

50

シロキサン末端ポリジメチルシロキサン (DOW CORNING (登録商標) SFD - 120) 約 10,000 cps ;

アルコキシル化ポリマー 3 (AP - 3) DOW CORNING (登録商標) 3 - 17 17 トリメトキシシリルエチル) テトラメチルジシロキサン末端ポリジメチルシロキサン (DOW CORNING (登録商標) SFD - 117)、約 2000 cps ;

アルコキシル化ポリマー 4 (AP - 4) DOW CORNING (登録商標) 3 - 17 19 トリメトキシシリルエチル) テトラメチルジシロキサン末端ポリジメチルシロキサン、約 500 cps ;

DOW CORNING (登録商標) 866 は一液白金付加硬化型接着剤であり ;

DOW CORNING (登録商標) 3 - 6265 は一液白金付加硬化型接着剤であり ;

DOW CORNING (登録商標) 3 - 6265 HP は一液白金付加硬化型接着剤であり ;

MQ樹脂 1 (DC407樹脂) 高シラノール M_w 17,000 ~ 22000 g / モル、シラノール含有量 3.4 重量%、Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, USA) から市販 ;

ViMQ樹脂 1 高ビニル高シラノール MQ (6 - 3444)、ビニル含有量 1.9 重量%、 $M_w = 17,000 \sim 22000$ g / モル、シラノール含有量 1.5 重量%、Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, USA) から市販 ;

ViMQ樹脂 2 高ビニル低シラノール MQ (DOW CORNING (登録商標) PL 3444)、ビニル含有量 1.9 重量%、 $M_w = 17,000 \sim 22000$ g / モル、シラノール含有量 0.3 ~ 1.0 重量%、Dow Corning Corporation (Midland, Michigan, USA) から市販 ;

ジアリルマレート (DAM)、Bimax Inc. (Glen Rock, Pennsylvania) から市販 ;

アリルメタクリレート (AMA)、BASF Corporation (Florham Park, New Jersey) から市販 ;

ブチル化ヒドロキシルエン (BHT)、Sigma Aldrich (Milwaukee, Wisconsin) から市販 ;

酸化マグネシウム (MAGOX SUPER PREMIUM)、Premier Magnesia (W. Conshohocken, PA 19428 USA) から市販 ;

BA33 鉄酸化物顔料、Cathay Pigments (USA), Inc. (Valparaiso, IN 46383 USA) から市販 ;

Varox (登録商標) DCBP-50 Paste、R T Vanderbilt Co. (Norwalk CT 06856 USA) から市販 ;

Perkadox L-50-PS、Akzo Nobel Polymer LLC (Chicago IL USA) の製品 ;

TAIC ; トリアリルイソシアヌレート、Sigma-Aldrich Corp (St. Louis, MO, USA) ;

TYZOR TNBT、Dorf Ketal Speciality Catalysts, LLC (3727 Greenbriar Dr., Stafford, TX 77477 USA) から市販 ;

A-1110 は Momentive Performance Materials Inc (Albany NY USA) から市販されている Silquest A1110 であり ;

A-186 は Momentive Performance Materials Inc (Albany NY USA) から市販されている Silquest A186 であり ;

10

20

30

40

50

TINOPAL OB、蛍光増白剤、BASF Corporation (100 Campus Drive Florham Park, New Jersey 07932.) ; USA ;

2-メルカプトベンゾチアゾール、Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, MO, USA) から市販 ;

トリフルオロ酢酸 (TFAA)、Sigma-Aldrich Corp. (St. Louis, MO, USA) から市販 ;

トリフルオロメタンスルホン酸、トリフル酸 (FC-24)、3M Corporation (St. Paul, MN 55144-1000 USA) から市販 ;

【0051】

II. 例に対する基材のリスト :

Alclad (商標) アルミニウムタイプ AD Q - パネル 2024 T3、Q-Lab Corporation (800 Canterbury Rd., Cleveland, OH 44145 USA) から市販 ;

【0052】

III. 例に対する使用装置 :

下記の全てのブレンドを空気式ペイルポンプにより供給され、及び Zenith 2.92CC/回転ギアポンプにより計量注入される、空気式高剪断ミキサーにより行った。触媒フィードを Isco 500D 注射器ポンプにより行った。

【0053】

全ての押し出し実験を Century 製のモジュラー 30mm 共回転の完全相互噛み合い型二軸押し出し機で行った。押し出し機は 15HP AC モーターで駆動され、最大 500rpm のスクリー速度を生じることができる。各スクリーの実際の直径は 30.7mm であり、チャンネル深さは 4.8mm である。自由空間断面積は 4.77cm² である。機械の全長 : 直径比は 42 : 1 L/D (12 バレル) であり、477cm³ の全自由加工容積を有する。使用されたスクリー要素は右巻き及び左巻きの搬送スクリー及び混練ブロックからなるものであった。

【0054】

IV. アルコキシル化樹脂ポリマーブレンドを含む接着剤組成物の粘度に対する評価

A. アルコキシル化樹脂ポリマーブレンド (ARPB) の合成

アルコキシル化樹脂ポリマーブレンド (ARPB) を次の 2 つの方法の 1 つにより作製した。1) アルコキシル化剤を別個に添加し、続いてモノヒドリドシリコンキャップ剤 (すなわち、末端キャップ剤) を樹脂ポリマーブレンド (RPB) に添加する方法、又はアルコキシル化剤及び末端キャップ剤を RPB にオール-イン-ワンで連続的に添加するより好ましい方法。

【0055】

最初に、成分 1 及び 3 (下記の表 1 を参照) を 10 分間混合することにより試料 A を作製した。反応を成分 2 の添加により触媒した。次いで、成分 1 ~ 3 を 40 で 30 分間反応させ、その時点で成分 4 を添加し及び混合物を最高 80 で 30 分間反応させ続けた。この時点で、生成物を十分な真空で 140 で 30 分間ストリッピングした。

【0056】

成分 1、3、及び 4 を 10 分間混合し、次いで成分 2 を添加し、及び生成物を 10 分間混合することにより、試料 B、C 及び D を作製した。次いで、生成物を 40 で 10 分間加熱した。次いで、温度を 76 まで上げ、及び 30 分間保持した。この時点で、生成物を十分な真空で 140 で 30 分間ストリッピングした。試料 A ~ D の組成を表 1 に要約する。

【0057】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

成分 #	試料A	試料B	試料C	試料D
1. 樹脂ポリマーブレンドRPB ¹	88.8	88.8	89	89
2. 白金触媒 ²	0.15	0.15	0.15	0.15
3. ETM ³	6.2	6.2	5.5	5
4. 末端キャップ剤 ⁴	5	5	5.5	6
組成物の性質				
SiH:Vi比ETM	0.6	0.6	0.53	0.48
SiH:Vi比末端キャップ剤	0.64	0.64	0.7	0.76
全SiH:Vi比	1.24	1.24	1.23	1.24

10

¹ DOW CORNING (登録商標) SFD - 120 (ビニル末端ブロックPDMSポリマー) 及びビニル化MQ樹脂 (DOW CORNING (登録商標) 6 - 3444) の45:55樹脂:ポリマー比の物理的混合物6 - 3444は²⁹Si-NMRにより確認すると、ほぼ1.9重量%ビニル及び1.8重量%シラノールである。

² DOW CORNING (登録商標) 2 - 0707。

³ DOW CORNING (登録商標) XCF3 - 6105。

⁴ DOW CORNING (登録商標) 2 - 5161。

20

【0058】

B. 試料A~Dを含む接着剤組成物の粘度に対する評価

次いで、アルコキシ化樹脂ポリマーブレンド (試料A~D) をシリコン流体及び充填剤 (MB2030) の非反応性マスターバッチと混合して、意図する接着剤用途の粘度をシミュレーションした。得られる接着剤組成物のそれぞれの粘度を#7スピンドル付きのブルックフィールド粘度計 (HAT) で測定した。

【0059】

粘度を測定するために、スピンドルを接着剤試料と共に正しいレベルまで挿入した。次いで、スピンドルを1分当たり50回転 (rpm) で1分間回転、続いて100rpmで1分間、続いて10rpmで2分間回転させ、接着剤試料の粘度を読み取った。次いで、試料を1rpmで回転し、及び粘度を2分で読み取った。1rpm値での粘度の示度を100rpm値での示度で割ることにより、チクソトロピー比を求めた。結果を表2に要約する。

30

【0060】

【表 2】

表 2

		MB/ARPB 比	プロセス	SiH/Vi 比ETM	粘度(cps) 1rpm	粘度(cps) 10rpm	チクソトロピー 比
AA	充填剤MB2030 と試料A コントロール	80:20	順次	0.6	2,784,000	512,000	5.44
BB	充填剤MB2030 と試料B コントロール	80:20	オールインワン	0.6	2,696,000	500,000	5.39
CC	充填剤MB2030 と試料C	80:20	オールインワン	0.53	2,608,000	492,000	5.30
DD	充填剤MB2030 と試料D	80:20	オールインワン	0.48	2,440,000	480,000	5.08

10

【0061】

表 2 の結果は、順次添加又はオールインワン型添加のいずれかにより作製されたアルコキシ官能性シロキサン反応性樹脂から作製された接着剤組成物（比較試料 AA 及び BB）が類似の粘度プロフィールを呈したことを示す。

20

【0062】

更に、APRB 中の全 SiH/Vi 比を維持し、末端キャップ剤の量を増加させながら（試料 CC 及び DD を BB と比較）、アルコキシシロキサン樹脂ポリマーブレンド中のアルコキシシロキサン剤の量を低減させることは、これらが導入される接着剤組成物の粘度の若干の減少及びチクソトロピー指数の対応する低減を生じた。

【0063】

V. 接着剤組成物の評価

A. メタクリレートクラスター化シリコーンポリマー（MCP-1 及び MCP）の作製
50 リットルの Turellomix 中に 12 kg のシリコーンポリマーマスターバッチ（MB2030）（SFD-128/シリカブレンド）、6.77 kg の SFD120 ポリマー、1.12 kg の OS20 シリコーン流体（メチルシロキサン流体、Dow Corning Corporation (Midland, MI) から市販）、及び 20.45 g の OFS-1579 異性体低減剤を装填した。窒素中 2% 酸素の雰囲気を用いて混合物を不活性化し、及び 15 分間撹拌した。この均質化した混合物に 6 g の BHT、409.7 g の環状メチル水素シロキサン、及び 965.3 g の AMA を添加した。得られた混合物を室温で追加の 20 分間撹拌し、その時点で 26.62 g の白金触媒を添加した。この混合物を追加の 10 分間撹拌し、その後温度を 60 に設定した。温度を 60 で 30 分間保持し、その後 40 超まで冷却し、及び 26.62 g の DAM を添加した。次いで、この混合物を 35 未満まで冷却し、その後 182.8 g のメチルトリメトキシシラン（MTM）を添加した。次いで、この混合物を 60 まで加熱し、及び 30 分間保持し、そこで温度を 80 まで上げ、及び 0.007 MPa（55 mm Hg）の真空を 40 分間印加した。本明細書では、得られたポリマーを MCP-1 と呼ぶ。

30

40

【0064】

ポリマー MCP を形成するために、異性体低減剤を添加したことを除いて、前段と同じ手順を行った。

【0065】

B. RPB HS 及び RPB LS の作製

45 部の Dow Corning（登録商標）SFD-120 ポリマーをキシレン中の 55 部のビニル MQ 樹脂（ViMQ 樹脂 1 又は ViMQ 樹脂 2 のいずれか）にゆっくり（

50

攪拌しながら)添加することにより、下記の例中の樹脂ポリマーブレンド(RPB HS及びRPB LS)を作製した。この均質溶液をロータリーエバポレーターにより0.0003MPa(2mmHg)真空下150で脱気して、それぞれの樹脂ポリマーブレンド(ViMQ樹脂1製のRPB HS。又はViMQ樹脂2製のRPB LS)を形成した。

【0066】

次に、669.7グラムのRPB HS又はLSを0.24リットルの(1/4クォート)Rossミキサーの中に28.3グラムの成分3及び8.1グラムの成分4と共にブレンドした。7.55グラムの成分5及び0.76グラムの成分6をこの混合物に所望により添加し、及び15分間混合した。次いで、成分5及び6の処理ブレンドをこの混合物に添加し、及びこの混合物を15分間ブレンドし、次いで60で30分間加熱した。最終的に、熱を120まで上げ、及びこの混合物を真空下に置く。表3に示すように、得られる組成物をそれぞれARPB-E、ARPB-F、及びARPB-Gとラベルを付けた。

10

【0067】

【表3】

表3

	成分#	ARPB-E	ARPB-F	ARPB-G
RPB HS	1	--	--	669.7
RPB LS	2	669.7	669.7	--
MgO	3	28.3	28.3	28.3
BA33黒色顔料	4	8.1	8.1	8.1
Dow Corning Z6070 (メチルトリメトキシシラン)	5	7.55	0.00	7.55
Dow Corning 4-2839 (ヘキサメチルジシラザン)	6	0.76	0.00	0.76
ETM	7	47.1	47.1	47.1
キャップ剤	8	37.7	37.7	37.7
触媒	9	0.75	0.75	0.75

20

【0068】

C. 評価用熱ラジカル硬化シリコーン接着剤組成物の作製

0.9リットル(1クォート)Rossミキサー中で以下の成分を25以下の温度を維持するために冷却しながら混合して、表4に示すように接着剤組成物を形成した。

30

【0069】

【表4】

表4

MCP-1	71.75
ARBP(E、F又はG)	19.34
RBM-9020改質剤	2.95
OFS-6030シラン	1.97
TAIC	0.49
TYZOR TNBT	0.62
A-1110	0.1
A186	0.6
MBT	0.15
OFS-2306シラン	1.96
OFS-1719シラン	0.1
TINOPAL OB	0.02

40

【0070】

次に、Ares平行板レオメーター(Ares Rheometer model G

50

2、T A instruments (159 Lukens Drive, New Castle, DE 19720) を用いて、表4から形成され及び下記の表5に示す接着剤の粘度を室温でエージングした日数の関数として2つの剪断速度(0.1及び1秒⁻¹)でモニターした。結果を表5及び6に要約する。

【0071】

【表5】

表5

(0.1秒⁻¹剪断速度)

材料	エージング日数					
	1	7	14	21	23	30
	Aries(0.1秒 ⁻¹)					
MCP-1+ARPB-E	1962.7	2664.6	2987	3056.5	NA	3406.6
MCP-1+ARPB-F	1610.2	1872.9	1921.6	NA	2257	2231.1
MCP-1+ARPB-G	2988.3	4258.7	4429.7	NA	4897	5611.9

10

【0072】

【表6】

表6

(1秒⁻¹剪断速度)

材料	エージング日数					
	1	7	14	21	23	30
	Aries(1秒 ⁻¹)					
MCP-1+ARPB-E	324.24	430.46	486.94	492.57	NA	445.77
MCP-1+ARPB-F	297.61	330.96	374.88	NA	432.53	434.94
MCP-1+ARPB-G	434.18	584.4	656.42	NA	759.7	610.51

20

【0073】

表5及び6が示すように、ARPB (ARPB-E及びF)の低シラノール版は、ARPB (ARPB-G)の高シラノール版と比較して、低下した粘度をもたらした。

【0074】

次に、接着剤をAlclad (商標)アルミニウム基材 (Alcoaから入手可能)に塗布し、及び85で20分間硬化し、及び0.2mm (8mil)ボンドライン厚さを有した。試料の半分を室温で評価し、及びエージングし、残りの試料をプレッシャーキューカー試験機 (PCT)中に0.1メガパスカルで24時間置き、及びエージング後評価した。適切にエージングされた被覆基材のラップ剪断接着性をメガパスカルMPa (1平方インチ当たりのポンド (PSI))でのピーク応力で評価し、結果を表7に要約した。

30

【0075】

【表7】

表7

	ピーク応力(MPa) ((PSI))			
	乾燥接着性		PCT	
	初期	第2週	第1週	第2週
表3のMCP含有接着剤	2.973 (431.16)	2.761 (400.51)	3.537 (513.01)	3.635 (527.18)
表3のMCP-1含有接着剤	3.419 (495.94)	2.928 (424.66)	3.883 (563.12)	3.678 (533.39)

40

【0076】

表7が示すように、接着剤組成物への異性体低減剤の導入は、異性体低減剤を含まない試料と比較してAlclad (商標)アルミニウム基材に対する同等の接着性をもたらした。

【0077】

D. 熱ラジカル硬化シリコーン接着剤組成物に対する分注性の評価

50

次に、様々な熱ラジカル硬化組成物の分注性を評価した。

【0078】

表8中の材料をFlack Tek Inc (Landrum, SC 29356 USA.)から市販されているHauschildスピードミキサーDAC 150.1 FV-K中でコールドブレンドした。

【0079】

【表8】

表8

RBM-9020改質剤 ¹	32.22
OFS-6030シラン ²	21.99
TAIC ³	5.47
TYZOR TNBT ⁴	6.92
A-1110 ⁵	1.12
A186 ⁶	6.70
2-メルカプトベンゾチアゾール ⁷	1.67
OFS-2306シラン ⁸	21.88
OFS-1719シラン ⁹	1.12
TINOPAL OB ¹⁰	0.22

10

【0080】

表9中の成分も分散性に対する評価の前にスピードミキサー中で混合した。

【0081】

【表9】

表9

構成成分	MCP	MCP+	MCP+ SFD-120	MCP-1+ AP3 ¹²	MCP+ ARPB-1
MCP-1	72	92	72	72	72
SFD-120	---	---	20	---	---
AP3 ¹²	---	---	---	20	---
ARPB-1	---	---	---	---	20
表12混合物	8	8	8	8	8
合計	80	100	100	100	100
分注性評点付け(5=最良)	1	1	1	1	4

20

30

^{1 2} AP3 - DOW CORNING (登録商標) 3-1717-トリメトキシシリルエチル)テトラメチルジシロキサン末端ポリジメチルシロキサン(DOW CORNING (登録商標) SFD-117)、約2000cps

【0082】

EFD 1000-XL注射器ディスペンサー(Nordson EFD (East Providence, RI 02914, USA)から入手可能)を用いて、分注及び曳糸性チェックを行った。比較する材料を30ml EFD注射器から0.3メガパスカル(1平方インチ当たり50ポンド)の空気圧で分注した。

40

【0083】

評点付けは、接着剤ビーズを印加圧力でコントロールする能力に基づく主観的な評点付けである。評点付けは、印加圧力の終了時の任意のビーズの傾向及び長さの反映である。優れた硬化と多くの基材に対する接着を有していても、接着剤のビーズ又はドットを基材上にタイミングよく規定どおり分注することができないと、商業的採用を中止することがある。

【0084】

表9が示すように、上記に定義されたARPB-1は、機械的性質を失わずに分注を改

50

善する。それは、また、酸素禁止によるラジカル硬化されたシステムにおけるいかなる表面粘着性も克服可能である二次的な硬化機構も提供する。アルコキシ官能基が鋳物質及び金属性表面に対する接着性に極めて望ましいということも注記されなければならない。

【0085】

E. 熱ラジカル硬化シリコン接着剤組成物に対する機械的性質の評価

様々な基材の2.5 cm x 8 cm (1" x 3")のパネルをアセトンでクリーニングした(3試料を作製)。塗布に適当なSpheriglassスペーサービーズ(Potters Industries Inc. (350 North Baker Drive, Canby, OR 97013-0607)) (すなわち、8 mil (200マイクロメートル))を用いて、ボンドラインを作製した。より大きなボンドラインは0.5 mm (20 mil)のワイヤを使用した。

10

【0086】

0.95 cm (3/8")のバインダークリップを両方のスペーサー法と共に使用して、硬化の間基材を固定した。時間及び温度での硬化を下記の結果に示した。試験をInstron 5566引っ張り試験機(Instron Worldwide Headquarters (825 University Ave., Norwood, MA 02062-2643))により1分当たり5センチメートル(1分当たり2インチ)で行った。

【0087】

【表10】

20

表10

	DOW CORNING(登録商標) 866		DOW CORNING(登録商標) 3-6265		DOW CORNING(登録商標) 3-6265HP		表3のMCP-1含有接着剤	
	MPa(PSI)	%CF	MPa(PSI)	%CF	MPa(PSI)	%CF	MPa(PSI)	%CF
Alclad(商標)Al ¹¹ (剥離)	0.08(12)	10%	0.1(20)	100%	0.1(20)	20%	0.3(40)	100%
3105 PBT ¹² (ラップ剪断)	3.71(538)	100	3.28(476)	100	4.25(617)	100	2(300)	100%
3105 PBT(剥離)	0.12(18)	70	0.11(16)	100	0.11(16)	100	0.3(50)	100%
LCP ¹³ (ラップ剪断)	0.738(107)	0	0	0	0.7(100)	0	2(290)	100%
PA66 ¹⁴ (剥離)	0.11(16)	90	0.08(12)	100	0.07(10)	50	0.23(34)	100%
PC ¹⁵ (剥離)	0	0	0	0	0	0	0.66(95)	100%
PE ¹⁶ (剥離)	0	0	0	0	0	0	0.08(12)	50%
FR-4 ¹⁷ (ラップ剪断)	2.45(355)	100	3.29(477)	100	4.54(658)	100	2.12(308)	100%
FR-4(剥離)	0.08(12)	100	0.1(20)	100	0.15(22)	100	0.30(44)	100%

30

¹¹ Alcladアルミニウム、タイプAD Q - パネル2024T3、Q - Lab Corporation, 800 (Cleveland, OH 44145 USA)。

¹² 3105 PBT: ポリブチレンテレフタレートCelanex (登録商標) 3105、Ticona North America (Florence, KY 41042) から市販。

¹³ LCP: 液晶ポリマー、Xydar (登録商標)、Solvay Chemicals (Houston, Texas 77098 USA) から市販。

¹⁴ PA66: ポリアミドUltramid (登録商標)、BASF Corpration (Florham Park, NJ 07932 USA) から市販。

40

¹⁵ PC: ポリカーボネートLexan (登録商標)、SABIC Innovative Plastics (Pittsfield, MA 01201, USA) から市販。

¹⁶ PE: ポリエチレン中高密度PE (PEX)、Lowes (Mooreville, NC 28117 USA) で入手可能。

¹⁷ FR-4: エポキシガラス繊維積層品、Norplex - Micarta (Postville, Iowa, USA) から市販。

【0088】

表10が示すように、本発明による接着剤組成物(表3のMCP-1含有接着剤)は、アルミニウム及びプラスチック基材の両方に対して適切な接着性及び凝集性を呈し、及び

50

ポリエチレンに接着する唯一の接着剤組成物であった。本開示は例示的に記載したものであり、使用されている用語は、限定ではなく、説明の語の性質のものであるように意図されたものであることを理解すべきである。明らかに、本開示の多くの修正及び変更が上記の教示に照らして可能である。したがって、本開示が、添付のクレームの範囲内で特定して説明されたのと他の方法で実施されてもよいことは理解されるべきである。

【手続補正書】

【提出日】平成27年10月13日(2015.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーであって、

(i) $R_3SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂、

(式中、各Rが独立に1~6個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、ただし、少なくとも1つのRがアルケニル基であり、

$R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が $0.5/1 \sim 1.5/1$ の範囲の値を有する)

(ii) 少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物、

(iii) 式 $R^2_3SiO - (R^2_2SiO)_s - SiR^2_2H$ 若しくは $R^2_3SiO - (R^2_2SiO)_t - (HR^2SiO) - SiR^2_3$ 又はその組合せに従う末端キャップ剤(式中、各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t がそれぞれ $0 \sim 10$ の範囲の値を有する)、及び

(iv) 1分子当たり平均少なくとも2つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサン、を

(v) ヒドロシリル化触媒の存在下で

反応した反応生成物を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項2】

前記樹脂(i)のシラノール含有量が前記樹脂(i)の全重量の1重量パーセント未満である、請求項1に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項3】

前記樹脂(i)が $12,000 \sim 30,000$ g/mol(ダルトン)の範囲の重量平均分子量を有する、請求項1又は請求項2に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項4】

前記樹脂(i)が $17,000 \sim 22,000$ g/mol(ダルトン)の範囲の重量平均分子量を有する、請求項1又は請求項2に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項5】

前記アルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物(ii)が式 $HSi(R^3)_2OSi(R^3)_2CH_2CH_2SiR^3_z(OR^3)_{3-z}$ である(式中、各 R^3 が独立に1~6個の炭素原子を有する一価炭化水素であり、及び添え字 z が0又は1である)、請求項1又は2に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項6】

R^2 がメチルである、請求項5に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂

及びポリマー。

【請求項 7】

前記樹脂 (i) のアルケニル基の最大 60 重量%が成分 (i i) のケイ素結合水素原子と反応する、請求項 1 又は 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 8】

前記樹脂 (i) のアルケニル基の少なくとも 40 重量%が成分 (i i i) のケイ素結合水素原子と反応する、請求項 1 又は 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 9】

前記ポリオルガノシロキサン (i v) が式 (I) $R^4_2 R^5 Si O (R^4_2 Si O)_a (R^4 R^5 Si O)_b Si R^4_2 R^5$ 若しくは式 (II) $R^4_3 Si O (R^4_2 Si O)_c (R^4 R^5 Si O)_d Si R^4_3$ のもの、又はその組合せである (式中、各 R^4 が独立に脂肪族不飽和基を含まない一価有機基であり、各 R^5 が独立に脂肪族不飽和有機基であり、添え字 a が 2 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、添え字 b が 0 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、添え字 c が 0 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、及び添え字 d が 4 ~ 1000 の範囲の平均値を有し、並びに $10 < (a + b) < 1000$ 及び $10 < (c + d) < 1000$ である)、請求項 1 又は 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 10】

前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーのアルケニル含有量が前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーの全重量の 0.6 ~ 2.2 重量パーセントを占める、請求項 1 又は 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 11】

前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーのシラノール含有量が前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーの全重量の 0.3 ~ 2.2 重量パーセントを占める、請求項 1 又は 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 12】

前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーが、酸掃去剤、着色剤、樹脂処理剤、腐食抑制剤、接着促進剤、及びその任意の組合せから選択される少なくとも 1 つの追加の成分を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 つの樹脂処理剤が $R^6 Si (OR^6)_3$ 、 $(R^6_3 Si)_2 NH$ 、及びその組合せを含む (式中、各 R^6 が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基である)、請求項 12 に記載のアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマー。

【請求項 14】

アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法であって、

(1)

(i) $R_3 Si O_{1/2}$ 単位及び $Si O_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂

(式中、各 R が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、ただし、少なくとも 1 つの R がアルケニル基であり、

$R_3 Si O_{1/2}$ 単位と $Si O_{4/2}$ 単位のモル比が $0.5 / 1 \sim 1.5 / 1$ の値を有する) と、

(i i) 少なくとも 1 つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシシラン

官能性オルガノシロキサン化合物と、

(iii) 式 $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_s - SiR^2_2 H$ 若しくは $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_t - (HR^2 SiO) - SiR^2_3$ 又はその組合せに従う末端キャップ剤 (式中、各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t がそれぞれ $0 \sim 10$ の範囲の値を有する) と、

(iv) 1分子当たり平均少なくとも2つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンと、

(v) ヒドロシリル化触媒と、

を含む成分を同時に反応させてステップ(1)の反応生成物を得ること、及び

(2) 真空下でステップ(1)の前記反応生成物をストリッピングして、任意の過剰の末端キャップ剤(iii)を除去して前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成すること、

を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法。

【請求項15】

アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法であって、

(1)

(i) $R_3 SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂

(式中、各 R が独立に $1 \sim 6$ 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、ただし、少なくとも1つの R がアルケニル基であり、 $R_3 SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が $0.5/1 \sim 1.5/1$ の値を有する) と、

(iii) 式 $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_s - SiR^2_2 H$ 若しくは $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_t - (HR^2 SiO) - SiR^2_3$ 又はその組合せに従う末端キャップ剤 (式中、各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t がそれぞれ $0 \sim 10$ の範囲の値を有する) と、

(iv) 1分子当たり平均少なくとも2つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンと、

(iv) ヒドロシリル化触媒と、

を同時に反応させて反応生成物を得ること、及び

(2) (ii) 少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端に有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物をステップ(1)の前記反応生成物に導入して、ステップ(2)の生成物を得ること、及び

(3) 真空下でステップ(2)の前記生成物から過剰の末端キャップ剤(iii)をストリッピングして、前記アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成すること、

を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーを形成するための方法。

【請求項16】

前記樹脂(i)のアルケニル基の最大60重量%が成分(ii)のケイ素結合水素原子と反応する、請求項14又は請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記樹脂(i)のアルケニル基の少なくとも40重量%が成分(iii)のケイ素結合水素原子と反応する、請求項14又は15に記載の方法。

【請求項18】

少なくとも1つの追加の成分を前記形成されたアルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーに導入することを更に含み、前記少なくとも1つの追加の成分が酸掃去剤、着色剤、樹脂処理剤、腐食抑制剤、接着促進剤、及びその任意の組合せから選択される、請求項14又は15に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

本発明の末端キャップ剤 (iii) は、式 $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_s - SiR^2_2 H$ 又は $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_t - (HR^2 SiO) - SiR^2_3$ 、又はその組合せであり、式中、各 R^2 は独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t は 0 ~ 10 の範囲の値を有する。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

特定の実施形態では、この反応性樹脂及びポリマーは、

(i) $R_3 SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂であって、少なくとも1つの R がアルケニル基であるという条件で、各 R が独立に 1 ~ 6 個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、 $R_3 SiO_{1/2}$ 単位 / $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が 0.5 / 1 ~ 1.5 / 1 の範囲の値を有する、 $R_3 SiO_{1/2}$ 単位及び $SiO_{4/2}$ 単位を含むアルケニル官能性シロキサン樹脂、

(ii) 少なくとも1つのケイ素結合水素原子を分子末端で有するアルコキシシラン官能性オルガノシロキサン化合物、及び

(iii) 各 R^2 が独立に炭化水素基であり、及び添え字 s 及び t が 0 ~ 10 の範囲のそれぞれの値を有する、式 $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_s - SiR^2_2 H$ 又は $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_t - (HR^2 SiO) - SiR^2_3$ 、又はその組合せに従う式の末端キャップ剤、(iv) 1分子当たり平均少なくとも2つの脂肪族不飽和有機基を有するポリオルガノシロキサンを、

(v) ヒドロシリル化触媒の存在において反応させた反応生成物を含む、アルコキシ官能性オルガノポリシロキサン樹脂及びポリマーである。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

成分 (iii) は末端キャップ剤である。末端キャップ剤は、分子当たり1つのケイ素結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンであってもよい。代表的な末端キャップ剤は式 (I)、式 (II)、又はその組合せを有してもよい。式 (I) は $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_s - SiR^2_2 H$ である。各 R^2 は上述の通りであり、及び独立にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルなどのアルキル、及びフェニル、トリル、キシリル、及びベンジルなどのアリールにより代表される一価炭化水素基であり、及び添え字は 0 ~ 10、又は 1 ~ 10 の範囲の値、又は 1 を有する。式 (II) は $R^2_3 SiO - (R^2_2 SiO)_t - (HR^2 SiO) - SiR^2_3$ である。この式において、各 R^2 は上述の通りであり、及び独立にメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルなどのアルキル、及びフェニル、トリル、キシリル、及びベンジルなどのアリールにより代表される一価炭化水素基である。添え字 t は 0 ~ 10 の範囲の値、又は 0 を有する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2014/015619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J183/04 C08L83/04 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 696 209 A (KING RUSSELL KEITH [US] ET AL) 9 December 1997 (1997-12-09)	1-13
Y	columns 1-5; example 1	1-18
Y	US 2007/289495 A1 (CRAY STEPHEN E [GB] ET AL) 20 December 2007 (2007-12-20)	1-18
Y	US 5 075 038 A (COLE RICHARD L [US] ET AL) 24 December 1991 (1991-12-24)	14-18
Y	US 5 051 455 A (CHU HSIEN-KUN [US] ET AL) 24 September 1991 (1991-09-24)	14-18
	cited in the application column 3, lines 30-68	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
2 April 2014		08/04/2014
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/015619

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5696209	A	09-12-1997	EP 0841385 A2 JP 4167737 B2 JP H10121024 A US 5696209 A	13-05-1998 22-10-2008 12-05-1998 09-12-1997
US 2007289495	A1	20-12-2007	CN 101061193 A JP 4906735 B2 JP 2008520804 A KR 20070084337 A US 2007289495 A1 WO 2006055233 A1	24-10-2007 28-03-2012 19-06-2008 24-08-2007 20-12-2007 26-05-2006
US 5075038	A	24-12-1991	NONE	
US 5051455	A	24-09-1991	CA 2033655 A1 DE 69113067 D1 DE 69113067 T2 EP 0438221 A2 JP 3048070 B2 JP H0770551 A US 5051455 A	17-07-1991 26-10-1995 02-05-1996 24-07-1991 05-06-2000 14-03-1995 24-09-1991

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 グレン ゴードン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 ミッドランド コーリングウッド ストリート 3 7
1 4

(72)発明者 クリステン スタインブレカー

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 4 6 0 ミッドランド エス ヒドゥン リッジ 8 1 6

(72)発明者 ジェームズ トンジュ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 5 7 サンフォード レイクビュー ドライブ 3 1 0 5

(72)発明者 アフローズ ザリスフィ

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 0 ミッドランド スカボロー レーン 2 8 0 4

Fターム(参考) 4J002 CP14W CP14X DD078 DE079 DE119 DE239 EU179 EV349 EX039 EX046

EX047 EX069 EX079 FD099 FD146 FD158 FD209 FD349 GJ01