

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6345708号
(P6345708)

(45) 発行日 平成30年6月20日(2018.6.20)

(24) 登録日 平成30年6月1日(2018.6.1)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 83/06 (2006.01)	CO8L 83/06
CO8K 5/5415 (2006.01)	CO8K 5/5415
CO8K 5/098 (2006.01)	CO8K 5/098
CO9K 3/10 (2006.01)	CO9K 3/10 G
CO9D 183/06 (2006.01)	CO9K 3/10 Q
請求項の数 34 (全 29 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2015-560577 (P2015-560577)
 (86) (22) 出願日 平成26年3月4日(2014.3.4)
 (65) 公表番号 特表2016-516101 (P2016-516101A)
 (43) 公表日 平成28年6月2日(2016.6.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/000538
 (87) 国際公開番号 W02014/135261
 (87) 国際公開日 平成26年9月12日(2014.9.12)
 審査請求日 平成27年11月2日(2015.11.2)
 (31) 優先権主張番号 13001089.5
 (32) 優先日 平成25年3月4日(2013.3.4)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 510054005
 ニトロヘミー、アッシャウ、ゲーエムペー
 ハー
 ドイツ連邦共和国84544、アッシャウ
 ・アム・イン、リービヒスシュトラーセ
 17
 (74) 代理人 100124648
 弁理士 赤岡 和夫
 (74) 代理人 100060368
 弁理士 赤岡 迪夫
 (74) 代理人 100154450
 弁理士 吉岡 亜紀子
 (72) 発明者 ピヒル, ウリッヒ
 ドイツ連邦共和国84544、アッシャウ
 、ブッヘンシュトラーセ14
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーンゴム材料の製造用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1つのオルガノシリコーン化合物と、
 少なくとも1つの架橋剤と、
 触媒とを含み、

前記架橋剤は、少なくとも1つの一般式 $Si(R^1)_nR^2_m$ (I) を有する化合物 (ここで $n = 1, 2, 3$ または 4 、そして $m = (4 - n)$ であり、基 R^1 は一般式 $OC(H)(CH_3)COOR$ の 2 - ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基であり、基 R は任意に置換された、炭素原子 1 ないし 4 を有する直鎖または分岐鎖アルキル基であり、そして基 R^2 は、任意に置換された、少なくとも炭素原子 1 個を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子 2 個を有する直鎖または分岐鎖アルケニルまたはアルキニル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子 3 個を有するシクロアルキル基、および任意に置換された、少なくとも炭素原子 5 個を有するアリール基よりなる群から選ばれる。) を含み、

前記触媒は、6 ~ 19 の炭素原子を有する 1 以上の分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸亜鉛塩と、6 ~ 19 の炭素原子を有する 1 以上の分岐鎖飽和カルボン酸のビスマス塩、カルシウム塩、カリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩から選択されたカルボン酸金属塩を含み、

前記少なくとも1つのオルガノシリコーン化合物と前記少なくとも1つの架橋剤とは、前記架橋剤と前記オルガノシリコーン化合物が重合または縮合し、 $Si-O-Si$ 結合が

H(CH₃)COORの2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基であり、基Rは任意に置換された、炭素原子1ないし4を有する直鎖または分岐鎖アルキル基であり、そして基R²は、任意に置換された、少なくとも炭素原子1個を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子2個を有する直鎖または分岐鎖アルケニルまたはアルキニル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子3個を有するシクロアルキル基、および任意に置換された、少なくとも炭素原子5個を有するアリール基よりなる群から選ばれる。)を含む、

請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載の組成物の製造方法。

【請求項15】

第1の触媒の添加によって、前記少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と、前記少なくとも1つの架橋剤との反応によって得られた組成物は、前記触媒の混合に先立って、塩基性化合物の添加によって中和されることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

10

【請求項16】

前記塩基性化合物はトリエチルアミンである、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

請求項1から請求項13までのいずれか1項に記載の組成物をシーラント、粘着剤、またはコーティング剤として使用する、組成物の使用方法。

【請求項18】

触媒を、架橋剤を有するシリコンゴム材料の架橋用として使用する触媒の使用方法であって、

20

前記触媒は、6～19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸亜鉛塩と、6～19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸のピスマス塩、カルシウム塩、カリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩から選択されるカルボン酸金属塩を含み、

前記架橋剤は、少なくとも1つの一般式Si(R¹)_nR²_m (I)を有する化合物(ここでn=1, 2, 3または4、そしてm=(4-n)であり、基R¹は一般式OCH(CH₃)COORの2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基であり、基Rは任意に置換された、炭素原子1ないし4を有する直鎖または分岐鎖アルキル基であり、そして基R²は、任意に置換された、少なくとも炭素原子1個を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子2個を有する直鎖または分岐鎖アルケニルまたはアルキニル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子3個を有するシクロアルキル基、および任意に置換された、少なくとも炭素原子5個を有するアリール基よりなる群から選ばれる。)を含み、

30

前記シリコンゴム材料は、前記架橋剤と前記オルガノシリコン化合物が重合または縮合し、Si-O-Si結合が形成されることによって形成される、触媒の使用方法。

【請求項19】

前記カルボン酸亜鉛塩中の亜鉛原子の数と前記カルボン酸金属塩中の金属原子の数の比が2:1～1:2である、請求項18に記載の触媒の使用方法。

【請求項20】

触媒は、ピスマス-トリス(2-エチルヘキサノアト)、カルシウム-ビス(2-エチルヘキサノアト)、ナトリウム(2-エチルヘキサノアト)、亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)から選択される少なくとも1つのカルボン酸金属塩を含むことを特徴とする請求項18または請求項19に記載の触媒の使用方法。

40

【請求項21】

触媒はカルシウム-ビス(2-エチルヘキサノアト)と亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)を含む、請求項18から請求項20までのいずれか1項に記載の触媒の使用方法。

【請求項22】

触媒はピスマス-トリス(2-エチルヘキサノアト)と亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)を含む、請求項18から請求項20までのいずれか1項に記載の触媒の使用方法

50

【請求項 3 4】

オルガノシリコン化合物 40 ~ 90 重量%、架橋剤 1 ~ 15 重量%、触媒 0.1 ~ 5.0 重量%が使用されることを特徴とする、請求項 2 7 から請求項 3 3 までのいずれか 1 項に記載の触媒の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコンゴム材料の架橋用の触媒に関する。より特定的には、本発明は、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコンゴム材料の製造用組成物を提供する。組成物は触媒を含み、触媒は、少なくとも 2 つの化合物を含む。2 つの化合物は、互いに異なり、カルボン酸金属塩から互いに独立して選択される。さらに、本発明はそのような組成物の製造方法と、シリコンゴム材料の架橋用の触媒、特に、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコンゴム材料の架橋用の触媒の使用と、シリコンゴム材料を製造するための本発明の組成物の使用、特に、シーラント、接着剤、またはコーティング剤としての使用を提供する。

10

【背景技術】

【0002】

RTVシリコンゴム材料とも称される室温硬化シリコンゴムは、弾力性を有する注文仕様材料としてしばしば知られている。一般にそれらは、建築および衛生設備において継目充填およびシーリングコンパウンドのような使用におけるガラス、陶磁器、セラミックス、石材、プラスチック、金属、木材等のためのシーラントまたは接着剤として、または例えばエレクトロニクス産業においてコーティング剤として使用される (R o m p p C h e m i e L e x i k o n , C D R O M , v e r s i o n 2 . 0 , e d , j . F a l b e , T h i e m e - V e r l a g , S t u t t g a r t 1 9 9 9 ; U l l m a n n s E n z y k l o p a d i e d e r T e c h n i s c h e n C h e m i e , 4 t h e d i t i o n , e d . E . B a r t h o l o m e , V e r l a g C h e m i e , W e i n h e i m 1 9 8 2 , v o l . 2 1 , p . 5 1 1 e t s e q .) 。 単 一 成 分 R T V シ リ コ ン ゴ ム 材 料 (R T V - 1) は 特 に 、 例 え ば 、 - ジ ヒ ド ロ キ シ - ポ リ オ ル ガ ノ シ ロ キ サ ン と 適 切 な 架 橋 剤 (架 橋 剤 また は 硬 化 剤 と も い う 。) と の 可 塑 的 に 成 形 し 得 る 混 合 物 に 使 用 さ れ る 。 こ の 混 合 物 は 水 分 不 存 在 下 の 貯 蔵 に 適 し 、 し か し 室 温 に お い て 水 また は 空 気 中 の 湿 気 の 影 響 の も と に (例 え ば 適 切 な カ ー ト リ ッ ジ 内 で) 重 合 す る 。 原 則 と し て 、 重 合 は S i O H 基 と 架 橋 剤 の 適 当 な 加 水 分 解 可 能 な S i X 基 の 縮 合 に よ っ て 生 起 す る 。

20

30

【0003】

所望の重合速度と、そして重合生成物の所望の化学的および物理的性質、例えば所望の架橋度および耐溶剤性等に応じて、種々の多官能性架橋剤 (硬化剤)、例えば 3 官能および/または 4 官能架橋剤 (硬化剤) が、2 官能かまたはもっと多い官能基を持つ種々のポリオルガノシロキサンと共に使用される。最も頻繁に選ばれる 2 官能ポリオルガノシロキサンは、- ジヒドロキシ - ポリオルガノシロキサンである。

【0004】

この加水分解によって放出される脱離基 (HX) に基いて、RTV-1シリコンゴムは酸性系 (HX = 酸例えば酢酸等)、塩基性系 (例えば HX = アミン等)、および中性系 (例えば HX = アルコールまたはオキシム等) の区別がなされる。現在市販されている RTV-1シリコンゴム材料は、通常、酢酸を放出して加水分解する酸系またはブタン-2-オンオキシム (またはメチルエチルケトオキシム, MEKO) のようなオキシム化合物を放出して加水分解する中性系を含む。

40

【0005】

架橋する時、酸性の RTV-1 ゴム材料は、例えば金属、石材またはモルタルを腐食または分解する可能性ある攻撃的化合物を放出し、さらに、かなりの臭いのあるので、例えば、ブタン-2-オンオキシム (またはメチルエチルケトオキシム, MEKO) の

50

ようなオキシム化合物を放出して加水分解する中性系の架橋剤であるオキシモシラン架橋剤が現在しばしば用いられる。

【0006】

最近発見されたように、ブタン - 2 - オンオキシムは癌を発生させ得る。それ故、ブタン - 2 - オンオキシムを放出する化合物の今後の使用は、健康理由のため原則として禁止されている。このことが2004年以後、ブタン - 2 - オンオキシムはR記号（リスク記号）“R40”（発癌効果を持つ疑いがある）によって標識しなければならない理由である。その結果、シリコーンゴム材料も、もしそれらが一定の閾値以上の濃度において遊離ブタン - 2 - オンオキシムを含んでいるならばそのように標識しなければならない。この標識要求は、特に遊離ブタン - 2 - オンオキシム含量が1%未満でない限り、例えばシーラントカートリッジに含まれているようなシリコーンゴム材料を含んでいる（2004年1月24日のヨーロッパ連合のオフィシャルジャーナルに発表された2006年1月23日付の理事会指令2006/8/EGの準備指令の“混合規則”を参照）。

10

【0007】

實際上従来のすべての架橋剤が健康面において他の欠点を持っている。すなわち、化合物が架橋の間ひどく臭い、しばしば極端にひどく臭い、特に閉ざされた空間において作業するとき多大の不快を発生させる。

【0008】

従来の架橋剤のこれらの不利な観点から、本発明者らは先に、乳酸塩、特にエチルラクタートを基礎とする新たな架橋剤（硬化剤）を発明している。この架橋剤は、毒性がなく、悪臭がなく、架橋時に攻撃的な化合物を放出しない。この架橋剤はEP 2 030 976 A1に詳細に記述されている。

20

【0009】

シリコーンゴム材料に望まれる広範な応用範囲のため、シリコーンゴム材料は、例えば、木、ニス塗られた木、つや出しをされた木、例えば鋼、アルミニウム、粉で被覆したアルミニウムのような金属、ガラス、例えばポリ塩化ビニル（PVC）のようなプラスチック、ポリアミド、コンクリート等、可能な限り多くの表面に粘着しなければならない。さらに、シリコーンゴム材料は、不完全に反応した発生物質等の後からのブリーディングを避けるため、ゴム材料の可能な限り最大限の完全重合を達成しなければならない。加えて、シリコーンゴム材料は、通常のカートリッジ内での貯蔵において安定でなくてはならない。すなわち、好ましくは、充填後に封止されたカートリッジと、既に開けられたカートリッジおよび/または部分的に空になったカートリッジのいずれにおいても、貯蔵時間によって特性が変化してはならない。最後に、シリコーンゴム材料の架橋（硬化）が完了して得られる重合生成物は、透明でなければならない。

30

【0010】

重合速度および/または重合度を制御するための高分子の実際の構成要素、例えば、架橋剤とポリオルガノシロキサンの適切な選択は別として、通常架橋剤が添加される。それによって、例えば、スキン形成時間（すなわち、適用された材料上に最初に完全なスキンが形成される時間）、タックフリータイム（すなわち、表面が粘着性を示さなくなる時間）および完全硬化（すなわち、重合が完了する時間）等のシリコーンゴム材料の重要な製品特性が影響を受ける。例えば、以下の特性は商業的なシリコーンシーリング化合物に期待されるものである：10mmの高さに適用した場合、スキン形成時間5～15分、タックフリー時間15～120分、完全硬化最大7日。スキン形成時間、タックフリー時間、完全硬化についての詳細は、例えば、Industrieverband Dichtstoff e.V.（IVD）によって出版された「Praxis handbuch Dichtstoff e」(第3版 1990年)から得られる。

40

【0011】

現在まで、シリコーンゴム材料の触媒として、通常縮合架橋ポリシロキサンのために採用される金属有機触媒、特に、アルキルスズカルボキシレート、特にジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレートといった有機スズ化合物が使用されていた。しかし

50

ながら、このような有機スズ化合物は毒性を示し、商業的に利用可能な製品の使用が規制されている（2009年5月28日付のEU指令76/769/EWG参照）。

【0012】

これまでこの分野では、代替として、有機スズ化合物を含まない別の触媒がポリシロキサンの架橋剤として用いられていた。

【0013】

例えば、例えばEP 1 230 298 A1とEP 2 290 007 A1に記述されているように、チタニウム系化合物は触媒として使用され得る。しかしながら、チタニウム化合物系の触媒は、製品に黄変および/または表面の粘着を引き起こし、加硫速度の遅さ、望まれるべき貯蔵安定性、現在のアミノシラン系の粘着力促進剤（カップリング剤）との不適合さが知られている。

10

【0014】

さらに、EP 1 230 298 A1はスズのキレートだけでなく、アミンとスズ、亜鉛、鉄、鉛、バリウム、ジルコニウムの金属塩を基礎とする触媒を示している。この触媒は、黄変が少ない製品となるが、EP 2 290 007 A1によれば、遅い触媒である。

【0015】

従って、EP 2 290 007 A1はI族、II族と遷移金属の金属化合物、すなわち、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Au, Zn, CdとHgの高純度のカルボン酸塩を基礎とする触媒を提案する。これは、有機酸または無機酸の形の酸の助触媒を添加することによって受容可能な硬化過程を有する製品になる。EP 2 290 007 A1は酸（酢酸）または中性の化合物（アルコールまたはMEKO）を放出して加水分解する架橋剤（硬化剤）を有するシリコーンゴム材料におけるこの触媒の使用、特に、カルボン酸リチウムまたはカルボン酸ストロンチウムから作製された触媒の使用を記載する。

20

【0016】

Li, Na, K, Mg, Ca, Sr化合物系の触媒を、酸の助触媒を同時に追加することなく使用することは、EP 2 280 041 A1に記載されている。そこでは、特に、オクタゾーリングムリチウムまたはオオクタゾーリングムストロンチウムのアルコキシ、アセトキシまたはオキシモRTV-1との組合せの使用によって所望の特性を有する製品になることがさらに記載されている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

しかしながら、本発明者らは、上述の既知の非スズ触媒と乳酸塩を基礎とする架橋剤（硬化剤）との組合せは、所望の特性を有する製品（RTV-1）にならないことを見出した。そこで、既知の非スズ触媒で製造されたシーリング化合物は、不十分な硬化と不十分な貯蔵安定性に加えて、多くのキャリア（基材）への粘着力が不十分であることがわかった。特にリチウム含有触媒では、貯蔵中にシーリング化合物の黄変は観察された。

【0018】

40

したがって、本発明の目的は、シリコーンゴム材料用の触媒、特に、乳酸塩を基礎とする架橋剤を含むシリコーンゴム材料用の触媒を提供することである。この触媒は数多くの、特に毒性に関して乳酸塩架橋剤の有利さを利用することを可能にし、同時に、例えば有機スズ化合物を基礎とする触媒に対して毒性がないことを可能にする。

【0019】

シリコーンゴム材料のように高度に最適化された系では、わずかな変化が系を壊し、全体の最適特性を劣化させ得ることが知られている。従って、RTV-1に対して望まれる全ての特性を備えるが先行技術に対して不利な点を有しない乳酸塩架橋剤を有するシリコーンゴム材料用の改良された触媒を提供することが本発明の課題である。

【0020】

50

本発明の課題は、独立項の主題によって解決される。好ましい実施形態は従属項の主題である。

【課題を解決するための手段】

【0021】

上述の課題を解決するため、本発明は、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコーンゴム材料を製造するための化合物を備え、化合物は触媒を含み、触媒は少なくとも2つの化合物を含み、これらの化合物は互いに異なり、互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される。また、そのような化合物を製造するための方法、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコーンゴム材料の架橋用の触媒の使用、シリコーンゴム材料の製造方法のための本発明に従った化合物の使用、特に、シーラント、粘着剤、コーティング剤としての使用を提供する。

10

【0022】

特に、本発明は以下の手段を提供する。

【0023】

(1) 少なくとも1つのオルガノシリコーン化合物と、
乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤と、
触媒とを含み、
触媒は、互いに異なり、カルボン酸金属塩から互いに独立して選択される少なくとも2つの化合物を含む、組成物。

【0024】

(2) カルボン酸金属塩は、ビスマス陽イオン、カルシウム陽イオン、カリウム陽イオン、リチウム陽イオン、マグネシウム陽イオン、ナトリウム陽イオン、亜鉛陽イオンから選択された少なくとも1つの金属陽イオンを含むことを特徴とする、上記(1)に記載された組成物。

20

【0025】

(3) カルボン酸金属塩は、6～19の炭素原子を有する飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸陰イオンから選択された1以上のカルボン酸陰イオンを含み、カルボン酸は直鎖または分岐鎖炭化水素鎖を含むことを特徴とする、上記(1)または(2)に記載された組成物。

【0026】

(4) 6～19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸金属塩と、6～19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸のビスマス塩、カルシウム塩、カリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩、好ましくはビスマス塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、から選択されたカルボン酸金属塩を含むことを特徴とする、上記(1)から(3)のいずれかに記載の組成物。

30

【0027】

(5) カルボン酸亜鉛塩の亜鉛原子数とカルボン酸金属塩の金属原子数の比が2:1～1:2であり、好ましくは1.3:1～1:1.3であることを特徴とする、上記(1)から(4)に記載した化合物。

【0028】

(6) ビスマス - トリス(2 - エチルヘキサノアト)、カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノアト)、ナトリウム(2 - エチルヘキサノアト)、亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノアト)から選択される少なくとも1つのカルボン酸金属塩を含むことを特徴とする、上記(1)から(5)に記載された化合物。

40

【0029】

(7) カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノアト)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノアト)を含み、好ましくは数の比が1.3:1～1:1.3であることを特徴とする、上記(1)から(6)に記載の組成物。

【0030】

(8) ビスマス - トリス(2 - エチルヘキサノアト)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサ

50

ノアト)を含み、好ましくは数の比が1.3:1~1:1.3であることを特徴とする、上記(1)から(7)に記載の組成物。

【0031】

(9)ナトリウム(2-エチルヘキサノアト)と亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)を含み、好ましくは数の比が1.3:1~1:1.3であることを特徴とする、上記(1)から(7)に記載の組成物。

【0032】

(10)塩基性化合物、特にトリエチルアミンから選択される助触媒をさらに含むことを特徴とする、上記(1)から(11)に記載の組成物。

【0033】

(11)触媒と混合する前に、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と、乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤が混合され互いに反応することを特徴とする、上記(1)から(10)に記載の組成物。

【0034】

(12)触媒との混合の前に、酸性化合物、特に少なくとも1つの2-エチルヘキシルホスフェートから選択された第1の触媒が添加されて、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と、少なくとも1つの乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする架橋剤とが混合されて互いに反応し、そして得られた化合物は触媒と混合される前に塩基性化合物、好ましくはトリエチルアミンを加えることによって中和されることを特徴とする上記(1)に記載の組成物。

【0035】

(13)オルガノシリコン化合物は、 $\text{R}_1\text{Si}(\text{R}_2)_2$ - ジヒドロキシ末端ポリオルガノシロキサン化合物、特に、 $\text{R}_1\text{Si}(\text{R}_2)_2$ - ジヒドロキシ末端ポリアルキルシロキサンを含むことを特徴とする、上記(1)から(12)に記載の組成物。

【0036】

(14)架橋剤は、メチル-トリス(エチルラクタート)シラン、エチル-トリス(エチルラクタート)シラン、フェニル-トリス(エチルラクタート)シラン、ビニル-トリス(エチルラクタート)シラン、テトラ-トリス(エチルラクタート)シランからなる群から選択された少なくとも1つの化合物を含むことを特徴とする、上記(1)から(13)に記載の組成物。

【0037】

(15)オルガノシリコン化合物40~90重量%、架橋剤1~15重量%、触媒0.1~5.0重量%を含むことを特徴とする、上記(1)から(14)に記載の組成物。

【0038】

(16)第1の工程で、それに続く工程で得られた組成物が触媒と混合される前に、好ましくは酸化合物、特に少なくとも1つの2-エチルヘキシルホスフェート、から選択される第1の触媒が添加されて、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤が混合され互いに反応し、触媒は、互いに異なり互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも2つの化合物を含むことを特徴とする、上記(1)から(15)に記載の組成物の製造方法。

【0039】

(17)第1の触媒の添加によって、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と、乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤との反応によって得られた組成物は、触媒の混合に先立って、塩基性化合物、より好ましくはトリエチルアミンの添加によって中和されることを特徴とする、上記(16)に記載の方法。

【0040】

(18)上記(1)から(15)に記載の組成物のシーラント、粘着剤、またはコーティング剤としての使用。

【0041】

(19)シリコンゴム材料の架橋用、特に乳酸塩架橋剤を有するシリコンゴム材料

10

20

30

40

50

の架橋用の触媒の使用であって、触媒は、互いに異なり互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも2つの化合物を含む。

【0042】

(20)カルボン酸金属塩は、ビスマス陽イオン、カルシウム陽イオン、カリウム陽イオン、リチウム陽イオン、マグネシウム陽イオン、ナトリウム陽イオン、亜鉛陽イオンから選択される少なくとも1つの金属陽イオンを含むことを特徴とする、上記(19)に記載の使用。

【0043】

(21)カルボン酸金属塩は、6~19の炭素原子を有する飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸の陰イオンから選択される1以上のカルボン酸陰イオンを含み、カルボン酸は直鎖または分岐鎖炭化水素を含むことを特徴とする上記(19)または(20)に記載の使用。

10

【0044】

(22)触媒は、6~19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸金属塩と、6~19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸のビスマス塩、カルシウム塩、カリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩から選択されるカルボン酸金属塩を含むことを特徴とする、上記(19)から(21)に記載の使用。

【0045】

(23)カルボン酸亜鉛塩中の亜鉛原子の数とカルボン酸金属塩中の金属原子の数の比が2:1~1:2であり、好ましくは1.3:1~1;1.3であることを特徴とする、上記(22)に記載の使用。

20

【0046】

(24)触媒は、ビスマス-トリス(2-エチルヘキサノアト)、カルシウム-ビス(2-エチルヘキサノアト)、ナトリウム(2-エチルヘキサノアト)、亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)から選択される少なくとも1つのカルボン酸金属塩を含むことを特徴とする上記(19)から(23)に記載の使用。

【0047】

(25)触媒はカルシウム-ビス(2-エチルヘキサノアト)と亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)を含み、好ましくは数の比が1.3:1~1:1.3であることを特徴とする、上記(19)から(24)に記載の使用。

30

【0048】

(26)触媒はビスマス-トリス(2-エチルヘキサノアト)と亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)を含み、好ましくは数の比が1.3:1~1:1.3であることを特徴とする、上記(19)から(24)に記載の使用。

【0049】

(27)触媒はナトリウム(2-エチルヘキサノアト)と亜鉛-ビス(2-エチルヘキサノアト)を含み、好ましくは数の比が1.3:1~1:1.3であることを特徴とする、上記(19)から(24)に記載の使用。

【0050】

(28)塩基性化合物、特にトリエチルアミンから選択される助触媒をさらに使用することを特徴とする、上記(19)から(27)に記載の使用。

40

【0051】

(29)触媒と混合する前に、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤が混合され互いに反応することを特徴とする、上記(19)から(28)に記載の使用。

【0052】

(30)第1の工程で、それに続く工程で得られた組成物が触媒と混合される前に、好ましくは酸化合物、特に少なくとも1つの2-エチルヘキシルホスフェート、から選択される第1の触媒が添加されて、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と乳酸塩基を

50

有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤が混合され互いに反応し、得られた組成物は塩基性化合物、好ましくはトリエチルアミンを加えることによって中和されることを特徴とする上記(29)に記載の使用。

【0053】

(31) オルガノシリコン化合物は、 $\text{R}_3\text{Si}-\text{R}'$ - ジヒドロキシ末端ポリオルガノシロキサン化合物であり、特に、 $\text{R}_3\text{Si}-\text{R}''$ - ジヒドロキシ末端ポリアルキルシロキサンであることを特徴とする、上記(19)から(30)に記載の使用。

【0054】

(32) 架橋剤は、メチル・トリス(エチルラクタート)シラン、エチル・トリス(エチルラクタート)シラン、フェニル・トリス(エチルラクタート)シラン、ビニル・トリス(エチルラクタート)シラン、テトラ・トリス(エチルラクタート)シランからなる群から選択された少なくとも1つの化合物を含むことを特徴とする、上記(19)から(31)に記載の使用。

10

【0055】

(33) オルガノシラン化合物40~90重量%、架橋剤1~15重量%、触媒0.1~5.0重量%が使用されることを特徴とする、上記(19)から(32)に記載の組成物。

【発明を実施するための形態】

【0056】

本発明は、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコンゴム材料を製造するための組成物であって、組成物は少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と、乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤と、触媒とを含み、特に、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコンゴム材料の架橋用の触媒を含み、触媒は、互いに異なり、互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも2つの化合物を含む、組成物を提供する。本発明に従った組成物は、シリコンゴム材料の製造のために使用され得、特に、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有するシリコンゴム材料の製造のために使用され得る。

20

【0057】

本発明は、乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする架橋剤(硬化剤)を有するシリコンゴム材料を製造するための触媒を使用する。触媒は、本発明に従った組成物にあり、または、本発明に従った使用において使用され、互いに異なり、互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも2つの化合物を含む。

30

【0058】

従って、本発明に従った組成物にあり、または、本発明に従った使用において使用される触媒は、互いに異なる少なくとも2つの化合物の混合物であり、好ましくは互いに異なる2~20の化合物の混合物であり、さらに好ましくは互いに異なる2~8の化合物の混合物であり、特に好ましくは互いに異なる2または3の化合物の混合物である。

【0059】

特に好ましくは、触媒は、互いに異なる厳密に2つのカルボン酸金属塩を含む。これらは好ましくは互いに異なる金属の2つの金属塩である。特に好ましくは、触媒中の2つのカルボン酸金属塩は、それぞれの金属原子比(数の比)が2:1~1:2であり、さらに好ましくは1.3:1~1:1.3であり、さらに好ましくは5:4~4:5であり、さらに好ましくは1.2:1~1:1.2であり、またさらに好ましくは1.1:1~1:1.1であり、特に好ましくは約1:1である。

40

【0060】

触媒中に含まれるそれぞれの化合物は、1以上のカルボン酸の金属塩である。

【0061】

ここで、「カルボン酸」とは、有機化合物を意味し、好ましくは、1以上のカルボキシル基-COOHを有する炭化水素を意味する。好ましくは、カルボン酸は、1~25の炭素原子、好ましくは5~20の炭素原子、特に好ましくは6~19の炭素原子を含む炭

50

化水素を含む。カルボン酸の炭化水素は、飽和、不飽和または芳香族であり得、一致する結合を含み得る。カルボン酸の炭化水素は、直鎖または分岐鎖炭化水素を含み得、および/または環状炭化水素および/または適切なヘテロ原子を含み得る。好ましくは、カルボン酸は、直鎖または分岐炭化水素鎖を含む飽和炭化水素（アルカン）を含む。カルボン酸は、1以上のカルボキシル基を含み得、好ましくは1、2または3のカルボキシル基を含み得る。特に好ましいものは、モノカルボン酸とジカルボン酸である。特に好ましいジカルボン酸において、2つのカルボキシル基は隣接する炭素原子に結合する。特に好ましいのはモノカルボン酸である。

【0062】

特に好ましいカルボン酸は、2-エチルヘキサン酸である。

10

【0063】

本発明の意味において、「カルボン酸金属塩」とは、少なくとも1つのカルボン酸陰イオンと少なくとも1つの金属陽イオンを含む化合物である。そこでは、カルボン酸陰イオンは、カルボキシル基の脱プロトンによって形成される陰イオンを意味する。従って、本発明の意味において、カルボン酸は有機化合物であり、好ましくは、上述の炭素酸から形成され得る少なくとも1つのカルボキシル基 - COOHを有する炭化水素である。金属陽イオンはそれぞれの金属の陽イオンであり、好ましくは、酸化状態にあり、適用の状態において安定である。従って、金属陽イオンは、好ましくは、+1~+4の正の電荷を有し、さらに好ましくは+1、+2または+3の電荷を有する。一価の金属陽イオン(+1の電荷)の例は、 K^+ 、 Li^+ 、 Na^+ である。二価の金属陽イオン(+2の電荷)の例は、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} であり、三価の金属陽イオン(+3の電荷)の例は、 Bi^{3+} である。電氣的に中性の化合物に対しては、金属陽イオンの電荷は、金属イオンの電荷に応じて、金属塩中の金属イオンとカルボン酸基の比が1:1、1:2、1:3等、最大の電荷になるまで、一価の負の電荷を有するカルボン酸基によって補償される。例えば、モノカルボン酸の場合、金属とカルボン酸の比は、一価の金属陽イオンについては1:1、二価の金属陽イオンについては1:2、三価の金属陽イオンについては1:3、等となる。カルボン酸基を2つ有するジカルボン酸の場合、例えば、二価の金属陽イオンについては金属とジカルボン酸の比は1:1となるように、比は調整される。金属塩は単一の、または、互いに異なるカルボン酸のカルボン酸陰イオンを含み得る。例えば、二価の金属陽イオンの金属塩は、第1のカルボン酸(R^1-COO^-)カルボン酸陰イオンと、それとは異なる第2のカルボン酸(R^2-COO^-)カルボン酸陰イオンとを含み得る。金属陽イオンとカルボン酸陰イオンは別として、カルボン酸の金属塩はまた、例えば、ハロゲン陰イオン、硝酸塩陰イオン、硫酸塩陰イオンといったカルボン酸陰イオンではない他の陰イオンや、例えば溶媒分子等の中性の分子のような、他の要素を含み得る。

20

30

【0064】

本発明に従えば、本発明に従って組成物で構成される、または、本発明に従った使用で使用されるシリコーンゴム材料の架橋用の触媒は、互いに異なり、カルボン酸金属塩から互いに独立して選択される少なくとも2つの化合物を含む。従って、本発明に従った触媒は、互いに異なる2つ以上の金属の塩、および/または、互いに異なる2つ以上のカルボン酸を含み得る。好ましくは、触媒は、互いに異なる少なくとも2つの金属の塩を含む。

40

【0065】

特に好ましくは、触媒中のカルボン酸金属塩は、それぞれの金属原子の比(数の比)が2:1~1:2、さらに好ましくは1.3:1~1:1.3、さらに好ましくは5:4~4:5、さらに好ましくは1.2:1~1:1.2、またさらに好ましくは1.1:1~1:1.1であり、特に好ましくは約1:1である。

【0066】

驚くべきことに、先に与えた定義に従った少なくとも2つの互いに異なるカルボン酸金属塩を含むシリコーンゴム材料の架橋剤用触媒は、シリコーンゴム材料、特に乳酸塩を基礎とする架橋剤を使用するRTV-1シリコーンゴム材料の製品において特に有利な製品特性を示すことが見出された。従って、この触媒は、乳酸塩を基礎とする架橋剤を有する

50

R T V - 1シリコンゴム材料の製造を有利にし、多数の、特に毒性学上の、乳酸塩架橋剤の長所を利用可能にする。

【 0 0 6 7 】

さらに、驚くべきことに、この触媒を用いて製造されたシーリング組成物は、既知のスズ含有触媒と比較して、有利に速いスキン形成時間とタックフリー時間を示す。その上、これらは完全硬化後、より高い透明性を示す。毒性学上の利点は別にして、乳酸塩架橋剤の快適な匂いは、本発明に従った組成物のもうひとつの一般的な長所である。

【 0 0 6 8 】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、ビスマス陽イオン、カルシウム陽イオン、カリウム陽イオン、リチウム陽イオン、マグネシウム陽イオン、ナトリウム陽イオン、亜鉛陽イオンから選択された少なくとも1つの金属陽イオンのカルボン酸金属塩を含む。

10

【 0 0 6 9 】

B i , C a , K , L i , M g , N a および / または Z n の陽イオンを含む混合物は、特に有利な特性を有する製品を提供することが見出された。さらに好ましいものは B i , C a , K , L i , M g , N a および / または Z n の陽イオンを含むカルボン酸塩の混合物であり、さらに好ましい混合物は、B i , C a , N a および / または Z n の陽イオンを含み、特に好ましい混合物は、B i , C a および / または Z n の陽イオンを含む。

【 0 0 7 0 】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、カルボン酸金属塩は、6 ~ 19の炭素原子を有する飽和カルボン酸と不飽和カルボン酸陰イオンから選択された1以上のカルボン酸陰イオンを含み、カルボン酸は好ましくは直鎖または分岐鎖炭化水素鎖を含む。

20

【 0 0 7 1 】

特に有利な特性を有する製品が提供されることが見出された。さらに好ましいものは、6 ~ 10の炭素原子を有する飽和カルボン酸陰イオンと不飽和カルボン酸陰イオンである。さらに好ましいものは分岐鎖炭化水素を有する飽和カルボン酸の陰イオンである。特に好ましいものは、8の炭素原子を有する分岐鎖炭化水素を有するカルボン酸の陰イオンである。カルボン酸の特に好ましい実施形態は、2 - エチルヘキサン酸である。

【 0 0 7 2 】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、6 ~ 19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸金属塩と、6 ~ 19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖カルボン酸のビスマス塩、カルシウム塩、カリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、ナトリウム塩から選択されたカルボン酸金属塩を含む。

30

【 0 0 7 3 】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒中のカルボン酸金属塩は、カルボン酸亜鉛塩の亜鉛原子数とカルボン酸金属塩の金属原子数の比(数比率)が2 : 1 ~ 1 : 2であり、さらに好ましくは1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3であり、さらに好ましくは5 : 4 ~ 4 : 5、さらに好ましくは1 . 2 : 1 ~ 1 : 1 . 2、またさらに好ましくは1 . 1 : 1 ~ 1 : 1 . 1であり、特に好ましくは約1 : 1である。

40

【 0 0 7 4 】

特に有利な特性を有する製品が提供されることが見出された。

【 0 0 7 5 】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、6 ~ 19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸金属塩と、6 ~ 19の炭素原子を有する1以上の分岐鎖カルボン酸のビスマス塩とカルシウム塩から選択されたカルボン酸金属塩を含む。特に好ましくは、触媒は、6 ~ 10の炭素原子を有する分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩と、6 ~ 10の炭素原子

50

を有する分岐鎖カルボン酸のビスマス塩および/または6～10の炭素原子を有する分岐鎖飽和カルボン酸のカルシウム塩の組み合わせを含む。特に好ましい実施形態においては、触媒は、8の炭素原子を有する分岐鎖飽和カルボン酸の亜鉛塩であるカルボン酸金属塩と、8の炭素原子を有する分岐鎖カルボン酸のビスマス塩および/または8の炭素原子を有する分岐鎖飽和カルボン酸のカルシウム塩の組み合わせを含む。

【0076】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)を含む。

【0077】

亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

10

【0078】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、ビスマス - トリス(2 - エチルヘキサノート)を含む。

【0079】

ビスマス - トリス(2 - エチルヘキサノート)を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0080】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)を含む。

20

【0081】

カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0082】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、ナトリウム(2 - エチルヘキサノート)を含む。

【0083】

ナトリウム(2 - エチルヘキサノート)を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0084】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)の混合物を含む。

30

【0085】

特に好ましくは、触媒は、カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)の混合物を、1 : 1 ~ 1 : 3(重量比)の比で含み、さらに好ましくは、1 : 1 ~ 1 : 2の比で含み、特に好ましくは4 : 5で含む。

【0086】

これは、カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)の数の比では、約1 . 1 : 1 ~ 1 : 2 . 8、好ましくは約1 . 1 : 1 ~ 1 : 1 . 9、特に好ましくは1 : 1 . 2に対応する。

40

【0087】

1 : 1 ~ 1 : 3(重量比)の比のカルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)の混合物を含む触媒を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0088】

約1 : 1、好ましくは約1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3(数の比)の比のカルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)の混合物を含む触媒を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0089】

50

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、ナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を含む。

【0090】

特に好ましくは、触媒は、ナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を、4 : 1 ~ 1 : 4（重量比）の比で含み、さらに好ましくは、1 : 1 ~ 1 : 3の比で含み、特に好ましくは1 : 2で含む。

【0091】

これは、ナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の数の比では、約8 . 5 : 1 ~ 1 : 1 . 9、好ましくは約2 . 1 : 1 ~ 1 : 1 . 4、特に好ましくは1 : 1 . 1に対応する。

10

【0092】

4 : 1 ~ 1 : 4（重量比）の比のナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を含む触媒を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0093】

約1 : 1、好ましくは約1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3（数の比）の比のナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を含む触媒を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0094】

特に好ましくは、本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒は、ビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を含む。

20

【0095】

特に好ましくは、触媒は、ビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を、4 : 1 ~ 1 : 4（重量比）の比で含み、さらに好ましくは、2 : 1 ~ 3 : 2の比で含み、特に好ましくは7 : 3で含む。

【0096】

これは、ビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の数の比では、約2 . 2 : 1 ~ 1 : 7 . 3、好ましくは約1 . 1 : 1 ~ 1 : 1 . 7、特に好ましくは1 . 3 : 1に対応する。

30

【0097】

4 : 1 ~ 1 : 4（重量比）の比のビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を含む触媒を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0098】

約1 : 1、好ましくは約1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3（数の比）の比のビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）の混合物を含む触媒を用いることによって特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0099】

特に好ましくは、本発明に従った組成物は、さらに助触媒を含む。さらに好ましくは、助触媒は塩基性化合物である。特に好ましくは、塩基性助触媒は有機3級アミン化合物であり、例えば、トリアルキルアミンであり、アルキル基は互いに独立して1 ~ 8の炭素原子を含む。特に好ましい塩基性助触媒の例としては、トリエチルアミン、トリオクチルアミン等である。また、好ましい塩基性助触媒は、例えば商品名Amberlite IRA - 67で入手可能な第3級アミン基を有する塩基性イオン交換樹脂である。

40

【0100】

塩基性化合物から選択される助触媒、特にトリエチルアミンを用いることによって、特に有利な特性を有する製品が提供され得ることが見出された。

【0101】

50

本発明に従った組成物に含まれ、また、本発明に従った使用において使用される触媒に対する助触媒の比は、好ましくは1：2～5：1（重量比）であり、さらに好ましくは2：3～3：1であり、特に好ましくは1：1～2：1である。

【0102】

好ましくは、本発明に従った組成物は、全シーラント組成物に対してトリエチルアミンの塩基性助触媒を0.1～0.5%含み、さらに好ましくは0.1～0.4%含み、特に好ましくは0.2～0.3%含む。イオン交換樹脂が塩基性助触媒として使用される場合には、本発明に従った組成物は、好ましくは、全シーラント組成物に対して0.2～1.0%のイオン交換樹脂を含み、さらに好ましくは0.3～0.8%含み特に好ましくは0.4～0.6%含む。

10

【0103】

本発明に従った組成物は、乳酸塩基を有するシラン化合物、特に、エチルラクタートを有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤を含む。

【0104】

架橋剤（硬化剤）は、一般式 $Si(R^1)_n R^2_m$ (I) を有する化合物を含み；ここで $n = 1, 2, 3$ または 4 、そして $m = (4 - n)$ であり、基 R^1 は一般式 $OCH(CH_3)COOR$ の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基であり、基 R は任意に置換された、炭素原子1ないし4を有する直鎖または分岐鎖アルキル基であり、そして基 R^2 は、任意に置換された、少なくとも炭素原子1個を有する直鎖または分岐鎖アルキル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子2個を有する直鎖または分岐鎖アルケニル基、任意に置換された、少なくとも炭素原子3個を有するシクロアルキル基、および任意に置換された、少なくとも炭素原子5個を有するアリール基よりなる群から選ばれる。

20

【0105】

一般式 (I) において、基 R^1 を特定するために使用される用語、すなわち2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基は、対応するシラノール化合物と、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル（乳酸アルキルエステルまたは乳酸アルキルとも称される）分子との縮合によって得られた、シラン化合物の中心ケイ素原子と、アルコールでエステル化された2-ヒドロキシプロピオン酸の遊離ヒドロキシ基の酸素原子の間に $Si-O$ 結合を形成したシラン化合物 (I) の置換分を意味する。2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基 R^1 は、一般式 $-OCH(CH_3)COOR$ によって表され、ここで基 R は、1ないし4の炭素原子を有する、任意に置換された直鎖または分岐鎖アルキル基である。アルキル基 R は、好ましくはメチル、エチル、プロピル、またはイソプロピル基であり、エチル基が特に好ましい。従って基 R^1 は、好ましくは2-ヒドロキシプロピオン酸メチルエステル基、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルエステル基、2-ヒドロキシプロピオン酸プロピルエステル基、または2-ヒドロキシプロピオン酸イソプロピルエステル基である。特に好ましいのは R^1 基が2-ヒドロキシプロピオン酸エチルエステル基（乳酸エチル基）である基である。

30

【0106】

本発明の意味内で、用語“2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステル基”は、対応する2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステルのすべての立体異性体（エナンチオマー）、特に純粋な (R) - 2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステルおよび純粋な (S) - 2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステルと、それにラセミ混合物を含むそれらの混合物を含む。本発明の意味内で、例えば2-ヒドロキシプロピオン酸エチルエステルは、純粋な (R) - 2-ヒドロキシプロピオン酸エチルエステル (D - (+) - 乳酸エチルエステル)、純粋な (S) - 2-ヒドロキシプロピオン酸エチルエステル (L - (-) - 乳酸エチルエステル)、それにラセミ混合物を含むそれらの混合物を含む。

40

【0107】

一般式 (I) において、用語“アルキル基”は飽和脂肪族炭化水素化合物に基く分子基 R^2 を指す。“少なくとも1炭素原子を有するアルキル基”は、好ましくは1ないし8個

50

の炭素原子、さらに好ましくは1ないし6個の炭素原子、もっと好ましくは1ないし4個の炭素原子を含む炭化水素化合物を含むことが好ましい。用語“アルキル基”は、直鎖および分岐鎖炭化水素鎖を含む。炭化水素鎖の分岐および/または置換は立体異性体の生成を許容し、用語“アルキル基”はラセミ混合物ばかりでなく、純粋なエナンチオマーおよび/またはジアステレオマーと、それらの混合物を含む。“アルキル基”はSi-C結合を介して一般式(I)のシラン化合物へ結合しているのが好ましい。用語“少なくとも1個の炭素原子を有するアルキル基”は、特にメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基およびt-ブチル基を含む。特に好ましくは、アルキル基はメチル基またはエチル基である。

【0108】

用語“アルケニル基”および“アルキニル基”は、各自部分不飽和炭化水素化合物に基づく分子基 R^2 を含む。アルケニル基の場合、それは少なくとも1個のC-C二重結合を含み、アルキニル基の場合は少なくとも1個のC-C三重結合を含む。“少なくとも2個の炭素原子を有するアルケニル基”および“少なくとも2個の炭素原子を有するアルキニル基”は、2ないし8個の炭素原子、もっと好ましくは2ないし6個の炭素原子、そして特に2ないし4個の炭素原子を有することが好ましい。用語“アルケニル基”および“アルキニル基”は、直鎖および分岐鎖炭化水素鎖を含む。炭化水素鎖の分岐および/または置換は立体異性体の形成を許容し、用語“アルケニル基”および“アルキニル基”はラセミ混合物ばかりでなく、純粋なエナンチオマーおよび/またはジアステレオマーと、それらの混合物を含む。“アルケニル基”および“アルキニル基”は、一般式(I)のシラン化合物へSi-C結合を介して結合していることが好ましい。少なくとも2個の炭素原子を有するアルケニル基は、特にアリル基およびビニル基を含み、アルキニル基は特にエチニル基(アセチレニル基)を含む。好ましくは、一般式(I)の架橋剤中の R^2 はアリル基またはビニル基であり、特に好ましくはビニル基である。

【0109】

用語“シクロアルキル基”は、環状の飽和または部分不飽和脂肪族炭化水素化合物に基づく分子基 R^2 を意味する。“少なくとも3個の炭素原子を有するシクロアルキル基”は、3ないし8個の炭素原子、さらに好ましくは3ないし6個の炭素原子、さらに好ましくは4ないし6個の炭素原子、そして特に5または6個の炭素原子を含むのが好ましい。用語“シクロアルキル基”は、直鎖および/または分岐鎖炭化水素鎖で置換された炭化水素環を含む。炭化水素環の分岐および/または置換は立体異性体の生成を許容し、用語“シクロアルキル基”はラセミ混合物ばかりでなく、純粋なエナンチオマーおよび/またはジアステレオマー、それにそれらの混合物を含む。シクロアルキル基はSi-C結合を介して一般式(I)のシラン化合物へ結合していることが好ましい。用語“少なくとも3個の炭素原子を有するシクロアルキル基”は、特にシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、およびシクロヘキシル基を含む。

【0110】

一般式(I)において、用語“アリール基”は、芳香族炭化水素化合物に基づく分子基 R^2 を意味する。“少なくとも5個の炭素原子を有するアリール基”は、5ないし12個の炭素原子、さらに好ましくは6ないし12個の炭素原子、そして特に6ないし10個の炭素原子を持っている芳香族炭化水素化合物を含むことが好ましい。一般式(I)の化合物において、6個の炭素原子を有するアリール基は、上で定義した未置換フェニル基を含むことができる。用語“アリール基”は、1個、2個、3個またはそれ以上の環を含み、C-C単結合により、または共通の辺によって相互接続された芳香族環系を含む。“アリール基”はSi-C結合によって一般式(I)のシラン化合物へ結合していることが好ましい。特に用語“少なくとも5個の炭素原子を有するアリール基”は、シクロペンタジエニル基、フェニル基、ナフチル基、およびジフェニル基を含む。特に好ましくは、アリール基はフェニル基である。

【0111】

本発明に従えば、組成物は、少なくとも1つの一般式(I)の架橋剤、好ましくは1~

10

20

30

40

50

5の一般式(I)の架橋剤、さらに好ましくは1~3の一般式(I)の架橋剤、特に好ましくは2の一般式(I)の架橋剤を含む。

【0112】

他の特に好ましい具体例において、本発明に従った架橋剤は、加えてメチル・トリス(エチルラクタート)シラン、エチル・トリス(エチルラクタート)シラン、フェニル・トリス(エチルラクタート)シラン、ビニル・トリス(エチルラクタート)およびテトラ(エチルラクタート)シランから選ばれた一般式(I)の少なくとも一つの化合物を含む。

【0113】

本発明に従った組成物は、本発明の硬化剤およびそして少なくとも一つのオルガノシリコーン化合物、好ましくは2, 3またはそれ以上の異なるオルガノシリコーン化合物を含む。この組成物に含まれているオルガノシリコーン化合物は、オリゴマーまたはポリマー化合物である。ポリマーのオルガノシリコーン化合物は、好ましくは2官能ポリオルガノシロキサン化合物であり、特に好ましいのは、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリオルガノシロキサンである。特に好ましい化合物は、 --Si-- ジヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサン、特に、 --Si-- ジヒドロキシル末端ポリジアルキルシロキサン、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジアルケニルシロキサン、または、 --Si-- ジヒドロキシル末端ポリジアリールシロキサンである。ホモポリマー、 --Si-- ジヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンとほかに、異なる有機置換基を有するヘテロポリマー、 --Si-- ジヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンを使用することができる。これらは、ケイ素原子上に類似の置換基を有するモノマーの共重合体と、ケイ素原子上に異なる有機置換基、例えば混合アルキル、アルケニルおよび/またはアリール置換基を有するモノマーの共重合体を含む。好ましい有機置換基は1ないし8個の炭素原子を含む直鎖および分岐鎖アルキル基、特にメチル、エチル、*n*-プロピルおよびイソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチルおよび*t*-ブチル、ビニルおよびフェニルを含む。個々の有機置換基内の炭素へ結合した水素原子の各自またはすべては、ハロゲン原子、またはヒドロキシルおよび/またはアミノ基のような官能基で置換されても良い。このように部分的フッ素化またはペルフルオロ化された有機置換基を有する、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジオルガノシロキサン、またはヒドロキシルおよび/またはアミノ基で置換された有機置換基を有する、 --Si-- ジヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンを使用することができる。

【0114】

オルガノシリコーン化合物の特に好ましい例は、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン、または、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジエチルシロキサン、または、 --Si-- ジヒドロキシル末端ジビニルシロキサンのような、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジアルキルシロキサンと、そして、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジフェニルシロキサンのような、 --Si-- ジヒドロキシ末端ポリジアリールシロキサンである。5, 000ないし120, 000 c s t (25)の動的粘度を有するものが好ましく、特に好ましいのは40, 000ないし90, 000 c s tを有するものである。

【0115】

異なる粘度を有するポリジオルガノシロキサンの混合物も使用することができる。

【0116】

触媒の使用に先立って、先の第1の工程で、少なくとも一つのオルガノシリコーン組成物と少なくとも一つの乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする架橋剤が混合され互いに反応することによって、特に有利な特性を有するシリコーンゴム材料が提供され得ることが見出された。

【0117】

同様に、好ましい組成物は、第1の工程において、その後の工程で触媒とともに得られる組成物が混合される前に、少なくとも一つのオルガノシリコーン組成物と乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも一つの架橋剤が混合され互いに反応する発明に従った方法で製造され、触媒は、互いに異なり、互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも二つの化合物を含む。

10

20

30

40

50

【0118】

好ましくは、第1の工程において、少なくとも1つのオルガノシリコンと、乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤は、第1の触媒を添加して反応される。好ましくは、第1の触媒は、酸性化合物から選択される。酸性化合物は、第1の反応工程（本願の文脈においては予備反応またはプレ重合反応ともいう。）に適する触媒であり、例えば、有機酸または有機基を有する無機酸のエステルである。好ましい酸性化合物は、好ましくはアルキルアルコールを有するリン酸の酸性エステルであり、アルキル基は好ましくは1～8の炭素原子を含む。特に好ましくは、予備反応のための酸性触媒は、少なくとも1つの2-エチルヘキシルホスフェートである。2-エチルヘキシルホスフェートは、2-エチルヘキサノールとオルトリン酸のエステルである。好ましいエステルは、モノエステル、ジエステルと、これらの混合物である。さらに特に好ましくは、予備反応のための酸性触媒は、例えばリン酸モノ(2-エチルヘキシル)とリン酸ジ(2-エチルヘキシル)のような、モノエステルとジエステルの混合物であり、これらの比は1:1である。

10

【0119】

好ましくは、予備反応には全シーラント組成物に対して0.02～0.10%、さらに好ましくは0.03～0.08%、特に好ましくは0.05～0.07%の酸性触媒が使用される。

【0120】

好ましくは、予備反応は空気と湿気（水）を除外して実施される。特に好ましくは、それぞれの要素は、空気と水が除外された状態、例えば、アルゴンのような保護ガスの下で互いに混合される。予備反応はまた、減圧（真空）下で実施され得、好ましくは減圧された圧力は50～200mbar。好ましくは、予備反応は、室温から60℃で実施される。好ましくは、混合物は予備反応の間、例えば攪拌によって動かされる。予備反応は好ましくは10分以上実施される。

20

【0121】

少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤との間の予備反応は、ヘテロダイマーまたはヘテロオリゴマーを形成し、混合物の粘性をわずかに変化させる。しかしながら、予備反応の生成物として得られる組成物はまだ液体でありさらに作業され得る。

30

【0122】

好ましくは、予備反応は中和によって停止される。中和は好ましくは塩基性化合物を添加することによってされる。特に好ましくは、塩基性化合物は、塩基性助触媒としても作用するが、過剰に添加される。特に好ましくは、トリエチルアミンが中和に用いられる。

【0123】

特に好ましい実施形態では、少なくとも1つのオルガノシリコン化合物と乳酸塩基を有するシラン化合物を基礎とする少なくとも1つの架橋剤は混同され、酸性化合物、好ましくは少なくとも1つの2-エチルヘキシルホスフェートから選択される予備反応のための酸性触媒の添加によって互いに反応し、得られた化合物は次に、互いに異なり互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも2つの化合物を含む触媒との混合に先立って、塩基性化合物、好ましくはトリエチルアミンを添加することによって中和される。

40

【0124】

組成物は、水分の排除下12ヶ月以上の間貯蔵することができること、および水または空気中の影響のもとで室温で重合することが判明した。

【0125】

水または空気中の湿気存在によって、本発明の組成物の架橋剤（硬化剤）とオルガノシリコン化合物は重合または縮合し、Si-O-Si結合が形成されることによって、シリコンゴム材料が形成される。さらに、本発明による組成物は、シリコンゴム材料を生成するように硬化する時、2-ヒドロキシプロピオン酸エチルエステル（乳酸エチル

50

)のような2-ヒドロキシプロピオン酸アルキルエステルのみを放出することが有利である。これはオキシム化合物、例えばブタン-2-オンオキシムと対照的に、健康に有害でなく、金属、モルタルまたは石材(大理石等)に対して腐食性または攻撃性でなく、そしてその香気が快適である。本発明に従った組成物を用いて製造された重合物は、斑点および汚点を含まず、そして透明である。従って、本発明はシーラント、接着剤またはコーティング材料として使用され得る。

【0126】

本発明に従った組成物は、オルガノシリコン化合物40ないし90重量%と、硬化剤1ないし15重量%と、触媒0.1ないし5.0重量%と、さらに好ましくは触媒0.5ないし2.0重量%を含み、残りは慣用の添加剤であることが特に好ましい。

10

【0127】

もし望むならば、本発明に従った組成物は他の慣用の添加剤を含むことができる。通常の添加剤は、充填剤、着色料、軟化剤、チキソトロピック剤、湿潤剤、接着力増強剤、触媒等である。

【0128】

充填剤として、補強および非補強充填剤を使用することができる。好ましい充填剤は無機充填剤、例えば高度に分散性の熱分解または沈澱ケイ酸、カーボンブラック、石英粉、チョーク、または酸化チタンのような金属塩もしくは金属酸化物である。特に好ましい充填剤は、高度に分散性のケイ酸、例えばCabot社からCabosil 150の名称で入手し得る市販の充填剤である。高度に分散性のケイ酸、特に熱分解ケイ酸はチキソトロピック剤としても有用である。金属酸化物、例えば酸化チタンは白色着色料としても有用である。さらに、充填剤は公知の方法で表面改質することができ、例えばシランで疎水化したケイ酸を使用することができる。

20

【0129】

好適な軟化剤は、官能性末端基を持たないそれ自体公知のポリオルガノシロキサンであり、それ故それらは本発明に従って使用されるオルガノシリコン化合物と異なる。好ましくは約50から約5000の分子量を有し、揮発性が低く、そしてポリシロキサンと混和性の液体脂肪族または芳香族炭化水素も使用することができる。軟化剤の好ましい動的粘度は、1ないし5,000 cSt(25において)、特に50ないし500 cSt、特に好ましくは90ないし200 cStである。軟化剤の例は、90ないし120 cSt、特に100 cStの粘度を持つポリジメチルシロキサンと、パラフィン油と、ポリ置換アルキルベンゼンである。

30

【0130】

使用される好ましい湿潤剤および/または接着力増強剤(カップリング剤)は、反応性アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基またはチオール基を持っているオルガノシランのような、本発明に従って使用されるオルガノシリコン化合物とは異なる、ケイ素原子上に反応基を持っている有機置換基を有するそれ自体既知のシラン化合物である。好ましい例の中に、アミノエチル-アミノプロピル-トリアルコキシシランのようなアミノシランである。好ましい接着力増強剤(カップリング剤)の具体例は、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノエチル-アミノプロピルトリメトキシシラン、ブチルアミノプロピルトリエトキシシラン、プロピルアミノプロピルトリエトキシシラン、プロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-シクロヘキシル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、およびDegussa社からDynasylan 1146として商業的に入手し得るコオリゴマージアミノ/アルキル官能性シランである。他のオリゴマーのカップリング剤も使用され得る。

40

【0131】

別の局面では、本発明は、本発明の組成物のシーラント、接着剤、またはコーティング剤等としての使用を提供する。組成物は建設分野において、特にシーラントまたは接着剤として、特に建築物および土木エンジニアリング計画におけるジョイントのための、ガラ

50

スエレメントおよび窓（好ましい）のための、そして衛生設備におけるシーラントまたは接着剤として好ましい用途を見出す。同様に機械的エンジニアリング、例えばモルタルビヒクル分野（好ましい）、電子および織物工業、工業プラントおよび施設において本組成物の使用も開いている。

【 0 1 3 2 】

望まれる応用に従えば、R T Vシリコーンゴム材料として本発明に従った組成物は、組成物が水又は空気中の湿気の影響下、室温で重合するいかなる基材上にも適用され得る。例えば、シーラントとしての使用では、本発明に従った組成物は、封止される継ぎ目等に導入される。本発明の組成物の接着剤としての使用では、組成物は、接続される部分の1または両方に適用され、それらが接合される。本発明に従った組成物は、全ての重要な材質、例えば、木、ニス塗られた木、つや出しされた木、アルミニウム、粉で被覆したアルミニウム、ガラス、P V C、ポリアミド、鋼、コンクリートや他の多くの材質への優れた粘着性によって特徴づけられる。得られる高分子は透明であり、有利な弾性と硬度を有する。さらに、本発明に従った組成物は、短いスキン形成時間、タックフリー時間、早期ひずみに特徴がある。さらに、本発明に従った組成物は、有利な毒性学上の特性を有し、快適なおいを有する。さらに、本発明に従った組成物は、カートリッジ中の貯蔵特性が有利である。

10

【 0 1 3 3 】

他の局面においては、本発明は、シリコーンゴム材料、特に、乳酸塩架橋剤を有し、互いに異なり互いに独立してカルボン酸金属塩から選択される少なくとも2つの化合物を含む触媒を有するシリコーンゴム材料を架橋する触媒の使用を提供する。

20

【 0 1 3 4 】

本発明に従った使用において使用される触媒は、上に詳述されている。

【 0 1 3 5 】

好ましくは、ビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）、カルシウム - ビス（2 - エチルヘキサノアト）、ナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）、亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）から選択される少なくとも1つのカルボン酸金属塩を含む触媒が使用される。

【 0 1 3 6 】

特に好ましくは、使用される触媒は、カルシウム - ビス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）を含み、好ましくは数の比が1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3である。

30

【 0 1 3 7 】

特に好ましくは、使用される触媒は、ビスマス - トリス（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）を含み、好ましくは数の比が1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3である。

【 0 1 3 8 】

特に好ましくは、使用される触媒はナトリウム（2 - エチルヘキサノアト）と亜鉛 - ビス（2 - エチルヘキサノアト）を含み、好ましくは数の比が1 . 3 : 1 ~ 1 : 1 . 3である。

40

【 0 1 3 9 】

特に好ましくは、触媒は上に詳述した助触媒と共に使用される。さらに好ましくは、助触媒は塩基性化合物、特にトリアルキルアミン、特に好ましくはトリエチルアミンから選択される。

【 0 1 4 0 】

助触媒を同時に使用して形成された重合生成物は、特に望ましい特性を有することが見出された。

【 0 1 4 1 】

好ましくは、本発明に従った組成物と共に使用される塩基性助触媒と触媒の比は、1 : 2 ~ 5 : 1（重量比）であり、さらに好ましくは2 : 3 ~ 3 : 1であり、特に好ましく

50

【0152】

カルボン酸リチウムとしては、CAS - No. 15590 - 62 - 2 に分類されるリチウム (2 - エチルヘキサノート) が使用される。

【0153】

カルボン酸ストロンチウムとしては、CAS - No. 2457 - 02 - 5 に分類されるストロンチウム - ビス (2 - エチルヘキサノート) が使用される。

【0154】

カルボン酸亜鉛としては、CAS - No. 85203 - 81 - 2 に分類される亜鉛 - ビス (2 - エチルヘキサノート) が使用される。

【0155】

実施例と比較例で使用されるさらなる化学薬品は、例えば以下の名称のメーカーから入手可能である。

ポリジメチルシロキサン (800000 cSt) は、ドイツ連邦共和国 Burghausen の Wacker Chemie から；

ポリメチルシロキサン (100 cSt) は、ベルギー王国 Seneffe の Dow Corning；

充填剤 (高分散ケイ酸) は、ドイツ連邦共和国の Cabot Rheinfelden から；

アミノプロピルポリエトキシシランは、ドイツ連邦共和国 Nitrochemie Aschau GmbH、ドイツ連邦共和国から；

カップリング剤は、ドイツ連邦共和国 Nitrochemie Aschau GmbH、ドイツ連邦共和国から；

助触媒 (トリエチルアミン) は、ドイツ連邦共和国 Nitrochemie Aschau GmbH、ドイツ連邦共和国から；

架橋剤混合物は、ドイツ連邦共和国 Nitrochemie Aschau GmbH、ドイツ連邦共和国から、入手可能である。

【0156】

製造されたシーラントの製品特性の測定

【0157】

スキン形成時間、タックフリータイム、早期ひずみ、完全硬化、外観、およびシヨア A 硬度の製造特性は、製造されたすべてのシーラントについて、常法 (例えば、"Praxis handbuch Dichtstoffe" by Industrieverband dichtstoffe e.V. 第三版、1990年) に従って測定された。すべての測定は 23 および 50% 湿度の条件下で実施された。

【0158】

スキン形成時間の測定のため、固化した材料の完全な層 (スキン) がサンプルストランド上に検出された時間が測定された。

【0159】

タックフリータイムの測定のため、サンプルストランドの表面が粘着性を示さなくなる時間が測定された。

【0160】

早期ひずみの測定のため、高さ 10 mm を有するシリコンストリップがシート金属ストリップへ適用された。弾性 (ひずみ) はストリップを 90° 曲げることによってテストされる。シリコンストリップの表面が割れない時間が記録される。

【0161】

完全硬化の測定のため、シーラントが高さ 4 mm にガラスプレートへ適用され、ガラスプレートへの完全硬化までの時間が測定される。

【0162】

表面架橋 (切欠強度) の決定のために高さ 10 mm のシーリング組成物の 1 片がガラス板の上に置かれる。標準状態 (21 ~ 25、湿度 40 ~ 50%) で 24 時間経過後、表

10

20

30

40

50

面に切り目が押される。10秒後、切り目が可逆であるかどうかを試験される。

【0163】

外観はオルガノレプチックテストによって決定される。

【0164】

ショアA硬度は、測定装置Zwick-Roell-Messgerat (ASTM D 2240; DIN 53505; ISO 868)を用いて決定された。シーリング組成物のそれぞれの試料は10mmの高さに適用され、7日間、標準状態(23 /湿度50%)に維持された。測定は7日間経過後に標準状態で行われた。

【0165】

実施例1:

触媒Aの製造

【0166】

カルシウムと亜鉛のカルボン酸塩を含む、本発明に従った触媒Aが生成される。

【0167】

触媒Aに関して、カルシウム - ビス(2 - エチルヘキサノート)と亜鉛 - ビス(2 - エチルヘキサノート)は4 : 5(重量比)の比率で混合される。

【0168】

実施例2:

シリコンゴム基本混合物1の製造

【0169】

空気と湿気を除外して、以下の処方に従ってシリコンゴム基本混合物1を調製する。

粘度80,000cStを有する, -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン
480.0g

粘度100cStを有するポリジメチルシロキサン 354.0g

テトラ(エチルラクタート)シラン28.1gとビニル - トリス(エチルラクタート)シラン28.1gの架橋剤混合物 56.2g

エチルヘキシルホスフェート(予備反应用触媒)0.5g

【0170】

基本混合物の構成要素は、エチルヘキシルホスフェートによって触媒されるプレ架橋(予備反応)によるプレポリマー(ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンとシランとの反応生成物)を得るために、真空下、10分間攪拌される。以下に記載する実施例と比較例においては、10分後、得られたプレポリマーは、空気と湿気を除外して、シーラントとしてさらに処理される。

【0171】

実施例3:

シリコンゴム基本混合物2の製造

【0172】

空気と湿気を除外して、以下の処方に従ってシリコンゴム基本混合物1を調製する。

粘度80,000cStを有する, -ジヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン
480.0g

粘度100cStを有するポリジメチルシロキサン 354.0g

テトラ(エチルラクタート)シラン16.9gとビニル - トリス(エチルラクタート)シラン39.3gの架橋剤混合物 56.2g

エチルヘキシルホスフェート(予備反应用触媒)0.5g

【0173】

基本混合物の構成要素は、エチルヘキシルホスフェートによって触媒されるプレ架橋(予備反応)によるプレポリマー(ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンとシランとの反応生成物)を得るために、真空下、10分間攪拌される。以下に記載する実施例と比較例においては、10分後、得られたプレポリマーは、空気と湿気を除外して、シーラントとしてさらに処理される。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

比較例 1 :

亜鉛触媒を含むシーラント処方 1

【 0 1 7 5 】

実施例 2 で生成されたシリコーンゴム基本混合物 1 に、触媒として亜鉛 - ビス (2 - エチルヘキサノアト) 2 . 0 g と以下の添加物が加えられ、組成物が混合される。

高分散ケイ酸 (充填剤) 8 8 . 0 g

カップリング剤 (OH - ポリマーとジメチルアミノプロピル - トリメトキシシランの反応生成物) 1 5 . 0 g

アミノプロピルトリエトキシシラン (チキソトロピック剤) 3 . 0 g

10

トリエチルアミン (除触媒) 2 . 0 g

【 0 1 7 6 】

得られたシリコーンゴム混合物は、通常のカートリッジに充填され、記載したように試験される。

【 0 1 7 7 】

シーラントは空気への曝露後次の性質を示す。

- スキン形成時間 7 分
- タックフリータイム 1 5 分
- 早期ひずみ 6 0 分後
- 完全硬化 2 4 時間後 (切欠強度)
- 透明な外観
- ショア A 硬度 2 4

20

【 0 1 7 8 】

さらに、シーラントは、木、ニス塗られた木、つや出しされた木、アルミニウム、粉体で被覆したアルミニウム、ガラス、PVC、ポリアミド、鋼、コンクリート等により粘着性を有することが見出された。

【 0 1 7 9 】

しかしながら、シーラントは、カートリッジ内の貯蔵安定性が不十分である。カートリッジ内で 6 0 で 4 週間経過後、既に、空気に曝して 7 日間の硬化の後、シーラントのショア A 硬度は 1 4 である。その上、シーラントの黄変が観察される。

30

【 0 1 8 0 】

比較例 2 :

リチウム触媒を含むシーラント処方 2

【 0 1 8 1 】

実施例 3 で生成されたシリコーンゴム基本混合物 2 に、触媒としてリチウム 2 - エチルヘキサノアト 2 . 0 g と以下の添加物が加えられ、組成物が混合される。

高分散ケイ酸 (充填剤) 8 8 . 0 g

カップリング剤 (OH - ポリマーとジメチルアミノプロピル - トリメトキシシランの反応生成物) 1 5 . 0 g

アミノプロピルトリエトキシシラン (チキソトロピック剤) 3 . 0 g

40

トリエチルアミン (除触媒) 2 . 0 g

【 0 1 8 2 】

得られたシリコーンゴム混合物は、通常のカートリッジに充填され、記載したように試験される。

【 0 1 8 3 】

シーラントは空気への曝露後次の性質を示す。

- スキン形成時間 5 分
- タックフリータイム 1 5 分
- 早期ひずみ 5 0 分後
- 完全硬化 2 4 時間後 (切欠強度)

50

- 透明な外観
- ショア A 硬度 24

【0184】

さらに、シーラントは、アルミニウム、粉体で被覆したアルミニウム、ガラス、PVC、鋼によい粘着性を有することが見出された。対照的に、木、ニス塗られた木、つや出しされた木、ポリアミド、コンクリートへの粘着性は悪かった。

【0185】

さらに、シーラントは、カートリッジ内の貯蔵安定性が不十分である。カートリッジ内で60で4週間経過後、既に、以下のパラメータが劣化している。

- 7日間空気に曝した後のショア A 硬度は16に過ぎない
- シーラントの強い黄変
- 多くの基材への粘着が悪い
- 24時間後、完全硬化しない(切り欠き)

10

【0186】

比較例3:

ストロンチウム触媒を含むシーラント処方3

【0187】

実施例2で生成されたシリコーンゴム基本混合物1に、触媒としてストロンチウム-ビス(2-エチルヘキサノート)2.0gと以下の添加物が加えられ、組成物が混合される。

20

高分散ケイ酸(充填剤) 88.0g

カップリング剤(OH-ポリマーとジメチルアミノプロピル-トリメトキシシランの反応生成物) 15.0g

アミノプロピルトリエトキシシラン(チキソトロピック剤) 3.0g

トリエチルアミン(除触媒) 2.0g

【0188】

得られたシリコーンゴム混合物は、通常のカートリッジに充填され、記載したように試験される。

【0189】

シーラントは空気への曝露後次の性質を示す。

30

- スキン形成時間 5分
- タックフリータイム 15分
- 早期ひずみ 50分後
- 完全硬化 24時間後(切欠強度)
- 透明な外観
- ショア A 硬度 24

【0190】

さらに、シーラントは、アルミニウム、粉体で被覆したアルミニウム、ガラス、PVC、鋼によい粘着性を有することが見出された。対照的に、木、ニス塗られた木、つや出しされた木、ポリアミド、コンクリートへの粘着性は悪かった。

40

【0191】

さらに、シーラントは、カートリッジ内の貯蔵安定性が不十分である。カートリッジ内で60で4週間経過後、既に、以下のパラメータが劣化している。

- 7日間空気に曝した後のショア A 硬度は16に過ぎない
- シーラントの強い黄変
- 多くの基材への粘着が悪い
- 24時間後、完全硬化しない(切り欠き)

【0192】

比較例1~3は、既知の非スズ触媒を含むが、よい製品特性を有する乳酸塩架橋剤を有するシーラントを製造することができないことは明らかである。特に、既知の非スズ触媒

50

によって製造されたシーリング組成物は、多くの材質において粘着性が悪く、貯蔵安定性も不十分である。

【0193】

実施例4：

本願発明の触媒 (Ca + Zn) を含むシーラント処方1

【0194】

実施例2で生成されたシリコーンゴム基本混合物1に、触媒A (実施例1) 2.0gと以下の添加物が加えられ、組成物が混合される。

高分散ケイ酸 (充填剤) 88.0g

カップリング剤 (OH - ポリマーとジメチルアミノプロピル - トリメトキシシランの反応生成物) 15.0g 10

アミノプロピルトリエトキシシラン (チキソトロピック剤) 3.0g

トリエチルアミン (除触媒) 2.0g

【0195】

得られたシリコーンゴム混合物は、通常のカートリッジに充填され、記載したように試験される。

【0196】

シーラントは空気への曝露後次の性質を示す。

- スキン形成時間 7分
- タックフリータイム 16分 20
- 早期ひずみ 60分後
- 完全硬化 24時間後 (切欠強度)
- 透明な外観
- ショアA硬度 20

【0197】

さらに、シーラントは、木、ニス塗られた木、つや出しされた木、アルミニウム、粉体で被覆したアルミニウム、ガラス、PVC、ポリアミド、鋼、コンクリートと、他の多くの材質により粘着性を有することが見出された。

【0198】

さらに、シーラントは、カートリッジ内のよい貯蔵安定性が特徴的である。カートリッジ内で60で4週間経過後、最初に空気に曝した時と同じ特性を有している。 30

【0199】

実施例5：

本願発明の触媒 (Ca + Zn) を含むシーラント処方2

【0200】

実施例2で生成されたシリコーンゴム基本混合物2に、触媒A (実施例1) 2.0gと以下の添加物が加えられ、組成物が混合される。

高分散ケイ酸 (充填剤) 88.0g

カップリング剤 (OH - ポリマーとジメチルアミノプロピル - トリメトキシシランの反応生成物) 15.0g 40

アミノプロピルトリエトキシシラン (チキソトロピック剤) 3.0g

トリエチルアミン (除触媒) 2.0g

【0201】

得られたシリコーンゴム混合物は、通常のカートリッジに充填され、記載したように試験される。

【0202】

シーラントは空気への曝露後次の性質を示す。

- スキン形成時間 10分
- タックフリータイム 25分
- 早期ひずみ 70分後 50

- 完全硬化 24時間後(切欠強度)
- 透明な外観
- ショアA硬度21

【0203】

さらに、シーラントは、木、ニス塗られた木、つや出しされた木、アルミニウム、粉体で被覆したアルミニウム、ガラス、PVC、ポリアミド、鋼、コンクリートと、他の多くの材質により粘着性を有することが見出された。

【0204】

さらに、シーラントは、カートリッジ内のよい貯蔵安定性が特徴的である。カートリッジ内で60で4週間経過後、最初に空気に曝した時と同じ特性を有している。

10

【0205】

比較例1~3で製造されたシーラントとは対照的に、本発明に従った触媒Aを用いた乳酸塩架橋剤を有するシーラントは、シーラントの処方1,2において使用される架橋剤とは無関係に、単に優れた製造特性に特徴があるだけでなく、優れた貯蔵安定性を有する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 7/40	(2018.01)	C 0 9 K 3/10	Z
C 0 9 J 183/06	(2006.01)	C 0 9 D 183/06	
C 0 9 J 11/02	(2006.01)	C 0 9 D 7/12	
		C 0 9 J 183/06	
		C 0 9 J 11/02	

- (72)発明者 シュミット, ゲルハルト
ドイツ連邦共和国 8 4 4 5 3、ミュールドルフ・アム・イン、ガイアシュトラッセ 1
- (72)発明者 エデラー, テオドル
ドイツ連邦共和国 8 4 5 3 9、ザンクベルク、アンガーボーゲン 4
- (72)発明者 ノット, トマス
ドイツ連邦共和国 8 4 4 5 3、ミュールドルフ、フンボルト - シュトラッセ 5
- (72)発明者 バート, カール - クリスチャン
ドイツ連邦共和国 8 4 5 3 9、アンプフィング、アダルバート - シュバイツァー - シュトラッセ 7
- (72)発明者 リップシュトロイ, ヨルグ
ドイツ連邦共和国 8 1 6 7 9、ミュンヘン、アンバーガーシュトラッセ 1 5

審査官 大木 みのり

- (56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 1 3 7 1 4 0 (J P , A)
特開昭 5 5 - 0 2 7 3 8 8 (J P , A)
米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 2 6 0 6 3 (U S , A 1)
特開 2 0 1 1 - 0 3 2 4 7 3 (J P , A)
特表 2 0 1 0 - 5 3 7 0 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 3 2 7 9 7 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | | | |
|---|-----------|---|-------------|
| C 0 8 L | 8 3 / 0 0 | - | 8 3 / 1 6 |
| C 0 8 K | 3 / 0 0 | - | 1 3 / 0 8 |
| C 0 8 G | 7 7 / 0 0 | - | 7 7 / 6 2 |
| C 0 9 D | 1 / 0 0 | - | 2 0 1 / 1 0 |
| C 0 9 J | 1 / 0 0 | - | 2 0 1 / 1 0 |
| C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N) | | | |