

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5587902号
(P5587902)

(45) 発行日 平成26年9月10日 (2014. 9. 10)

(24) 登録日 平成26年8月1日 (2014. 8. 1)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 77/08 (2006. 01)

C O 8 G 77/08

C O 8 L 83/06 (2006. 01)

C O 8 L 83/06

C O 8 K 5/31 (2006. 01)

C O 8 K 5/31

C O 8 K 5/541 (2006. 01)

C O 8 K 5/541

C O 8 K 3/00 (2006. 01)

C O 8 K 3/00

請求項の数 13 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-537952 (P2011-537952)
 (86) (22) 出願日 平成21年11月23日 (2009. 11. 23)
 (65) 公表番号 特表2012-510531 (P2012-510531A)
 (43) 公表日 平成24年5月10日 (2012. 5. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/065628
 (87) 国際公開番号 W02010/060877
 (87) 国際公開日 平成22年6月3日 (2010. 6. 3)
 審査請求日 平成23年7月25日 (2011. 7. 25)
 (31) 優先権主張番号 0806610
 (32) 優先日 平成20年11月25日 (2008. 11. 25)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 507421304
 ブルースター・シリコンズ・フランス・
 エスアエス
 フランス国、エフ-69003・リヨン、
 アブニユ・ジヨルジュ・ポンピドー・21
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 クリスチャン・マリベルニー
 フランス国エフ69690サン・ジュリア
 ン・シュール・ビポスト、ラ・ビゴーディ
 エール

審査官 阪野 誠司

最終頁に続く

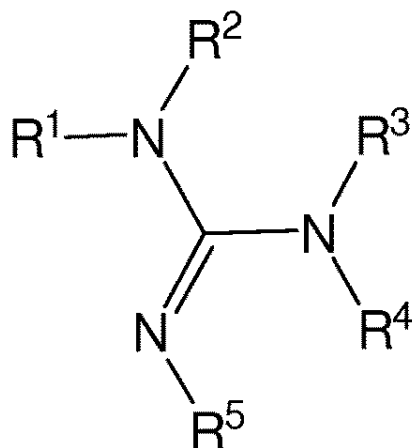
(54) 【発明の名称】 グアニジン構造を有する化合物及びそのオルガノポリシロキサン重縮合触媒としての使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

いかなる金属触媒も含まないオルガノポリシロキサン組成物であって、第1に、重縮合反応により架橋してシリコンエラストマーを形成することができる少なくとも1種のポリオルガノシロキサンオイル又はポリオルガノシロキサンガムCを含むシリコンベースBと、第2に、次の一般式(Ⅰ)に相当する、シリル基を有しない有機化合物である、触媒として有効な量の少なくとも1種の重縮合触媒Aとを含むことを特徴とする組成物：

【化 1】



(I)

10

式中、

- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 又は R^5 基は、同一のものでも異なるものでもよく、独立して、直鎖又は分岐の1価アルキル基、シクロアルキル基、(シクロアルキル)アルキル基(該環は置換又は非置換であり、かつ、少なくとも1個のヘテロ原子を含むことができる。)、又はフルオルアルキル基、芳香族基、アリアルアルキル基又はアルキルアミン基を表し、
- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基は、対になって結合して1個以上の置換基で置換されていてよい脂肪族3、4、5、6又は7員環を形成することができ、
- ・ ただし、追加の条件として、該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 基は、珪素原子を含まないものとする。

20

【請求項 2】

前記重縮合触媒 A が、前記一般式 (I) において以下の条件：

(式中、

- ・ 同一のものでも異なるものでもよい R^1 基及び R^3 基は、独立して、シクロヘキシル基及び直鎖又は分岐の1価 $C_{1} \sim C_{12}$ アルキル基よりなる群から選択され、
- ・ R^2 基は、直鎖又は分岐1価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも1個のヘテロ原子を含むことができる、置換された又は非置換の環で置換されたアルキル基、アリアルアルキル基、フルオルアルキル基又はアルキルアミン基を表し、
- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基は、対になって結合して1個以上の置換基で置換されていてよい脂肪族3、4、5、6又は7員環を形成することができる。)を満足する、シリル基を有しない有機化合物に相当することを特徴とする、請求項 1 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

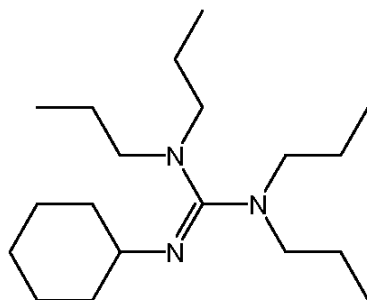
30

【請求項 3】

前記重縮合触媒 A が次の化合物 (A 1) ~ (A 3)：

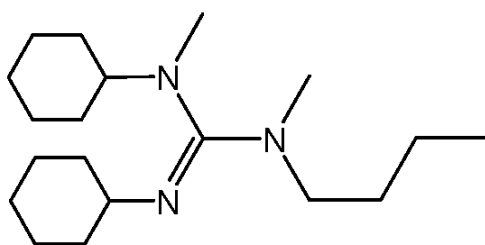
40

【化 2】



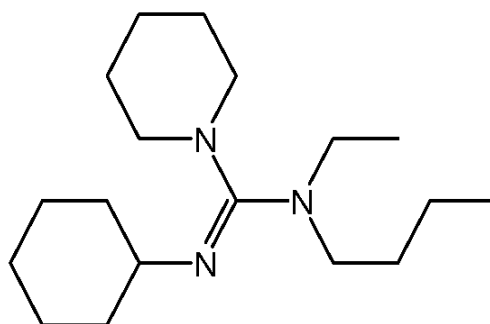
(A1)

10



(A2)

20



(A3)

30

よりなる群から選択される、シリル基を有しない有機化合物であることを特徴とする、請求項 2 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 4】

触媒として有効な量の、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載された少なくとも 1 種の重縮合触媒 A と、次の物質：

- ・重縮合により架橋してエラストマーを与えることのできる少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンオイル C ；
- ・随意に、少なくとも 1 種の架橋剤 D ；
- ・随意に、少なくとも 1 種の接着促進剤 E ；及び
- ・随意に、少なくとも 1 種のケイ質充填剤、有機充填剤及び / 又は非ケイ質無機充填剤 F を含むシリコンベース B とを含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の組成物。

40

【請求項 5】

前記オルガノポリシロキサン組成物は、

(a)

- ・有機基が、 1 ～ 20 個の炭素原子を有するアルキル、 3 ～ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル、 2 ～ 8 個の炭素原子を有するアルケニル及び 5 ～ 8 個の炭素原子を有するシクロアルケニルよりなる群から選択される炭化水素系基である α , ω - ジヒドロキシジオ

50

ルガノポリシロキサン反応性重合体である、重縮合により架橋することのできる少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンオイル C の 100 重量部に対して、

- ・ポリアルコキシシラン、ポリアルコキシシランの部分加水分解により得られる生成物及びポリアルコキシシロキサンよりなる群から選択される少なくとも 1 種の架橋剤 D を 0 . 1 ~ 60 重量部、
- ・前記接着促進剤 E を 0 ~ 60 重量部、
- ・少なくとも 1 種のケイ質充填剤、有機充填剤及び / 又は非ケイ質無機充填剤 F を 0 ~ 250 重量部、
- ・水を 0 . 001 ~ 10 重量部、
- ・1 分子当たり、同一のもでも異なるものでもよくかつ珪素原子に結合する 1 価の有機置換基がアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリーレン及びアリールアルキレン基から選択される直鎖状単独重合体又は共重合体からなる少なくとも 1 種の非反応性直鎖状ポリオルガノシロキサン重合体 G を 0 ~ 100 重量部、
- ・着色基剤又は着色剤 H を 0 ~ 20 重量部、
- ・ポリオルガノシロキサン樹脂 I を 0 ~ 70 重量部、
- ・可塑剤、架橋遅延剤、鉱油、抗菌剤及び熱安定剤から選択される助剤 J を 0 ~ 20 重量部

含む前記シリコーンベース B、及び

(b) 該ポリオルガノシロキサンオイル C の 100 重量部に対して、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の少なくとも 1 種の重縮合触媒 A を 0 . 1 ~ 50 重量部

含む、重縮合反応により硬化してシリコーンエラストマーを与えることができる、請求項 4 に記載のオルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の、重縮合反応により硬化してシリコーンエラストマーを与えることができるオルガノポリシロキサン組成物の前駆体である 2 成分系であって、該組成物を形成させるように混合されることを目的とした 2 つの別個の部分 P1 及び P2 の状態にあり、しかも、これらの部分の一方がオルガノポリシロキサンの重縮合用反応の触媒として請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の重縮合触媒 A と、架橋剤 D とを含むのに対し、他方の部分が、前記化学種を含まず、かつ、次の物質：

- ・重縮合により架橋してエラストマーを与えることができるポリオルガノシロキサンオイル C の 100 重量部に対して、
- ・水を 0 . 001 ~ 10 重量部

含むことを特徴とする、前記 2 成分系。

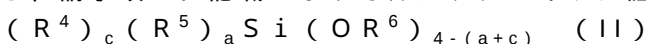
【請求項 7】

湿気のない存在下では保存中に安定であり、かつ、水の存在下では架橋してエラストマーを与えるポリオルガノシロキサン組成物であって、

- ・アルコキシ、オキシム、アシル及び / 又はエノキシ型の官能化末端を有する少なくとも 1 種の架橋性直鎖ポリオルガノシロキサンオイル C、
- ・少なくとも 1 種の架橋剤 D、
- ・少なくとも 1 種の充填剤 F、及び
- ・請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の重縮合触媒 A である少なくとも 1 種の重縮合反応触媒を含むことを特徴とする、前記組成物。

【請求項 8】

アルコキシ型の官能化末端を有する前記架橋性直鎖ポリオルガノシロキサンオイル C が、触媒として有効な量の水酸化リチウムの存在下で、珪素原子に結合したヒドロキシル基を各鎖末端に有する直鎖ジオルガノポリシロキサンと、以下の式 (II) の少なくとも 1 種のポリアルコキシシランとを反応させることによってその場で製造されたことを特徴とする、請求項 7 に記載のポリオルガノシロキサン組成物：



(式中、

10

20

30

40

50

- ・ a は、0、1 又は 2 に等しく、
- ・ c は、0、1 又は 2 に等しく、
- ・ a + c の合計は、0、1 又は 2 に等しく、
- ・ R^4 は、脂肪族、脂環式又は芳香族、置換又は非置換及び飽和又は不飽和の $C_1 \sim C_{13}$ 炭化水素 1 価基を表し、ここで、 R^4 は R^5 と同一であることが可能であり、
- ・ R^5 は、エポキシ、第一級アミン、第二級アミン若しくは第三級アミン又はメルカプト官能基を有することができる脂肪族、脂環式又は芳香族、置換又は非置換及び飽和又は不飽和の $C_1 \sim C_{13}$ 炭化水素 1 価基を表し、
- ・ R^6 は、アルキル基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルケトン基及びアルキルシアノ基から選択される 1 ~ 8 個の炭素原子を有する脂肪族有機基又は 7 ~ 13 個の炭素原子を有するアラルキル基を表し、ここで、式 (II) のシランのアルコキシ基は、それぞれ、 R^6 とは異なる意味又は同一の意味を有することができるものとする。) 10

。

【請求項 9】

前記架橋剤 D 又は式 (II) のポリアルコキシシランが、

- ・ ビニルトリエトキシシラン、
- ・ メチルトリエトキシシラン、
- ・ プロピルトリエトキシシラン、
- ・ テトラエトキシシラン、
- ・ 1, 2 - ビス (トリエトキシシリル) エタン、 20
- ・ $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ 、及び
- ・ $Si(OC_2H_5)_4$

よりなる群から選択されることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載のポリオルガノシロキサン組成物。

【請求項 10】

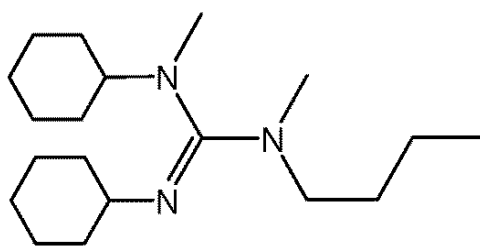
請求項 6 に記載の 2 成分系又は請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のポリオルガノシロキサン組成物又は請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成物の架橋及び硬化によって得られたエラストマー。

【請求項 11】

次式 (A2) 又は (A3) :

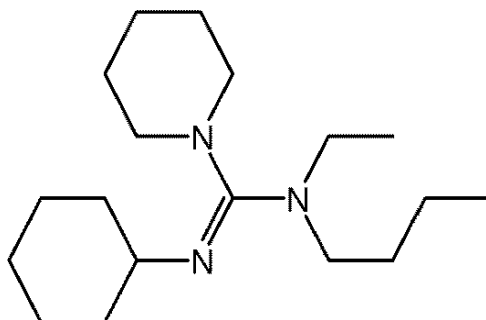
30

【化 3】



(A2)

10



(A3)

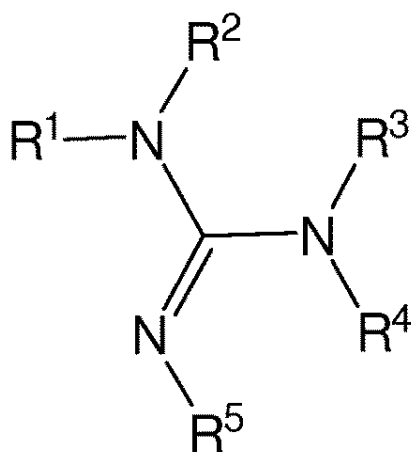
20

の化合物。

【請求項 1 2】

一般式 (I) に相当する、シリル基を有しない有機化合物である重縮合触媒 A の、オルガノポリシロキサンの架橋反応を触媒するための使用：

【化 4】



30

(I)

40

式中、

・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 又は R^5 基は、同一のもので異なるものでもよく、独立して、直鎖又は分岐の 1 価アルキル基、シクロアルキル基、(シクロアルキル)アルキル基(該環は置換又は非置換であり、かつ、少なくとも 1 個のヘテロ原子を含むことができる。)又はフルオルアルキル基、芳香族基、アリールアルキル基又はアルキルアミン基を表し、
 ・ R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基は、対になって結合して 1 個以上の置換基で置換されていてよい脂肪族 3、4、5、6 又は 7 員環を形成することができ、

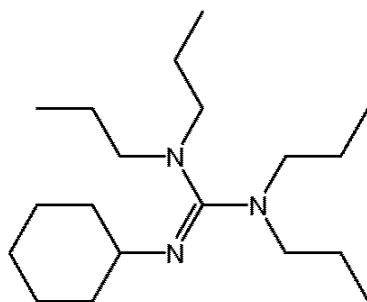
50

・ただし、追加の条件として、該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 基は、珪素原子を含まないものとする。

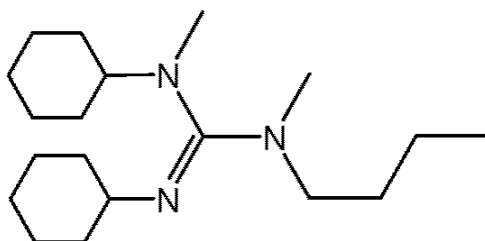
【請求項 13】

次の化合物 (A1) ~ (A3) :

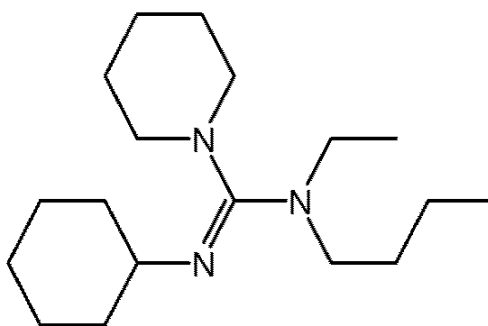
【化 5】



(A1)



(A2)



(A3)

よりなる群から選択される、シリル基を有しない有機化合物である重縮合触媒 A の、オルガノポリシロキサンの架橋反応を触媒するための使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、重縮合によって架橋し、かつ毒性の問題を示すアルキル錫系触媒を含有しない、室温でエラストマーに硬化できるオルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

【0002】

また、本発明は、シリコン化学物質における、グアニジン構造を有する新規な重縮合触媒、及びそのオルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒としての使用に関するものである。

【背景技術】

【0003】

重縮合により架橋するエラストマー処方物は、概して、ヒドロキシル末端基を有し、随意にアルコキシ末端を有するようにシランで予め官能化されていてよいシリコンオイル、一般にはポリジメチルシロキサンと、架橋剤と、重縮合触媒と、従来通り錫塩又はアルキルチタネートと、補強充填剤と、増量剤、接着促進剤、着色剤、殺生物剤など他の随意の添加剤とを含む。

【 0 0 0 4 】

これらの室温硬化性オルガノポリシロキサン組成物は周知であり、2つの異なる群に分類されている。単一成分 (R T V - 1) 組成物及び2成分 (R T V - 2) 組成物である。

【 0 0 0 5 】

用語「 R T V 」は、「室温硬化性： R o o m T e m p e r a t u r e V u l c a n i z i n g 」の頭文字である。

【 0 0 0 6 】

架橋中に、水 (R T V - 1 組成物の場合には大気水分によって与えられ、又は R T V - 2 組成物の場合には該組成物の一部分に導入される) により重縮合反応が可能になり、これによってエラストマーネットワークが形成されることになる。

【 0 0 0 7 】

一般に、単一成分 (R T V - 1) 組成物は、空気からの湿気に曝されたときに架橋する。すなわち、これらは、密閉された媒体中では架橋できない。例えば、シーラント又は低温硬化性接着剤として使用される単一成分シリコン組成物は、アセトキシシラン、ケチミノキシシラン、アルコキシシランなどのタイプの反応性官能基の加水分解、その後、形成したシラノール基と他の残余の反応性官能基との縮合反応の機構に従う。この加水分解は、通常、大気に露出した表面からこの材料に拡散する水蒸気により実施される。一般に、この重縮合反応の速度は極めて緩やかである。つまり、これらの反応は、好適な触媒によって触媒される。使用される触媒としては、錫、チタン、アミンを主成分とする触媒又はこれらの触媒の組成物が最も頻繁に使用される。錫を主成分とする触媒 (特に仏国特許第 2 5 5 7 5 8 2 号参照) 及びチタンを主成分とする触媒 (特に仏国特許第 2 7 8 6 4 9 7 号参照) は、非常に効果的な触媒である。 - S i (O R) 末端を有する単一成分シリコンエラストマーをアルコキシエラストマーという場合がある。

【 0 0 0 8 】

2成分組成物について、これらは、基本重合体材料を含有する第1成分及び触媒を含有する第2成分の2成分の状態の販売され、かつ、保存されている。これら2成分は使用時に混合され、そしてその混合物は、比較的硬質のエラストマーの状態に架橋する。これら2成分組成物は周知であり、かつ、特に、W a l t e r N o l l 「 C h e m i s t r y a n d T e c h n o l o g y o f S i l i c o n e s 」 1 9 6 8 , 第2版, 第395 ~ 398 頁に記載されている。これらの組成物は、4種の異なる成分を本質的に含む：

- ・ α , ω - ジヒドロキシジオルガノポリシロキサン反応性重合体、
- ・ 架橋剤、一般にはシリケート又はポリシリケート、
- ・ 錫触媒、及び
- ・ 水。

【 0 0 0 9 】

通常、縮合触媒は、有機錫化合物を主成分とする。実際に、多くの錫系触媒がこれら R T V - 1 又は R T V - 2 組成物用の架橋用触媒として既に提案されている。従来の重縮合触媒は、ジアルキル錫化合物、特に、ジアルキル錫ジカルボキシレート、例えばジブチル錫ジラウレート及びジブチル錫ジアセテート、チタン酸アルキル化合物、例えばチタン酸テトラブチル錫又はチタン酸テトライソプロピル、並びにチタンキレートを含む (E P - A - 0 8 8 5 9 3 3 , U S - 5 5 1 9 1 0 4 , U S - A - 4 , 5 1 5 , 9 3 2 , U S - A - 4 , 5 6 3 , 4 9 8 , U S - A - 4 , 5 2 8 , 3 5 3) 。

【 0 0 1 0 】

しかしながら、アルキル錫系触媒は、非常に効果的で、通常は無色であり、液体でしかもシリコンオイルに可溶ではあるものの、毒性があるという欠点を有する (生殖に対す

10

20

30

40

50

る C M R 2 毒性)。

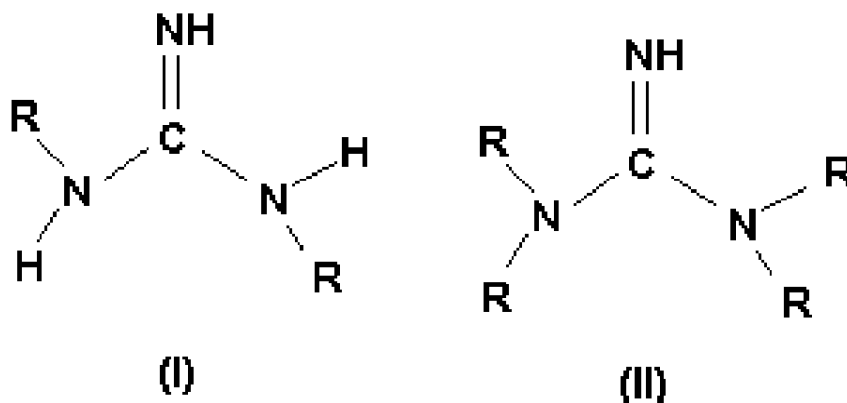
【 0 0 1 1 】

しかして、国際公開第 W O 2 0 0 4 / 0 2 0 5 2 5 号には、シーラント又は接着剤として使用され、空気中の湿気にさらされると低温架橋し、しかも通常の成分の他に以下のものを含む単一成分 (R T V - 1) シリコン組成物が記載されている：

・従来の架橋剤よりも反応性が強いことが知られている、1 - メチルビニルオキシ官能基を有するシランである特定かつ本質的な架橋剤 (D)、及び

・以下の式 (I) 又は (II) を有する、イミン官能基を含む有機誘導体である触媒：

【 化 1 】



ここで、R は、次の群：メチル、イソプロピル、フェニル及び *o* - トリルから選択される特定の基である。これらのイミン型有機誘導体の例は、好ましい誘導体である 1, 3 - ジフェニルグアニジン、1, 3 - ジ - *o* - トリルグアニジン、1, 3 - ジメチルグアニジン及び 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジンである。これらの誘導体には、非置換イミン官能基、すなわち C = N H 型の官能基を有するという特殊性がある。

【 0 0 1 2 】

トリアルコキシシラン型の従来型架橋剤である成分 (E) は、依然として、1 - メチルビニルオキシ型官能基の存在のため反応性が強いことが知られているシラン架橋剤 (D) と併用されていることに留意すべきである。

【 0 0 1 3 】

しかしながら、国際公開第 W O 2 0 0 4 / 0 2 0 5 2 5 号に記載されたイミン官能基を有する有機触媒の使用に関わる問題は、該触媒を、非常に反応性がありかつ高価な特定の架橋剤 (1 - メチルビニルオキシ官能基を有するシラン) の存在下で使用しなければならないというものである。すなわち、R T V - 1 又は R T V - 2 処方物に非常に幅広く使用されている、単純な構造を有する従来型架橋剤、例えばアルキルトリアルコキシシラン、ケイ酸アルキル又はポリ (ケイ酸アルキル) は、1 - メチルビニルオキシ官能基を有するシランなどの反応性の非常に高い架橋剤が必ず存在しなければこれらと併用できない。これは、この反応性の非常に高いシランが存在しなければ、該組成物のエラストマーへの架橋が不十分なものとなり、良好な機械的性質を得ることができないからである。例えば、本願の好ましい実施形態で提供する 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン誘導体は、単一成分 R T V (R T V - 1) において、従来の架橋剤、例えばポリ (ケイ酸アルキル) と共に使用する場合、メチルビニルオキシ官能基を有する反応性シランが存在しなければ、該系の架橋が不十分なものとなり、シリコンエラストマーを生成することができない。

【 0 0 1 4 】

例えば単一成分 (R T V - 1) シリコン組成物における架橋剤の反応性に関わるこれらの問題は、当業者にはよく知られていることである。実際に、最も広く使用されているアルコキシシラン架橋剤は、それらの固有の反応性としてメトキシ基を有するものである。しかしながら、このタイプのアルコキシシランの使用に関わる問題の一つは、メタノー

ルが発生し、そしてこれが安全衛生の点で問題の原因となるというものである。

【 0 0 1 5 】

そのため、持続可能な開発のためには、単一成分エラストマー組成物と2成分エラストマー組成物の両方の架橋に使用できるオルガノポリシロキサン重縮合反応用の、他の非毒性の触媒を開発することが必要であると思われる。さらに、これらの触媒は、使用される架橋剤の種類にかかわらず利用できるはずである。

【 0 0 1 6 】

オルガノポリシロキサン重縮合反応触媒についての別の重要な側面は、作業時間（ポットライフ）、すなわち、該組成物を混合後に硬化することなく使用できる時間である。この時間は、その使用を可能にする程に十分に長くなければならないが、ただし、遅くとも製造後数分又は数時間の取り扱いが可能な成形物を得る程度に十分に短くなければならない。つまり、触媒は、触媒された混合物を使用できる時間と、その後成形物を取り扱うことができる時間との間でまずまずの妥協を可能にしなければならない（これらの時間は、目的の用途、例えば、成形又はシール製造に依存する）。さらに、触媒は、触媒される混合物に、保管時間に応じて変化しない塗布時間を付与しなければならない。

10

【 0 0 1 7 】

また、次の特性を同時に有する2成分（RTV-2）オルガノポリシロキサン組成物を提供することが必要であると思われる：

（1）周囲温度での迅速な硬化速度（表面及び内部）と同時に、使用を可能にする程度に十分に長い（およそ数分の）ポットライフの維持、

20

（2）架橋後の良好な機械的性質、及び

（3）良好な押出性。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 8 】

【 特許文献 1 】 仏国特許第 2 5 5 7 5 8 2 号明細書

【 特許文献 2 】 仏国特許第 2 7 8 6 4 9 7 号明細書

【 特許文献 3 】 欧州特許第 0 8 8 5 9 3 3 号明細書

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 5 1 9 1 0 4 号明細書

【 特許文献 5 】 米国特許第 4 5 1 5 9 3 2 号明細書

30

【 特許文献 6 】 米国特許第 4 5 6 3 4 9 8 号明細書

【 特許文献 7 】 米国特許第 4 5 2 8 3 5 3 号明細書

【 特許文献 8 】 国際公開第 2 0 0 4 / 0 2 0 5 2 5 号パンフレット

【 非特許文献 】

【 0 0 1 9 】

【 非特許文献 1 】 Walter Noll 「Chemistry and Technology of Silicones」1968, 第2版, 第395～398頁

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 2 0 】

40

本発明の必須の目的の一つは、非毒性ではあるが、単一成分エラストマー組成物及び2成分エラストマー組成物という2タイプの組成物の保存、使用及び架橋の制約を同時に満足すると同時に、使用する架橋剤の種類にかかわらず使用できる触媒を提供することである。

【 0 0 2 1 】

そして、本発明の別の必須の目的は、空気中の湿気により、表面架橋だけでなく中心部の架橋も可能な限り完全に可能にする新規な非毒性触媒を提案することである。

【 0 0 2 2 】

本発明の別の必須の目的は、本発明に従う触媒を含み、かつ、上記の基準を満足する単一成分（RTV-1）及び2成分（RTV-2）オルガノポリシロキサン組成物を提供す

50

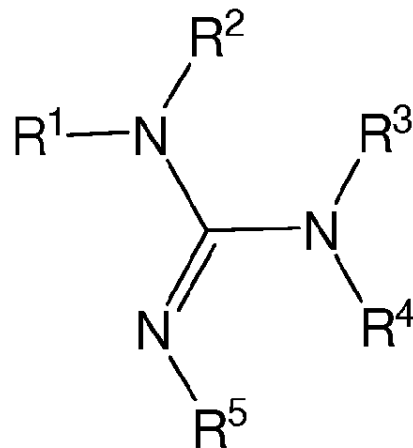
ることである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 2 3 】

これらの目的は、とりわけ、まず第一に、任意の金属触媒を含有しないオルガノポリシロキサン組成物であって、第 1 に、重縮合反応により架橋してシリコーンエラストマーを形成することができる少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンオイル又はポリオルガノシロキサンガム C を含むシリコーンベース B と、第 2 に、次の一般式 (I) に相当する非シリル化有機化合物である、触媒として有効な量の少なくとも 1 種の重縮合触媒 A とを含むことを特徴とする組成物に関する本発明により達成される：

【化 2 】



(I)

式中、

- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 又は R^5 基は、同一のもの又は異なるものであってよく、独立して、直鎖又は分岐の 1 価アルキル基、シクロアルキル基、(シクロアルキル)アルキル基(該環は置換又は非置換であり、かつ、少なくとも 1 個のヘテロ原子を含むことができる。)、又はフルオルアルキル基、芳香族基、アリールアルキル基、フルオルアルキル基、アルキルアミン基又はアルキルグアニジン基を表し、
- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基は、対になって結合して 1 個以上の置換基で置換されていてよい脂肪族 3、4、5、6 又は 7 員環を形成することができ、
- ・ ただし、追加の条件として、該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 基は、珪素原子を含まないものとする。

【 0 0 2 4 】

この目的を達成するために、出願人は、その功績として、全く驚くべきことにかつ予期せぬことに、一般式 (I) に相当する非シリル化化合物がオルガノポリシロキサン重縮合反応を触媒することができること、及び使用する架橋剤の種類にかかわらず、単一成分エラストマー組成物及び 2 成分エラストマー組成物の両方の架橋に使用できることを実証した。

【 0 0 2 5 】

また、例えば、今まで R T V 型の処方物を架橋させるためには 1, 3 - ジフェニルグアニジン、1, 3 - ジ - o - トリルグアニジン、1, 3 - ジメチルグアニジン又は 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジンなどの構造的に近い触媒と、非常に反応性が高くかつ高価な特定の架橋剤 (1 - メチルビニルオキシ官能基を含むシラン) とを併用しなければならないことを特許請求した国際公開第 W O 2 0 0 4 / 0 2 0 5 2 5 号に教示されるような技術的な不利益を克服したことも本発明者の功績である。

【 0 0 2 6 】

一般式 (I) に相当する本発明に従う非シリル化合物は、5 置換グアニジンであり、かつ、液体、無色、無臭及びシリコンマトリックスに可溶であるという利点を有する。本発明に従う非シリル化グアニジンは、架橋されるべきシリコン系に非常に低い含有量で使用され、かつ、その含有量に従って、ポットライフをその用途に調節させることが可能であると同時に、得られたエラストマーが優れた硬度のみならず、優れた熱安定性も有することを保証し、それによって加硫戻り現象に関連する問題を除去することを可能にする。

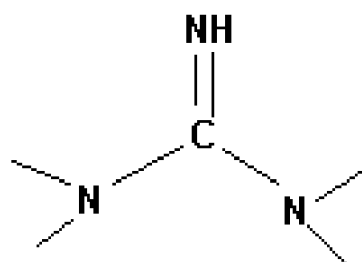
【 0 0 2 7 】

次のことに留意することが重要である：

(1) R^5 基の定義は、特に、水素原子を除外しており、そのため、これは、本発明に従う一般式 (I) が、例えば、次の一般式 (III) の分子のような、 $C = NH$ 官能基を有する分子を包含しないことを意味すること：

10

【 化 3 】



20

(III)

(本発明の定義には含まれない一般式 (III) の分子の例は、例えば、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン ($C = NH$ 官能基を有する分子) である。)、及び

(2) 「重縮合反応により架橋できるポリオルガノシロキサンオイル C」の定義には、シリル化基を有することができる有機重合体は包含されない。従って、「ポリオルガノシロキサンオイル又はポリオルガノシロキサングム」という表現は、一連のシロキシル単位 ($\equiv Si - O - Si \equiv$) を有する重合体を意味することを意図する。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 8 】

好ましい実施形態の一つによれば、重縮合触媒 A は、一般式 (I) に相当する非シリル化有機化合物であり、式中、

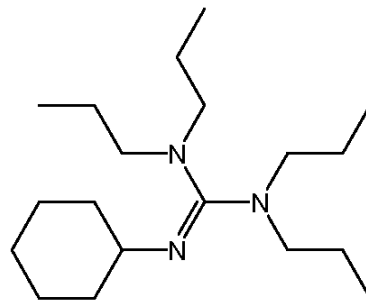
- ・ 同一のもでも異なるものでもよい R^1 基及び R^3 基は、独立して、イソプロピル基、シクロヘキシル基及び直鎖又は分岐の 1 価 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基よりなる群から選択され、
- ・ R^2 基は、直鎖又は分岐 1 価アルキル基、シクロアルキル基、少なくとも 1 個のヘテロ原子を含むことができる、置換された又は非置換の環で置換されたアルキル基、アリーラルアルキル基、フルオルアルキル基、アルキルアミン基又はアルキルグアニジン基を表し、
- ・ R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基は、対になって結合して 1 個以上の置換基で置換されていてよい脂肪族 3、4、5、6 又は 7 員環を形成することができる。

40

【 0 0 2 9 】

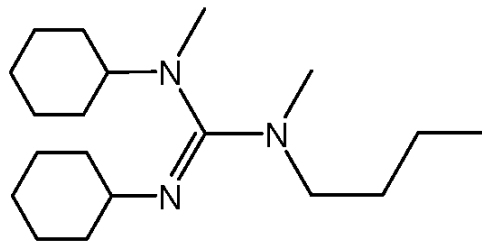
特に好ましい重縮合触媒 A は、次の化合物 (A 1) ~ (A 3) よりなる群から選択される非シリル化有機化合物である：

【化 4】



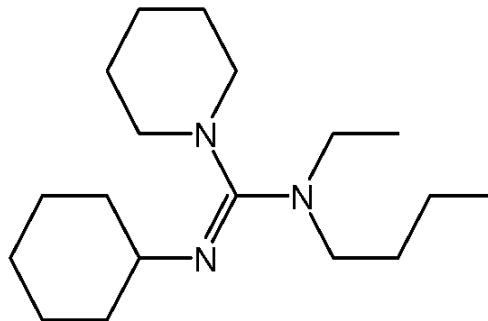
(A1)

10



(A2)

20



(A3)

30

【 0 0 3 0 】

発明に従う重縮合触媒 A の量は、単一成分の製造か 2 成分の製造かにかかわらず全素材の 0.1 重量% ~ 10 重量%、好ましくは 0.1% ~ 5% である。

【 0 0 3 1 】

別の好ましい実施形態によれば、上記本発明に従う組成物は、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の少なくとも 1 種の重縮合触媒 A の触媒として有効な量と、次の物質：

- ・ 重縮合により架橋してエラストマーを与えることのできる少なくとも 1 種のポリオルガノシロキサンオイル C ；
- ・ 随意に、少なくとも 1 種の架橋剤 D ；
- ・ 随意に、少なくとも 1 種の接着促進剤 E ；及び
- ・ 随意に、少なくとも 1 種のケイ質充填剤、有機充填剤及び / 又は非ケイ質無機充填剤 F を有するシリコーンベース B も含むことを特徴とする。

40

【 0 0 3 2 】

本発明の実施にあたって、該シリコーンベース B は、

- ・ α , ω - ジヒドロキシジオルガノポリシロキサン反応性重合体であってそれらの有機基が炭化水素系基、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子を有するアルキル ; 3 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルキル ; 2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルケニル及び 5 ~ 8 個の炭素原子を有するシクロアルケニルよりなる群から選択されるものである、重縮合により架橋

50

することのできる少なくとも１種のポリオルガノシロキサンオイルＣの１００重量部に対して、

- ・ポリアルコキシシラン、ポリアルコキシシランの部分加水分解により得られる生成物及びポリアルコキシシロキサンよりなる群から選択される少なくとも１種の架橋剤Ｄを０．１～６０重量部、
- ・上記接着促進剤Ｅを０～６０重量部、
- ・少なくとも１種のケイ質充填剤、有機充填剤及び／又は非ケイ質無機充填剤Ｆを０～２５０重量部、好ましくは５～２００重量部、
- ・水を０．００１～１０重量部、
- ・１分子当たり、同一のものでも異なるものでもよくかつ珪素原子に結合する１価の有機置換基がアルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリーレン及びアリールアルキレン基から選択される直鎖状単独重合体又は共重合体からなる少なくとも１種の非反応性直鎖状ポリオルガノシロキサン重合体Ｇを０～１００重量部、
- ・着色基剤又は着色剤Ｈを０～２０重量部、
- ・ポリオルガノシロキサン樹脂Ｉを０～７０重量部、及び
- ・可塑剤、架橋遅延剤、鉱油、抗菌剤又は熱安定剤、例えば酸化チタン、酸化鉄又は酸化セリウムなどの、当業者に知られている助剤Ｊを０～２０重量部

含むことができる。

【００３３】

少なくとも１種の本発明に従う上記重縮合触媒Ａ０．１～５０重量部を前記シリコーンベースＢに添加する。

【００３４】

また、本発明は、本発明に従う上記オルガノポリシロキサン組成物の前駆体である２成分系に関するものでもあり、該組成物は、重縮合反応によりシリコーンエラストマーを与えるように硬化することができるものであり、かつ、該組成物を形成させるように混合されることを目的とした２つの別個の部分Ｐ１及びＰ２の状態にあり、これらの部分の一方が、オルガノポリシロキサンと架橋剤Ｄとの重縮合反応の触媒として上で定義した本発明に従う重縮合触媒Ａを含むのに対し、他方の部分が、上記の化学種を含まず、かつ、次の物質：

- ・重縮合により架橋してエラストマーを与えることができるポリオルガノシロキサンオイルＣの１００重量部に対して、
 - ・水を０．００１～１０重量部
- 含むことを特徴とする。

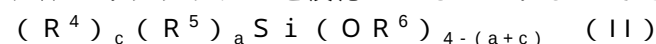
【００３５】

本発明の別の主題は、湿気の下では保存中に安定であり、かつ、水の存在下では架橋してエラストマーを与える単一成分ポリオルガノシロキサン組成物であって、

- ・アルコキシ、オキシム、アシル及び／又はエノキシ型、好ましくはアルコキシ型の官能化末端を有する少なくとも１種の架橋性直鎖ポリオルガノシロキサンオイルＣ、
- ・少なくとも１種の架橋剤Ｄ、
- ・少なくとも１種の充填剤Ｆ、及び
- ・本発明に従う上記重縮合触媒Ａである重縮合反応の少なくとも１種の触媒を含むことを特徴とする組成物から構成される。

【００３６】

好ましい実施形態の一つによれば、上記単一成分ポリオルガノシロキサン組成物は、アルコキシ型の官能化末端を有する架橋性直鎖ポリオルガノシロキサンオイルＣが、触媒として有効な量の水酸化リチウムの存在下で、珪素原子に結合したヒドロキシル基を各鎖の末端に有する直鎖ジオルガノポリシロキサンと、以下の式（Ⅱ）の少なくとも１種のポリアルコキシシランとを反応させることによってその場で製造されることを特徴とする：



式中、

10

20

30

40

50

- ・ a は、0、1 又は 2 に等しく、
- ・ c は、0、1 又は 2 に等しく、
- ・ a + c の合計は、0、1 又は 2 に等しく、
- ・ R^4 は、脂肪族、脂環式又は芳香族、置換又は非置換及び飽和又は不飽和の $C_1 \sim C_{13}$ 炭化水素系 1 価基を表し、ここで、 R^4 は R^5 と同一であることが可能であり、
- ・ R^5 は、エポキシ、第一級アミン、第二級アミン若しくは第三級アミン又はメルカプト官能基を有することができる脂肪族、脂環式又は芳香族、置換又は非置換及び飽和又は不飽和の $C_1 \sim C_{13}$ 炭化水素系 1 価基を表し、
- ・ R^6 は、特にアルキル基、アルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルケトン基、アルキルシアノ基及び 7 ~ 13 個の炭素原子を有するアラルキル基から選択される、1 ~ 8 個の炭素原子を有する脂肪族有機基を表し、ここで、式 (II) のシランのアルコキシ基は、それぞれ、 R^6 とは異なる意味又は同一の意味を有することができるものとする。

10

【0037】

好ましい実施形態の一つによれば、架橋剤 D 又は式 (II) のポリアルコキシシランを次の物質よりなる群から選択することが有益である：

- ・ ビニルトリエトキシシラン、
- ・ メチルトリエトキシシラン、
- ・ プロピルトリエトキシシラン、
- ・ 1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、
- ・ $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ 及び
- ・ $Si(OC_2H_5)_4$ 。

20

【0038】

これは、このタイプの架橋剤では、従来のトリメトキシシランのように、もはやメタノールを放出することがなく、そのため多くの安全衛生問題を解決するからである。

【0039】

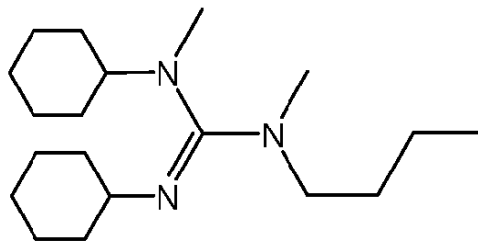
本発明の別の態様によれば、その主題は、本発明に従う上記 2 成分系、本発明に従う上記単一成分ポリオルガノシロキサン組成物又は本発明に従う上記組成物の架橋及び硬化によって得られたエラストマーでもある。

【0040】

30

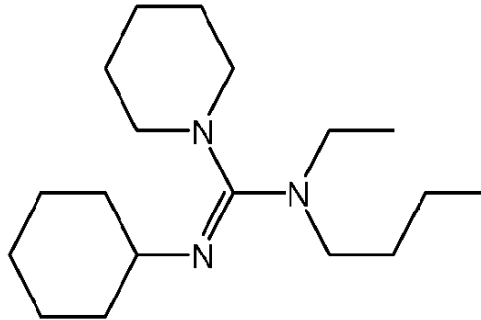
本発明の別の主題は、次式 (A - 2) 及び (A - 3) の新規化合物からなる：

【化5】



(A2)

10



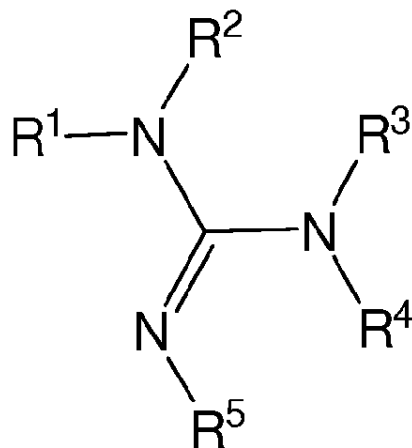
(A3)

20

【0041】

本発明の別の主題は、一般式（I）に相当する非シリル化有機化合物である重縮合触媒Aの、オルガノポリシロキサン重縮合反応を触媒するための使用からなる：

【化6】



30

(I)

40

式中、

・ R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 又は R^5 基は、同一のものでも異なるものでもよく、独立して、直鎖又は分岐の1価アルキル基、シクロアルキル基、（シクロアルキル）アルキル基（該環は置換又は非置換であり、かつ、少なくとも1個のヘテロ原子を含むことができる。）又はフルオルアルキル基、芳香族基、アリールアルキル基、フルオルアルキル基、アルキルアミン基又はアルキルグアニジン基を表し、

・ R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基は、対になって結合して1個以上の置換基で置換されていてよい脂肪族3、4、5、6又は7員環を形成することができ、

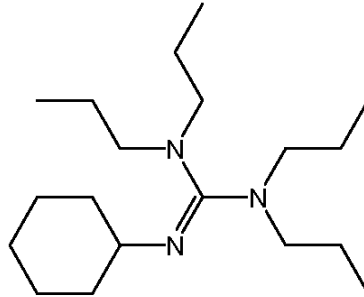
50

・ただし、追加の条件として、該 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び R^5 基は、珪素原子を含まないものとする。

【 0 0 4 2 】

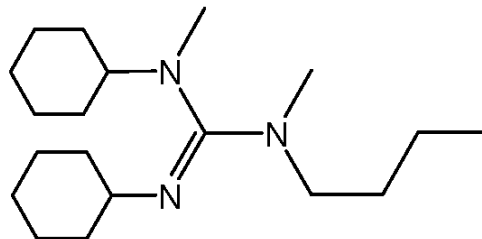
好ましい実施形態の一つによれば、オルガノポリシロキサン重縮合反応を触媒するための本発明に従う使用は、次の化合物 (A1) ~ (A3) よりなる群から選択される非シリル化有機化合物である重縮合触媒 A を使用して実施される：

【 化 7 】



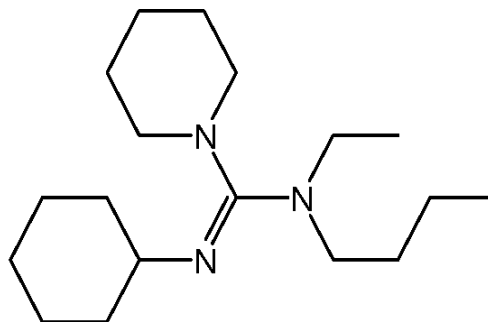
(A1)

10



(A2)

20



(A3)

30

【 0 0 4 3 】

本発明に従う触媒は、アルキル錫系触媒とは異なり、非毒性である。さらに、これらの触媒は、単一成分組成物と2成分組成物との両方において、これらのアルキル錫系触媒で得られるものと同程度に高い、さらにはそれよりも良好なシリコーン重縮合速度を達成することが可能である。

40

【 0 0 4 4 】

シリコーンベース B の説明：

重縮合反応によって架橋及び硬化する本発明で使用するシリコーンベースは周知である。これらのベースは、多数の特許文献において詳細に説明されており、また、これらは市販されている。

【 0 0 4 5 】

これらのシリコーンベースは、単一成分のベース、すなわち、単一の包装容器で包装さ

50

れ、かつ、湿気の非存在下では保存中に安定であり、湿気、特にその使用中に周囲の空気によって与えられる湿気や該ベース内で生じた水によって与えられる湿気の存在下で硬化し得る主成分であることができる。

【 0 0 4 6 】

単一成分のベースとは別に、2成分のベース、すなわち、本発明に従う重縮合触媒を取り入れるとすぐに硬化する、2個の包装容器に包装されるベースを使用することができる。これらのものは、触媒を取り入れた後に、2つの別個の部分、すなわち、該部分の一つが、例えば本発明に従う触媒又は架橋剤との混合物しか含有していなくてよいものに包装される。

【 0 0 4 7 】

本発明に従う組成物を製造するために使用されるシリコンベースBは、
 ・重縮合により架橋してエラストマーを与えることのできる少なくとも1種のポリオルガノシロキサンオイルC；
 ・随意に、少なくとも1種の架橋剤D；
 ・随意に、少なくとも1種の接着促進剤E；及び
 ・随意に、少なくとも1種のケイ質充填剤、有機充填剤及び/又は非ケイ質無機充填剤Fを含む。

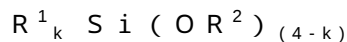
【 0 0 4 8 】

ポリオルガノシロキサンオイルCは、好ましくは25で50～5000000mPa・sの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン重合体であり、架橋剤Dは、好ましくは珪素原子に結合した加水分解性基を1分子あたり3個以上保持する有機珪素化合物である。また、ポリオルガノシロキサンオイルCは、ヒドロキシル官能基を有する先駆物質と加水分解性基を保持する架橋シランとの縮合によって得られる加水分解性基によってその末端部分が官能化されていてもよい。

【 0 0 4 9 】

架橋剤(D)としては、

- ・次の一般式のシラン：

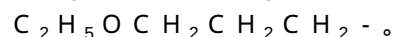
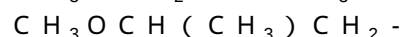
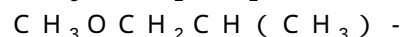
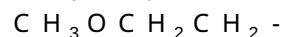


(式中、記号 R^2 は、同一のもの又は異なるものであり、1～8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル若しくは2-エチルヘキシル基、又は $C_3 \sim C_6$ オキシアルキレン基を表し、記号 R^1 は、直鎖状若しくは分岐状飽和若しくは不飽和脂肪族炭化水素系基或いは飽和若しくは不飽和及び/又は芳香族の単環式若しくは多環式の炭素環式基を表し、kは、0、1又は2に等しい。)、及び

・このシランの部分加水分解生成物が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

$C_3 \sim C_6$ アルコキシアルキレン基の例としては、次の基が挙げられる：



【 0 0 5 1 】

記号 R^1 は、次のものを包含する $C_1 \sim C_{10}$ 炭化水素系基を表す：

- ・ $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、2-エチルヘキシル、オクチル又はデシル基；
- ・ビニル及びアリル基；及び
- ・ $C_5 \sim C_8$ シクロアルキル基、例えばフェニル、トリル及びキシリル基。

【 0 0 5 2 】

架橋剤Dはシリコン市場で入手できる製品であり、さらに、それらを室温硬化性の組成物に使用することが知られている。これは、特に仏国特許FR-A-1126411号

10

20

30

40

50

、FR-A-1179969号、FR-A-1189216号、FR-A-1198749号、FR-A-1248826号、FR-A-1314649号、FR-A-1423477号、FR-A-1432799号及びFR-A-2067636号に見出される。

【0053】

架橋剤Dのなかでは、アルキルトリアルコキシシラン、アルキルシリケート及びアルキルポリシリケートであって、その有機基が1～4個の炭素原子を有するアルキル基であるものが好ましい。

【0054】

使用できる架橋剤Dの他の例としては、特に次のシランが挙げられる：

- ・プロピルトリメトキシシラン、
- ・メチルトリメトキシシラン、
- ・エチルトリメトキシシラン、
- ・ビニルトリエトキシシラン、
- ・メチルトリエトキシシラン、
- ・プロピルトリエトキシシラン、
- ・テトラエトキシシラン、
- ・テトラプロポキシシラン、
- ・1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、
- ・1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、及び
- ・テトライソプロポキシシラン、

或いは

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$; $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$; $[\text{CH}_3][\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Si}[\text{OCH}_3]_2$; $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_4$; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; $\text{ClCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 。

【0055】

架橋剤Dの他の例としては、エチルポリシリケート又はn-プロピルポリシリケートが挙げられる。

【0056】

一般に、重縮合により架橋してエラストマーを与えることのできるポリオルガノシロキサンCの100重量部当たり0.1～60重量部の架橋剤Dが使用される。

【0057】

したがって、本発明に従う組成物は、少なくとも1種の接着促進剤E、例えば、
(1)珪素原子に結合した1個以上の加水分解性基と、
(2)窒素原子を含む基で置換された1個以上の有機基又は(メタ)アクリレート、エポキシ及びアルケニル基よりなる群から選択される1個以上の有機基との両方を有する有機珪素化合物、さらに好ましくは次の化合物から単独で又は混合物として構成される群：

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)、
メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(MEMO)、
 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$
 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
 $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2]\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$
 $[\text{H}_2\text{NCH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
 $[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{-HN-CH}_2]\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

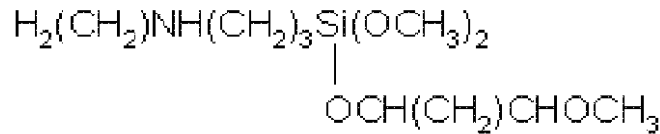
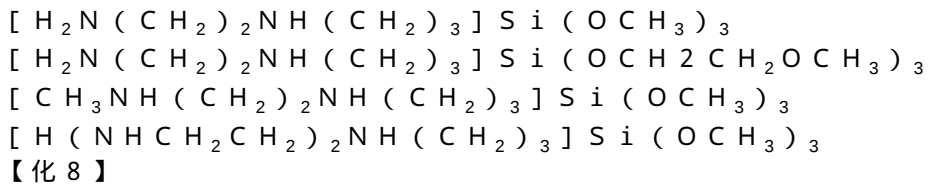
10

20

30

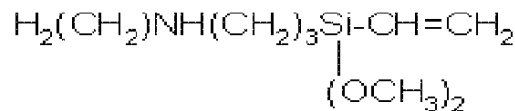
40

50



10

【化 9】



又はこのような有機基を 20% を超える含有量で含むポリオルガノシロキサンオリゴマーを含むことができる。

【0058】

単一成分のベース及び 2 成分のベースについて、無機充填剤 F としては、非常に細かく微粉化された製品であって、その平均粒径が 0.1 μm 未満のものが使用される。これらの充填剤としては、ヒュームドシリカ及び沈降シリカが挙げられる；それらの BET 比表面積は、通常、40 m²/g を超える。また、これらの充填剤は、0.1 μm を超える平均粒径を有する、粗く微粉化された製品の形態にあることもできる。このような充填剤の例としては、磨砕クオーツ、珪藻シリカ、炭酸カルシウム、焼成クレー、ルチル型酸化チタン、鉄、亜鉛、クロム、ジルコニウム又はマグネシウムの酸化物、様々な形態のアルミナ（水和又は非水和）、窒化ホウ素、リトポン、メタホウ酸バリウム、硫酸バリウム及びガラスマイクロビーズが挙げられる；これらの比表面積は、概して 30 m²/g 未満である。

20

【0059】

これらの充填剤は、この目的のために通常使用される様々な有機珪素化合物による処理で表面改質されていることができる。例えば、これらの有機珪素化合物は、オルガノクロルシラン、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（仏国特許 FR-A-1126884 号、FR-A-1136885 号及び FR-A-1236505 号、並びに英国特許第 GB-A-1024234 号）であることができる。処理された充填剤は、殆どの場合、有機珪素化合物の重量の 3～30% を含有する。充填剤は、様々な粒度の数種の充填剤の混合物から構成できる；つまり、例えば、40 m²/g を超える BET 比表面積を有する微粉化されたシリカ 30～70% と、30 m²/g 未満の比表面積を有する、それよりも粗く微粉化されたシリカ 70～30% とから構成できる。

30

40

【0060】

充填剤を導入する目的は、本発明に従う組成物を硬化させることによって生じるエラストマーに良好な機械的性質及び流動学的性質を与えることである。

【0061】

これらの充填剤と共に、無機顔料及び/又は有機顔料を使用することができ、また、エラストマーの耐熱性を改善させる試剤（酸化セリウム（IV）及び水酸化セリウム（IV）といった希土類元素の塩及び酸化物）及び/又はエラストマーの耐火性を改善させる試剤も使用することができる。例えば、国際公開 WO 98/29488 号パンフレットに記載された酸化物のカクテルを使用することが可能である。耐火性を改善させるための試剤としては、ハロゲン化有機誘導体、有機燐誘導体、白金誘導体、例えば塩化白金酸（アルカノ

50

ール又はエーテルオキシドとの反応生成物)、又は二塩化白金・オレフィン錯体が挙げられる。これらの顔料及び試剤は、共に、充填剤の重量の多くとも20%を占める。

【0062】

従来の他の助剤及び添加剤を本発明に従う組成物に取り入れることができる。これらは、該組成物を使用する用途に応じて選択される。

【0063】

本発明に従う組成物を製造するために使用されるシリコーンベースは、
・重縮合によって架橋してエラストマーを与えることができるポリオルガノシロキサンオイルCを100部；
・架橋剤Dを0～20部；
・接着促進剤Eを0～20部；及び
・充填剤Fを0～50部
含むことができる。

【0064】

これらの主成分の他に、非反応性直鎖状ポリオルガノシロキサン重合体Gを、本発明に従う組成物の物性及び/又はこれらの組成物の硬化により生じるエラストマーの機械的性質に影響を与えることを目的として導入できる。

【0065】

これらの非反応性直鎖状ポリオルガノシロキサン重合体Gは周知である。これらは、特に、ジオルガノシロキシ単位及び多くとも1%のモノオルガノシロキシ及び/又はシロキシ単位から本質的に形成される、25℃で少なくとも10mPa・sの粘度を有する α , ω -ビス(トリオルガノシロキシ)ジオルガノポリシロキサン重合体を含み、ここで、その珪素原子に結合する有機基はメチル、ビニル及びフェニル基から選択され、これらの有機基の少なくとも60%がメチル基であり、多くとも10%がビニル基である。これらの重合体の粘度は、25℃で数千万のmPa・sに達し得る。つまり、これらは、液体～粘稠な見掛け及び軟質～硬質のガム質を有するオイルを含む。これらのものは、仏国特許FR-A-978058号、FR-A-1025150号、FR-A-1108764号及びFR-A-1370884号に具体的に記載された通常の技術に従って製造される。好ましくは、25℃で10mPa・s～1000mPa・sの範囲の粘度を有する α , ω -ビス(トリメチルシロキシ)ジメチルポリシロキサンオイルが使用される。可塑剤として作用するこれらの重合体は、重縮合によって架橋できるポリオルガノシロキサンオイルCの100部当たり多くとも70部、好ましくは5～20部の割合で導入できる。

【0066】

有利には、本発明に従う組成物は、少なくとも1種のシリコーン樹脂Hをさらに含むこともできる。これらのシリコーン樹脂は、周知でかつ市販の分岐状オルガノポリシロキサン重合体である。これらは、1分子当たり、式： $R''''_3SiO_{1/2}$ (M単位)、 $R''''_2SiO_{2/2}$ (D単位)、 $R''''SiO_{3/2}$ (T単位)及び $SiO_{4/2}$ (Q単位)の単位から選択される少なくとも2つの異なる単位を有する。 R'''' 基は、同一もの又は異なるものであり、かつ、直鎖又は分岐アルキル基又はビニル、フェニル若しくは3,3,3-トリフルオロプロピル基から選択される。好ましくは、該アルキル基は、1～6個の炭素原子を有する。特に、アルキルR基としては、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル及びn-ヘキシル基が挙げられる。これらの樹脂は、好ましくはヒドロキシル化されており、かつ、この場合には、5～500meq/100gのヒドロキシル基重量含有量を有する。

【0067】

樹脂の例としては、MQ樹脂、MDQ樹脂、TD樹脂及びMDT樹脂が挙げられる。

【0068】

本発明に従う組成物を製造するためには、単一成分組成物の場合には、様々な基本的成分を、湿気のない環境内で、熱を供給しつつ又は熱を供給することなく、随意にこの成分に上記助剤及び添加剤を添加してよく混合させることを可能にする装置を使用することが必要である。これらの成分の全ては、任意の導入順序で装置に装填できる。例えば、まず

オルガノポリシロキサンオイルCと充填剤Fとを混合し、次いで、得られたペーストに架橋剤Dと、化合物Eと、本発明に従う触媒とを添加することが可能である。また、オイルCと、架橋剤Dと、化合物Eと、充填剤Fとを混合させ、その後本発明に従う触媒を添加することも可能である。これらの操作の間に、揮発性材料の除去を促進させるためにその混合物を50～180の範囲の温度で大気圧下又は減圧下において加熱することができる。

【0069】

そのままで使用される（すなわち希釈されていない）又は希釈剤への分散液の状態の本発明に従う単一成分組成物は、水の非存在下では保存中に安定であり、かつ、水の存在下では低温で架橋（分散液の場合には溶媒の除去後）してエラストマーを形成する。

10

【0070】

そのままの組成物を固体基材上に湿気のある環境中で付着させた後に、エラストマーを得るための硬化プロセスが生じ、硬化が付着した素材の外部から内部まで生じることが観察される。まずその表面に外皮が形成し、次いで架橋が深いところで生じる。表面の非粘着性の感触をもたらす外皮を完全に形成させるには、数分の時間が必要である。この期間は、組成物を取り巻く雰囲気相の相対湿度の程度と該組成物の架橋性とによる。

【0071】

さらに、形成されたエラストマーの離型及び取り扱いを可能にするのに十分なものでなければならない、付着層の内部硬化には、それよりも長い時間が必要となる。特に、この期間は、非粘着性の感触の形成について上記した要因のみならず、付着層の厚さ（この厚さは、一般に0.5mm～数センチメートルの範囲にある）による。単一成分組成物は、建設業界における目地仕上げ、多様な材料（金属、プラスチック、天然ゴム及び合成ゴム、木材、板、陶器、レンガ、セラミック、ガラス、石材、コンクリート、組積ユニット）の組み立て、導体の絶縁、電子回路のポッティング、又は合成樹脂若しくは発泡体から作られた物品を製造するために使用される型の製造などの多数の用途に使用できる。

20

【0072】

また、本発明に従う2成分組成物の製造は、様々な成分を適切な装置で混合させることによって実施される。均質な組成物を得るためには、まず重合体Aと充填剤Cとを全て混合させることが好ましい。この混合物全体を少なくとも30分間にわたって80よりも高い温度で加熱して、オイルによる充填剤の湿潤を完全にすることができる。得られた混合物（好ましくは80よりも低い温度、例えば室温近辺にされたもの）に、他の成分、すなわち、架橋剤、触媒、随意に各種添加剤及び助剤並びにさらには水を添加することができる。

30

【0073】

本発明に従う組成物は、建設産業若しくは運送業（例えば、自動車産業、航空宇宙産業、鉄道産業、海運産業及び航空産業）における目地仕上げ及び／又は結合、多様な材料（金属、プラスチック、天然ゴム及び合成ゴム、木材、板、ポリカーボネート、陶器、レンガ、セラミック、ガラス、石材、コンクリート及び組積ユニット）の組み立て、導体の絶縁、電子回路のポッティング及び合成樹脂若しくは発泡体から作られた物品を製造するために使用される型の製造などの多数の用途に使用できる。

40

【0074】

しかして、本発明の別の主題は、重縮合反応によってシリコンエラストマーに硬化できる、上で定義した本発明に従うオルガノポリシロキサン組成物の先駆体である2成分系であって、該組成物を形成させるために混合されることを目的とした2つの別個の部分P1及びP2の状態にあり、しかも、これらの部分の一方がオルガノポリシロキサンの重縮合反応用の触媒として上で定義した本発明に従う触媒と架橋剤Dとを含むのに対し、他方の部分が上記成分を含まず、かつ、

・重縮合により架橋してエラストマーを与えることができるポリオルガノシロキサンオイルCの100重量部に対して、

・水を0.001～10重量部

50

含むことを特徴とするものからなる。

【0075】

また、本発明の別の主題は、湿気の下では保存中に安定で、かつ、水の存在下では架橋してエラストマーを与える単一成分ポリオルガノシロキサン組成物であって、

・アルコキシ、オキシム、アシル及びノ又はエノキシ型、好ましくはアルコキシ型の官能化末端を有する少なくとも1種の架橋性直鎖状ポリオルガノポリシロキサンと、

・充填剤と、

・上で定義した本発明に従う重縮合反応触媒と

を含むことを特徴とするものからなる。

【0076】

単一成分のベースは、例えば、参考文献として引用されるEP 1 416 855、EP 1 473 233、EP 1 022 688、EP 2 185 900、FR 2 121 289及びFR 2 121 631に詳しく記載されている。

【0077】

これらの単一成分のベースに、例えば、一方ではアミノ、ウレイド、イソシアネート、エポキシ、アルケニル、イソシアヌレート、ヒダントイル、グアニジノ及びメルカプトエステル基よりなる群から選択される基によって置換された有機基と、他方では加水分解性基、一般には珪素原子に結合したアルコキシ基とを同時に保持する有機珪素化合物から選択される接着促進剤Eを添加することが可能である。このような接着剤の例は、米国特許第3 517 001号、同4 115 356号、同4 180 642号、同4 273 698号、同4 356 116号並びに欧州特許第3 199 6号及び同7 400 1号に記載されている。

【0078】

2成分のベースは、例えば、参考として引用される欧州特許第1 183 255号、同1 177 722号、同1 047 880号、同5 035 880号、同1 849 666号、米国特許第3 801 572号及び米国特許第3 888 815号に詳しく記載されている。

【0079】

本発明の他の利点及び特徴は、単なる例示として与えかつ決して限定ではない次の実施例を読めば明らかになるであろう。

【実施例】

【0080】

実施例：

(I) 本発明に従う触媒の製造

(A-2)： 1-ブチル-2,3-ジシクロヘキシル-1,3-ジメチルグアニジン

18.38 gのイソシアン酸シクロヘキシル(0.147 mol)を19.12 gのN-メチル-N-シクロヘキシルアミン(0.169 mol)を160 mLのヘキサンに溶解してなる溶液に滴下で添加し、次いで濁った混合物を2時間にわたり還流させ、続いて乾燥状態にまで蒸発させて、35 gの粗N,N'-ジシクロヘキシル-N-メチル尿素を得た。12 gのPOCl₃(78 mmol)を、17 gの該N,N'-ジシクロヘキシル-N-メチル尿素(71.33 mmol)の65 mLのトルエンへの懸濁液に1時間にわたり添加し、続いて、20℃で数時間後に、15.5 gのN-ブチル-N-メチルアミン(0.178 mmol)を2時間にわたって添加し、続いて、さらに20℃で2時間後に、50 mLの水を添加する。次いで、49 gの35%水酸化ナトリウムを冷却しながら添加し、次いで2相媒体をジイソプロピルエーテルで抽出する。乾燥状態にまで乾燥及び蒸発させた後に、得られたオイル26.5 gを、1 mbar下において180℃で蒸留して、所期のグアニジン21.25 gを得た(収率97%)。

【0081】

(A-3)： N-ブチル-N'-シクロヘキシル-N-エチルピペリジン-1-カルボキシアミジン

23.8 gのイソシアン酸シクロヘキシル(0.190 mol)を、18.62 gのピ

10

20

30

40

50

ペリジン (0.219 mol) を 360 mL のヘキサンに溶解してなる溶液に滴下で添加し、次いで濁った混合物を 2 時間にわたり還流させ、続いて冷却及びろ過して、39.3 g の純粋 N - シクロヘキシルピペリジン - 1 - カルボキシアミド (収率 98.3%) を得た。12 g の POCl_3 (78 mmol) を 15.05 g の該 N - シクロヘキシルピペリジン - 1 - カルボキシアミド (71.6 mmol) の 65 mL の乾燥トルエンへの懸濁液に 1 時間にわたって添加し、続いて、20 で数時間後に、18.1 g の N - ブチル - N - エチルアミン (0.179 mmol) を 2 時間にわたって添加し、続いて、さらに 20 で 2 時間後に、50 mL の水を添加する。次いで、49 g の 35% 水酸化ナトリウムを冷却しながら添加し、次いで 2 相媒体をジイソプロピルエーテルで抽出する。乾燥状態にまで乾燥及び蒸発させた後に、得られたオイル 20 g を 1 mbar 下で 185 で蒸留して、所期のグアニジン 17 g を得た (収率 81%)。

10

【0082】

(II) 単一成分系の例

0.066% の OH を有する 20000 センチボイズの粘度の α , ω - ジヒドロキシル化オイル 3464 g と、ビニルトリメトキシシラン 120 g との混合物に、攪拌しながら水酸化リチウムの 2 重量% メタノール溶液 16 g を添加し、次いで、5 分後に、AE55 ヒュームドシリカ 400 g を添加した。この混合物を真空下で揮発分除去し、次いで、湿気のない環境中で保存した。

各試験について、試験した触媒をこのペーストの 50 g と混合し、ついで、その触媒能力を 3 つの方法で評価する：

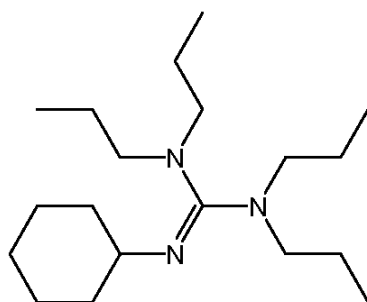
20

- ・外皮形成時間 (SOT)、つまり、2 mm のフィルム上で表面架橋が観察される時間の終了時間；
- ・48 時間での粘着的感触の存続；
- ・調節された状態 (23 及び 50% 相対湿度) 及び経時 (2、3、7 及び 14 日並びに 23 で 7 日 + 100 で 7 日) での、6 mm の厚さのビードの硬度 (ショアー A 硬度)。

【0083】

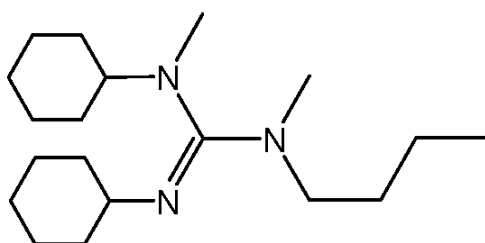
試験した触媒 (A1) ~ (A3)：

【化 1 0】



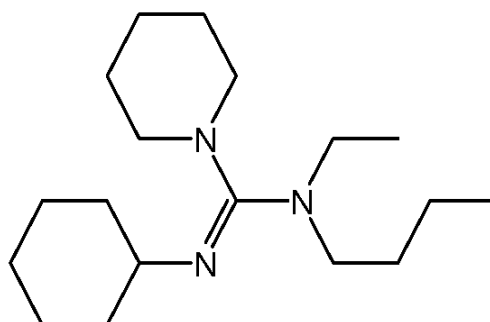
(A1)

10



(A2)

20



(A3)

30

【 0 0 8 4】

比較のため、次のものも試験した：

- ・ 錫系触媒：ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）；
- ・ 1，1，3，3 - テトラメチルグアニジン（TMG）。

【 0 0 8 5】

【表 1】

表 1

試験した触媒	当量	重量%	S O T 粘着	4 8 時間 での 粘着的感触	6 mmについてのショア A 硬度					
	1 当量 = 0.70 mM				2D	3D	4D	7D	14D	7D RT + 7D 100℃
					> <	> <	> <	> <	> <	> <
(A-1) 本発明	1,5	0,65	19	あり	7 0	12 7	18 13	26 22	31 27	28 27
	3	1,3	12	なし	15 4	23 15	27 21	29 24	31 26	30 28
(A-2) 本発明	1,5	0,65	14	あり	10 1	13 6		29 22	31 26	31 28
	3	1,3	8	なし	21 11	26 18		31 24	28 26	29 27
(A-3) 本発明	1,5	0,62	27	あり	8 5	13 5	18 12	27 21	32 26	30 25
	3	1,2	18	なし	15 3	23 15	26 21	30 26	32 27	32 27
DBTDL	1,00	0,93	17	なし	32 21	33 30	35 31	35 31	31 30	29 25
TMG	4	0,64	2	あり	2 1	2 1	/	4 3	2 1	1 1

【0086】

1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン (TMG) は、そのモル濃度が本発明に従うグアニジン (A1) ~ (A3) よりもかなり高いにもかかわらず、シリコーンオイルの架橋ができない。本発明に従うグアニジン (A1) ~ (A3) は、それらの含有量を非常に低い値に調節することによって、外皮形成時間の長さを調節することを可能にするだけでなく、熱的に非常に安定でかつ錫触媒 (DBTDL) で得られる機械的性質に近い機械的性質を得ることも可能にする。さらに、これらの結果は、非毒性の本発明に従う触媒 (A1) ~ (A3) が、テトラメチルグアニジン (TMG) 系触媒よりも効果的な触媒となることを示している。したがって、有益なことに、既存の触媒の代わりに本発明に従う触媒を使用することができる。

【0087】

(III) 2成分系の例

これらの試験を、14000センチポイズの粘度を有する α , ω -ジヒドロキシシロ化オイル25gと、予備重合ケイ酸エチル架橋剤1.06gと、0.7mmolの触媒とを混合させることによって実施した。グアニジン (A-1)、(A-2) 及び (A-3) で得られた結果を、ジメチル錫ビスネオデカノエート触媒で得られた結果だけでなく、テトラメチルグアニジン (非離型性) で得られた結果とも比較した：ポットライフ、すなわち、もはや容易に流動できないゲルの形成に必要な時間と、6mm厚の離型スラグの上部及び下部でのショアA硬度とを測定した。

【0088】

【表 2】

表II

触媒	ポット ライフ	ショア硬度 A 24時間 > <	ショア硬度 A 4 日 > <	ショア硬度 A 1 4 日 > <	ショア硬度 A n 日 > <
グアニジン (A-1) 本発明	12 分	24 18	23 23	21 20	21 19 (28d)
グアニジン (A-2) 本発明	7 分	24 18	23 24	20 18	19 18 (28d)
グアニジン (A-3) 本発明	6 分	25 18	23 22	21 21	20 18 (28d)
ジメチル錫 ビスネオデカノエート	6 分	22.5 22.5	/	/	23 23 (20d)
TMG	7 分	離型不能			

10

20

【 0 0 8 9 】

本発明に従う触媒 (A - 1) ~ (A - 3) は、ポットライフ及び硬化速度に関して特に効果的であり、これらは錫触媒の対照 (D B T D L) に完全に匹敵する。

 フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 K 5/00 (2006.01)		C 0 8 K 5/00	
C 0 7 C 279/16 (2006.01)		C 0 7 C 279/16	C S P
C 0 7 D 295/12 (2006.01)		C 0 7 D 295/12	Z

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 7 / 0 9 4 2 7 2 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 7 8 6 5 4 (W O , A 1)
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 5 5 9 8 5 (W O , A 1)
 特表平 1 0 - 5 0 4 8 2 7 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 3 0
 C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 0 8