

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6499757号
(P6499757)

(45) 発行日 平成31年4月10日 (2019. 4. 10)

(24) 登録日 平成31年3月22日 (2019. 3. 22)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
CO8L 83/05 (2006.01) CO8L 83/05
CO8K 5/07 (2006.01) CO8K 5/07

請求項の数 15 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2017-525121 (P2017-525121)
 (86) (22) 出願日 平成27年11月6日 (2015. 11. 6)
 (65) 公表番号 特表2017-533335 (P2017-533335A)
 (43) 公表日 平成29年11月9日 (2017. 11. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2015/053017
 (87) 国際公開番号 W02016/071654
 (87) 国際公開日 平成28年5月12日 (2016. 5. 12)
 審査請求日 平成29年7月6日 (2017. 7. 6)
 (31) 優先権主張番号 1460803
 (32) 優先日 平成26年11月7日 (2014. 11. 7)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

前置審査

(73) 特許権者 507421304
 エルケム・シリコンズ・フランス・エス
 アエス
 ELKEM SILICONES France SAS
 フランス国、エフー69003・リヨン、
 アブニユ・ジヨルジュ・ポンビドー・21
 (73) 特許権者 596096180
 ユニベルシテ・クロード・ベルナル・リ
 ヨン・プルミエ
 フランス、69100 ヴィユールバンヌ
 , ブルヴァール ドゥ オンズ ノヴァン
 ブル 1918, 43

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規のシリコン組成物架橋用触媒

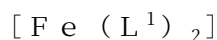
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケイ素原子に結合した $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を 1 分子当たり少なくとも 2 個含む少なく
 とも 1 種のオルガノポリシロキサン化合物 A、

同一の又は異なるケイ素原子に結合した少なくとも 2 個の水素原子を 1 分子当たり
 に含む少なくとも 1 種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B、

次式に相当する錯体である少なくとも 1 種の触媒 C：



(ここで、

記号 Fe は酸化状態 II の鉄を表し、

記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラトアニオン又は β -
 ジカルボニル化合物のエノラートアニオンであるリガンドを表す)、

随意としての 1 種以上の接着促進剤 D、及び

随意としての 1 種以上のフィラー E

を含み、有機過酸化物を含まない、架橋性組成物 X。

【請求項 2】

前記触媒 C がオルガノポリシロキサン化合物 A 中のケイ素原子に結合した $C_2 \sim C_6$ アル
 ケニル基のモル数に対して鉄 0.001 ~ 10 モル% の含有率で存在することを特
 徴とする、請求項 1 に記載の組成物 X。

【請求項 3】

10

20

白金、パラジウム、ルテニウム又はロジウム系触媒フリーであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の組成物 X。

【請求項 4】

リガンド L^1 が式 (1) :



[ここで、

R^1 及び R^3 は同一であっても異なってもよく、直鎖状、環状若しくは分岐鎖状の $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基、6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール又は基 $-OR^4$ (ここで、 R^4 は直鎖状、環状又は分岐鎖状の $C_1 \sim C_{30}$ 炭化水素基を表す) を表し、

R^2 は水素原子又は炭化水素基であり、

R^1 と R^2 とが一緒になって $C_5 \sim C_6$ 環を形成してもよく、

R^2 と R^4 とが一緒になって $C_5 \sim C_6$ 環を形成してもよい]

の化合物から誘導されるアニオンであることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物 X。

【請求項 5】

式 (1) の化合物が、次の β -ジケトン類：2，4-ペンタンジオン (a c a c)；2，4-ヘキサンジオン；2，4-ヘプタンジオン；3，5-ヘプタンジオン；3-エチル-2，4-ペンタンジオン；5-メチル-2，4-ヘキサンジオン；2，4-オクタンジオン；3，5-オクタンジオン；5，5-ジメチル-2，4-ヘキサンジオン；6-メチル-2，4-ヘプタンジオン；2，2-ジメチル-3，5-ノナンジオン；2，6-ジメチル-3，5-ヘプタンジオン；2-アセチルシクロヘキサノン (C y-a c a c)；2，2，6，6-テトラメチル-3，5-ヘプタンジオン (TMHD)；1，1，1，5，5，5-ヘキサフルオロ-2，4-ペンタンジオン (F-a c a c)；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3-メチル-2，4-ペンタジオン；3-アセチル-2-ペンタノン；3-アセチル-2-ヘキサノン；3-アセチル-2-ヘプタノン；3-アセチル-5-メチル-2-ヘキサノン；ベンゾイルステアロイルメタン；ベンゾイルパルミトイルメタン；オクタノイルベンゾイルメタン；4-*t*-ブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン；4，4'-ジメトキシジベンゾイルメタン及び 4，4'-ジ-*t*-ブチルジベンゾイルメタンより成る群から選択される、請求項 4 に記載の組成物 X。

【請求項 6】

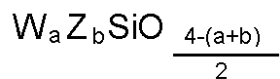
前記触媒 C が錯体 $[Fe(a c a c)_2]$ 及び $[Fe(TMHD)_2]$ から選択される、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の組成物 X。

【請求項 7】

前記オルガノポリシロキサン A が

(i) 次式：

【化 1】



(A.1)

(ここで、

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり；

記号 W は同一であっても異なってもよく、直鎖状又は分岐鎖状の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を表し、

記号 Z は同一であっても異なってもよく、1 ～ 30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基を表す)

を有する少なくとも 2 個の同一であっても異なってもよいシロキシル単位 (A. 1)、及び

(ii) 随意としての、次式：

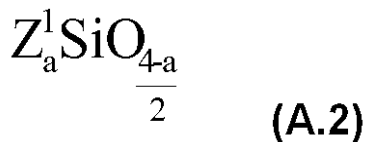
10

20

30

40

【化 2】



(ここで、

a は 0、1、2 又は 3 であり、

記号 Z^1 は同一であっても異なってもよく、1～30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基を表す)

を有する 1 個以上のシロキシル単位

10

を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の組成物 X。

【請求項 8】

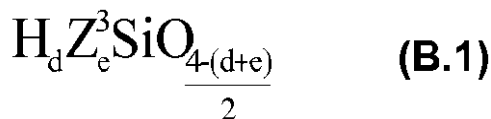
前記オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B が同一の又は異なるケイ素原子に直接結合した少なくとも 3 個の水素原子を 1 分子当たりを含む、請求項 1～7 のいずれかに記載の組成物 X。

【請求項 9】

前記オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B が

(i) 次式：

【化 3】



20

(ここで、

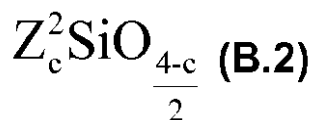
d は 1 又は 2 であり、e は 0、1 又は 2 であり、d + e は 1、2 又は 3 であり、

記号 Z^3 は同一であっても異なってもよく、1～30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基を表す)

を有する少なくとも 2 個のシロキシル単位、及び

(ii) 随意としての次式：

【化 4】



30

(ここで、

c は 0、1、2 又は 3 であり、

記号 Z^2 は同一であっても異なってもよく、1～30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素基を表す)

を有する 1 種以上のシロキシル単位

を含むオルガノポリシロキサンである、請求項 1～8 のいずれかに記載の組成物 X。

40

【請求項 10】

ケイ素原子に結合した $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を 1 分子当たり少なくとも 2 個含む第 2 のオルガノポリシロキサン化合物であってオルガノポリシロキサン化合物 A とは異なるものを含むことを特徴とする、請求項 1～9 のいずれかに記載の組成物 X。

【請求項 11】

前記オルガノポリシロキサン A 及び前記オルガノヒドロゲノポリシロキサン B の割合が、オルガノヒドロゲノポリシロキサン B 中のケイ素に結合した水素原子対オルガノポリシロキサン A 中のケイ素に結合したアルケニル基のモル比が 0.2～2.0 の範囲となるようなものであることを特徴とする、請求項 1～10 のいずれかに記載の組成物 X。

【請求項 12】

50

以下のもの：

- ・シリコーン樹脂、
- ・接着性調整剤、
- ・粘稠度強化用添加剤、
- ・顔料、及び
- ・耐熱、耐油又は耐火用添加剤、例えば金属酸化物

から選択される１種以上の機能性添加剤を含むことを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載の組成物Ｘ。

【請求項１３】

シリコーン組成物の架橋用の触媒としての、請求項１～１２のいずれかに記載の触媒Ｃの使用。

【請求項１４】

請求項１～１２のいずれかに記載の組成物Ｘを７０～２００℃の範囲の温度に加熱することから成ることを特徴とする、シリコーン組成物を架橋させるための方法。

【請求項１５】

請求項１～１２のいずれかに記載の組成物Ｘを７０～２００℃の範囲の温度に加熱することによって得た架橋したシリコーン材料Ｙ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、シリコーン組成物の架橋の分野に関するものであり、不飽和結合を少なくとも２個有する試薬とヒドロゲノシリル単位（≡ＳｉＨ）を少なくとも２個有する有機ケイ素化合物とを、次式に相当する錯体である触媒Ｃの存在下で、接触させるものである。

[Fe(L¹)₂]

（ここで、

記号Feは酸化状態IIの鉄を表し、

記号L¹は同一であっても異なってもよく、β-ジカルボニラトアニオン又はβ-ジカルボニル化合物のエノラートアニオンであるリガンドを表す。）

【背景技術】

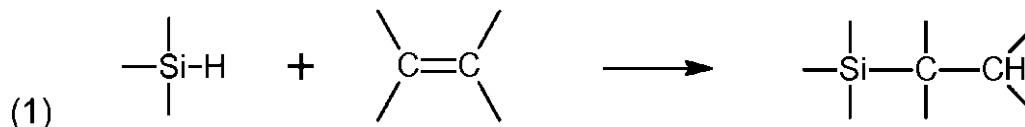
【０００２】

シリコーン組成物の架橋の分野においては、ヒドロシリル化（重付加とも称される）が主要な反応である。

【０００３】

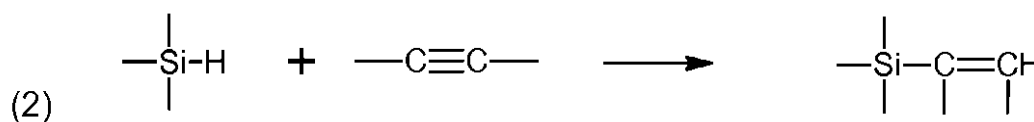
ヒドロシリル化反応の際には、少なくとも１個の不飽和を含む化合物が、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも１個含む化合物と反応する。この反応は、例えばアルケンタイプの不飽和の場合には反応式（１）：

【化１】



で表すことができ、そしてアルキンタイプの不飽和の場合には反応式（２）：

【化２】



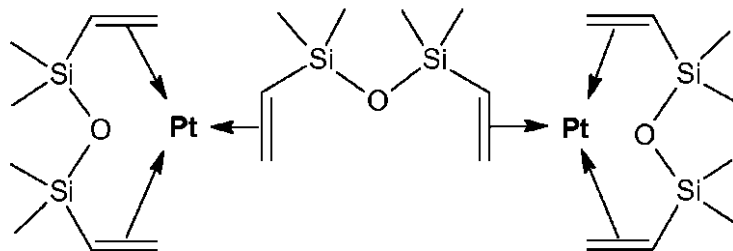
で表すことができる。

【０００４】

不飽和化合物のヒドロシリル化は、有機金属触媒を用いた触媒作用によって遂行される

。この反応に適した従来の有機金属触媒は、白金触媒である。工業的な（特にアルケンの）ヒドロシリル化反応の多くは、一般式 $\text{Pt}_2(\text{ジビニルテトラメチルジシロキサン})_3$ ($\text{Pt}_2(\text{DV TMS})_3$ と略記される) の白金Karstedt錯体で触媒される。

【化 3】

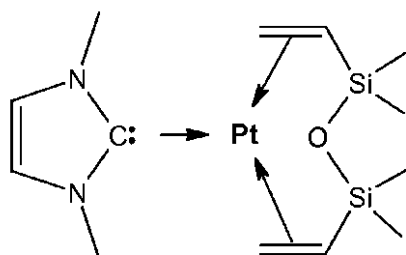


10

【0005】

2000年代初頭には、一般式：

【化 4】



20

の白金－カルベン錯体の調製がより一層安定な触媒へのアクセスを可能にした（例えば国際公開WO 01 / 4 2 2 5 8号を参照されたい）。

【0006】

しかしながら、白金有機金属触媒の使用は依然として問題がある。これは毒性がある上に高価な金属であり、見つけ出すのが難しくなっており、その価格は大きく変動する。従って、工業的規模で用いるのは難しい。従って、収率や反応速度が低下することなく反応に必要な触媒の量を減少させることが望まれている。さらに、反応が進行する間中安定な触媒を得ることも望まれている。触媒反応の際に白金金属は沈殿してしまって、反応媒体中に不溶性のコロイドの形成をもたらすことがあることがわかっている。その際には触媒は低活性になる。さらに、これらのコロイドは反応媒体中に曇りを形成し、得られる生成物に変色してしまうので審美的に満足できないものとなる。

30

【0007】

最後に、白金をベースとする錯体は室温において数分規模の素早い速度でヒドロシリル化反応を触媒する。組成物を硬化してしまう前に調製し、輸送し、使用するための時間を持つためには、ヒドロシリル化反応を一時的に抑止することがしばしば必要とされる。例えば、紙やポリマーの基材を非粘着性シリコンコートで被覆することが望まれる場合には、シリコン組成物は、基材上に付着させる前に室温において数時間液体のままでいなければならない浴が形成されるように配合される。ヒドロシリル化による硬化が起こることが望まれるのは、この付着の後だけである。ヒドロシリル化抑止用添加剤の導入は、活性化の前に必要なだけ長い間反応を効率よく防止することを可能にする。しかしながら、場合によっては多量の抑止剤を用いることが必要となり、これはヒドロシリル化触媒の強い抑止を引き起こす。結果として、活性化の後でさえ、組成物の硬化速度が低下する。このことは、特にコーティング速度を低下させて生産速度を低下させることを必要とするので、産業上の観点からの大きな欠点である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

50

従って、白金系触媒に対する代替品となる有機金属触媒を提供すること、上記の問題がもはやない（特に抑止剤を使用する必要がない）触媒によって架橋及び／又は硬化可能な新規の組成物を入手することが、有利であろう。

【課題を解決するための手段】

【0009】

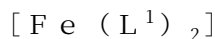
この目的は、特異的構造を有する鉄（II）錯体である触媒によって達成される。これらの触媒は特に、保護的雰囲気下（例えばアルゴン下）で取り扱われることを必要としない。それらを用いた架橋反応は、開放空気中で、保護的雰囲気なしで、遂行することもできる。

【0010】

10

かくして、第1の局面に従えば、本発明の主題は、以下のものを含む架橋性組成物Xにある。

- ・ケイ素原子に結合したC₂～C₆アルケニル基を1分子当たり少なくとも2個含む少なくとも1種のオルガノポリシロキサン化合物A、
- ・同一の又は異なるケイ素原子に結合した少なくとも2個の水素原子を1分子当たりを含む少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物B、
- ・次式：



（ここで、

記号Feは酸化状態IIの鉄を表し、

20

記号L¹は同一であっても異なってもよく、β-ジカルボニラトアニオン又はβ-ジカルボニル化合物のエノラートアニオンであるリガンドを表す）

に相当する錯体である少なくとも1種の触媒C、

- ・随意としての1種以上の接着促進剤D、及び
- ・随意としての1種以上のフィラーE。

【0011】

本発明に従う組成物Xは架橋性（架橋可能）であり、即ち本特許出願の目的のためには、化合物Aと化合物Bとが触媒Cの存在下で互いに反応すると、三次元網状構造が形成され、これが組成物の硬化をもたらす。かくして、架橋は組成物を構成する媒体中で漸進的な物理的变化を伴う。

30

【0012】

第2の局面に従えば、本発明の主題はまた、シリコン組成物を架橋させるための触媒として前記の触媒Cを使用することにもある。

【0013】

第3の局面に従えば、本発明の主題はまた、前記の組成物Xを70～200℃、好ましくは80～150℃、より一層好ましくは80～130℃の範囲の温度に加熱することから成ることを特徴とする、シリコン組成物を架橋させるための方法、及びこうして得られる架橋したシリコン材料Yにもある。

【0014】

最後に、第4の局面に従えば、本発明の主題は、前記の架橋性組成物Xを70～200℃、好ましくは80～150℃、より一層好ましくは80～130℃の範囲の温度に加熱することによって得られる架橋したシリコン材料Yにある。

40

【発明を実施するための形態】

【0015】

用語「架橋したシリコン材料」とは、不飽和結合を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン及びヒドロゲノシリル単位（≡SiH）を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンを含む組成物を架橋／硬化させることによって得られる任意のシリコン系物質を意味する。架橋したシリコン材料は、例えばエラストマー、ゲル又はフォームであることができる。

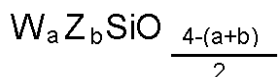
【0016】

50

特に有利な態様に従えば、ケイ素原子に結合した $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を 1 分子当たり少なくとも 2 個含むオルガノポリシロキサン A は、以下のものを含む：

(i) 次式：

【化 5】



(A.1)

(ここで、

a は 1 又は 2 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a + b は 1、2 又は 3 であり；

10

記号 W は同一であっても異なってもよく、直鎖状又は分岐鎖状の $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を表し、

記号 Z は同一であっても異なってもよく、1 ～ 30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基、好ましくは 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択される基、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される基を表す)

を有する少なくとも 2 個の同一であっても異なってもよいシロキシル単位 (A. 1)、及び

(ii) 随意としての、次式：

20

【化 6】



(A.2)

(ここで、

a は 0、1、2 又は 3 であり、

記号 Z^1 は同一であっても異なってもよく、1 ～ 30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基、好ましくは 1 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択される基、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される基を表す)

30

を有する 1 個以上のシロキシル単位。

【0017】

有利には、基 Z 及び Z^1 は、メチル及びフェニル基より成る群から選択され、W は次のリスト：ビニル、プロペニル、3-ブテニル、5-ヘキセニル、9-デセニル、10-ウンデセニル、5, 9-デカジエニル及び 6, 11-ドデカジエニル：から選択され、好ましくは W はビニルである。

【0018】

これらのオルガノポリシロキサンは、線状、分岐状又は環状構造を有することができる。それらの重合度は、好ましくは 2 ～ 5000 の範囲である。

40

【0019】

線状ポリマーである場合、それらは、シロキシル単位 $W_2 SiO_{2/2}$ 、 $WZ SiO_{2/2}$ 及び $Z^1_2 SiO_{2/2}$ より成る群から選択されるシロキシル単位「D」、並びにシロキシル単位 $W_3 SiO_{1/2}$ 、 $WZ_2 SiO_{1/2}$ 、 $W_2 Z SiO_{1/2}$ 及び $Z^1_3 SiO_{1/2}$ より成る群から選択されるシロキシル単位「M」から本質的に構成される。記号 W、Z 及び Z^1 は上記の通りである。

【0020】

末端単位「M」の例としては、トリメチルシロキシ、ジメチルフェニルシロキシ、ジメチルビニルシロキシ、ジメチルヘキセニルシロキシ基を挙げることができる。

50

【0021】

単位「D」の例としては、ジメチルシロキシ、メチルフェニルシロキシ、メチルビニルシロキシ、メチルブテニルシロキシ、メチルヘキセニルシロキシ、メチルデセニルシロキシ、メチルデカジエニルシロキシ基を挙げることができる。

【0022】

前記オルガノポリシロキサンAは、25℃において約10～100000mPa・s、一般的に25℃において約10～70000mPa・sの動的粘度を有するオイル、又は25℃において約1000000mPa・s又はそれ以上の分子質量を有するガムであることができる。

【0023】

本明細書において言うすべての粘度は、25℃における「ニュートン」動的粘度、即ち、ブルックフィールド粘度計を測定される粘度が速度勾配に依存しないものとなるのに充分低い剪断速度勾配で用いて周知の態様で測定した動的粘度に該当する。

【0024】

環状オルガノポリシロキサンの場合、それらは次式： $W_2SiO_{2/2}$ 、 $Z_2SiO_{2/2}$ 又は $WZSiO_{2/2}$ ：を有するシロキシル単位「D」（これはジアルキルシロキシ、アルキルアリールシロキシ、アルキルビニルシロキシ又はアルキルシロキシタイプのものであることができる）から構成される。かかるシロキシル単位の例は、すでに上で挙げてある。前記環状オルガノポリシロキサンAは、25℃において約10～5000mPa・sの粘度を有する。

【0025】

好ましい実施形態に従えば、本発明に従う組成物Xは、ケイ素原子に結合した $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を1分子当たり少なくとも2個含む第2のオルガノポリシロキサン化合物であってオルガノポリシロキサン化合物Aとは異なるものを含み、この第2のオルガノポリシロキサン化合物は好ましくはジビニルテトラメチルシロキサン(DVTMS)である。

【0026】

好ましくは、オルガノポリシロキサン化合物Aは0.001～30%の範囲、好ましくは0.01～10%の範囲のSi-ビニル単位質量含有率を有する。

【0027】

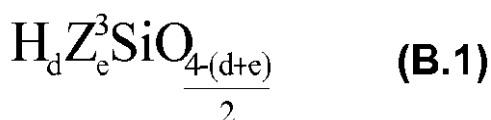
好ましい実施形態に従えば、オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物Bは、同一の又は異なるケイ素原子に結合した少なくとも2個の水素原子を1分子当たりに含有するオルガノポリシロキサン、好ましくは同一の又は異なるケイ素原子に直接結合した少なくとも3個の水素原子を1分子当たりに含有するオルガノポリシロキサンである。

【0028】

有利には、オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物Bは、以下のものを含むオルガノポリシロキサンである：

(i) 次式：

【化7】



(ここで、

dは1又は2であり、eは0、1又は2であり、d+eは1、2又は3であり、

記号 Z^3 は同一であっても異なってもよく、1～30個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基、好ましくは1～8個の炭素原子を有するアルキル基及び6～12個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択される基、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される基を表す)

を有する少なくとも2個のシロキシル単位、好ましくは少なくとも3個のシロキシル単位

10

20

30

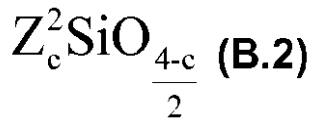
40

50

、及び

(ii) 随意としての次式：

【化 8】



(ここで、

c は 0、1、2 又は 3 であり、

記号 Z^2 は同一であっても異なってもよく、1～30 個の炭素原子を有する一価の炭化水素系基、好ましくは 1～8 個の炭素原子を有するアルキル基及び 6～12 個の炭素原子を有するアリール基より成る群から選択される基、さらにより一層好ましくはメチル、エチル、プロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、キシリル、トリル及びフェニル基より成る群から選択される基を表す)

を有する 1 種以上のシロキシル単位。

【0029】

オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B は、専ら式 (B. 1) のシロキシル単位から構成されていてもよく、式 (B. 2) の単位を含んでいてもよい。これは線状、分岐状又は環状構造を有することができる。重合度は、好ましくは 2 以上である。より一般的にはこれは 5000 未満である。

【0030】

式 (B. 1) のシロキシル単位の例は、特に以下の単位である： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HCH}_3\text{SiO}_{2/2}$ 及び $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}$ 。

【0031】

線状ポリマーの場合、これらは特に以下のものから構成される：

- ・次式 $\text{Z}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ 又は $\text{Z}^3\text{HSiO}_{2/2}$ を有する単位から選択されるシロキシル単位「D」、及び
- ・次式 $\text{Z}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 又は $\text{Z}^3_2\text{HSiO}_{1/2}$ を有する単位から選択されるシロキシル単位「M」。

【0032】

これらの線状オルガノポリシロキサンは、25℃において約 1～100000 mPa・s、一般的に 25℃において約 10～5000 mPa・s の動的粘度を有するオイル、又は 25℃において約 100000 mPa・s 以上の分子質量を有するガムであることができる。

【0033】

環状オルガノポリシロキサンの場合、これらは次式 $\text{Z}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ 及び $\text{Z}^3\text{HSiO}_{2/2}$ を有するシロキシル単位「D」（これはジアルキルシロキシ又はアルキルアリールシロキシタイプのものであることができる）から又は専ら単位 $\text{Z}^3\text{HSiO}_{2/2}$ から構成される。これらはその場合に約 1～5000 mPa・s の粘度を有する。

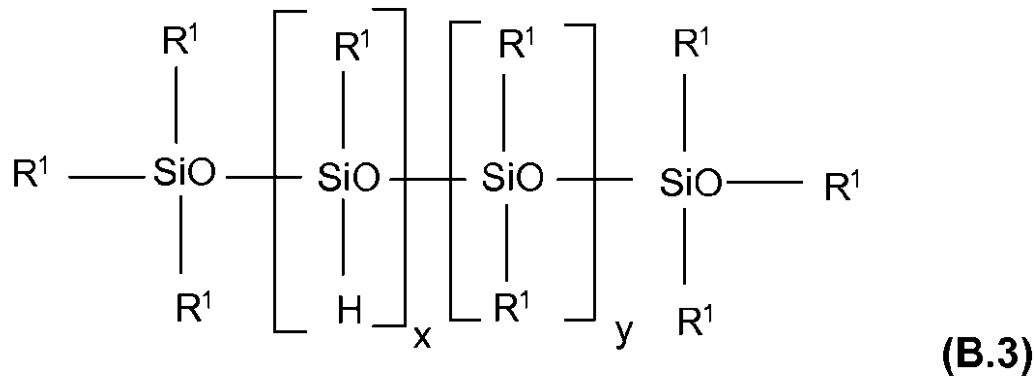
【0034】

線状オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B の例には、ヒドロゲノジメチルシリル末端基を有するジメチルポリシロキサン、トリメチルシリル末端基を有するジメチルヒドロゲノメチルポリシロキサン、ヒドロゲノジメチルシリル末端基を有するジメチルヒドロゲノメチルポリシロキサン、トリメチルシリル末端基を有するヒドロゲノメチルポリシロキサン、及び環状ヒドロゲノメチルポリシロキサンがある。

【0035】

オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B としては、一般式 (B. 3) に相当するオリゴマー及びポリマーが特に好ましい。

【化 9】



10

[ここで、

x 及び y は 0 ～ 200 の範囲の整数であり、

記号 R^1 は同一であっても異なってもよく、互いに独立して、

- ・ 1 ～ 8 個の炭素原子を有し且つ随意に 1 個以上のハロゲン（好ましくはフッ素）で置換された直鎖状若しくは分岐鎖状アルキル基（好ましくはメチル、エチル、プロピル、オクチル及び 3, 3, 3-トリフルオロプロピル）、
- ・ 5 ～ 8 個の環炭素原子を有するシクロアルキル基、
- ・ 6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール基、又は
- ・ 5 ～ 14 個の炭素原子を有するアルキル部分及び 6 ～ 12 個の炭素原子を有するアリール部分を有するアラルキル基

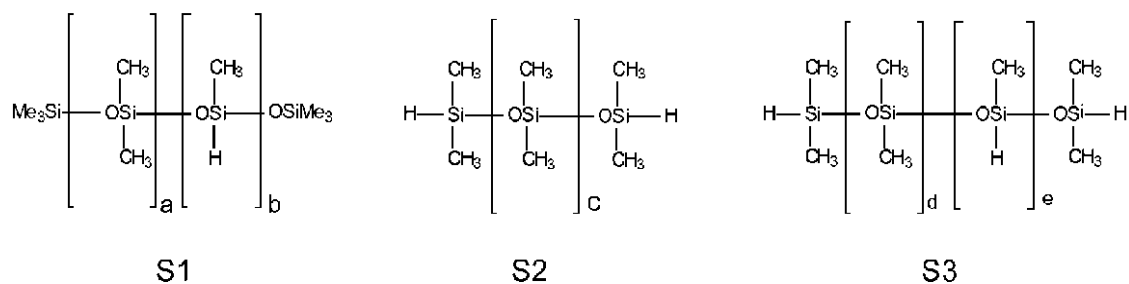
20

を表す。]

【0036】

オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B としては、次の化合物が本発明にとって特に好適である。

【化 10】



30

（ここで、a、b、c、d 及び e は以下のように定義される：

- ・ 式 S1 のポリマーにおいては、 $0 \leq a \leq 150$ 、好ましくは $0 \leq a \leq 100$ 、より特定的には $0 \leq a \leq 20$ 、且つ $1 \leq b \leq 90$ 、好ましくは $10 \leq b \leq 80$ 、より特定的には $30 \leq b \leq 70$ 、
- ・ 式 S2 のポリマーにおいては、 $0 \leq c \leq 15$ 、
- ・ 式 S3 のポリマーにおいては、 $5 \leq d \leq 200$ 、好ましくは $20 \leq d \leq 100$ 、且つ $2 \leq e \leq 90$ 、好ましくは $10 \leq e \leq 70$ 。）

40

【0037】

特に、本発明において用いるのに適したオルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B は、式 S1 において a が 0 である化合物である。

【0038】

好ましくは、オルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物 B は、0.2 ～ 91% の範囲、好ましくは 0.2 ～ 50% の範囲の SiH 単位質量含有率を有する。

50

【0039】

本発明の範疇において、オルガノポリシロキサンA及びオルガノヒドロゲノポリシロキサンBの割合は、オルガノヒドロゲノポリシロキサンB中のケイ素に結合した水素原子（ Si-H ）対オルガノポリシロキサンA中のケイ素に結合したアルケニル基（ Si-CH=CH_2 ）のモル比が0.2～20の範囲、好ましくは0.5～15の範囲、より一層好ましくは0.5～10の範囲、さらにより一層好ましくは0.5～5の範囲となるようなものとする。

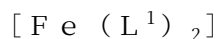
【0040】

好ましい実施形態に従えば、オルガノポリシロキサンA及び／又はオルガノヒドロゲノポリシロキサンBは、架橋を促進するために窒素（ N_2 ）又はアルゴン（ Ar ）の不活性雰囲気下において脱ガスすることができる。

10

【0041】

本発明に従う組成物は、次式に相当する錯体である少なくとも1種の触媒Cを使用する。



（ここで、

記号Feは酸化状態IIの鉄を表し、

記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラトアニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラートアニオンであるリガンドを表す。）

【0042】

20

本発明の創意に富んだ性状の少なくとも一部は、触媒Cの構造の賢明且つ有利な選択によるものである。

【0043】

本発明の別の好ましい実施形態に従えば、リガンド L^1 は、式（1）：



〔ここで、

R^1 及び R^3 は同一であっても異なってもよく、直鎖状、環状若しくは分岐鎖状の $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ 炭化水素系基、6～12個の炭素原子を有するアリール又は基 $-\text{OR}^4$ （ここで、 R^4 は直鎖状、環状又は分岐鎖状の $\text{C}_1\sim\text{C}_{30}$ 炭化水素系基を表す）を表し、

R^2 は水素原子又は炭化水素系基、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、

30

R^1 と R^2 とが一緒になって $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ 環を形成してもよく、

R^2 と R^4 とが一緒になって $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ 環を形成してもよい]

の化合物から誘導されるアニオンである。

【0044】

有利には、式（1）の化合物は、 β -ジケトン類：2,4-ペンタンジオン（acac）；2,4-ヘキサンジオン；2,4-ヘプタンジオン；3,5-ヘプタンジオン；3-エチル-2,4-ペンタンジオン；5-メチル-2,4-ヘキサンジオン；2,4-オクタジオン；3,5-オクタジオン；5,5-ジメチル-2,4-ヘキサンジオン；6-メチル-2,4-ヘプタンジオン；2,2-ジメチル-3,5-ノナンジオン；2,6-ジメチル-3,5-ヘプタンジオン；2-アセチルシクロヘキサノン（Cy-acac）；2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン（TMHD）；1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ペンタンジオン（F-acac）；ベンゾイルアセトン；ジベンゾイルメタン；3-メチル-2,4-ペンタジオン；3-アセチル-2-ペンタノン；3-アセチル-2-ヘキサノン；3-アセチル-2-ヘプタノン；3-アセチル-5-メチル-2-ヘキサノン；ベンゾイルステアロイルメタン；ベンゾイルパルミトイルメタン；オクタノイルベンゾイルメタン；4-テブチル-4'-メトキシジベンゾイルメタン；4,4'-ジメトキシジベンゾイルメタン及び4,4'-ジ-テブチルジベンゾイルメタンよりなる群から選択され、好ましくは β -ジケトン類の2,4-ペンタンジオン（acac）及び2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン

40

50

【 0 0 4 5 】

【 0 0 4 6 】

10

【 0 0 4 7 】

【 0 0 4 8 】

20

【 0 0 4 9 】

【 0 0 5 0 】

(D、2) 少なくとも1個のエポキシ基を含む少なくとも1種の有機ケイ素化合物、又は

30

【 0 0 5 1 】

【化 1 1】



(D.1)

50

Wは原子価結合であり、

R^4 及び R^5 は同一の若しくは異なる基であって、直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルキルを表し、

x' は0又は1であり、

x は0～2である。]

【0052】

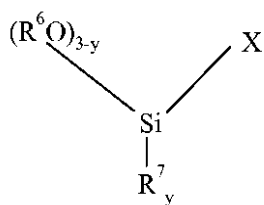
限定ではないが、ビニリデントリメトキシシランが特に好適な化合物(D. 1)であると考えられる。

【0053】

有機ケイ素化合物(D. 2)は、本発明に従えば、以下のa)及びb)から選択することが考えられる。 10

a) 次の一般式：

【化12】



(D.2a)

20

[式中、

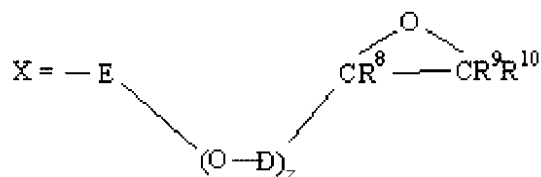
R^6 は直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、

R^7 は直鎖状又は分岐鎖状アルキル基であり、

y は0、1又は3であり、

Xは次式：

【化13】



30

(ここで、

E及びDは同一の又は異なる基であって、直鎖状又は分岐鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、

z は0又は1であり、

R^8 、 R^9 、 R^{10} は同一の又は異なる基であって、水素原子又は直鎖状若しくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_4$ アルキルを表し、

また、 R^8 及び R^9 又は R^{10} がエポキシを有する2個の炭素と一緒に五員～七員アルキル環を構成することもできる) 40

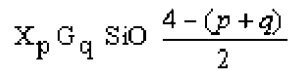
で定義される]

に相当する物質(D. 2a)、又は

b) 以下のもの：

(i) 次式：

【化 1 4】



(D.2 bi)

〔式中、

Xは式（D． 2 a）について上で定義した通りの基であり、

Gは触媒の活性に対して好ましくない作用がない一価炭化水素系基であって、1～8個の炭素原子を有するアルキル基（随意に1個以上のハロゲン原子で置換されたもの）及び
6～12個の炭素原子を有するアリール基から選択され、

pは1又は2であり、

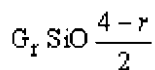
qは0、1又は2であり、

p+qは1、2又は3である〕

を有する少なくとも1種のシロキシル単位、及び

(ii) 随意としての、次式：

【化 1 5】



(D.2 bii)

(式中、Gは上記と同じ意味を持ち、

rは0、1、2又は3である)

を有する少なくとも1種のシロキシル単位

を含むエポキシ官能性ポリジオルガノシロキサンから成る物質（D． 2 b）。

【0054】

接着促進剤Dの最後の化合物（D． 3）に関しては、好ましい物質は、（D． 3）のキレート及び／又はアルコキシドの金属MがTi、Zr、Ge、Li又はMnから選択されるものである。より特定のにはチタンが好ましいということが指摘されるべきだ。これを
例えばブトキシタイプのアルコキシ基と組み合わせてもよい。

【0055】

接着促進剤Dは、

- ・（D． 1）単独、
- ・（D． 2）単独、
- ・（D． 1）+（D． 2）

から成ることができ、

また、2つの好ましい態様に従えば、

- ・（D． 1）+（D． 3）、
- ・（D． 2）+（D． 3）

から成ることができ、

最後に、最も好ましい態様に従えば、

（D． 1）+（D． 2）+（D． 3）

から成ることができる。

【0056】

本発明に従えば、接着促進剤を構成するための有利な組合せは、以下のものである：

・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）及びチタン酸ブチル。

【0057】

量的関係においては、（D． 1）、（D． 2）及び（D． 3）の間の重量割合は、これ

ら3種の合計に対する重量百分率で表して、以下の通りとすることができる。

- ・(D. 1) ≥ 10 、好ましくは15～70の範囲、さらにより一層好ましくは25～65の範囲、
- ・(D. 2) ≤ 90 、好ましくは70～15の範囲、さらにより一層好ましくは65～25の範囲、
- ・(D. 3) ≥ 1 、好ましくは5～25の範囲、さらにより一層好ましくは8～18の範囲

[(D. 1) 、 (D. 2) 及び (D. 3) のこれらの割合の合計は100%とする] 。

【0058】

より一層良好な接着特性のためには、(D. 2) : (D. 1) の重量比を2 : 1～0.5 : 1の範囲とするのが好ましく、1 : 1の比が特に好ましい。

10

【0059】

有利には、接着促進剤Dは、組成物Xの全成分の総重量に対して0.1～10重量%の割合、好ましくは0.5～5重量%の割合、より一層好ましくは1～3重量%の割合で存在させる。

【0060】

特定的実施形態に従えば、本発明に従う組成物Xは、少なくとも1種のフィラーEをもまた含む。

【0061】

本発明に従う組成物中に随意に含有されるフィラーEは、好ましくは無機物である。これらは特にケイ質のものであることができる。ケイ質材料である場合、それらは補強用又は半補強用フィラーとしての働きをすることができる。補強用ケイ質フィラーは、コロイドシリカ、ヒュームド及び沈降シリカ粉体、又はそれらの混合物から選択される。これらの粉体は、一般的に0.1 μm 未満の平均粒子寸法及び30 m^2/g 超、好ましくは30～350 m^2/g の範囲のBET比表面積を有する。また、ケイ藻土や石英粉末のような半補強用ケイ質フィラーを用いることもできる。非ケイ質無機材料に関しては、これらは半補強用又は増量用無機フィラーとして含ませることができる。単独で又は混合物として用いることができるこれらの非ケイ質フィラーの例には、カーボンプラック、二酸化チタン、酸化アルミニウム、水和アルミナ、膨張バーミキュライト、非膨張バーミキュライト、炭酸カルシウム（随意に脂肪酸で表面処理されたもの）、酸化亜鉛、マイカ、タルク、酸化鉄、硫酸バリウム及び消石灰がある。これらのフィラーは、一般的に0.001～300 μm の範囲の粒子寸法及び100 m^2/g 未満のBET表面積を有する。実施に当たっては、用いられるフィラーは石英とシリカとの混合物であるが、これに限定されるわけではない。フィラーは、任意の好適な物質で処理されたものであることができる。重量に関しては、組成物の全成分に対して1～50重量%の範囲、好ましくは1～40重量%の範囲の量のフィラーを用いるのが好ましい。

20

30

【0062】

本発明に従う組成物Xはまた、1種以上の慣用の機能性添加剤を含むこともできる。慣用の機能性添加剤の類としては、以下のものを挙げることができる。

- ・シリコン樹脂、
- ・接着性調整剤、
- ・粘稠度強化用添加剤、
- ・顔料、及び
- ・耐熱、耐油又は耐火用添加剤、例えば金属酸化物。

40

【0063】

シリコン樹脂は、よく知られていて商品として入手可能な分岐状オルガノポリシロキサンオリゴマー又はポリマーである。これらはそれらの構造中に式 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ (M単位)、 $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ (D単位)、 $\text{RSiO}_{3/2}$ (T単位) 及び $\text{SiO}_{4/2}$ (Q単位) のものから選択される少なくとも2個の異なる単位を有し、これらの単位の内の少なくとも1個はT又はQ単位である。

50

【0064】

基Rは同一であっても異なってもよく、直鎖状若しくは分岐鎖状 $C_1 \sim C_6$ アルキル、ヒドロキシル、フェニル又は3, 3, 3-トリフルオロプロピル基から選択される。アルキル基の例としては、メチル、エチル、イソプロピル、t-ブチル及びn-ヘキシル基を挙げることができる。

【0065】

分岐状オルガノポリシロキサンオリゴマー又はポリマーの例としては、MQ樹脂、MDQ樹脂、TD樹脂及びMDT樹脂（M、D及び／又はT単位がヒドロキシル官能基を有することができる）を挙げることができる。使用するのに特に好適な樹脂の例としては、ヒドロキシル化MDQ樹脂であってヒドロキシル基の重量含有率が0.2～10重量%の範囲であるものを挙げることができる。

10

【0066】

本発明に従う組成物Xは特に次のようにして得ることができる。まず最初に触媒Cを反応媒体中に導入し、次いで攪拌しながらオルガノポリシロキサンAを加える。最後にオルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物Bを導入し、混合物の温度を架橋温度に達するまで上昇させる。混合物の粘度が上昇したせいで攪拌が停止するまで、混合物を架橋温度に保つ。

【0067】

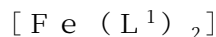
本発明の主題はまた、上で定義した組成物Xを70～200℃、好ましくは80～150℃、より一層好ましくは80～130℃の範囲の温度に加熱することから成る、シリコーン組成物を架橋させるための方法にもある。

20

【0068】

本発明の主題はまた、

- ・ケイ素原子に結合した $C_2 \sim C_6$ アルケニル基を1分子当たり少なくとも2個含む少なくとも1種のオルガノポリシロキサン化合物A、
- ・同一の又は異なるケイ素原子に結合した少なくとも2個の水素原子を1分子当たりを含む少なくとも1種のオルガノヒドロゲノポリシロキサン化合物B、
- ・次式：



（ここで、

30

記号Feは酸化状態IIの鉄を表し、

記号 L^1 は同一であっても異なってもよく、 β -ジカルボニラトアニオン又は β -ジカルボニル化合物のエノラトアニオンであるリガンドを表す)

に相当する錯体である少なくとも1種の触媒C、

- ・随意としての1種以上の接着促進剤D、及び
- ・随意としての1種以上のフィラーE

を含む架橋性組成物Xを70～200℃、好ましくは80～150℃、より一層好ましくは80～130℃の範囲の温度に加熱することによって得られる架橋したシリコーン材料Yにもある。

【0069】

40

本発明に従う組成物は、空気感受性ではないという利点を有し、従って不活性ではない雰囲気下（特に空气中）で使用して特に架橋させることができる。

【実施例】

【0070】

以下、非限定的実施例で本発明をさらに詳細に説明する。

【0071】

例： $M^{vi}D_{70}M^{vi}$ と $MD'_{50}M$ との架橋のための鉄系触媒

【0072】

I) 成分

【0073】

50

1) 式 $M^{Vi}D_{70}M^{Vi}$ のオルガノポリシロキサン A (オイル 100 g 当たりケイ素結合ビニル基 0.038 モル) (ここで、Vi はビニルであり; M^{Vi} は $(CH_3)_2ViSiO_{1/2}$ であり; D は $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ である)

【0074】

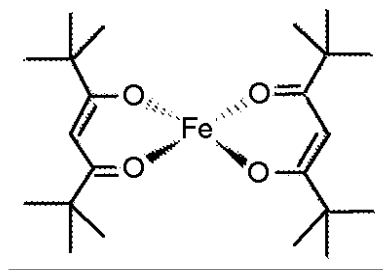
2) 式 $MD'_{50}M$ のオルガノヒドロゲノポリシロキサン B (オイル 100 g 当たりのケイ素結合水素原子 1.58 モル) (ここで、M は $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ であり; D' は $(CH_3)HSiO_{2/2}$ である)

【0075】

3) 触媒 (A) 及び (B)

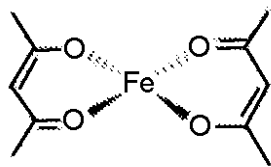
【化16】

10



(A) = [Fe(TMHD)₂]

20



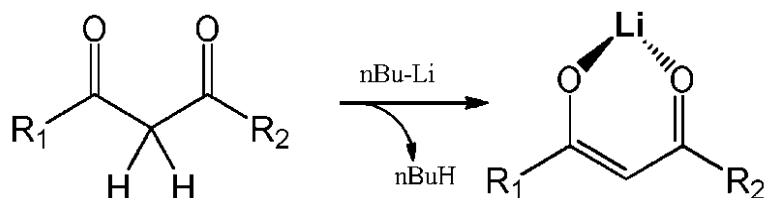
(B) = [Fe(acac)₂]

【0076】

30

触媒 (A) 及び (B) は、当業者によく知られた合成によって得られる。

【化17】



【0077】

40

acac 又は THMD 化合物 (供給元: Strem) は、第 1 段階において 1 当量の Bu-Li (供給元: Sigma-Aldrich) を用いて低温 (−78 °C) において脱プロトンされる。得られた塩をジエチルエーテルから再結晶する。得られる脱プロトンされたリガンド (リチウム塩) を、室温において THF 中に溶解させた塩化鉄 (FeCl₂) に加える (12 時間)。デカンテーションし、濾過し、濃縮した後に、錯体を THF から再結晶する。

【0078】

錯体 [Fe(acac)₂] は、橙がかった茶色固体の形にある。

【0079】

錯体 [Fe(THMD)₂] は、鮮やかな赤色のべつとした固体の形にある。

【0080】

50

II) 配合物及び結果：

【0081】

試験される各配合物について、触媒を計量して室温においてガラスフラスコ中に導入する。次いでオイル $M^{vi}D_{70}M^{vi}5$ gを導入し、次いでオイル $MD'_{50}MO.6$ gを導入する。所望の反応温度に加熱される油浴中でフラスコを攪拌する。オルガノヒドロゲノポリシロキサン($MD'_{50}M$)中のケイ素に結合した水素原子($Si-H$)対オルガノポリシロキサン($dvtms$)中のケイ素に結合したアルケニル基(この場合はビニル)($Si-CH=CH_2$)のモル比に相当する比Rは、4:1である。架橋の開始を測定する。架橋の開始とは、媒体中の粘度が上昇したことによって攪拌が停止した時と定義する。

【0082】

【表1】

表1:

	触媒	反応温度	触媒のモル% ⁽¹⁾	比R	雰囲気	架橋の開始
配合物1 (本発明)	$[Fe(acac)_2]$	200°C	2%	4:1	不活性ではない	6時間~20時間の間
配合物2 (本発明)	$[Fe(TMHD)_2]$	200°C	2%	4:1	不活性ではない	24 時間

(1) $dvtms$ 中のケイ素結合ビニル基($Si-CH=CH_2$)のモル数に対する鉄のモル%として表される

【0083】

結果は、触媒が2個のージカルボニルリガンドを有するFe(II)錯体である本発明に従う配合物1及び2が6時間~24時間の間に架橋することを示している。

フロントページの続き

(73)特許権者 506316557

センター ナショナル ド ラ ルシェルシュ サイエнтиフィーク
フランス エフー75794 パリ セデックス 16 リュー ミシェル アンジェ 3

(74)代理人 110000523

アクシス国際特許業務法人

(72)発明者 ヴァンサン・モンテーユ

フランス国エフ69003リヨン、リュ・カリー12

(72)発明者 ジャン・レイノー

フランス国エフ69100ビルールバンヌ、クール・ド・ラ・レピュブリック16

(72)発明者 デルフィーヌ・クロゼ

フランス国エフ69100ビルールバンヌ、リュ・クレマン・ミシュット32

(72)発明者 マガリ・ブスキエ

フランス国エフ69003リヨン、リュ・カリー12

(72)発明者 セバスチャン・マロ

フランス国エフ69008リヨン、リュ・サントス・デュモン16

審査官 三原 健治

(56)参考文献 特開2006-131813 (JP, A)

特開2007-106905 (JP, A)

特表2004-519544 (JP, A)

米国特許出願公開第2002/0142174 (US, A1)

特開2009-263552 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L

C08K

C08G

CAplus/REGISTRY (STN)