

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2022-525266
(P2022-525266A)

(43)公表日 令和4年5月11日(2022.5.11)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 G 18/22 (2006.01) C 0 8 G 18/22 4 J 0 3 4

C 0 8 G 18/28 (2006.01) C 0 8 G 18/28 0 9 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全75頁)

(21)出願番号	特願2022-502323(P2022-502323)	(71)出願人	521425179
(86)(22)出願日	令和2年3月20日(2020.3.20)		ポリュウー ゲーエムペーハー
(85)翻訳文提出日	令和3年11月12日(2021.11.12)		ドイツ国 4 6 1 4 7 オーバーハウゼン
(86)国際出願番号	PCT/EP2020/057864		, オットー - ロエレン - シュトラーセ 1
(87)国際公開番号	WO2020/193430	(74)代理人	100078282
(87)国際公開日	令和2年10月1日(2020.10.1)		弁理士 山本 秀策
(31)優先権主張番号	19165363.3	(74)代理人	100113413
(32)優先日	平成31年3月26日(2019.3.26)		弁理士 森下 夏樹
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100181674
(31)優先権主張番号	19191328.4		弁理士 飯田 貴敏
(32)優先日	令和1年8月12日(2019.8.12)	(74)代理人	100181641
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 石川 大輔
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA	(74)代理人	230113332
	最終頁に続く		弁理士 山本 健策
		(72)発明者	ランガーバインス, クラウス
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリル化ポリマーを調製するための組成物および方法ならびにその使用

(57)【要約】

本発明は、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物による触媒作用下での水分架橋性ポリマーを含む組成物、およびその調製方法、ならびに C A S E セクター (コーティング剤、接着剤、シーラントおよびエラストマー)、とりわけ接着剤およびシーラントの分野における、組成物の使用に関する。本発明の中心は、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物によって触媒される、少なくとも 1 つのイソシアネート含有化合物と少なくとも 1 つのイソシアネート反応性化合物との反応による、シリル化ポリマー (S i P) の提供である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物によって触媒される、少なくとも 1 つのイソシアネート反応性化合物、とりわけ少なくとも 1 つのヒドロキシ官能基化ポリマー (構成成分 A)、および少なくとも 1 つのイソシアネート基を有する 1 つまたはそれより多くの化合物 (構成成分 B) の合成によって得ることができる少なくとも 1 つのシリル化ポリマー (S i P) を含む、組成物。

【請求項 2】

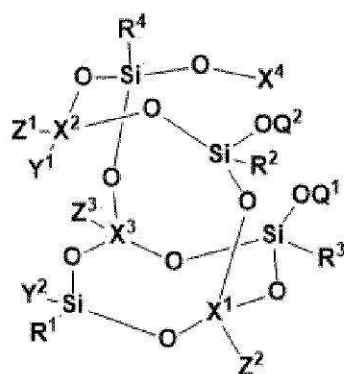
前記金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、一般式 $R^* q Si r O s M t$ を有しており、 R^* がそれぞれ、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 2 0 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 6 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 2 0 - アルケニル、必要に応じて置換されている C 6 ~ C 1 0 - アリール、- O H および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル) からなる群から独立して選択され、M がそれぞれ、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、1 0 および 1 1 族の金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族の金属からなる群から、好ましくは Na、Z n、S c、N d、T i、Z r、H f、V、F e、P t、C u、G a、S n および B i からなる群から、とりわけ好ましくは Z n、T i、Z r、H f、V、F e、S n および B i からなる群から独立して選択され、q が、4 ~ 1 9 の整数であり、r が、4 ~ 1 0 の整数であり、s が、8 ~ 3 0 の整数であり、t が、1 ~ 8 の整数である

ことを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、一般構造 (I)

【化 2 6】



(I)

を有し、式中、

X 1、X 2 および X 3 は、S i および M 1 から独立して選択され、M 1 は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、1 0 および 1 1 族の金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族の金属からなる群から、好ましくは Na、Z n、S c、N d、T i、Z r、H f、V、F e、P t、C u、G a、S n および B i からなる群から、とりわけ好ましくは Z n、T i、Z r、H f、V、F e、S n および B i からなる群から選択され、

Z 1、Z 2 および Z 3 は、L 2、R 5、R 6 および R 7 からなる群から独立して選択され

、 L^2 は、 $-OH$ および $-O-$ ($C^1 \sim C^{10}$ - アルキル)、とりわけ $-O-$ ($C^1 \sim C^8$ - アルキル) もしくは $-O-$ ($C^1 \sim C^6$ - アルキル) からなる群から選択されるか、または L^2 は、 $-OH$ 、 $-O-$ - メチル、 $-O-$ - エチル、 $-O-$ - プロピル、 $-O-$ - ブチル、 $-O-$ - オクチル、 $-O-$ - イソプロピルおよび $-O-$ - イソブチルからなる群から選択され、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、必要に応じて置換されている $C^1 \sim C^{20}$ - アルキル、必要に応じて置換されている $C^3 \sim C^8$ - シクロアルキル、必要に応じて置換されている $C^2 \sim C^{20}$ - アルケニルおよび必要に応じて置換されている $C^5 \sim C^{10}$ - アリールからなる群から独立して選択され、
 Y^1 および Y^2 は、独立して、 $-O-M^2-L^3 \Delta$ であるか、または Y^1 および Y^2 は、結合して一緒になって、 $-O-M^2(L^3 \Delta)-O-$ もしくは $-O-$ であり、 L^3 は、
 $-OH$ および $-O-$ ($C^1 \sim C^{10}$ - アルキル)、とりわけ $-O-$ ($C^1 \sim C^8$ - アルキル) もしくは $-O-$ ($C^1 \sim C^6$ - アルキル) からなる群から選択されるか、または L^3 は、
 $-OH$ 、 $-O-$ - メチル、 $-O-$ - エチル、 $-O-$ - プロピル、 $-O-$ - ブチル、 $-O-$ - オクチル、 $-O-$ - イソプロピルおよび $-O-$ - イソブチルからなる群から選択され、 M^2 は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、
とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族の金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族の金属からなる群から、好ましくは Na 、 Zn 、 Sc 、 Nd 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Fe 、 Pt 、 Cu 、 Ga 、 Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Fe 、 Sn および Bi からなる群から選択され、
 X^4 は、 $-M^3 L^1 \Delta$ または M^3 であり、 Q^1 および Q^2 は、 H であるか、またはそれぞれは、 M^3 につながっている単結合であり、 L^1 は、 $-OH$ および $-O-$ ($C^1 \sim C^{10}$ - アルキル)、とりわけ $-O-$ ($C^1 \sim C^8$ - アルキル) もしくは $-O-$ ($C^1 \sim C^6$ - アルキル) からなる群から選択されるか、または L^1 は、 $-OH$ 、 $-O-$ - メチル、 $-O-$ - エチル、 $-O-$ - プロピル、 $-O-$ - ブチル、 $-O-$ - オクチル、 $-O-$ - イソプロピルおよび $-O-$ - イソブチルからなる群から選択され、 M^3 は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、
とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族の金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族の金属からなる群から、好ましくは Na 、 Zn 、 Sc 、 Nd 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Fe 、 Pt 、 Cu 、 Ga 、 Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Fe 、 Sn および Bi からなる群から選択されるか、
あるいは
 X^4 は、 $-M^3 L^1 \Delta$ であり、 Q^2 は、 H であるか、または M^3 に繋がっている単結合であり、 Q^1 は、 H 、 $M^4 L^4 \Delta$ または $-SiR^8$ であり、 M^4 は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、
とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族の金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族の金属からなる群から、好ましくは Na 、 Zn 、 Sc 、 Nd 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Fe 、 Pt 、 Cu 、 Ga 、 Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn 、 Ti 、 Zr 、 Hf 、 V 、 Fe 、 Sn および Bi からなる群から選択され、
 L^4 は、 $-OH$ および $-O-$ ($C^1 \sim C^{10}$ - アルキル)、とりわけ $-O-$ ($C^1 \sim C^8$ - アルキル) もしくは $-O-$ ($C^1 \sim C^6$ - アルキル) からなる群から選択されるか、または L^4 は、 $-OH$ 、 $-O-$ - メチル、 $-O-$ - エチル、 $-O-$ - プロピル、 $-O-$ - ブチル、 $-O-$ - オクチル、 $-O-$ - イソプロピルおよび $-O-$ - イソブチルからなる群から選択され、 R^8 は、必要に応じて置換されている $C^1 \sim C^{20}$ - アルキル、必要に応じて置換されている $C^3 \sim C^8$ - シクロアルキル、必要に応じて置換されている $C^2 \sim C^{20}$ - アルケニル

および必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリールからなる群から選択されるか、

あるいは

X 4、Q 1 および Q 2 は、独立して、 $-M^3L^1\Delta$ であるか、

あるいは

X 4 は、 $-Si(R^8)-O-M^3L^1\Delta$ であり、Q 2 は、X 4 の前記ケイ素原子に繋がった単結合であり、Q 1 は $-M^4L^4\Delta$ であるか、

あるいは

X 4 は、 $-Si(R^8)-O-M^3L^1\Delta$ であり、Q 2 は、X 4 の前記ケイ素原子に繋がった単結合であり、Q 1 は、X 4 の M 3 の原子につながった単結合である

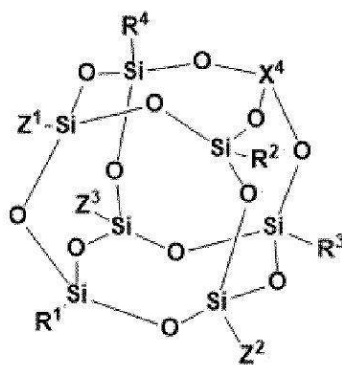
10

ことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、構造式 (I I)

【化 2 7】



20

(II)

を有し、式中、X 4、R 1、R 2、R 3、R 4、Z 1、Z 2 および Z 3 は、請求項 4 に記載の通り定義されている

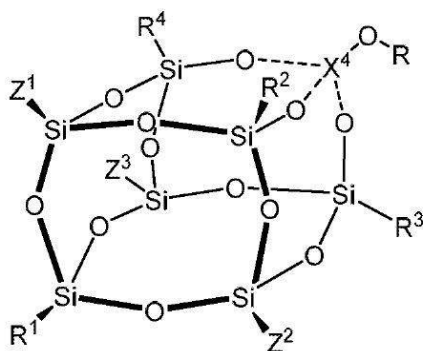
ことを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】

30

構造 (I V) の前記金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、金属シルセスキオキサン

【化 2 8】



40

(IV)

であり、式中、

- X 4 は、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族の金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族の金属からなる群から、好ましくは Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn および Bi からなる群から、とり

50

わけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から、最も好ましくはTiおよびSnからなる群から選択され、最も好ましくはTiであり、

- X⁴は、ORに繋がっており、Rは、-H、-メチル、-エチル、-プロピル、-ブチル、-オクチル、-イソプロピルおよび-イソブチルからなる群から選択され、Z¹、Z²およびZ³は、それぞれ独立して、C¹~C²⁰-アルキル、C³~C⁸-シクロアルキル、C²~C²⁰-アルケニルおよびC⁵~C¹⁰-アリールであり、とりわけメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル、ブテニルおよびフェニルおよびベンジルからなる群から選択され、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、C¹~C²⁰-アルキル、C³~C⁸-シクロアルキル、C²~C²⁰-アルケニルおよびC⁵~C¹⁰-アリールであり、とりわけメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル、ブテニルおよびフェニルおよびベンジルからなる群から選択される

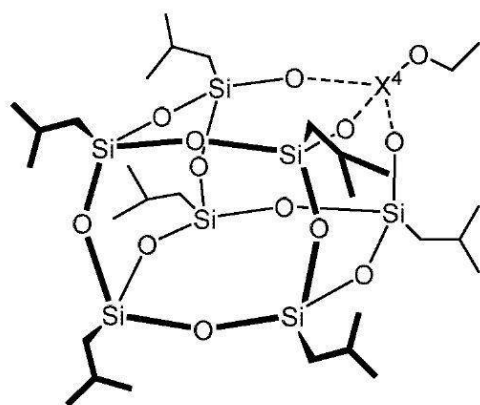
10

ことを特徴とする、請求項4に記載の組成物。

【請求項6】

前記金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物が、構造(IVb)の金属シルセスキオキサン

【化29】



(IVb)

20

30

であり、式中、X⁴は、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から、最も好ましくはTi(およびしたがって、ヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)エトキシド(TiPOSS)となる)およびSn(およびしたがって、ヘプタイソブチルPOSS-スズ(IV)エトキシド(SnPOSS)となる)からなる群から選択され、最も好ましくはTi(およびしたがって、ヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)エトキシド(TiPOSS)となる)である

40

ことを特徴とする、請求項5に記載の組成物。

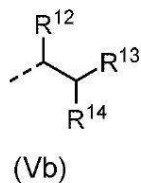
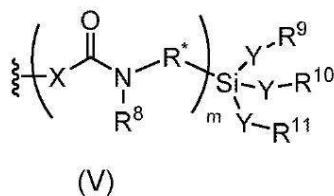
【請求項7】

前記シリル化ポリマー(SiP)のポリマー主鎖(P)が、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエーテル、ポリエステル、フェノール樹脂、ポリアルキレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、ポリカプロラクトン、ポリブタジエンもしくはポリイソブレンおよびポリカーボネートまたはそれらの混合物からなる群から、好ましくはポリウレタン、ポリウレア、ポリ(メタ)アクリレートもしくはポリエーテルまたはそれらの混合物、最も好ましくはポリエーテルからなる群から選択される構成物質を有することを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項8】

50

前記シリル化ポリマー（SiP）が、一般式（V）の少なくとも2つの末端基
【化30】



を有し、式中、

- Xは、C、Siまたはヘテロ原子であり、これらは、これらの原子価に応じて、1つまたはそれより多くのR⁸ラジカル、好ましくはC、N、O、P、S、より好ましくはC、NまたはO、最も好ましくはNまたはOを必要に応じて有しており、それぞれは、前記ポリマー主鎖中の炭素に結合しており、

- R^{*}は、0であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₅-アルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-アリール基であり、R^{*}=0である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、

- Yはそれぞれ、独立して、Oであるか、またはR⁹、R¹⁰もしくはR¹¹ラジカルのそれぞれへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも1つのYはOであり、

- R⁸は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₁₆-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₆-アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₆-アルキニル基、必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-アリール基、または一般構造（Vb）のラジカルであり、

- R¹²およびR¹⁴は、それぞれ独立して、Hであるか、または-R¹⁵、-COOR¹⁵および-CNからなる群からのラジカルであり、

- R¹³は、Hであるか、または-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵および-SO₂OR¹⁵からなる群からのラジカルであり、

- R¹⁵は、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも1個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、

- R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₅-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₀-アルケニル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-アリール基であり、

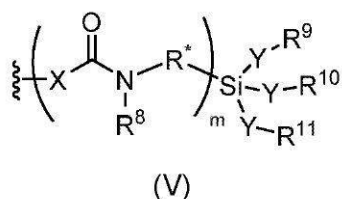
- mは、0または1であり、m=0である場合、前記ケイ素原子は、前記ポリマー主鎖（P）中の炭素に直接結合している

ことを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項9】

前記シリル化ポリマー（SiP）が、前記一般式（V）の少なくとも2つの末端基

【化31】



（式中、

10

20

30

40

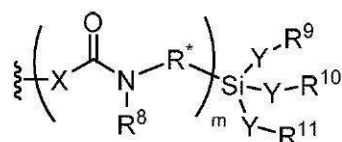
50

- X は、N または O であり、N は、必要に応じて、R⁸ ラジカルを有しており、
 - R^{*} は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₂₀ - アルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₂ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₂ - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₁₅ - アルキル基であり、R^{*} = 0 である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、
 - Y - R⁹ および Y - R¹⁰ 中の Y は O であり、Y - R¹¹ 中の Y は、O またはそれぞれの R¹¹ ラジカルへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、
 - R⁸ は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₁₀ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₁₀ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₁₀ - アルキニル基、必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₀ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₀ - アリール基、または請求項 9 に記載の前記一般構造 (Vb) のコハク酸誘導体であり、
 - R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₄ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₅ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₀ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₀ - アリール基、好ましくは独立して、H または C₁ ~ C₂ - アルキル基であり、
 - m は、0 または 1 であり、m = 0 である場合、前記ケイ素原子は、前記ポリマー主鎖 (P) 中の炭素に直接結合しており、好ましくは m = 1 である)
- を有するポリエーテルポリマー主鎖を有することを特徴とする、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

前記シリル化ポリマー (SiP) が、前記一般式 (V) の少なくとも 2 つの末端基

【化 32】



(V)

30

(式中、

- R^{*} は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状または分岐状 C₁ ~ C₁₅ - アルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₆ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₆ - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₁₀ - アルキル基、より好ましくは C₁ - アルキル基 (= アルファ - シラン) または C₃ - アルキル基 (= ガンマ - シラン) であり、R^{*} = 0 である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、
- R⁸ は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₈ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₈ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₈ - アルキニル基、必要に応じて置換されている C₄ ~ C₆ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₆ - アリール基であり、
- R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₄ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₅ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₆ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₆ - アリール基、好ましくは独立して、H または C₁ ~ C₂ - アルキル基であり、

50

- m は、0 または 1 であり、m = 0 である場合、前記ケイ素原子は、前記ポリマー主鎖 (P) 中の炭素に直接結合しており、好ましくは m = 1 である)

を有するポリエーテルポリマー主鎖を有することを特徴とする、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

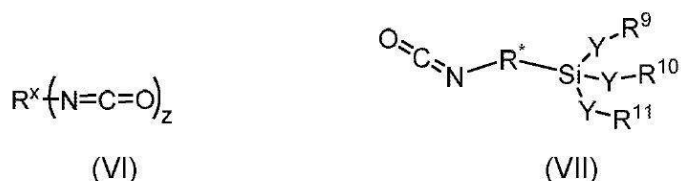
前記ヒドロキシ官能基化ポリマー (構成成分 A) が、ポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、とりわけポリオキシエチレンジオールおよび / もしくはポリオキシエレントリオールならびに / またはポリオキシプロピレンジオールおよび / もしくはポリオキシプロピレントリオール、KOH 触媒によるヒドロキシ官能基化ポリエーテル、または二重金属シアン化物錯体触媒による (DMC 触媒による) ヒドロキシ官能基化ポリエーテル、あるいはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

10

【請求項 12】

構成成分 B が、一般構造 (VI) の芳香族および / もしくは脂肪族イソシアネート (Iso) またはそれらの混合物、あるいは一般構造 (VII) のイソシアナトシラン (Iso - Si) またはそれらの混合物

【化 33】



20

からなる群から選択され、式中、

- R^x は、炭素含有基、好ましくは少なくとも 1 つの芳香族基もしくは脂肪族基またはそれらの混在、より好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 16 - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 2 ~ C 16 - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 2 ~ C 16 - アルキニル基、必要に応じて置換されている C 4 ~ C 14 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 14 - アリール基、最も好ましくはジフェニルメタン、トルエン、ジシクロヘキシルメタン、ヘキサンまたはメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルであり、

30

- Y はそれぞれ、独立して、O であるか、または R⁹、R¹⁰ もしくは R¹¹ ラジカル のそれぞれへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも 1 つの Y は O であり、

- z は、少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2 であり、

- R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 5 - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 2 ~ C 10 - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 8 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 8 - アリール基であり、

40

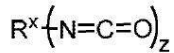
- R^{*} は、O であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 25 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 18 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 18 - アリール基であり、R^{*} = O である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合していることを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 13】

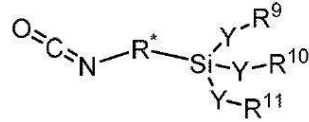
構成成分 B が、前記一般構造 (VI) の芳香族および / もしくは脂肪族イソシアネート (Iso) またはそれらの混合物、あるいは前記一般構造 (VII) のイソシアナトシラン (Iso - Si) またはその混合物

50

【化 3 4】



(VI)



(VII)

からなる群から選択され、式中、

- R^x は、ジフェニルメタン、トルエン、ジシクロヘキシルメタン、ヘキサンまたはメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシル、好ましくはジフェニルメタンまたはヘキサンまたはメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシル、最も好ましくはジフェニルメタンまたはメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルであり、
- z は、少なくとも 2、好ましくは 2 であり、
- $Y - R^9$ および $Y - R^{10}$ 中の Y は O であり、 $Y - R^{11}$ 中の Y は、 O またはそれぞれの R^{11} ラジカルへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、
- R^9 、 R^{10} および R^{11} は、独立して、 H 、必要に応じて置換されている直鎖状または分岐状 $C1 \sim C3$ - アルキル基であり、
- R^* は、 O であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C1 \sim C15$ - アルキル基、または必要に応じて置換されている $C4 \sim C6$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C4 \sim C6$ - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C1 \sim C10$ - アルキル基、より好ましくは $C1$ - アルキル基 (= アルファ - シラン) または $C3$ - アルキル基 (= ガンマ - シラン) であり、 $R^* = O$ である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合していることを特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記一般構造 (VI) の少なくとも 1 つのイソシアネート (Iso) が、とりわけ 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - MDI)、2, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (2, 4' - MDI)、2, 2' - メチレンジフェニルイソシアネート (2, 2' - MDI) からのポリマー状、オリゴマー状およびモノマー状メチレンジフェニルイソシアネート (MDI)、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン (H12MDI)、2 - メチルペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアネート、ドデカメチレン 1, 12 - ジイソシアネート、リシンおよびリシンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 4 - ジイソシアネート、ペルヒドロ (ジフェニルメタン 2, 4' - ジイソシアネート)、ペルヒドロ (ジフェニルメタン 4, 4' - ジイソシアネート)、1, 4 - ジイソシアナト - 2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサン (TMCDI)、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (= イソホロンジイソシアネートまたは IPDI)、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (HDI) もしくはその三量体 (HDI 三量体)、2, 2, 4 - および / もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート、1, 4 - ビス (イソシアナト) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアナト) ベンゼン (PPDI)、1, 3 - および / もしくは 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、 m - および / もしくは p - キシリレンジイソシアネート (m - および / または p - XDI)、 m - および / もしくは p - テトラメチルキシリレン 1, 3 - ジイソシアネート、 m - および / もしくは p - テトラメチルキシリレン 1, 4 - ジイソシアネート、ビス (1 - イソシアナト - 1 - メチルエチル) ナフタレン、1, 3 - ビス (イソシアナト - 4 - メチルフェニル) - 2, 4 - ジオキソ - 1, 3 - ジアゼチジン、ナフタレン 1, 5 - ジイソシアネート (NDI)、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル (ODI)、トリレン 2, 4 - および / もしくは 2, 6 - ジイソシアネート (TDI)、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼンまたはそれらの混合物、好ましくは 4, 4'

10

【化 3 5】



30

【化 3 6】



50

じて置換されている C 4 ~ C 1 8 - アリール基、または前記一般構造 (V b) のラジカルであり、

- R * は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 2 5 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 8 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 8 - アリール基であり、R * = 0 である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、

- R 1 2 および R 1 4 は、それぞれ独立して、H であるか、または - R 1 5、- C O O R 1 5 および - C N からなる群からのラジカルであり、

- R 1 3 は、H であるか、または - C H 2 - C O O R 1 5、- C O O R 1 5、- C O N H R 1 5、- C O N (R 1 5)、- C N、- N O 2、- P O (O R 1 5) 2、- S O R 1 5 および - S O 2 O R 1 5 からなる群からのラジカルであり、

- R 1 5 は、1 ~ 2 0 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも 1 個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、

- R 9、R 1 0、R 1 1 は、請求項 8 または 9 に記載の通り定義されており、

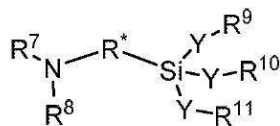
- Y はそれぞれ、独立して、O であるか、または R 9、R 1 0 もしくは R 1 1 ラジカル of それぞれへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも 1 つの Y は O である)

が選択されるか、またはそれらの混合物であることを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載の組成物。

【請求項 1 8】

前記一般構造 (V I I I) の少なくとも 1 つのアミノシラン (A m S i)

【化 3 7】



(VIII)

(式中、

- R 8 は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 1 0 - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 2 ~ C 1 0 - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 2 ~ C 1 0 - アルキニル基、必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 0 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 0 - アリール基、または請求項 1 9 に記載の前記一般構造 (V b) のコハク酸誘導体であり、

- R * は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 2 0 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 2 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 2 - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 1 5 - アルキル基、より好ましくは C 1 - アルキル基 (= アルファ - シラン) または C 3 - アルキル基 (= ガンマ - シラン) であり、R * = 0 である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、

- R 9、R 1 0、R 1 1 は、請求項 8 または 9 に記載の通り定義されており、好ましくは R 9、R 1 0、R 1 1 は、メチル基もしくはエチル基、またはそれらの混在であり、

- Y - R 9 および Y - R 1 0 中の Y は O であり、Y - R 1 1 中の Y は、O またはそれぞれの R 1 1 ラジカルへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方である)

が選択されるか、またはそれらの混合物であることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の組成物。

【請求項 1 9】

前記一般構造 (V I I I) のアミノシラン (A m S i) が、N - [3 - (トリメトキシシ

リル)メチル]ブチルアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)メチル]ブチルアミン、
 N-[3-(トリメトキシシリル)エチル]ブチルアミン、N-[3-(トリエトキシ
 シリル)エチル]ブチルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルア
 ミン、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ブチルアミン、N-[3-(トリメ
 トキシシリル)ブチル]ブチルアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)ブチル]ブチ
 ルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)ペンチル]ブチルアミン、N-[3-(トリ
 エトキシシリル)ペンチル]ブチルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)ヘキシ
 ル]ブチルアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)ヘキシル]ブチルアミン、3-ア
 ミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、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、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノコハク酸ジ
 エチルエステル、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノコハク酸ジエチルエス
 テルまたはそれらの混合物、好ましくはN-[3-(トリメトキシシリル)メチル]ブチ
 ルアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)メチル]ブチルアミン、N-[3-(トリ
 メトキシシリル)プロピル]ブチルアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル
]ブチルアミン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノコハク酸ジエチルエス
 テル、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノコハク酸ジエチルエステル、より
 好ましくはN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミン、N-[3-(トリ
 エトキシシリル)プロピル]ブチルアミン、N-[3-(トリエトキシシリル)メチル
]ブチルアミン、N-[3-(トリメトキシシリル)メチル]ブチルアミンまたはそれら
 の混合物からなる群から選択されることを特徴とする、先行する請求項のいずれかに記載
 の組成物。

【請求項20】

(i) 先行する請求項のいずれかに記載の金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)
)化合物、とりわけ請求項5もしくは6に記載のヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)
)エトキシド(TiPOSS)、請求項5もしくは6に記載のヘプタイソブチルPOSS
 -スズ(IV)エトキシド(SnPOSS)、またはそれらの混合物を使用して、少な
 くとも1つのイソシアネート反応性化合物、とりわけ請求項11に記載のヒドロキシ官能
 基化ポリマーと、請求項12、13もしくは14のいずれかに記載の1つもしくはそれよ
 り多くのイソシアネート(Iso)、または請求項12、13もしくは15のいずれかに
 記載の1つもしくはそれより多くのイソシアナトシラン(Iso-Si)とを組み合わせ
 ることにより、ポリマーを合成するステップと、

(ii) ステップ(i)に由来する前記ポリマーと、先行する請求項のいずれかに記載の
 ジラウリン酸ジブチルスズ(DBTL)または金属-シロキサン-シラノール(シラノレ
 ート)化合物、とりわけ請求項5もしくは6に記載のヘプタイソブチルPOSS-チタン
 (IV)エトキシド(TiPOSS)、請求項5もしくは6に記載のヘプタイソブチルP
 OSS-スズ(IV)エトキシド(SnPOSS)、またはそれらの混合物から選択され
 る触媒とを必要に応じて混合するステップと

を含む、先行する請求項のいずれかに記載の組成物を生成する方法。

【請求項21】

(i) <80 の温度、好ましくは<60 の温度、とりわけ好ましくは室温において、
 先行する請求項のいずれかに記載の金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化
 合物、とりわけ請求項5もしくは6に記載のヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)エ
 トキシド(TiPOSS)、請求項5もしくは6に記載のヘプタイソブチルPOSS-ス
 ズ(IV)エトキシド(SnPOSS)、またはそれらの混合物を使用して、請求項11
 に記載のヒドロキシ官能基化ポリマーからなる群から選択される少なくとも1つのヒドロ
 キシ官能基化ポリマーであって、500~35000g/mol、好ましくは約2000
 g/molまたは約19000g/molの数平均モル質量(Mn)を有するヒドロキシ
 官能基化ポリマー、またはそれらの混合物と、請求項12、13もしくは14のいずれか
 に記載の1つもしくはそれより多くのイソシアネート(Iso)、または請求項12、1

3 もしくは 15 のいずれかに記載の 1 つもしくはそれより多くのイソシアナトシラン (I s o - S i)、好ましくは 3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネートもしくは 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート、またはそれらの混合物とを組み合わせることにより、ポリマーを合成するステップと、

(i i) ステップ (i) に由来する前記ポリマーと、先行する請求項のいずれかに記載のジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) または金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項 5 もしくは 6 によるヘプタイソブチル P O S S - チタン (I V) エトキシド (T i P O S S)、請求項 5 もしくは 6 に記載のヘプタイソブチル P O S S - スズ (I V) エトキシド (S n P O S S)、またはそれらの混合物から選択される触媒とを必要に応じて混合するステップと

10

を含む、請求項 20 に記載の組成物を生成する方法。

【請求項 22】

各場合において、ステップ (i) から得られた前記ポリマーを、請求項 17、18 または 19 に記載のアミノシラン (A m S i) と、好ましくは N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ブチルアミンもしくは N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ブチルアミンまたはそれらの混合物とを反応させたことを特徴とする、請求項 20 または 21 に記載の組成物を生成する方法。

【請求項 23】

先行する請求項のいずれかに記載のシリル化ポリマー。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、水分架橋性ポリマーを含む組成物、および水分架橋性ポリマー、とりわけシラン官能性ハイブリッドポリマーの生成方法、および水分架橋性ポリマー自体に関する。さらなる態様では、本発明は、例えば、接着剤およびシーラントなどの、C A S E セクター (コーティング剤、接着剤、シーラントおよびエラストマー) におけるこれらの組成物の使用に関する。

【0002】

例えば、室温において、水または空気湿度に接触して縮合する (「架橋する」) シリル化ポリウレタンなどのポリマーが、長い間、知られてきた。それらは、水分架橋性ポリマーとも呼ばれる。シラン基の含有率およびその構造を含めた因子に応じて、広い網状の三次元ネットワークまたは高度に架橋した系の長鎖ポリマーを形成することが可能である。

30

【背景技術】

【0003】

水分架橋性ポリマー、とりわけシリル化ポリウレタンは、接着剤およびシーラントとして、長い間、様々な用途が見出されている。例えば、ジメチルポリシロキサンに基づいた従来のシリコーン接着剤およびシーラント、ならびに遊離イソシアネート基を有するポリウレタン接着剤およびシーラントの分野は、シラン末端接着剤およびシーラントを含むよう開発されてきた。

【0004】

40

ポリウレタン含有材料 (P U) の生成では、当業者は、例えば、E P 3 0 6 3 2 0 9 (B 1) および U S 7 , 7 3 7 , 2 2 8 (B 2) からの触媒として、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物があることを根本的に認識している。

【0005】

E P 2 9 8 9 1 5 5 (B 1) は、オリゴマー状メタロシルセスキオキサン (P O M S) を使用する、シリル化ポリマー (S i P)、とりわけシリル化ポリウレタンの硬化についてさらに開示している。水分架橋性シリル化ポリマーは、一般に、貯蔵安定性が低い。したがって、貯蔵中に、例えば、個々の組成物に水捕捉剤を添加することによって、ポリマーの安定性を向上させるための手段が、典型的に必要とされている。

したがって、貯蔵安定性の改善した少なくとも 1 つのシリル化ポリマー (S i P) を含む

50

組成物を提供することが本発明の目的である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】欧州特許第3,063,209号明細書

【特許文献2】米国特許第7,737,228号明細書

【特許文献3】欧州特許第2,989,155号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

10

本目的は、請求項1により得ることが可能な組成物を提供することによって、本発明により実現される。有益な開発が、従属請求項またはさらなる独立請求項の主題である。

【0008】

したがって、本発明の中心は、金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物によって触媒される、少なくとも1つのイソシアネート含有化合物と少なくとも1つのイソシアネート反応性化合物との反応による、シリル化ポリマー(SiP)の提供である。金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物によって触媒される、少なくとも1つのヒドロキシ官能基化ポリマー(「ヒドロキシ官能性ポリマー」でもある)と少なくとも1つのイソシアネート基を有する化合物との合成によって得ることができるシリル化ポリマーが特に好ましい。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明により創出されるシリル化ポリマーが改善された貯蔵安定性を有することが、驚くべきことに見出された。これは、例えば、こうして創出されたSiPの硬化において、従来の触媒の存在下で合成されたSiPと比較すると、繊維時間および/または不粘着時間の延長が観察されるという点で示される。これは、硬化のためにさらなる触媒を添加しない場合と、さらなる触媒の添加後の場合の両方において当てはまる(表Aを参照されたい)。

【0010】

当業者は、硬化操作の速度のパラメータとして、繊維時間および不粘着時間があることを認識している。繊維時間(膜時間とも呼ばれる)は、ポリマーの硬化反応または架橋の開始を示す。不粘着時間は、外側膜の硬化が最後まで完了した結果を示す値を提示する。具体的には、シリル化ポリマー(SiP)の生成でさえも、触媒として少なくとも1つの金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物を使用することが、結果として得られる貯蔵安定性に関して、特に有効であることが見出されている。繊維時間および/または不粘着時間の延長にも関わらず、本発明によるシリル化ポリマー(SiP)は、良好かつ適度な硬化性を有する。

30

【0011】

金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物の本発明による使用により、より低い温度において、シリル化ポリマー(SiP)の合成を行うことがさらに驚くべきことに可能になる。合成は、80 未満、好ましくは60 未満、より好ましくは40 未満の温度、最も好ましくは室温でさえも、好ましいことに可能である。より低い温度であることの利点の1つは、望ましくない副生物(例えば、ウレイドホルムアミド)の形成が低減されることである。これは、架橋反応の一層高い特異性に寄与し得る。

40

【0012】

より低いエネルギー需要による資源の保全および望ましくない副生物の低減に加え、本発明による組成物はまた、改善された加工性も有し得る。これは、従来の触媒を用いて創出したSiPに比べると、本発明による組成物の一部の状況下で典型的な、粘度がより低いことに起因することができる。先行技術による触媒としてDBTLの使用および本発明によるTiPOSS(本発明により使用される触媒の例として)の使用によって創出された

50

組成物の粘度、ならびにそれらの反応性の比較が表 A に示されている。

【 0 0 1 3 】

本発明による組成物のさらなる利点は、スズ含有触媒の使用のレベルを低減するか、またはその使用を完全に回避することが可能となることである。

【 0 0 1 4 】

本発明によるシリル化ポリマー (S i P) の生成および本発明による組成物のその後の硬化の両方において、触媒としての金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物の特定の効率により、触媒の使用を総合的に低減することができる。シリル化ポリマー (S i P) の生成に使用する反応剤により、必要とされる触媒の量は、 2 0 ~ 5 0 0 0 p p m の範囲、好ましくは 2 0 ~ 2 0 0 p p m の範囲、または 3 0 0 0 ~ 4 8 0 0 p p m の範囲にあることができる。

10

【 0 0 1 5 】

この効率はまた、本発明による組成物が、本発明を用いて得られた S i P の反応性を過度に低下させることなく、エトキシ官能基化シランの使用を可能にするということに現れる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 6 】

「ポリマー」とは、鎖状または分岐状分子 (マクロ分子) から構成される化学化合物であるが、モノマーと呼ばれるいくつかの同じ / 等しい単位、または異なる単位からなる。ポリマーはまた、オリゴマーも含む。オリゴマーは、より少ない数の単位を有するポリマーである。別に明示的に異なって定義されない限り、オリゴマーは、本発明によるポリマーの概念に含まれる。ポリマーは、ホモポリマー (= 1 種のモノマー単位だけからなる) 、コポリマー (= 2 種またはそれより多種のモノマー単位からなる) として、またはポリマー混合物 (= ポリマー合金、ポリマーブレンド、すなわち様々なポリマーおよびコポリマーの混合物) として存在し得る。

20

【 0 0 1 7 】

本発明の文脈では、「シリル化ポリマー」は、互換的に、SMP、STPまたはSiPとも称される、シラン修飾ポリマー、シラン官能性ポリマーまたはシラン末端ポリマーである。この定義は、ポリマー、重縮合物または重付加物を含む。

【 0 0 1 8 】

これはまた、水の添加または水を構成物質とするもしくは含む混合物を介する、あるいは空気湿度との接触によるどちらかによる水の影響下で、好ましくは触媒の追加使用を伴って、硬化することができる水分硬化性ポリマーも含む。

30

【 0 0 1 9 】

シラン官能性ポリマーはまた、一般使用において、および本発明によれば、ハイブリッドポリマーとも称される。これらのポリマーは、アルコキシシラン基の硬化化学とポリオールまたはポリウレタンの化学とを組み合わせることができる。アルコキシシラン基は、シリコン化学から公知である。イソシアネート官能性ポリマー、とりわけヒドロキシ官能性ポリマーは、ハイブリッドポリマーのポリマー主鎖の少なくとも一部に寄与する。架橋 (「硬化」) は、例えば、空気湿度の進入により、反応性シラン末端基を介して行われる。これらの系の硬化機構は、好ましくは中性である。

40

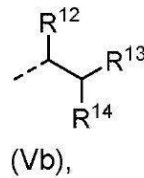
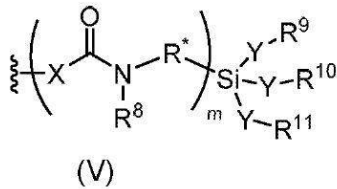
【 0 0 2 0 】

「アルコキシ」とは、酸素原子を介して、炭素主鎖または化合物の主骨格に繋がったアルキル基を指す。

【 0 0 2 1 】

シラン官能性ポリマー (S i P) は、ポリマー主鎖 (P) 、および以下の一般式 (V) の少なくとも 2 つの末端基または官能基または修飾

【化 1】



(式中、

- Xは、C、Siまたはヘテロ原子であり、これらは、これらの原子価に応じて、1つまたはそれより多くのR⁸ラジカル、好ましくはC、N、O、P、S、より好ましくはC、NまたはO、最も好ましくはNまたはOを必要に応じて有しており、それぞれは、ポリマー主鎖中の炭素に結合しており、
 - R^{*}は、Oであるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₅-アルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-アリール基であり、R^{*}=Oである場合、ケイ素原子は窒素原子に直接結合しており、
 - Yはそれぞれ、独立して、Oであるか、またはR⁹、R¹⁰もしくはR¹¹ラジカルのそれぞれへのケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも1つのYはOであり、
 - R⁸は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₅-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₂₅-アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₈-アルキニル基、必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-アリール基、または一般構造(Vb)のラジカルであり、
 - R¹²およびR¹⁴は、それぞれ独立して、Hであるか、または-R¹⁵、-COOR¹⁵および-CNからなる群からのラジカルであり、
 - R¹³は、Hであるか、または-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵および-SO₂OR¹⁵からなる群からのラジカルであり、
 - R¹⁵は、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも1個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、
 - R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₀-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₂₀-アルケニル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-アリール基であり、
 - mは、0または1であり、m=0である場合、ケイ素原子は、ポリマー主鎖(P)中の炭素に直接結合している)
- を含む。

【0022】

特に明記しない限り、Nは、とりわけ、窒素を表す。さらに、Oは、特に明記しない限り、とりわけ酸素を表す。Sは、特に明記しない限り、とりわけ硫黄を表す。Pは、特に明記しない限り、とりわけリンを表す。Cは、特に明記しない限り、とりわけ炭素を表す。Hは、特に明記しない限り、とりわけ水素を表す。Siは、特に明記しない限り、とりわけケイ素を表す。

【0023】

「必要に応じて置換されている」は、対応する基または対応するラジカル中の水素原子が、置換基によって置き換えられていてもよいことを意味する。置換基は、C₁～C₄-アルキル、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、ベンジル、ハロゲン、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヒドロキシ、アミノ、アルキルアミノ、ジアルキルアミノ、C₁～

C 4 - アルコキシ、フェノキシ、ベンジルオキシ、シアノ、ニトロおよびチオからなる群からとりわけ選択することができる。ある基が、必要に応じて置換されていると称される場合、その基の 0 ~ 50 個、とりわけ 0 ~ 20 個の水素原子が、置換基によって置き換えられることが可能である。ある基が置換されている場合、少なくとも 1 個の水素原子が置換基により置き換えられている。

【0024】

用語「アルキル基」は、飽和炭化水素鎖を意味するとして理解されたい。アルキル基は、とりわけ、一般式 $-C_nH_{2n+1}$ を有する。用語「C 1 ~ C 16 - アルキル基」は、鎖中に 1 ~ 16 個の炭素原子を有する飽和ヒドロカルビル鎖をとりわけ表す。C 1 ~ C 16 - アルキル基の例は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチルおよびエチルヘキシルである。それに対応して、「C 1 ~ C 8 - アルキル基」は、鎖中に 1 ~ 8 個の炭素原子を有する飽和ヒドロカルビル鎖をとりわけ表す。アルキル基は、これが具体的に明記されていない場合でさえも、とりわけ、やはり置換されていてよい。

10

【0025】

「直鎖アルキル基」は、分岐を含有しないアルキル基を表す。直鎖アルキル基の例は、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチルおよび *n*-オクチルである。

【0026】

「分岐状アルキル基」は、直鎖ではない、すなわちヒドロカルビル鎖がとりわけ分岐を有する、アルキル基を表す。分岐状アルキル基の例は、イソプロピル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*sec*-ペンチル、3-ペンチル、2-メチルブチル、イソペンチル、3-メチルブタ-2-イル、2-メチルブタ-2-イル、ネオペンチル、エチルヘキシルおよび 2-エチルヘキシルである。

20

【0027】

「アルケニル基」は、鎖に沿って、少なくとも 1 つの二重結合を含有する炭化水素鎖を記載する。例えば、二重結合を有するアルケニル基は、一般式 $-C_nH_{2n-1}$ をとりわけ有する。しかし、アルケニル基はまた、1 つより多い二重結合を有してもよい。用語「C 2 ~ C 16 - アルケニル基」は、鎖中に 2 ~ 16 個の炭素原子を有するヒドロカルビル鎖をとりわけ表す。水素原子の数は、アルケニル基中の二重結合の数に応じて変わる。アルケニル基の例は、ビニル-、アリル-、2-ブテニル-および 2-ヘキセニル-である。

30

【0028】

「直鎖状アルケニル基」は、分岐を含有しないアルケニル基を表す。直鎖状アルケニル基の例は、ビニル、アリル、*n*-2-ブテニルおよび *n*-2-ヘキセニルである。

【0029】

「分岐状アルケニル基」は、直鎖ではない、すなわちヒドロカルビル鎖が分岐をとりわけ有する、アルケニル基を表す。分岐状アルケニル基の例は、2-メチル-2-プロペニル、2-メチル-2-ブテニルおよび 2-エチル-2-ペンテニルである。

【0030】

「アリール基」は、単環式（例えば、フェニル）、二環式（例えば、インデニル、ナフタレニル、テトラヒドロナフチルまたはテトラヒドロインデニル）、および三環式（例えば、フルオレニル、テトラヒドロフルオレニル、アントラセニルまたはテトラヒドロアントラセニル）環系を表し、この場合、単環式環系、または二環式環系もしくは三環式環系中の環の少なくとも 1 つは芳香族である。より詳細には、C 4 ~ C 14 - アリール基は、4 ~ 14 個の炭素原子を有するアリール基を表す。アリール基は、これが具体的に明記されていない場合でさえも、やはりとりわけ置換されていてよい。

40

【0031】

例えば、本発明による組成物中に水分硬化性であるシリル化ポリマー、とりわけシリル化ポリエーテルおよび/またはシリル化ポリウレタンポリマー（*silylated polyurethane polymer* : SPUR）を使用することが可能である。本発

50

明による組成物中で使用され得る、シリル化ポリマーまたはシラン末端ポリマーは、少なくとも2つまたはそれより多くの反応性シラン基、例えばアルコキシシランを含む。

【0032】

本発明により利用可能な考えられるシリル化ポリマーの一例は、ポリマー分子の各末端において、少なくとも1つの反応性シラン基を有するオキシアルキレンポリマーのものである。本発明によるシラン末端オキシアルキレンポリマーの主鎖は、一般式(1)の繰り返し単位：



(式中、Rは、二価有機基、好ましくは1~14個の炭素原子を含む直鎖状もしくは分岐状アルキレン基、より好ましくは2~4個の炭素原子を含む直鎖状もしくは分岐状アルキレン基、またはそれらの混合物である)を有する。最も好ましくは、ポリプロピレンオキシド主鎖、ポリエチレンオキシド主鎖およびコポリエチレンオキシド/コポリプロピレンオキシド主鎖であるか、またはそれらの混合物である。他の繰り返し単位は、以下に限定されないが、以下の単位： $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ および類似構造の他のものを含むことができる。

10

【0033】

シリル化ポリマー(SiP)中の反応性シラン基は、以下の式(2)：



(式中、 R^2 はそれぞれ、独立して、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルキル基、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール基、 $C_7 \sim C_{20}$ -アラールキル基またはそれらの混合物であり、

20

- Gは、加水分解性基またはヒドロキシ基を表すことができ、2つまたはそれより多くのGが存在する場合、これらは同じであってもよく、または異なってもよく、
- aは、1~3の整数である)

によって記載され得る。

【0034】

式(2)によって記載されている反応性シラン基では、少なくとも1つの加水分解性基またはヒドロキシ基は、Gによって表される。

【0035】

本発明によれば、「加水分解性基」は、例えば、空気湿度に由来する、または水もしくは水性構成物質の添加による水の影響により、加水分解反応に進むことができるものであり、その結果として、シラノールを形成することができる。加水分解性基は、例えば、アルコキシ基であってもよく、それほど一般的ではない $-Cl$ であってもよい。同様に、これらの基(または、それにより形成されるシラノール)は、表面のOH基またはCOOH基と反応して、コンボジットを形成することができる。

30

【0036】

本発明の文脈では、「シラノール」は、少なくとも1つのヒドロキシ基(OH)がケイ素原子に結合している($-Si-OH$)、有機ケイ素化合物である。

【0037】

本発明の文脈では、「シラノレート」は、少なくとも1つの脱プロトン化ヒドロキシ官能基($R-O-$)がケイ素原子に結合している($-Si-O-$)有機ケイ素化合物であり、この場合、この負に荷電した酸素原子もまた、化学的に共有結合により結合されていてもよく、かつ/またはさらなる化合物、例えば金属に配位していてもよい。

40

【0038】

本発明によれば、イソシアネート反応性化合物は、イソシアネートと反応することができるものである。これらの化合物は、1つまたはそれより多くのNH、OHまたはSH官能基を有することができる。

【0039】

イソシアネート反応性化合物は、ヒドロキシ官能性化合物のクラスをとりわけ含む。ポリオールは、ヒドロキシ官能性化合物、とりわけヒドロキシ官能性ポリマーである。ポリウ

50

レタンポリマーの調製に好適なポリオールは、とりわけ、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオール、ならびにこれらのポリオールの混合物である。

【0040】

「ポリエーテル」は、ポリマーのクラスである。それらは、少なくとも2つの同じまたは異なるエーテル基を含む長鎖化合物である。本発明によれば、ポリエーテルはまた、ポリマー状エーテル基が、別の基（例えば、共重合化／組み込まれたイソシアネート、または様々なモノマー源のさらなるポリマー単位もしくはオリゴマー単位）により分断されているものを含む。

【0041】

ポリオキシアルキレンポリオールまたはオリゴエーテロールとも呼ばれる好適なポリエーテルポリオールは、とりわけ、必要に応じて、2つまたはそれより多くの活性水素原子を有する開始分子、例えば、水、アンモニア、または複数のOH基もしくはNH基を有する化合物、例えばエタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオールまたはプロパン-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコール、異性ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、シクロヘキサン-1,3-および-1,4-ジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセロール、アニリン、ならびに上記の化合物の混合物を用いて重合した、エチレンオキシド、1,2-プロピレンオキシド、1,2-もしくは2,3-ブチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフランまたはそれらの混合物の重合生成物であるものである。

【0042】

例えば、いわゆる二重金属シアン化物錯体触媒（DMC触媒）を使用して生成される、低い不飽和度を有するポリオキシアルキレンポリオール（ASTM D-2849-69に準拠して測定され、ポリオール1グラム当たりの不飽和度のミリ当量数（meq/g）で表される）、または例えば、NaOH、KOH、CsOHもしくはアルカリ金属アルコキシドなどの陰イオン性触媒を使用して生成される比較的高い不飽和度を有するポリオキシアルキレンポリオールのどちらか一方を使用することが可能である。ポリオキシエチレンポリオールおよびポリオキシプロピレンポリオール、とりわけポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシエチレントリオールおよびポリオキシプロピレントリオールが、特に好適である。

【0043】

200～20000g/molの分子量を有するポリオキシエチレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールと同様に、0.02meq/g未満の不飽和度を有しており、かつ1000g/mol～30000g/molの範囲内の分子量を有する、ポリオキシアルキレンジオールまたはポリオキシアルキレントリオールがとりわけ好適である。同様に、いわゆるエチレンオキシド末端（「EOにより末端がキャップされた」、エチレンオキシドにより末端がキャップされた）ポリオキシプロピレンポリオールが特に好適である。後者は、例えば、純粋なポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレンジオールおよびトリオールが、ポリプロポキシ化反応の終了時に、エチレンオキシドによりさらにアルコキシル化されると得られ、したがって、一級ヒドロキシル基を有する特別なポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオールである。この場合、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンジオールおよびポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールが、好ましい。同様に、ヒドロキシル末端ポリブタジエンポリオール、例えば、1,3-ブタジエンとアリルアルコールとの重合により、またはポリブタジエンおよび同様にその水素化生成物の酸化により生成するものが好適である。同様に、例えば、Elastogran GmbH（ドイツ）製のLupranol（登録商標）という商標名で市販されているもの

10

20

30

40

50

などの、スチレン - アクリロニトリルグラフト化ポリエーテルポリオールが好適である。

【0044】

好適なポリエステルポリオールは、特に、少なくとも2つのヒドロキシ基を有するポリエステルを含み、公知の方法、特にヒドロキシカルボン酸の重縮合、または二価もしくは多価アルコールを有する脂肪族ポリカルボン酸および/もしくは芳香族ポリカルボン酸の重縮合によって生成される。

【0045】

ε - カプロラクトンなどのラクトンから形成されるポリエステルポリオールと同様に、エタン - 1, 2 - ジオール、ジエチレングリコール、プロパン - 1, 2 - ジオール、ジプロピレングリコール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ペンタン - 1, 5 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンなどの二価から三価のアルコール、または上述のアルコールの混合物と、有機ジカルボン酸またはその無水物もしくはエステル、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、二量体脂肪酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸およびトリメリット酸無水物、または上述の酸の混合物とから生成するポリエステルポリオールがとりわけ好適である。ポリエステルジオール、特に、ジカルボン酸としてアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、二量体脂肪酸、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸から、またはε - カプロラクトンなどのラクトンから、および二価アルコールとしてエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタン - 1, 4 - ジオール、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、二量体脂肪酸ジオールおよびシクロヘキサン - 1, 4 - ジメタノールから特に生成されるものが、特に好適である。

【0046】

好適なポリカーボネートポリオールは、特に、例えば、ポリエステルポリオールを形成するために使用される上述のアルコールとジメチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート、ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネートまたはホスゲンとの反応により得ることが可能なものを含む。ポリカーボネートジオール、特に非晶性ポリカーボネートジオールが、特に好適である。さらに、ポリカーボネートジオールまたはポリエーテルポリカーボネートジオールは、プロピレンオキシドとCO₂との重合により得ることができる。

【0047】

さらに好適なポリオールは、ポリ(メタ)アクリレートポリオールである。

【0048】

ポリヒドロキシ官能性脂肪および油、例えば天然脂肪および油、特にヒマシ油またはいわゆる天然脂肪および油の化学修飾によって得られる油脂化学ポリオール、例えば、不飽和油のエポキシ化とその後の、それぞれ、カルボン酸またはアルコールによる開環により得られるエポキシポリエステルもしくはエポキシポリエーテル、または不飽和油のヒドロホルミル化および水素化により得られるポリオールが同様に好適である。同様に、加アルコール分解またはオゾン分解などの分解プロセスとその後の例えばこうして得られた分解生成物またはその誘導体のエステル交換または二量化による化学的連結によって、天然脂肪および油から得られるポリオールが好適である。天然脂肪および油の好適な分解生成物は、特に、脂肪酸および脂肪アルコール、ならびにまた脂肪酸エステル、特にメチルエステル(fatty acid methyl ester: FAME)であり、この脂肪酸エステルは、例えばヒドロホルミル化および水素化によってヒドロキシ脂肪酸エステルに誘導され得る。

【0049】

同様に、さらに、オリゴヒドロカーボノール(oligohydrocarbonol)とも呼ばれるポリヒドロカーボンポリオール、例えば、ポリヒドロキシ官能性エチレ

10

20

30

40

50

ン - プロピレン、エチレン - ブチレンもしくはエチレン - プロピレン - ジエンコポリマー、例えば、K r a t o n P o l y m e r s (米国) により製造されるもの、または 1 , 3 - ブタジエンもしくはジエン混合物などのジエン、およびスチレン、アクリロニトリルもしくはイソブチレンなどのビニルモノマーのポリヒドロキシ - 官能性コポリマー、またはポリヒドロキシ官能性ポリブタジエンポリオール、例えば 1 , 3 - ブタジエンとアリアルアルコールとの共重合により生成するものが好適であり、これらは、水素化されていてもよい。同様に、例えば、E m e r a l d P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s , L L C (米国) から H y p r o (登録商標) C T B N の名称で市販されている、エポキシドまたはアミノアルコールとカルボキシル末端アクリロニトリル / ブタジエンコポリマーから生成することができるものなどの、ポリヒドロキシ官能性アクリロニトリル / ブタジエンコポリマーが好適である。 10

【 0 0 5 0 】

同様に、これらの特に好ましいポリオールは、250 ~ 40000 g / m o l、とりわけ 1000 ~ 30000 g / m o l の平均分子量、および 1 . 6 ~ 3 の範囲の平均 O H 官能性を有することができる。

【 0 0 5 1 】

特に、好適なポリオールは、ポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオール、特に、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオールおよびポリオキシプロピレンポリオキシエチレンポリオール、好ましくはポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンジオールおよびポリオキシプロピレンポリオキシエチレントリオールである。 20

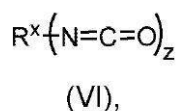
【 0 0 5 2 】

言及されているこれらのポリオールに加え、少量の低分子量の二価または多価アルコール、例えば、エタン - 1 , 2 - ジオール、プロパン - 1 , 2 - およびプロパン - 1 , 3 - ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコール、異性ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、シクロヘキサン - 1 , 3 - およびシクロヘキサン - 1 , 4 - ジメタノール、水素化ビスフェノール A、1 , 1 , 1 - トリメチロールエタン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、キシリトール、ソルビトールまたはマンニトールなどの糖アルコール、スクロースなどの糖、他の高級多価アルコール、上述の二価および多価アルコールの低分子量アルコキシル化生成物、ならびに末端イソシアネート基を有するポリマーの調製 (例えば、A m S i 経路) における上述のアルコールの混合物を使用することも可能である。 30

【 0 0 5 3 】

イソシアネート含有化合物 (I s o または I s o - S i) は、少なくとも 1 つの N C O 基 (= イソシアネート基) を有する。モノイソシアネート (z = 1) とジイソシアネートおよびポリイソシアネート (z = 2) との間に区別をしてもよい。N C O 基は、例えば、アルコールと反応してウレタンを、またはアミンと反応してウレア誘導体を得ることができる。本発明のイソシアネート含有化合物は、一般式 (V I) 40

【 化 2 】



(式中、

- R x は、炭素含有基、好ましくは少なくとも 1 つの芳香族基もしくは脂肪族基またはそれらの混合物、より好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 20 - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 2 ~ C 20 50

- アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₂₀
 - アルキニル基、必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₄ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₄ - アリール基、最も好ましくはジフェニルメタン、トルエン、ジシクロヘキシルメタン、ヘキサンまたはメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルであるか、あるいは

R^x は、- (R^{*}) - Si (Y R⁹ / 10 / 11)₃ 基であり、R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₂₅ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₂₅ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈ - アリール基であり、

- R^{*} は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₂₅ - アルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈ - アリール基であり、R^{*} = 0 である場合、ケイ素原子は窒素原子に直接結合しており、

- Y はそれぞれ、独立して、O であるか、または R⁹、R¹⁰ もしくは R¹¹ ラジカルのそれぞれへのケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも 1 つの Y は O であり、

- z は、少なくとも 1、好ましくは少なくとも 1 または 2、より好ましくは 1 または 2 である)

によって記載され得る。

【0054】

驚くべきことに、請求項 1 にある本発明による組成物のシリル化ポリマー (SiP) は、その生成において触媒として金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が使用されると、本発明による組成物において特に利点があることが見出された。

【0055】

用語「触媒」は、特定の反応の活性化エネルギーを低下させ、したがって、反応速度を増大させる物質を指す。

【0056】

用語「金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート)」とは、1 つまたはそれより多くのシラノール基および / またはシラノレート基のどちらか一方を含有するすべての金属 - シロキサン化合物を指す。本発明の一実施形態では、もっぱら金属 - シロキサン - シラノレートが同様に考えられる。これらの異なる立体配置間に具体的な差異がなされない場合、すべての組合せが含まれる。まさに記載した金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物 (= 金属 - シロキサン - シラノール / シラノレート化合物) はまた、本明細書のこれ以降、オリゴマー状メタロシルセスキオキサン、「POMS」、金属シルセスキオキサンまたはメタル化シルセスキオキサンとも称される。この用語は、本明細書のこれ以降、互換的に使用される。

【0057】

本発明の一実施形態では、組成物は、少なくとも 1 つの金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物による触媒作用下で調製された水分硬化性シリル化ポリマー (SiP) を含み、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、組成物の総重量に対して、各場合において、0.001% ~ 1.5%、好ましくは 0.002% ~ 0.5% の範囲の重量比で存在した。本発明による組成物は、組成物の総重量に対して、各場合において、0.000001 ~ 0.001 mol / kg または 0.0001 ~ 0.1 mol / kg、とりわけ 0.000028 ~ 0.00014 mol / kg または 0.001 ~ 0.01 mol / kg の範囲のモル濃度の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物による触媒作用によって、様々な実施形態で調製されたシリル化ポリマーを含む。

【0058】

本発明の一実施形態では、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、本

発明による組成物のシリル化ポリマー（S i P）の調製のための、モノマー、オリゴマーおよび／またはポリマーの形態をとることができ、オリゴマーからポリマーまでの遷移は、一般定義に準拠する流体である。

【 0 0 5 9 】

金属は、オリゴマー状および／またはポリマー状金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物において、好ましくは末端に存在した、および／または鎖の内部に存在した。

【 0 0 6 0 】

本発明による組成物のシリル化ポリマー（S i P）の調製において、カテネート化金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物は、直鎖状、分岐状および／またはケー

10

【 0 0 6 1 】

好ましい実施形態では、本発明による組成物のシリル化ポリマー（S i P）の調製における、カテネート化金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物は、ケー

【 0 0 6 2 】

本発明の目的のための、「ケー」またはオリゴマー状もしくはポリマー状「ケー構造」は、カテネート化金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物の三次元配列であり、鎖中の個々の原子は、化合物の多面基本構造の頂点を形成する。この場合、相互に連結した原子は、少なくとも2つの表面を形成し、共通の交差点を生じる。本発明の一実施形態では、例えば、化合物の立方体基本構造が形成される。1つのケー構造または他には単一形態のケー構造、すなわち孤立したケーを有する化合物は、構造（I V c）である。化合物内に複数のケーを有する化合物は、化合物（I）および（I a）～（I d）により記載することができる。本発明によれば、ケーは、閉じたケー構造を形成するよう、すべての頂点が結合されているか、繋がっているか、または配位しているかどうかに応じて、「開いている」または他には「閉じている」ことができる。閉じたケーの一例は、構造（I I）、（I V）、（I V b）、（I V c）である。

20

【 0 0 6 3 】

本発明によれば、用語「核」は、化合物の核性、すなわちその中にどれだけの数の金属原子が存在するかを示す。単核化合物は、1個の金属原子を有する一方、多核または二核化合物は、化合物内に2個の金属原子を有する。金属は、互いに直接結合していてもよく、またはその置換基を介して連結されていてもよい。本発明による単核化合物の一例は、例えば、構造（I V）、（I V b）、（I V c）、（I a）、（I b）または（I c）である。二核化合物は、構造（I d）によって表される。

30

【 0 0 6 4 】

単核の一ケー構造は、金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物（I V）、（I V b）および（I V c）によって表される。単核の二ケー構造は、例えば、構造（I a）、（I b）または（I c）である。

【 0 0 6 5 】

本発明による組成物のシリル化ポリマー（S i P）の調製における、金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物は、オリゴマー状金属シルセスキオキサンを好ましくは含む。

40

【 0 0 6 6 】

本発明による組成物のシリル化ポリマー（S i P）の調製における、金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物は、多面体金属シルセスキオキサンをとりわけ含む。

【 0 0 6 7 】

一実施形態では、本発明による組成物のためのシリル化ポリマー（S i P）の調製における金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物は、一般式 $R^* q S i r O s M t$ を有しており、 R^* はそれぞれ、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 2 0 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されてい

50

る C 2 ~ C 2 0 - アルケニル、必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリール、 - OH および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル) からなる群から独立して選択され、 M はそれぞれ、 s ブロックおよび p ブロックの金属、 d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn および Bi からなる群から独立して選択され、

q は、4 ~ 19 の整数であり、

r は、4 ~ 10 の整数であり、

s は、8 ~ 30 の整数であり、

t は、1 ~ 8 の整数である。

【0068】

さらなる実施形態では、本発明による組成物のシリル化ポリマー (Si P) の調製における金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、一般式 $R^{\#} 4 Si 4 O 1 1 Y 2 Q 2 X 4 Z 3$ を有しており、X はそれぞれ、Si、M¹、- M³ L¹ Δ、M³ または - Si (R⁸) - O - M³ L¹ Δ からなる群から独立して選択され、M¹ および M³ は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn および Bi からなる群から独立して選択され、

L¹ は、- OH および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル)、とりわけ - O - (C 1 ~ C 8 - アルキル) もしくは - O - (C 1 ~ C 6 - アルキル) からなる群から選択されるか、または L¹ は、- OH、- O - メチル、- O - エチル、- O - プロピル、- O - ブチル、- O - オクチル、- O - イソプロピルおよび - O - イソブチルからなる群から選択され、R⁸ は、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 2 0 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 2 0 - アルケニル および必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリールからなる群から選択され、Z はそれぞれ、L²、R⁵、R⁶ および R⁷ からなる群から独立して選択され、L² は、- OH および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル)、とりわけ - O - (C 1 ~ C 8 - アルキル) もしくは - O - (C 1 ~ C 6 - アルキル) からなる群から選択されるか、または L² は、- OH、- O - メチル、- O - エチル、- O - プロピル、- O - ブチル、- O - オクチル、- O - イソプロピルおよび - O - イソブチルからなる群から選択され、

R[#]、R⁵、R⁶ および R⁷ はそれぞれ、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 2 0 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 2 0 - アルケニル および必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリールからなる群から独立して選択され、Y はそれぞれ、独立して、- O - M² - L³ Δ であるか、または 2 つの Y は、結合して一緒になって、- O - M² (L³ Δ) - O - もしくは - O - であり、L³ は、- OH および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル)、とりわけ - O - (C 1 ~ C 8 - アルキル) もしくは - O - (C 1 ~ C 6 - アルキル) からなる群から選択されるか、または L³ は、- OH、- O - メチル、- O - エチル、- O - プロピル、- O - ブチル、- O - オクチル、- O - イソプロピルおよび - O - イソブチルからなる群から選択され、M² はそれぞれ、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn および Bi から

10

20

30

40

50

なる群から、とりわけ好ましくは Z n、T i、Z r、H f、V、F e、S n および B i からなる群から独立して選択され、

Q はそれぞれ、独立して、 H 、 $M^4 L^4 \Delta$ 、 $-SiR^8$ 、 $-M^3 L^1 \Delta$ 、X の M^3 に繋がっている単結合、または $-Si(R^8) - O - M^3 L^1 \Delta$ ラジカルの Si 原子につながっている単結合であり、 M^3 、 R^8 および L^1 は、X に関して定義されている通りであり、 M^4 は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Z n、S c、N d、T i、Z r、H f、V、F e、P t、C u、G a、S n および B i からなる群から、とりわけ好ましくは Z n、T i、Z r、H f、V、F e、S n および B i からなる群から選択され、 L^4 は、 $-OH$ および $-O - (C^1 \sim C^{10} - \text{アルキル})$ 、とりわけ $-O - (C^1 \sim C^8 - \text{アルキル})$ もしくは $-O - (C^1 \sim C^6 - \text{アルキル})$ からなる群から選択されるか、または L^4 は、 $-OH$ 、 $-O - \text{メチル}$ 、 $-O - \text{エチル}$ 、 $-O - \text{プロピル}$ 、 $-O - \text{ブチル}$ 、 $-O - \text{オクチル}$ 、 $-O - \text{イソプロピル}$ および $-O - \text{イソブチル}$ からなる群から選択され、但し、X の少なくとも 1 つは、 M^3 、 $-M^3 L^1 \Delta$ または $-Si(R^8) - O - M^3 L^1 \Delta$ であることを条件とする。

【0069】

$L^1 \Delta$ 、 $L^2 \Delta$ 、 $L^3 \Delta$ 、 $L^4 \Delta$ に関する可能な配位子の数 (Δ) は、使用した金属原子の自由原子価の数に直接起因し、この場合、価数は金属の原子価を説明することが、当業者に公知である。

【0070】

さらなる実施形態では、本発明による組成物に関するシリル化ポリマー (S i P) の調製における金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、一般式 ($Y_{0.25} R^{\#} SiO_{1.25})_4 (Z_{0.75} Y_{0.25} XO)_4 (OQ)_2$ を有しており、X はそれぞれ、Si、 M^1 、 $-M^3 L^1 \Delta$ 、 M^3 または $-Si(R^8) - O - M^3 L^1 \Delta$ からなる群から独立して選択され、 M^1 および M^3 は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Z n、S c、N d、T i、Z r、H f、V、F e、P t、C u、G a、S n および B i からなる群から、とりわけ好ましくは Z n、T i、Z r、H f、V、F e、S n および B i からなる群から独立して選択され、 L^1 は、 $-OH$ および $-O - (C^1 \sim C^{10} - \text{アルキル})$ 、とりわけ $-O - (C^1 \sim C^8 - \text{アルキル})$ もしくは $-O - (C^1 \sim C^6 - \text{アルキル})$ からなる群から選択されるか、または L^1 は、 $-OH$ 、 $-O - \text{メチル}$ 、 $-O - \text{エチル}$ 、 $-O - \text{プロピル}$ 、 $-O - \text{ブチル}$ 、 $-O - \text{オクチル}$ 、 $-O - \text{イソプロピル}$ および $-O - \text{イソブチル}$ からなる群から選択され、 R^8 は、必要に応じて置換されている $C^1 \sim C^{20} - \text{アルキル}$ 、必要に応じて置換されている $C^3 \sim C^6 - \text{シクロアルキル}$ 、必要に応じて置換されている $C^2 \sim C^{20} - \text{アルケニル}$ および必要に応じて置換されている $C^6 \sim C^{10} - \text{アリール}$ からなる群から選択され、

Z はそれぞれ、 L^2 、 R^5 、 R^6 および R^7 からなる群から独立して選択され、 L^2 は、 $-OH$ および $-O - (C^1 \sim C^{10} - \text{アルキル})$ 、とりわけ $-O - (C^1 \sim C^8 - \text{アルキル})$ もしくは $-O - (C^1 \sim C^6 - \text{アルキル})$ からなる群から選択されるか、または L^2 は、 $-OH$ 、 $-O - \text{メチル}$ 、 $-O - \text{エチル}$ 、 $-O - \text{プロピル}$ 、 $-O - \text{ブチル}$ 、 $-O - \text{オクチル}$ 、 $-O - \text{イソプロピル}$ および $-O - \text{イソブチル}$ からなる群から選択され、

$R^{\#}$ 、 R^5 、 R^6 および R^7 はそれぞれ、必要に応じて置換されている $C^1 \sim C^{20} - \text{アルキル}$ 、必要に応じて置換されている $C^3 \sim C^6 - \text{シクロアルキル}$ 、必要に応じて置換されている $C^2 \sim C^{20} - \text{アルケニル}$ および必要に応じて置換されている $C^6 \sim C^{10} - \text{アリール}$ からなる群から独立して選択され、

Y はそれぞれ、独立して、 $-O - M^2 - L^3 \Delta$ であるか、または 2 つの Y は、結合して一

緒になって、 $-O-M^2(L^3\Delta)-O-$ もしくは $-O-$ であり、 L^3 は、 $-OH$ および
 $-O-(C1\sim C10\text{-アルキル})$ 、とりわけ $-O-(C1\sim C8\text{-アルキル})$ もしくは
 $-O-(C1\sim C6\text{-アルキル})$ からなる群から選択されるか、または L^3 は、 $-OH$ 、
 $-O\text{-メチル}$ 、 $-O\text{-エチル}$ 、 $-O\text{-プロピル}$ 、 $-O\text{-ブチル}$ 、 $-O\text{-オクチル}$ 、 $-O\text{-}$
 イソプロピル および $-O\text{-イソブチル}$ からなる群から選択され、 M^2 はそれぞれ、 s プロ
 ック および p ブロックの金属、 d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属
 および アクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、
4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族か
 $\text{らの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、}$
 $\text{Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、T}$ 10
 $\text{i、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から独立して選択され、}$
 Q はそれぞれ、独立して、 H 、 $M^4L^4\Delta$ 、 $-SiR^8$ 、 $-M^3L^1\Delta$ 、 X の M^3 に繋が
 $\text{っている単結合、または}-Si(R^8)-O-M^3L^1\Delta$ ラジカルの Si 原子につながつ
 $\text{ている単結合であり、}M^3$ 、 R^8 および L^1 は、 X に関して定義されている通りであり、
 M^4 は、 s ブロックおよび p ブロックの金属、 d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、
 $\text{ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移}$
 $\text{族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、}$
 $\text{4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Z}$
 $\text{r、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ま}$ 20
 $\text{しくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、}L$
 4 は、 $-OH$ および $-O-(C1\sim C10\text{-アルキル})$ 、とりわけ $-O-(C1\sim C8\text{-}$
 $\text{アルキル})$ もしくは $-O-(C1\sim C6\text{-アルキル})$ からなる群から選択されるか、また
 $\text{は}L^4$ は、 $-OH$ 、 $-O\text{-メチル}$ 、 $-O\text{-エチル}$ 、 $-O\text{-プロピル}$ 、 $-O\text{-ブチル}$ 、 $-O$
 -オクチル 、 $-O\text{-イソプロピル}$ および $-O\text{-イソブチル}$ からなる群から選択され、
 $\text{但し、}X$ の少なくとも1つは、 M^3 、 $-M^3L^1\Delta$ または $-Si(R^8)-O-M^3L^1$
 Δ であることを条件とする。

【0071】

本発明による組成物のためのシリル化ポリマー(SiP)の調製における金属-シロキサ
 $\text{ン-シラノール(シラノレート)化合物は、好ましくは、一般式}Si_4O_9R^1R^2R^3$
 $\text{R}^4X^1X^2X^3X^4OQ^1OQ^2Y^1Y^2Z^1Z^2Z^3$ を有しており、 X^1 、 X^2 およ 30
 $\text{び}X^3$ は、 Si および M^1 から独立して選択され、 M^1 は、 s ブロックおよび p ブロック
 $\text{の金属、}d$ ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属}
 $\text{、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10およ}$
 $\text{び11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群か}$
 $\text{ら、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、G}$
 $\text{a、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、}$
 $\text{Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、}$
 Z^1 、 Z^2 および Z^3 は、 L^2 、 R^5 、 R^6 および R^7 からなる群から独立して選択され
 $\text{、}L^2$ は、 $-OH$ および $-O-(C1\sim C10\text{-アルキル})$ 、とりわけ $-O-(C1\sim C$
 $\text{8-アルキル})$ もしくは $-O-(C1\sim C6\text{-アルキル})$ からなる群から選択されるか、 40
 $\text{または}L^2$ は、 $-OH$ 、 $-O\text{-メチル}$ 、 $-O\text{-エチル}$ 、 $-O\text{-プロピル}$ 、 $-O\text{-ブチル}$ 、
 $-O\text{-オクチル}$ 、 $-O\text{-イソプロピル}$ および $-O\text{-イソブチル}$ からなる群から選択され、
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、必要に応じて置換されている $C1\sim$
 $\text{C}20\text{-アルキル}$ 、必要に応じて置換されている $C3\sim C8\text{-シクロアルキル}$ 、必要に依
 $\text{りて置換されている}C2\sim C20\text{-アルケニル}$ および必要に応じて置換されている $C5\sim$
 $\text{C}10\text{-アリール}$ からなる群から独立して選択され、
 Y^1 および Y^2 は、独立して、 $-O-M^2-L^3\Delta$ であるか、または Y^1 および Y^2 は、
 $\text{結合して一緒になって、}-O-M^2(L^3\Delta)-O-$ もしくは $-O-$ であり、 L^3 は、 $-$
 OH および $-O-(C1\sim C10\text{-アルキル})$ 、とりわけ $-O-(C1\sim C8\text{-アルキル}$
 $\text{)}\text{もしくは}-O-(C1\sim C6\text{-アルキル})$ からなる群から選択されるか、または L^3 は 50

、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M²は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

X⁴は、-M³L¹ΔまたはM³であり、Q¹およびQ²はそれぞれ、Hであるか、またはM³につながっている単結合であり、L¹は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL¹は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M³は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

あるいは

X⁴は、-M³L¹Δであり、Q²は、Hであるか、またはM³に繋がっている単結合であり、Q¹は、H、M⁴L⁴Δまたは-SiR⁸であり、M⁴は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族2、3、4、5および8族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、とりわけZn、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Pt、Ga、SnおよびBiからなる群から選択され、L⁴は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL⁴は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、R⁸は、必要に応じて置換されているC¹~C²⁰-アルキル、必要に応じて置換されているC³~C⁸-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC²~C²⁰-アルケニルおよび必要に応じて置換されているC⁵~C¹⁰-アリールからなる群から選択されるか、

あるいは

X⁴、Q¹およびQ²は、独立して、-M³L¹Δであるか、

あるいは

X⁴は、-Si(R⁸)-O-M³L¹であり、Q²は、X⁴のケイ素原子に繋がった単結合であり、Q¹は-M⁴L⁴Δであるか、

あるいは

X⁴は、-Si(R⁸)-O-M³L¹Δであり、Q²は、X⁴のケイ素原子に繋がった単結合であり、Q¹は、X⁴のM³の原子に繋がった単結合である。

【0072】

さらなる実施形態では、シリル化ポリマー(SiP)の調製における金属シルセスキオキサンは、一般式(X⁴)(Z¹Y¹X²O)(Z²X¹O₂)(Z³X³O₂)(R¹Y²SiO)(R³SiO)(R⁴SiO₂)(R²SiO₂)(Q¹)(Q²)を有しており、X¹、X²およびX³は、SiおよびM¹から独立して選択され、M¹は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、

4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

Z1、Z2およびZ3は、L2、R5、R6およびR7からなる群から独立して選択され、L2は、-OHおよび-O-(C1~C10-アルキル)、とりわけ-O-(C1~C8-アルキル)もしくは-O-(C1~C6-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL2は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、

R1、R2、R3、R4、R5、R6およびR7は、必要に応じて置換されているC1~C20-アルキル、必要に応じて置換されているC3~C6-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC2~C20-アルケニルおよび必要に応じて置換されているC6~C10-アリールからなる群から独立して選択され、

Y1およびY2は、独立して、-O-M2-L3 Δ であるか、またはY1およびY2は、結合して一緒になって、-O-M2(L3 Δ)-O-もしくは-O-であり、L3は、-OHおよび-O-(C1~C10-アルキル)、とりわけ-O-(C1~C8-アルキル)もしくは-O-(C1~C6-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL3は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M2は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

X4は、-M3L1 Δ またはM3であり、Q1およびQ2はそれぞれ、Hであるか、またはM3につながっている単結合であり、L1は、-OHおよび-O-(C1~C10-アルキル)、とりわけ-O-(C1~C8-アルキル)もしくは-O-(C1~C6-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL1は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M3は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択されるか、

あるいは

X4は、-M3L1 Δ であり、Q2は、Hであるか、またはM3に繋がっている単結合であり、Q1は、H、M4L4 Δ または-SiR8であり、M4は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族2、3、4、5および8族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、とりわけZn、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Pt、Ga、SnおよびBiからなる群から選択され、L4は、-OHおよび-O-(C1~C10-アルキル)、とりわけ-O-(C1~C8-アルキル)もしくは-O-(C1~C6-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL4は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、R8は、必要に応じて置換されているC1~C20-アルキル、必要に応じて置換されているC3~C6-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC2~C20-アル

10

【化 3】



(1)

30

40

50

ル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M²は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn、Biからなる群から選択され、

X⁴は、-M³L¹ΔまたはM³であり、Q¹およびQ²はそれぞれ、Hであるか、またはM³につながっている単結合であり、L¹は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL¹は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M³は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn、Biからなる群から選択されるか、

あるいは

X⁴は、-M³L¹であり、Q²は、Hであるか、またはM³に繋がっている単結合であり、Q¹は、H、M⁴L⁴Δまたは-SiR⁸であり、M⁴は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、L⁴は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL⁴は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、R⁸は、必要に応じて置換されているC¹~C²⁰-アルキル、必要に応じて置換されているC³~C⁶-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC²~C²⁰-アルケニルおよび必要に応じて置換されているC⁶~C¹⁰-アリールからなる群から選択されるか、

あるいは

X⁴、Q¹およびQ²は、独立して、-M³L¹Δであるか、

あるいは

X⁴は、-Si(R⁸)-O-M³L¹Δであり、Q²は、X⁴のケイ素原子に繋がった単結合であり、Q¹は-M⁴L⁴Δであるか、

あるいは

X⁴は、-Si(R⁸)-O-M³L¹Δであり、Q²は、X⁴のケイ素原子に繋がった単結合であり、Q¹は、X⁴のM³の原子につながった単結合である)

によって、記載することができる。

【0074】

さらに好ましい実施形態では、シリル化ポリマーの調製における金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物は、一般式(I)を有しており、式中、X¹、X²およびX³は、独立してSiであり、

X⁴は、-M³L¹Δであり、Q¹およびQ²はそれぞれ、M³につながっている単結合であり、L¹は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C

10

20

30

40

50

1 ~ C 8 - アルキル) もしくは - O - (C 1 ~ C 6 - アルキル) からなる群から選択されるか、または L¹ は、- O H、- O - メチル、- O - エチル、- O - プロピル、- O - ブチル、- O - オクチル、- O - イソプロピルおよび - O - イソブチルからなる群から選択され、M³ は、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn および Bi からなる群から選択され、

10

Z¹、Z² および Z³ はそれぞれ独立して、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 20 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 20 - アルケニルおよび必要に応じて置換されている C 5 ~ C 10 アリールであり、

R¹、R² および R³ はそれぞれ独立して、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 20 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 20 - アルケニルおよび必要に応じて置換されている C 5 ~ C 10 アリールであり、

Y¹ および Y² は、結合して一緒になり、- O - を形成する。

20

【0075】

一実施形態では、存在する金属の当量に応じて、本発明による組成物のためのシリル化ポリマー (S i P) の調製における式 (I) の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、モノマーとして単核形態にあってもよく、二量体 (二核)、三量体 (三核)、多量体 (多核) および / またはそれらの混合物として多核形態にあってもよく、こうして、例えば、式 (I a) ~ (I d) の構造が考えられる。

【0076】

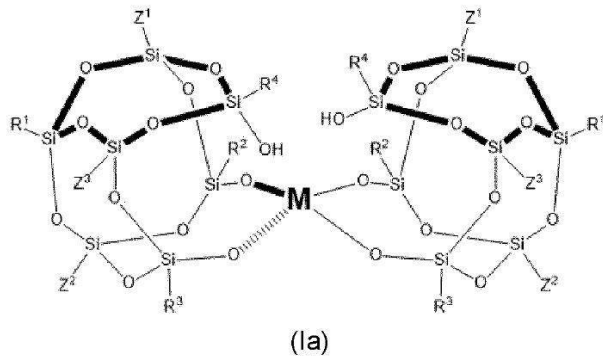
さらに、本発明により使用可能な多核金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、構造 (I a)、(I b)、(I c) および (I d)

30

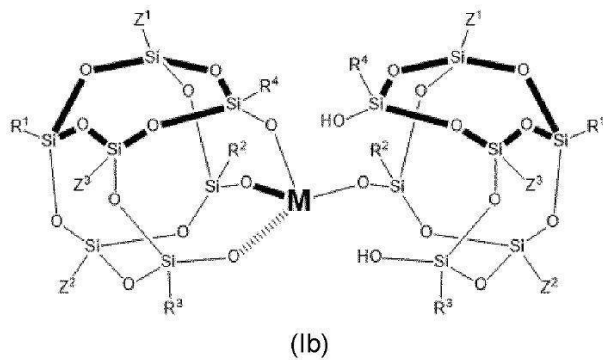
40

50

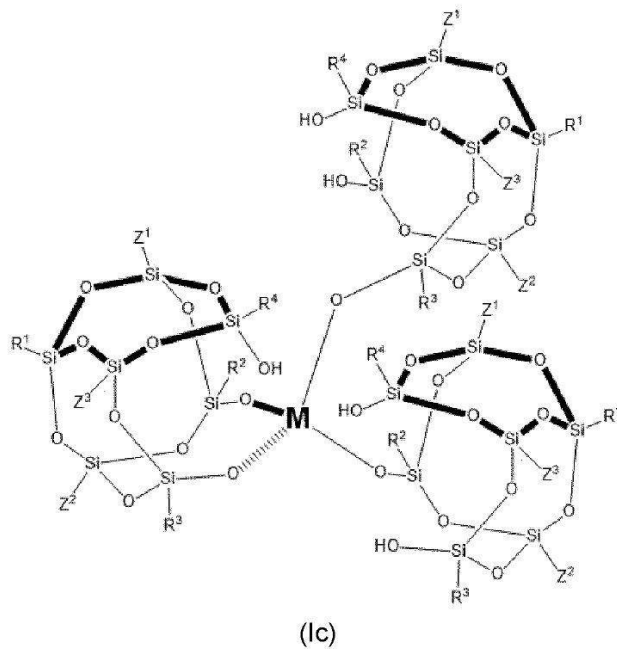
【化 4】



10



20



30

40

(式中、
Mは、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、R(R₁~R₄)はそれぞれ、必要に応じて置換されているC₁~C₂₀-アルキル、必要に応じて置換されているC₃~C₈-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC₂~

50

C 2 0 - アルケニル、必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリール、- O H および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル) からなる群から独立して選択される) である。四価金属である M は、ここでは、複数のケージの共有部分である。この場合、金属 M への結合数は、金属 M の原子価に依存することは、当業者に公知である。構造式 (I a) ~ (I c) は、必要な場合、それに対応して調整されるべきである。

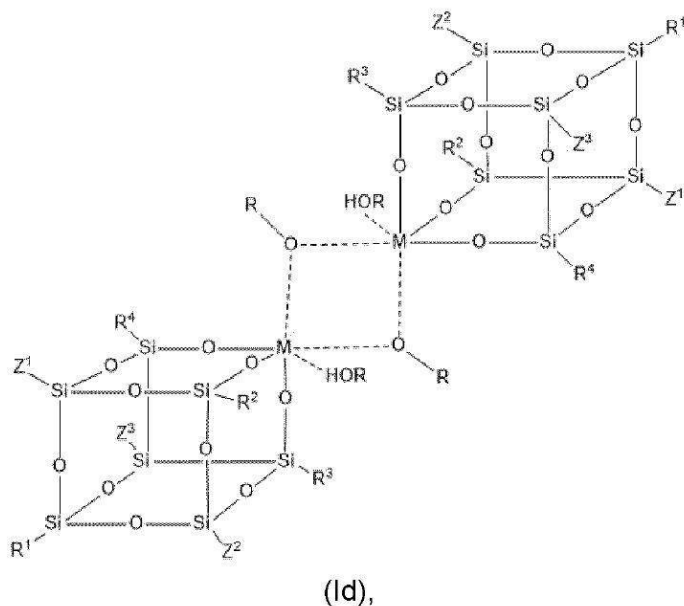
【 0 0 7 7 】

シリル化ポリマー (S i P) の調製における、本発明による組成物の一実施形態では、式 (I)、(I a)、(I b) および (I c) の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物の混合物が使用される。

【 0 0 7 8 】

さらに、本発明による組成物のシリル化ポリマー (S i P) の調製における、式 (I d) の多核メチル - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物は、六配位金属中心を有することができ、式 (I d) の構造

【 化 5 】



(式中、M はそれぞれ、s ブロックおよび p ブロックの金属、d ブロックおよび f ブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族 1、2、3、4、5、8、10 および 11 族からの金属、ならびに典型族 1、2、3、4 および 5 族からの金属からなる群から、好ましくは Na、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、Sn および Bi からなる群から、とりわけ好ましくは Zn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Sn および Bi からなる群から独立して選択され、R はそれぞれ、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 2 0 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 2 0 - アルケニル、必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリール、- O H および - O - (C 1 ~ C 1 0 - アルキル) からなる群から独立して選択される) となることができる。

【 0 0 7 9 】

本発明の文脈では、用語「単核」とは、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物に基づく本発明による触媒の孤立したケージ構造を指し、すなわち、単一形態で存在する。金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物に基づく単核触媒は、構造 (I V) により、ならびに同様に構造 (I) および (I I)

10

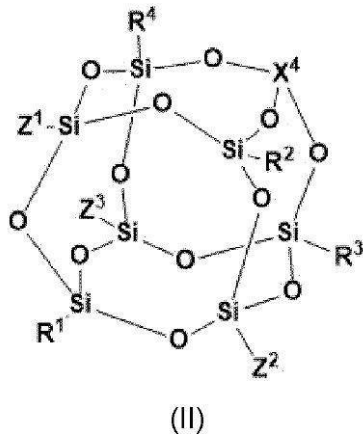
20

30

40

50

【化 6】



10

(式中、

X⁴は、 $-M^3L^1\Delta$ であり、 L^1 、 $-OH$ および $-O-(C^1\sim C^{10}-アルキル)$ 、とりわけ $-O-(C^1\sim C^8-アルキル)$ もしくは $-O-(C^1\sim C^6-アルキル)$ からなる群から選択されるか、または L^1 は、 $-OH$ 、 $-O-メチル$ 、 $-O-エチル$ 、 $-O-プロピル$ 、 $-O-ブチル$ 、 $-O-オクチル$ 、 $-O-イソプロピル$ および $-O-イソブチル$ からなる群から選択され、 M^3 は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

20

Z¹、Z²およびZ³は、必要に応じて置換されている $C^1\sim C^{20}-アルキル$ 、必要に応じて置換されている $C^3\sim C^8-シクロアルキル$ 、必要に応じて置換されている $C^2\sim C^{20}-アルケニル$ および必要に応じて置換されている $C^5\sim C^{10}-アリール$ からなる群から独立して選択され、

30

R¹、R²、R³およびR⁴は、必要に応じて置換されている $C^1\sim C^{20}-アルキル$ 、必要に応じて置換されている $C^3\sim C^8-シクロアルキル$ 、必要に応じて置換されている $C^2\sim C^{20}-アルケニル$ および必要に応じて置換されている $C^5\sim C^{10}-アリール$ からなる群からそれぞれ独立して選択される)

により包含されることができる。

【0080】

本発明はさらに、本発明によるシリル化ポリマーの調製に使用される、一般構造式(I I)の金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物に関し、X⁴は、 $-M^3L^1\Delta$ であり、 L^1 は、 $-OH$ および $-O-(C^1\sim C^{10}-アルキル)$ 、とりわけ $-O-(C^1\sim C^8-アルキル)$ もしくは $-O-(C^1\sim C^6-アルキル)$ からなる群から選択されるか、または L^1 は、 $-OH$ 、 $-O-メチル$ 、 $-O-エチル$ 、 $-O-プロピル$ 、 $-O-ブチル$ 、 $-O-オクチル$ 、 $-O-イソプロピル$ および $-O-イソブチル$ からなる群から選択され、 M^3 は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族からの金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族からの金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

40

Z¹、Z²およびZ³は、 L^2 、R⁵、R⁶およびR⁷からなる群から独立して選択され

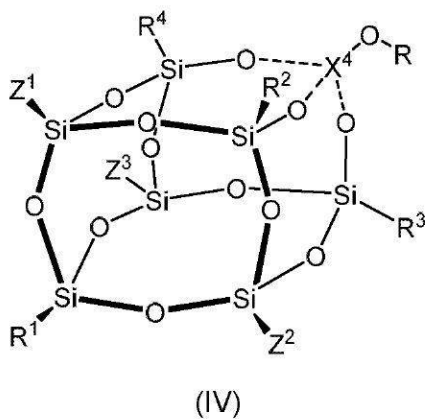
50

、 L^2 は、 $-OH$ および $-O-$ ($C1 \sim C10$ - アルキル)、とりわけ $-O-$ ($C1 \sim C8$ - アルキル) もしくは $-O-$ ($C1 \sim C6$ - アルキル) からなる群から選択されるか、または L^2 は、 $-OH$ 、 $-O$ - メチル、 $-O$ - エチル、 $-O$ - プロピル、 $-O$ - ブチル、 $-O$ - オクチル、 $-O$ - イソプロピルおよび $-O$ - イソブチルからなる群から選択され、 $R1$ 、 $R2$ 、 $R3$ 、 $R4$ 、 $R5$ 、 $R6$ および $R7$ は、必要に応じて置換されている $C1 \sim C20$ - アルキル、必要に応じて置換されている $C3 \sim C8$ - シクロアルキル、必要に応じて置換されている $C2 \sim C20$ - アルケニルおよび必要に応じて置換されている $C5 \sim C10$ - アリールからなる群から独立して選択される。

【0081】

特に有利な実施形態では、本発明による組成物のシリル化ポリマー (SiP) は、金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物としてヘプタイソブチル $POSS$ - チタン (IV) エトキシド ($TiPOSS$) を用いた触媒反応により調製されていてもよい。略称「 $TiPOSS$ 」は、ここでは、構造式 (IV) の一価チタンメタル化シルセスキオキサンを表し、本発明の目的のための、「ヘプタイソブチル $POSS$ - チタン (IV) エトキシド」と同等の方法で使用され得る。

【化7】



10

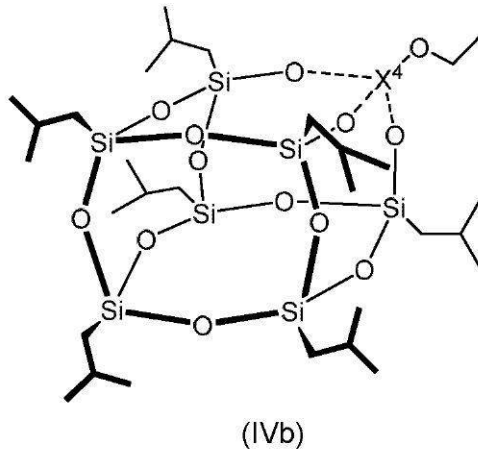
20

30

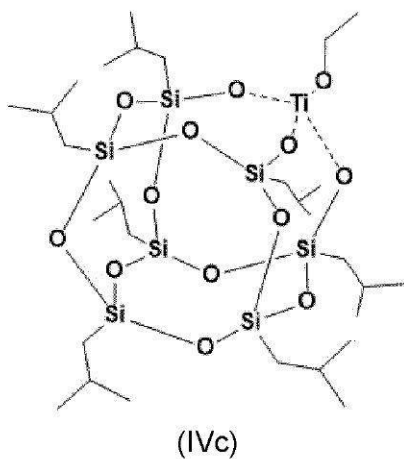
40

50

【化 8】



10



20

【0082】

本発明による組成物では、シリル化ポリマー（SiP）の調製における金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物は、構造（I）、（Ia）、（Ib）、（Ic）、（Id）、（II）、（IV）、（IVb）、（IVc）を含む混合物とすることができる。

30

【0083】

好ましい実施形態では、金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物中の金属はチタンである。

【0084】

さらに好ましい実施形態では、本組成物は、ヘプタイソブチルPOSS - チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）、ヘプタイソブチルPOSS - スズ（IV）エトキシド（SnPOSS）などの金属 - シロキサン - シラノール（シラノレート）化合物、チタン酸テトラメチル、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラ - n - プロピル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラ - n - ブチル、チタン酸テトライソブチル、チタン酸テトラ - sec - ブチル、チタン酸テトラオクチル、チタン酸テトラ（2 - エチルヘキシル）などのチタン酸テトラアルキル、チタン酸イソプロピル n - ブチルなどのチタン酸ジアルキル（ $(RO)_2TiO_2$ （Rは、例えば、イソプロピル、n - ブチル、イソブチルである））；ジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）チタネート、ジイソプロポキシビス（エチルアセチルアセトネート）チタネート、ジ - n - ブチルビス（アセチルアセトネート）チタネート、ジ - n - ブチル - ビス（エチルアセトアセテート）チタネート、トリイソプロポキシドビス（アセチルアセトネート）チタネートなどのチタンアセチルアセトネートキレート、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブチレート、ジルコニウムテトラプロポキシドなどのジルコニウムテトラ

40

50

アルコキシド、二酢酸ジルコニウムなどのジルコニウムカルボキシレート；ジルコニウムテトラ（アセチルアセトネート）、トリプトキシジルコニウムアセチルアセトネート、ジプトキシジルコニウム（ビスアセチルアセトネート）などのジルコニウムアセチルアセトネートキレート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリスブトキシドなどのアルミニウムトリアルコキシド；アルミニウムトリス（アセチルアセトネート）およびアルミニウムトリス（エチルアセチルアセトネート）などのアルミニウムアセチルアセトネートキレート、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）、マレイン酸ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズ、2-エチルヘキサン酸スズ（II）（オクタン酸スズ）、ナフテン酸スズ、ジネオデカン酸ジメチルスズ、ジネオデカン酸ジオクチルスズ、ジオレイン酸ジメチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ、ジメチルメルカプチド、ジブチルメルカプチド、ジオクチルメルカプチド、ジチオグリコール酸ジブチルスズ、グリコール酸ジオクチルスズ、グリコール酸ジメチルスズ、ジブチルスズオキシドの溶液などの有機スズ化合物、2-エチルヘキサン酸亜鉛（II）またはネオデカン酸亜鉛（II）などの亜鉛塩と有機カルボン酸（カルボン酸塩）との反応生成物、カルボン酸ビスマスとカルボン酸亜鉛との混合物、ビスマス（III）トリス（2-エチルヘキサン酸）およびビスマス（III）トリス（ネオデカン酸）およびビスマス錯体などのビスマス塩と有機カルボン酸との反応生成物、鉛オクトキシドなどの有機鉛化合物、有機バナジウム化合物、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾールおよび1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデセン-7（DBU）、これらのアミンとカルボン酸もしくは他の酸との塩、またはそれらの混合物などのアミン化合物、好ましくは金属-シロキサン-シラノール（シラノレート）化合物、とりわけヘプタイソブチルPOSS-チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）、2-エチルヘキサン酸スズ（II）（オクタン酸スズ）、2-エチルヘキサン酸亜鉛（II）、ネオデカン酸亜鉛（II）、トリス（2-エチルヘキサン酸）ビスマス（III）、トリス（ネオデカン酸）ビスマス（III）またはそれらの混合物、より好ましくは金属-シロキサン-シラノール（シラノレート）化合物、とりわけヘプタイソブチルPOSS-チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）またはヘプタイソブチルPOSS-スズ（IV）エトキシド（SnPOSS）、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）またはそれらの混合物、最も好ましくはヘプタイソブチルPOSS-チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）、ヘプタイソブチルPOSS-スズ（IV）エトキシド（SnPOSS）、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）またはそれらの混合物からなる群から選択される触媒をさらに含むことができる。

【0085】

本発明によれば、少なくとも1つのイソシアネート反応性化合物、とりわけヒドロキシ官能基化ポリマーと少なくとも1つのイソシアネート基を有する化合物との、金属-シロキサン-シラノール（シラノレート）化合物を触媒とする合成による2つの経路によって、シリル化ポリマー（SiP）を調製することが可能である。

【0086】

本発明による1つの経路では、この合成は、イソシアネート反応性化合物、とりわけヒドロキシ官能基化ポリマーとジまたはポリイソシアネート化合物（Iso）の、金属-シロキサン-シラノール（シラノレート）化合物を触媒とする合成によって行われる。続いて、得られたイソシアネート基含有プレポリマーを、アミノシラン（AmSi）と反応させて、本発明によるシリル化ポリマー（SiP）を生成する。この合成経路は、本発明によれば、「AmSi経路」と称される。

本発明のポリマーの調製に使用するジまたはポリイソシアネート（Iso）は、従来のイソシアネート、とりわけ、一般式（VI）のジまたはポリイソシアネート

10

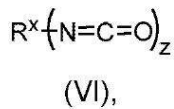
20

30

40

50

【化 9】



(式中、

- R^x は、炭素含有基、好ましくは少なくとも 1 つの芳香族基もしくは脂肪族基またはそれらの混合物、より好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_{20}$ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_{20}$ - アルキニル基、必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{14}$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{14}$ - アリール基、最も好ましくはジフェニルメタン、トルエン、ジシクロヘキシルメタン、ヘキサンまたはメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルであり、
 - z は、少なくとも 2、好ましくは 2 または > 2 である)
- とすることができる。

【0087】

例えば、好適なジイソシアネートは、とりわけ 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - MDI)、2, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (2, 4' - MDI)、2, 2' - メチレンジフェニルイソシアネート (2, 2' - MDI) からのメチレンジフェニルイソシアネート (MDI)、4, 4' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン (H12MDI)、2 - メチルペンタメチレン 1, 5 - ジイソシアネート、ドデカメチレン 1, 12 - ジイソシアネート、リシンおよびリシンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1, 4 - ジイソシアネート、ペルヒドロ (ジフェニルメタン 2, 4' - ジイソシアネート)、ペルヒドロ (ジフェニルメタン 4, 4' - ジイソシアネート)、1, 4 - ジイソシアナト - 2, 2, 6 - トリメチルシクロヘキサン (TMCDI)、3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (= イソホロンジイソシアネートまたは IPDI)、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (HDI) もしくはその三量体 (HDI 三量体)、2, 2, 4 - および / もしくは 2, 4, 4 - トリメチルヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート、1, 4 - ビス (イソシアナト) シクロヘキサン、1, 4 - ビス (イソシアナト) ベンゼン (PPDI)、1, 3 - および / もしくは 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、 m - および / もしくは p - キシリレンジイソシアネート (m - および / または p - XDI)、 m - および / もしくは p - テトラメチルキシリレン 1, 3 - ジイソシアネート、 m - および / もしくは p - テトラメチルキシリレン 1, 4 - ジイソシアネート、ビス (1 - イソシアナト - 1 - メチルエチル) ナフタレン、1, 3 - ビス (イソシアナト - 4 - メチルフェニル) - 2, 4 - ジオキソ - 1, 3 - ジアゼチジン、ナフタレン 1, 5 - ジイソシアネート (NDI)、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル (TODI)、トリレン 2, 4 - および / もしくは 2, 6 - ジイソシアネート (TDI)、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼンまたはそれらの混合物、好ましくは 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - MDI) もしくはイソホロンジイソシアネート (IPDI)、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (HDI) もしくはその三量体 (HDI 三量体) またはそれらの混合物、最も好ましくは 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - MDI)、またはイソホロンジイソシアネート (IPDI)、上述のイソシアネートのオリゴマーおよびポリマー、ならびに上述のイソシアネートの任意の混合物である。

【0088】

式 (VII) のアミノシラン (AmSi) との後の反応により、シリル化ポリマー (SiP)

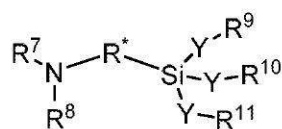
10

30

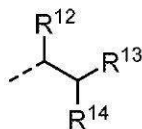
40

50

【化 1 0】



(VIII)



(Vb),

(式中、

10

- R⁷ は、Hであり、
 - R⁸ は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₂₅-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₂₅-アルケニル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈-アリール基、または一般構造 (Vb) のラジカルであり、

- R^{*} は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₂₅-アルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈-アリール基であり、R^{*} = 0 である場合、ケイ素原子は窒素原子に直接結合しており、

20

- R¹² および R¹⁴ は、それぞれ独立して、H であるか、または -R¹⁵、-COOR¹⁵ および -CN からなる群からのラジカルであり、

- R¹³ は、H であるか、または -CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵ および -SO₂OR¹⁵ からなる群からのラジカルであり、

- R¹⁵ は、1 ~ 20 個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも 1 個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、

- R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₁ ~ C₂₅-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C₂ ~ C₂₅-アルケニル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C₄ ~ C₁₈-アリール基であり、

30

- Y はそれぞれ、独立して、O であるか、または R⁹、R¹⁰ もしくは R¹¹ ラジカルのそれぞれへのケイ素原子の直接結合のどちらか一方である)

が得られる。

【0089】

「アミノシラン」は、有機ラジカルがアミノ基を有する、オルガノシランを指す。「一級アミノシラン」は、一級アミノ基、すなわち 1 つの有機ラジカルに結合した NH₂ を有する、アミノシランを指す。「二級アミノシラン」は、二級アミノ基、すなわち 2 つの有機ラジカルに結合した NH₂ を有する、アミノシランを指す。

【0090】

40

本発明によるシリル化ポリマー (SiP) は、第 2 の経路によって得ることができる。この第 2 の合成経路は、本発明によれば、「Iso-Si 経路」または「イソシアネート経路」と称される。

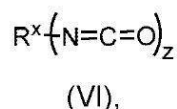
【0091】

式 (VI)、好ましくは式 (VII) のイソシアナトシラン (Iso-Si) と、イソシアネート基、とりわけヒドロキシル基、メルカプト基および / またはアミノ基に対して反応性の末端官能基を有するポリマーとの反応。この反応は、例えば、20 ~ 100 の温度で、触媒として少なくとも 1 つの金属-シロキサン-シラノール (シラノレート) 化合物を追加使用して、イソシアネート基の、イソシアネート基に対して反応性の末端官能基に対する化学量論比が 0.9 : 1.1 ~ 1.1 : 0.9 で、またはイソシアネート基に

50

対して反応性の末端官能基をわずかに過剰量使用して行うことができる。

【化 1 1】



(式中、

- R^x は、 $-(R^*)-Si(YR^9/R^{10}/R^{11})_3$ 基であり、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C1 ~ C25 - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C2 ~ C25 - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C18 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C18 - アリール基であり、

- R^* は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C1 ~ C25 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C18 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C18 - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C1 ~ C15 - アルキル基であり、 $R^* = 0$ である場合、ケイ素原子は窒素原子に直接結合しており、

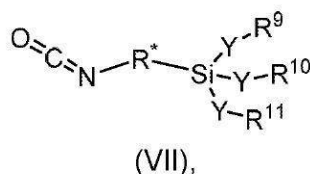
- Y はそれぞれ、独立して、O であるか、または R^9 、 R^{10} もしくは R^{11} ラジカルのそれぞれへのケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも 1 つの Y は O であり、

- z は、少なくとも 1、好ましくは 1 である)

【0092】

本発明の目的のため、イソシアナトシラン (Iso-Si) は、一般式 (VII) の以下の化合物：

【化 1 2】



(式中、

- Y はそれぞれ、独立して、O であるか、または R^9 、 R^{10} もしくは R^{11} ラジカルのそれぞれへのケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも 1 つの Y は O であり、

- R^9 、 R^{10} および R^{11} は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C1 ~ C20 - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C2 ~ C20 - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C14 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C14 - アリール基であり、

- R^* は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C1 ~ C25 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C18 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C4 ~ C18 - アリール基であり、 $R^* = 0$ である場合、ケイ素原子は窒素原子に直接結合している)

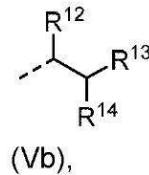
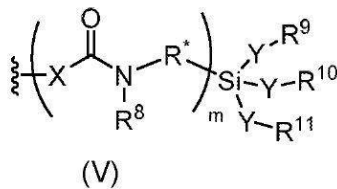
からなる群から好ましくは選択される。

【0093】

本発明のさらなる態様では、シリル化ポリマー (SiP) の本発明の合成は、アミノシランが 1 つまたはそれより多くのエトキシ基を有する AmSi 経路とイソシアナトシランが 1 つまたはそれより多くのエトキシ基を有する Iso-Si 経路の両方において、エトキシ官能基化シランの使用を可能にする。

シリル化ポリマー (SiP) 中の本発明による末端基は、以下の一般式 (V)：

【化 1 3】



(式中、

- Xは、C、Siまたはヘテロ原子であり、これらは、これらの原子価に応じて、1つまたはそれより多くのR⁸ラジカル、好ましくはC、N、O、P、S、より好ましくはC、NまたはO、最も好ましくはNまたはOを必要に応じて有しており、かつポリマー主鎖中の炭素に結合しており、
 - R^{*}は、0であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₅-アルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₁₅-アルキル基であり、R^{*} = 0である場合、ケイ素原子は窒素原子に直接結合しており、
 - Yはそれぞれ、独立して、Oであるか、またはR⁹、R¹⁰もしくはR¹¹ラジカルのそれぞれへのケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも1つのYはOであり、
 - R⁸は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₅-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₂₅-アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₈-アルキニル基、必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-アリール基、または一般構造(Vb)のラジカルであり、
 - R¹²およびR¹⁴は、それぞれ独立して、Hであるか、または-R¹⁵、-COOR¹⁵および-CNからなる群からのラジカルであり、
 - R¹³は、Hであるか、または-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵および-SO₂OR¹⁵からなる群からのラジカルであり、
 - R¹⁵は、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも1個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、
 - R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、独立して、HまたはC₁-もしくはC₂-アルキル基であり、好ましくは少なくともR⁹は、C₂-アルキル基であり、
 - mは、0または1であり、m = 0である場合、ケイ素原子は、ポリマー主鎖(P)中の炭素に直接結合している
- によって記載することができる。

【0094】

好ましい実施形態では、シリル化ポリマー(SiP)は、少なくとも1つの単核金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物により触媒される、NH、OHまたはSH官能基を有する化合物の群から選択される少なくとも1つのイソシアネート反応性化合物(構成成分A)と、イソシアネート(Iso)および/またはイソシアナトシラン(Iso-Si)の群から選択される少なくとも1つのイソシアネート基を有する1つまたはそれより多くの化合物との合成によって調製される。

【0095】

さらに好ましい実施形態では、シリル化ポリマー(SiP)は、少なくとも1つの単核単一ケージの金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物により触媒される、ポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物の群から選択される少なくとも1つのヒドロキシ官能基化ポリマー(構成成分A)と、4,4'-メチレン

ジフェニルイソシアネート（４，４’－ＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）もしくはそれらの混合物、および／または３－（トリメトキシシリル）プロピルイソシアネート、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネートもしくはそれらの混合物の群から選択される少なくとも１つのイソシアネート基を有する１つまたはそれより多くの化合物との合成によって調製される。

【００９６】

さらに好ましい実施形態では、シリル化ポリマー（ＳｉＰ）は、少なくとも１つの単核チタン－シロキサン－シラノール（シラノレート）化合物、とりわけヘプタイソブチルＰＯＳＳ－チタン（ＩＶ）エトキシド（ＴｉＰＯＳＳ）により触媒される、ポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物の群から選択される少なくとも１つのヒドロキシ官能基化ポリマー（構成成分Ａ）と、４，４’－メチレンジフェニルイソシアネート（４，４’－ＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）もしくはそれらの混合物、および／または３－（トリメトキシシリル）プロピルイソシアネート、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネートもしくはそれらの混合物の群から選択される少なくとも１つのイソシアネート基を有する１つまたはそれより多くの化合物との合成によって調製される。

10

【００９７】

上記の組合せのすべてのさらに代替的な実施形態では、シリル化ポリマー（ＳｉＰ）は、Ｎ－〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕ブチルアミン、Ｎ－〔３－（トリエトキシシリル）プロピル〕ブチルアミンまたはそれらの混合物の群から選択される、アミノシラン（ＡｍＳｉ）との反応によって調製される。

20

【００９８】

非常に特に好ましい実施形態では、本発明による組成物のシリル化ポリマー（ＳｉＰ）は、ポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物の群から選択される構成成分Ａと、３－（トリメトキシシリル）プロピルイソシアネート、３－（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネートまたはそれらの混合物の群から選択される構成成分Ｂとの、ヘプタイソブチルＰＯＳＳ－チタン（ＩＶ）エトキシド（ＴｉＰＯＳＳ）を触媒とする合成によって調製される。

【００９９】

さらに非常に特に好ましい実施形態では、本発明による組成物のシリル化ポリマー（ＳｉＰ）は、ポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物の群から選択される構成成分Ａと、４，４’－メチレンジフェニルイソシアネート（４，４’－ＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）またはそれらの混合物の群から選択される構成成分Ｂとの、ヘプタイソブチルＰＯＳＳ－チタン（ＩＶ）エトキシド（ＴｉＰＯＳＳ）を触媒とする合成と、その後のＮ－〔３－（トリメトキシシリル）プロピル〕ブチルアミン、Ｎ－〔３－（トリエトキシシリル）プロピル〕ブチルアミンまたはそれらの混合物の群から選択されるアミノシランを用いるシラン化によって調製される。

30

【０１００】

最も好ましい実施形態では、上記の組合せ物のすべてが、シリル化ポリマー（ＳｉＰ）の合成における触媒として、ヘプタイソブチルＰＯＳＳ－チタン（ＩＶ）エトキシド（ＴｉＰＯＳＳ）を含む。

40

【０１０１】

代替的な実施形態では、実施形態における上記の組合せ物のすべてが、シリル化ポリマー（ＳｉＰ）の合成におけるヘプタイソブチルＰＯＳＳ－チタン（ＩＶ）エトキシド（ＴｉＰＯＳＳ）よりもむしろ、ヘプタイソブチルＰＯＳＳ－スズ（ＩＶ）エトキシド（ＳｎＰＯＳＳ）または２種の触媒の混合物を含む。しかし、最も好ましい実施形態では、ヘプタイソブチルＰＯＳＳ－チタン（ＩＶ）エトキシド（ＴｉＰＯＳＳ）だけが、シリル化ポリマー（ＳｉＰ）の合成において触媒として存在する。

【０１０２】

好ましい実施形態では、上記の組合せのすべてにおける本発明の組成物は、金属－シロキ

50

サン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけヘプタイソブチル P O S S - チタン (I V) エトキシド (T i P O S S) またはヘプタイソブチル P O S S - スズ (I V) エトキシド (S n P O S S)、ジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) またはそれらの混合物から選択される、さらなる触媒を含む。

【 0 1 0 3 】

特に好ましい実施形態では、本発明の組成物の上記の組合せのすべてが、第 2 の触媒として、ジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) を含む。

【 0 1 0 4 】

さらに好ましい実施形態では、これは、無機および有機充填剤、とりわけ天然、粉碎または沈降炭酸カルシウム (必要に応じて、脂肪酸、とりわけステアリン酸によりコーティングされている)、バライト (重晶石)、タルク、石英粉、ケイ砂、ドロマイト、ウォラストナイト、カオリン、焼成カオリン、雲母 (ケイ酸アルミニウムカリウム)、モレキュラーシーブ、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、熱分解プロセスからの微粉碎シリカを含めたシリカ、工業生産されたカーボンブラック、グラファイト、アルミニウム、銅、鉄、銀または鋼などの金属粉、PVC 粉または中空ビーズの群から選択される 1 つまたはそれより多くの充填剤と、シラン、とりわけ 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - N' - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン、およびケイ素上のメトキシ基の代わりにエトキシまたはイソプロポキシを有するそれらのアナログ、二級アミノ基を有するアミノシラン (特に、N - フェニル - 、N - シクロヘキシル - および N - アルキルアミノシランなど)、さらにまたメルカプトシラン、エポキシシラン、(メタ) アクリロイルシラン、アンヒドリドシラン (anhydridosilane)、カルバマトシラン、アルキルシランおよびイミノシラン、ならびにこれらのシランのオリゴマー形態の群からの 1 つまたはそれより多くの接着促進剤と、一級アミノシランとエポキシシランまたは (メタ) アクリロイルシランまたはアンヒドリドシランとの付加物とを含む群からの添加物を含む。3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - N' - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - ウレイドプロピルトリメトキシシラン、およびメトキシ基の代わりにエトキシ基を有する対応するシラン、ならびにこれらのシランのオリゴマー形態、シラン、とりわけテトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランもしくはビニルトリエトキシシラン、または有機アルコキシシラン (シラン基に対して α 位に官能基を有する)、とりわけ N - (メチルジメトキシシリルメチル) - O - メチルカルバメート、(メタクリロイルオキシメチル) シラン、メトキシメチルシラン、オルトギ酸エステル、および酸化カルシウムまたはモレキュラーシーブの群からの 1 つまたはそれより多くの水分捕捉剤、カルボン酸エステル (フタル酸エステル、とりわけジイソノニルシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボキシレート、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニルまたはフタル酸ジイソデシル、アジピン酸エステル、とりわけアジピン酸ジオクチル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステルなど) の群からの 1 つまたはそれより多くの可塑剤、ポリオール、とりわけポリオキシアルキレンポリオールもしくはポリエステルポリオール、グリコールエーテル、グリコールエステル、クエン酸エステル、とりわけクエン酸トリエチル、有機リン酸およびスルホン酸エステル、ポリブテン、または脂肪酸メチルもしくは天然脂肪もしくは油に由来するエチルエステル、有機 (ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール、オキサリアニリド、フェニルトリアジン) UV 吸収剤および無機 (二酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛) UV 吸収剤の群からの 1 つまたはそれより多くの UV 安定剤、ならびに立体障害フェノール、アミン、ホスファイトおよびホスホニットの群からの抗酸化剤、シートシリケート (ベントナイトなど) の群からの 1 つまたはそれより多くのチキソトロップ剤、ヒマシ油の誘導体、水素化ヒマシ油、ポリアミド、ポリウレタン、ウレア化合物、ヒュ

10

20

30

40

50

ームドシリカ、セルロースエーテルまたは疎水的に修飾されたポリオキシエチレン、非イオン性、陰イオン性および陽イオン性界面活性剤の群からの１つまたはそれより多くの潤滑剤、あるいはこれらの組合せが、とりわけ好適である。

【０１０５】

さらに好ましい実施形態では、本発明の組成物は、水捕捉剤、好ましくはビニルアルコキシシラン、より好ましくはビニルトリメトキシシラン（VTMO）をさらに含む。ここで、少なくとも１つのシリル化ポリマー（SiP）の組成物中のアルコキシシランのアルコキシ置換基（例えば、メトキシまたはエトキシ）が、少なくとも１つの水捕捉剤との相互交換を受けることができることが常に可能である。

【０１０６】

組成物を生成する好ましい方法は、

（i）金属-シロキサン-シラノール（シラノレート）化合物、とりわけヘプタイソブチルPOSS-チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）、ヘプタイソブチルPOSS-スズ（IV）エトキシド（SnPOSS）、またはそれらの混合物を使用して、好ましくは500～35000g/mol、より好ましくは約2000g/molまたは約19000g/molの数平均モル質量（Mn）を有するポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物からなる群から選択される、少なくとも１つのヒドロキシ官能基化ポリマーと、4,4'-メチレンジフェニルイソシアネート（4,4'-MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）もしくはそれらの混合物からなる群から選択される１つもしくはそれより多くのイソシアネート（Iso）、および/または3-（トリメトキシシリル）プロピルイソシアネート、3-（トリエトキシシリル）プロピルイソシアネートもしくはそれらの混合物からなる群から選択される１つもしくはそれより多くのイソシアナトシラン（Iso-Si）とを組み合わせることにより、<80、好ましくは<60の温度、とりわけ好ましくは室温において、ポリマーまたはシリル化ポリマー（SiP）を合成するステップと、

（ii）ステップ（i）から得たポリマーと、N-[3-（トリエトキシシリル）プロピル]ブチルアミンもしくはN-[3-（トリメトキシシリル）プロピル]ブチルアミンまたはそれらの混合物の群から選択されるアミノシラン（AmSi）とを必要に応じて反応させて、シリル化ポリマー（SiP）を得るステップと、

（iii）ステップ（i）または（ii）に由来するシリル化ポリマー（SiP）と、ジラウリン酸ジブチルスズ（DBTL）、ヘプタイソブチルPOSS-チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）、ヘプタイソブチルPOSS-スズ（IV）エトキシド（SnPOSS）、またはそれらの混合物から選択されるさらなる触媒、好ましくはヘプタイソブチルPOSS-チタン（IV）エトキシド（TiPOSS）とを必要に応じて混合するステップと

を含む。

【０１０７】

シリル化ポリマー（SiP）の本発明の調製において、イソシアネート含有化合物（構成成分B）の全部、または他にはイソシアネート反応性化合物、とりわけヒドロキシ官能基化ポリマー（構成成分A）の全部のどちらか一方を最初に投入し、次に、その他方の構成成分AまたはBを加え、次いで、少なくとも１つの金属-シロキサン-シラノール（シラノレート）化合物を添加し、これらの構成成分を互いに反応させる。その後、最終生成物を、必要に応じて、アミノシラン（AmSi）との反応によって、得られた中間体から調製する。１つまたはそれより多くの構成成分をさらに使用する場合、これらは、原理的に、任意の時に反応混合物に添加されてもよい。

【０１０８】

本発明による方法は、少なくとも0、より好ましくは少なくとも20、および好ましくは最大でも150、とりわけ最大でも80の温度で好ましくは行われる。

【０１０９】

本発明による方法は、周囲雰囲気圧力の、すなわち約900～1100hPaにおいて、

(空気)湿度を排除して好ましくは行われる。

【0110】

本発明による方法は、例えば、並列でまたはそうでない場合、直列して、複数の計量部分を有する管状反応器もしくは攪拌反応器中で連続的に、または例えば、攪拌器系を備える従来の反応槽中、回分で行うことができる。

本発明の特に好ましい実施形態

1. 金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物によって触媒される、少なくとも1つのイソシアネート反応性化合物、とりわけ少なくとも1つのヒドロキシ官能基化ポリマー(構成成分A)、および少なくとも1つのイソシアネート基を有する1つまたはそれより多くの化合物(構成成分B)の合成によって得ることができる少なくとも1つのシリル化ポリマー(SiP)を含む、組成物。

10

2. 金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物が、モノマー、オリゴマーおよび/またはポリマーの形態にあり、金属が、末端におよび/または鎖の内部に存在することを特徴とする、実施形態1に記載の組成物。

3. 金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物が、一般式 $R^*{}_q Si_r O_s M_t$ を有しており、 R^* はそれぞれ、必要に応じて置換されているC1~C20-アルキル、必要に応じて置換されているC3~C6-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC2~C20-アルケニル、必要に応じて置換されているC6~C10-アリール、-OHおよび-O-(C1~C10-アルキル)からなる群から独立して選択され、Mはそれぞれ、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、とりわけ遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から独立して選択され、qは、4~19の整数であり、rは、4~10の整数であり、sは、8~30の整数であり、tは、1~8の整数である

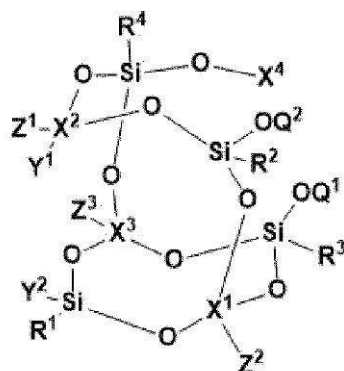
20

ことを特徴とする、実施形態1または2に記載の組成物。

30

4. 金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物が、一般構造(I)

【化14】



(I)

40

を有し、式中、

X_1 、 X_2 および X_3 は、SiおよびM1から独立して選択され、M1は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、

とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1

50

、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

Z¹、Z²およびZ³は、L²、R⁵、R⁶およびR⁷からなる群から独立して選択され、L²は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL²は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、必要に応じて置換されているC¹~C²⁰-アルキル、必要に応じて置換されているC³~C⁸-シクロアルキル、必要に応じて置換されているC²~C²⁰-アルケニルおよび必要に応じて置換されているC⁵~C¹⁰-アリールからなる群から独立して選択され、

Y¹およびY²は、独立して、-O-M²-L³Δであるか、またはY¹およびY²は、結合して一緒になって、-O-M²(L³Δ)-O-もしくは-O-であり、L³は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL³は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M²は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、

とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

X⁴は、-M³L¹ΔまたはM³であり、Q¹およびQ²は、Hであるか、またはそれぞれは、M³につながっている単結合であり、L¹は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸-アルキル)もしくは-O-(C¹~C⁶-アルキル)からなる群から選択されるか、またはL¹は、-OH、-O-メチル、-O-エチル、-O-プロピル、-O-ブチル、-O-オクチル、-O-イソプロピルおよび-O-イソブチルからなる群から選択され、M³は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、

とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択されるか、

あるいは

X⁴は、-M³L¹Δであり、Q²は、Hであるか、またはM³に繋がっている単結合であり、Q¹は、H、M⁴L⁴Δまたは-SiR⁸であり、M⁴は、sブロックおよびpブロックの金属、dブロックおよびfブロックの遷移金属、ランタニド金属およびアクチニド金属、ならびに半金属からなる群から、

とりわけ、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から選択され、

L⁴は、-OHおよび-O-(C¹~C¹⁰-アルキル)、とりわけ-O-(C¹~C⁸

- アルキル) もしくは - O - (C 1 ~ C 6 - アルキル) からなる群から選択されるか、または L 4 は、- O H、- O - メチル、- O - エチル、- O - プロピル、- O - ブチル、- O - オクチル、- O - イソプロピルおよび - O - イソブチルからなる群から選択され、R 8 は、必要に応じて置換されている C 1 ~ C 2 0 - アルキル、必要に応じて置換されている C 3 ~ C 8 - シクロアルキル、必要に応じて置換されている C 2 ~ C 2 0 - アルケニルおよび必要に応じて置換されている C 5 ~ C 1 0 - アリールからなる群から選択されるか、

あるいは

X 4、Q 1 および Q 2 は、独立して、- M 3 L 1 Δ であるか、

あるいは

X 4 は、- S i (R 8) - O - M 3 L 1 Δ であり、Q 2 は、X 4 の前記ケイ素原子に繋がった単結合であり、Q 1 は - M 4 L 4 Δ であるか、

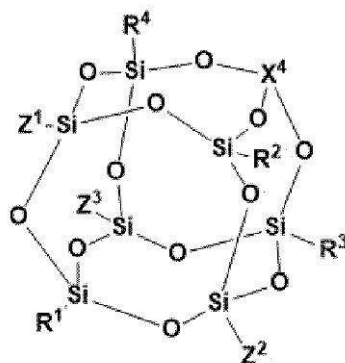
あるいは

X 4 は、- S i (R 8) - O - M 3 L 1 Δ であり、Q 2 は、X 4 の前記ケイ素原子に繋がった単結合であり、Q 1 は、X 4 の M 3 の原子に繋がった単結合である

ことを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

5 . 金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、構造式 (I I)

【化 1 5】



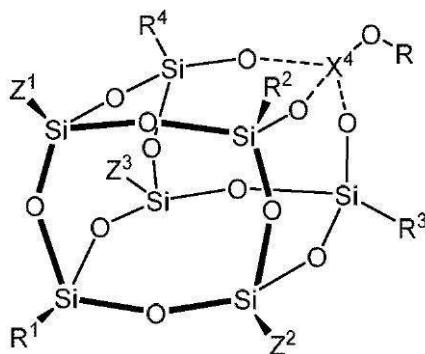
(II)

を有し、式中、X 4、R 1、R 2、R 3、R 4、Z 1、Z 2 および Z 3 は、請求項 4 に記載の通り定義されている

ことを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

6 . 構造 (I V) の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、金属シルセスキオキサン

【化 1 6】



(IV)

であり、式中、

- X 4 は、遷移族 1、2、3、4、5、8、1 0 および 1 1 族の金属、ならびに典型族

1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から、最も好ましくはTiおよびSnからなる群から選択され、最も好ましくはTiであり、

- X⁴は、ORに繋がっており、Rは、-H、-メチル、-エチル、-プロピル、-ブチル、-オクチル、-イソプロピルおよび-イソブチルからなる群から選択され、Z¹、Z²およびZ³は、それぞれ独立して、C₁~C₂₀-アルキル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₂~C₂₀-アルケニルおよびC₅~C₁₀-アリールであり、とりわけメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル、ブテニルおよびフェニルおよびベンジルからなる群から選択され、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、C₁~C₂₀-アルキル、C₃~C₈-シクロアルキル、C₂~C₂₀-アルケニルおよびC₅~C₁₀-アリールであり、とりわけメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ビニル、アリル、ブテニルおよびフェニルおよびベンジルからなる群から選択される

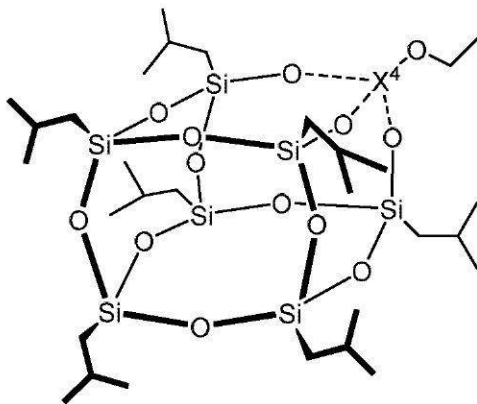
10

ことを特徴とする、実施形態5に記載の組成物。

7. 金属-シロキサン-シラノール(シラノレート)化合物が、構造(IVb)の金属シルセスキオキサン

【化17】

20



(IVb)

30

であり、式中、X⁴は、遷移族1、2、3、4、5、8、10および11族の金属、ならびに典型族1、2、3、4および5族の金属からなる群から、好ましくはNa、Zn、Sc、Nd、Ti、Zr、Hf、V、Fe、Pt、Cu、Ga、SnおよびBiからなる群から、とりわけ好ましくはZn、Ti、Zr、Hf、V、Fe、SnおよびBiからなる群から、最も好ましくはTi(およびしたがって、ヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)エトキシド(TiPOSS)となる)およびSn(およびしたがって、ヘプタイソブチルPOSS-スズ(IV)エトキシド(SnPOSS)となる)からなる群から選択され、最も好ましくはTi(およびしたがって、ヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)エトキシド(TiPOSS)となる)である

40

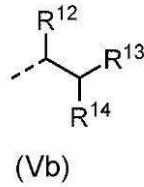
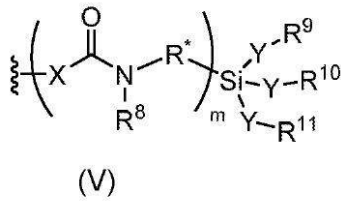
ことを特徴とする、実施形態6に記載の組成物。

8. シリル化ポリマー(SiP)のポリマー主鎖(P)が、ポリウレタン、ポリウレア、ポリエーテル、ポリエステル、フェノール樹脂、ポリアルキレン、ポリ(メタ)アクリレート、ポリアミド、ポリカプロラクトン、ポリブタジエンもしくはポリイソブレンおよびポリカーボネートまたはそれらの混合物からなる群から、好ましくはポリウレタン、ポリウレア、ポリ(メタ)アクリレートもしくはポリエーテルまたはそれらの混合物、最も好ましくはポリエーテルからなる群から選択される構成物質を有することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

9. シリル化ポリマー(SiP)が、一般式(V)の少なくとも2つの末端基

50

【化 18】



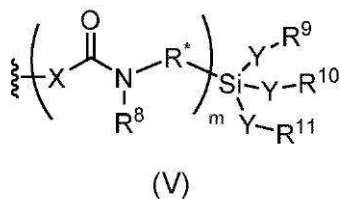
を有し、式中、

- Xは、C、Siまたはヘテロ原子であり、これらは、これらの原子価に応じて、1つまたはそれより多くのR⁸ラジカル、好ましくはC、N、O、P、S、より好ましくはC、NまたはO、最も好ましくはNまたはOを必要に応じて有しており、それぞれは、ポリマー主鎖中の炭素に結合しており、
- R^{*}は、Oであるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₂₅-アルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₈-アリール基であり、R^{*}=Oである場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、
- Yはそれぞれ、独立して、Oであるか、またはR⁹、R¹⁰もしくはR¹¹ラジカルのそれぞれへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも1つのYはOであり、
- R⁸は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₁₆-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₆-アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₆-アルキニル基、必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-アリール基、または一般構造(Vb)のラジカルであり、
- R¹²およびR¹⁴は、それぞれ独立して、Hであるか、または-R¹⁵、-COOR¹⁵および-CNからなる群からのラジカルであり、
- R¹³は、Hであるか、または-CH₂-COOR¹⁵、-COOR¹⁵、-CONHR¹⁵、-CON(R¹⁵)、-CN、-NO₂、-PO(OR¹⁵)₂、-SOR¹⁵および-SO₂OR¹⁵からなる群からのラジカルであり、
- R¹⁵は、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも1個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、
- R⁹、R¹⁰およびR¹¹は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁～C₅-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂～C₁₀-アルケニル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄～C₁₄-アリール基であり、
- mは、0または1であり、m=0である場合、前記ケイ素原子は、ポリマー主鎖(P)中の炭素に直接結合している

ことを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

10. シリル化ポリマー(SiP)が、一般式(V)の少なくとも2つの末端基

【化 19】



(式中、

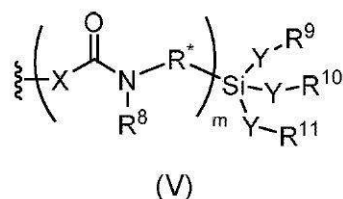
- Xは、NまたはOであり、Nは、必要に応じて、R⁸ラジカルを有しており、

- R^* は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_{20}$ - アルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{12}$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{12}$ - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_{15}$ - アルキル基であり、 $R^* = 0$ である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、
 - $Y - R^9$ および $Y - R^{10}$ 中の Y は O であり、 $Y - R^{11}$ 中の Y は、 O またはそれぞれの R^{11} ラジカルへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、
 - R^8 は、 H 、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_{10}$ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_{10}$ - アルキニル基、必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{10}$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{10}$ - アリール基、または請求項 9 に記載の一般構造 (Vb) のコハク酸誘導体であり、
 - R^9 、 R^{10} および R^{11} は、独立して、 H 、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_4$ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_5$ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{10}$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_{10}$ - アリール基、好ましくは独立して、 H または $C_1 \sim C_2$ - アルキル基であり、
 - m は、0 または 1 であり、 $m = 0$ である場合、前記ケイ素原子は、前記ポリマー主鎖 (P) 中の炭素に直接結合しており、好ましくは $m = 1$ である)
- を有するポリエーテルポリマー主鎖を有することを特徴とする、実施形態 9 に記載の組成物。

10

20

11. シリル化ポリマー (SiP) が、一般式 (V) の少なくとも 2 つの末端基【化 20】



30

(式中、

- R^* は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状または分岐状 $C_1 \sim C_{15}$ - アルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_6$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_6$ - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_{10}$ - アルキル基、より好ましくは C_1 - アルキル基 (= アルファ - シラン) または C_3 - アルキル基 (= ガンマ - シラン) であり、 $R^* = 0$ である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、
- R^8 は、 H 、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_8$ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_8$ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_8$ - アルキニル基、必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_6$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_6$ - アリール基であり、
- R^9 、 R^{10} および R^{11} は、独立して、 H 、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_1 \sim C_4$ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 $C_2 \sim C_5$ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_6$ - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている $C_4 \sim C_6$ - アリール基、好ましくは独立して、 H または $C_1 \sim C_2$ - アルキル基であり、
- m は、0 または 1 であり、 $m = 0$ である場合、前記ケイ素原子は、前記ポリマー主鎖 (P) 中の炭素に直接結合しており、好ましくは $m = 1$ である)

40

50

12. ヒドロキシ官能基化ポリマーが、ポリオキシアルキレンジオールまたはポリオキシアルキレントリオール、とりわけポリオキシエチレンジオールおよびトリオールならびにポリオキシプロピレンジオールおよびトリオール、ソルビトール、ペンタエリスリトールから開始されるポリオール、エチレンオキシド末端ポリオキシプロピレンポリオール、ポリエステルポリオールなどの高次官能性ポリオール、スチレン-アクリロニトリル、アクリロイル-メタクリレート、(ポリ)ウレア-グラフト化ポリエーテルポリオールもしくは(ポリ)ウレア含有ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、CO₂ポリオール、ポリヒドロキシ官能性脂肪および油、とりわけヒマシ油、ジヒドロキシポリブタジエンなどのポリハイドロカーボンポリオール、ポリテトラヒドロフランをベースとするポリエーテル(P T M E G)、ポリエーテルオールまたはポリエステロールとジイソシアネート、ポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物、好ましくはポリプロピレンジオール、ポリエステルポリオールまたはそれらの混合物との反応に基づくOH末端プレポリマーからなる群から選択されることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

13. ヒドロキシ官能基化ポリマーが、ポリオキシアルキレンジオール、ポリオキシアルキレントリオール、とりわけポリオキシエチレンジオールおよび／もしくはポリオキシエチレントリオールならびに／またはポリオキシプロピレンジオールおよび／もしくはポリオキシプロピレントリオール、KOH触媒によるヒドロキシ官能基化ポリエーテル、または二重金属シアン化物錯体触媒による(DMC触媒による)ヒドロキシ官能基化ポリエーテル、あるいはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、実施形態12に記載の組成物。

14. 構成成分Bが、一般構造(VI)の芳香族および/もしくは脂肪族イソシアネート(Iso)またはそれらの混合物、あるいは一般構造(VII)のイソシアナトシラン(Iso-Si)またはその混合物

$$\begin{array}{ccc} R^x(N=C=O)_z & & O=C=N-R^*-Si(Y-R^9)(Y-R^{10})(Y-R^{11}) \\ (VI) & & (VII) \end{array}$$

- R^xは、炭素含有基、好ましくは少なくとも1つの芳香族基もしくは脂肪族基またはそれらの混在、より好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₁~C₁₆-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂~C₁₆-アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C₂~C₁₆-アルキニル基、必要に応じて置換されているC₄~C₁₄-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC₄~C₁₄-アリール基、最も好ましくはジフェニルメタン、トルエン、ジシクロヘキシルメタン、ヘキサンまたはメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルであり、

- Yはそれぞれ、独立して、0であるか、またはR⁹、R¹⁰もしくはR¹¹ラジカルのそれぞれへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも1つのYは0であり、

- z は、少なくとも 1、好ましくは少なくとも 2 であり、

- R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C¹ ~ C⁵ - アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C² ~ C¹⁰ - アルケニル基、または必要に応じて置換されている C⁴ ~ C⁸ - シクロ

10

20

30

40

50

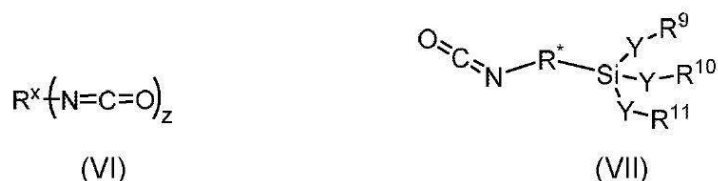
アルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 8 - アリール基であり、
 - R * は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 2 5 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 8 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 1 8 - アリール基であり、R * = 0 である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合している

ことを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

1 5 . 構成成分 B が、一般構造 (V I) の芳香族および / もしくは脂肪族イソシアネート (I s o) またはそれらの混合物、あるいは一般構造 (V I I) のイソシアナトシラン (I s o - S i) またはその混合物

【化 2 2 】

10



(式中、

- R x は、ジフェニルメタン、トルエン、ジシクロヘキシルメタン、ヘキサンまたはメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシル、好ましくはジフェニルメタンまたはヘキサンまたはメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシル、最も好ましくはジフェニルメタンまたはメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシルであり、

20

- z は、少なくとも 2、好ましくは 2 であり、

- Y - R 9 および Y - R 1 0 中の Y は O であり、Y - R 1 1 中の Y は、O またはそれぞれの R 1 1 ラジカルへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、

- R 9、R 1 0 および R 1 1 は、独立して、H、必要に応じて置換されている直鎖状または分岐状 C 1 ~ C 3 - アルキル基であり、

- R * は、0 であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 1 5 - アルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 6 - シクロアルキル基、または必要に応じて置換されている C 4 ~ C 6 - アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状 C 1 ~ C 1 0 - アルキル基、より好ましくは C 1 - アルキル基 (= アルファ - シラン) または C 3 - アルキル基 (= ガンマ - シラン) であり、R * = 0 である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合している)

30

からなる群から選択されることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

1 6 . 一般構造 (V I) の少なくとも 1 つのイソシアネート (I s o) が、とりわけ 4 , 4 ' - メチレンジフェニルイソシアネート (4 , 4 ' - M D I)、2 , 4 ' - メチレンジフェニルイソシアネート (2 , 4 ' - M D I)、2 , 2 ' - メチレンジフェニルイソシアネート (2 , 2 ' - M D I) からのポリマー状、オリゴマー状およびモノマー状メチレンジフェニルイソシアネート (M D I)、4 , 4 ' - ジイソシアナトジシクロヘキシルメタン (H 1 2 M D I)、2 - メチルペンタメチレン 1 , 5 - ジイソシアネート、ドデカメチレン 1 , 1 2 - ジイソシアネート、リシンおよびリシンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン 1 , 3 - ジイソシアネート、シクロヘキサン 1 , 4 - ジイソシアネート、ペルヒドロ (ジフェニルメタン 2 , 4 ' - ジイソシアネート)、ペルヒドロ (ジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート)、1 , 4 - ジイソシアナト - 2 , 2 , 6 - トリメチルシクロヘキサン (T M C D I)、3 - イソシアナトメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート (= イソホロンジイソシアネートまたは I P D I)、ヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート (H D I) もしくはその三量体 (H D I 三量体)、2 , 2 , 4 - および / もしくは 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート、1 , 4 - ビス (イソシアナト) シクロヘキサン、1 , 4 - ビス (イソシアナト) ベンゼン

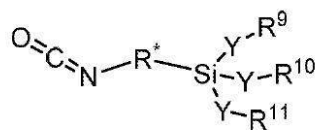
40

50

(P P D I)、1, 3 - および / もしくは 1, 4 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン、m - および / もしくは p - キシリレンジイソシアネート (m - および / または p - X D I)、m - および / もしくは p - テトラメチルキシリレン 1, 3 - ジイソシアネート、m - および / もしくは p - テトラメチルキシリレン 1, 4 - ジイソシアネート、ビス (1 - イソシアナト - 1 - メチルエチル) ナフタレン、1, 3 - ビス (イソシアナト - 4 - メチルフェニル) - 2, 4 - ジオキソ - 1, 3 - ジアゼチジン、ナフタレン 1, 5 - ジイソシアネート (N D I)、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル (T O D I)、トリレン 2, 4 - および / もしくは 2, 6 - ジイソシアネート (T D I)、1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) ベンゼンまたはそれらの混合物、好ましくは 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - M D I) もしくはイソホロンジイソシ 10
 アネート (I P D I)、ヘキサメチレン 1, 6 - ジイソシアネート (H D I) もしくはその三量体 (H D I 三量体) またはそれらの混合物、最も好ましくは 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - M D I) もしくはイソホロンジイソシアネート (I P D I) またはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、実施形態 15 に記載の組成物。

17. 一般構造 (V I I) の少なくとも 1 つのイソシアナトシラン (I s o - S i)

【化 2 3】



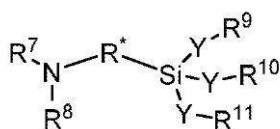
(VII)

(式中、R⁹、R¹⁰、R¹¹ および R^{*} は、請求項 14 または 15 に定義されている通りであり、好ましくは R⁹、R¹⁰、R¹¹ は、メチル基もしくはエチル基、またはそれらの混在である) またはそれらの混合物が選択され、好ましくは 3 - (トリエトキシシリル) メチルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) メチルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) エチルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) エチルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) ブチルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) ブチルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) ペンチルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) ペンチルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) ヘキシルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) ヘキシルイソシアネートまたはそれらの混合物、好ましくは 3 - (トリメトキシシリル) メチルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) メチルイソシアネート、3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネートまたはそれらの混合物、より好ましくは 3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネート、3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネートまたはそれらの混合物からなる群から選択されることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。 30

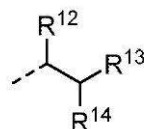
18. シリル化ポリマー (S i P) が、アミノシラン (A m S i) との反応によって調製されていることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。 40

19. 一般構造 (V I I I) の少なくとも 1 つのアミノシラン (A m S i)

【化 2 4】



(VIII)



(Vb)

(式中、

- R^7 は、Hであり、
 - R^8 は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C1～C25-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C2～C25-アルケニル基、または必要に応じて置換されているC4～C18-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC4～C18-アリール基、または一般構造(Vb)のラジカルであり、

- R^* は、0であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C1～C25-アルキル基、または必要に応じて置換されているC4～C18-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC4～C18-アリール基であり、 $R^* = 0$ である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、

- R^{12} および R^{14} は、それぞれ独立して、Hであるか、または - R^{15} 、- COOR¹⁵ および - CN からなる群からのラジカルであり、

- R^{13} は、Hであるか、または - CH₂ - COOR¹⁵、- COOR¹⁵、- CONHR¹⁵、- CON(R¹⁵)、- CN、- NO₂、- PO(OR¹⁵)₂、- SOR¹⁵ および - SO₂OR¹⁵ からなる群からのラジカルであり、

- R^{15} は、1～20個の炭素原子を有するヒドロカルビルラジカルであって、少なくとも1個のヘテロ原子を必要に応じて有するヒドロカルビルラジカルであり、

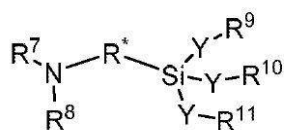
- R^9 、 R^{10} 、 R^{11} および R^* は、請求項10または11に記載の通り定義されており、

- Yはそれぞれ、独立して、Oであるか、または R^9 、 R^{10} もしくは R^{11} ラジカル of それぞれへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方であり、好ましくは少なくとも1つのYはOである)

が選択されるか、またはそれらの混合物であることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

20. 一般構造(VIII)の少なくとも1つのアミノシラン(AmSi)

【化25】



(VIII)

(式中、

- R^8 は、H、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C1～C10-アルキル基、必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C2～C10-アルケニル基、または必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C2～C10-アルキニル基、必要に応じて置換されているC4～C10-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC4～C10-アリール基、または請求項19に記載の一般構造(Vb)のコハク酸誘導体であり、

- R^* は、0であるか、あるいは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C1～C20-アルキル基、または必要に応じて置換されているC4～C12-シクロアルキル基、または必要に応じて置換されているC4～C12-アリール基、好ましくは必要に応じて置換されている直鎖状もしくは分岐状C1～C15-アルキル基、より好ましくはC1-アルキル基(=アルファ-シラン)またはC3-アルキル基(=ガンマ-シラン)であり、 $R^* = 0$ である場合、前記ケイ素原子は前記窒素原子に直接結合しており、

- R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、請求項10または11に記載の通り定義されており、好ましくは R^9 、 R^{10} 、 R^{11} は、メチル基もしくはエチル基、またはそれらの混在であり、

- Y - R^9 および Y - R^{10} 中のYはOであり、Y - R^{11} 中のYは、Oまたはそれぞ

れの R¹ ラジカルへの前記ケイ素原子の直接結合のどちらか一方である)

が選択されるか、またはそれらの混合物であることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

21. 一般構造 (V I I I) のアミノシラン (A m S i) が、N - [3 - (トリメトキシシリル) メチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) メチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) エチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) エチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) ブチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) ブチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) ペンチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) ペンチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) ヘキシル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) ヘキシル] ブチルアミン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、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、N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミノコハク酸ジエチルエステル、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) アミノコハク酸ジエチルエステルまたはそれらの混合物、好ましくは N - [3 - (トリメトキシシリル) メチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) メチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ブチルアミン、N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミノコハク酸ジエチルエステル、N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) アミノコハク酸ジエチルエステル、より好ましくは N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ブチルアミン、N - [3 - (トリエトキシシリル) メチル] ブチルアミン、N - [3 - (トリメトキシシリル) メチル] ブチルアミンまたはそれらの混合物から選択されることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

22. 金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、組成物の総重量に対して、各場合において、0.000001 ~ 0.001 mol / kg または 0.0001 ~ 0.1 mol / kg、とりわけ 0.000028 ~ 0.00014 mol / kg または 0.001 ~ 0.1 mol / kg の範囲のモル濃度で存在することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

23. 金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物が、組成物の総重量に対して、各場合において、0.001 重量% ~ 1.5 重量%、好ましくは 0.002 重量% ~ 0.5 重量% の割合で存在することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

24. シリル化ポリマー (S i P) が、500 ~ 100000 mPa · s の範囲、好ましくは 2000 ~ 25000 mPa · s の範囲の粘度を有することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

25. 先行する請求項のいずれかに記載のシリル化ポリマー (S i P) が、ジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) 触媒作用下で調製されるシリル化ポリマー (S i P) に比べて、> 5 % 低い粘度を有することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

26. シリル化ポリマー (S i P) が、500 ~ 100000 g / mol の間の数平均モル質量 (M n) を有することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

27. シリル化ポリマー (S i P) が、約 1.6 またはそれ未満のモル質量分布 (M w / M n) を有することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

28. 好ましくは触媒の追加使用により、水分硬化性であることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

29. 水分の影響により、および 10 ~ 30 の範囲、好ましくは 18 ~ 25、より好

ましくは 20 ~ 23 の範囲の室温において硬化することができることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

30 . ヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (Ti POSS)、ヘプタイソブチル POSS - スズ (IV) エトキシド (Sn POSS) などの金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、チタン酸テトラメチル、チタン酸テトラエチル、チタン酸テトラ - n - プロピル、チタン酸テトライソプロピル、チタン酸テトラ - n - ブチル、チタン酸テトライソブチル、チタン酸テトラ - sec - ブチル、チタン酸テトラオクチル、チタン酸テトラ (2 - エチルヘキシル) などのチタン酸テトラアルキル、チタン酸イソプロピル n - ブチルなどのチタン酸ジアルキル ($(RO)_2TiO_2$ (R は、例えば、イソプロピル、n - ブチル、イソブチルである)) ; ジイソプロポキシビス (アセチルアセトネート) チタネート、ジイソプロポキシビス (エチルアセチルアセトネート) チタネート、ジ - n - ブチルビス (アセチルアセトネート) チタネート、ジ - n - ブチル - ビス (エチルアセトアセタト) チタネート、トリイソプロポキシドビス (アセチルアセトネート) チタネートなどのチタンアセチルアセトネートキレート、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブチレート、ジルコニウムテトラプロポキシドなどのジルコニウムテトラアルコキシド、二酢酸ジルコニウムなどのジルコニウムカルボキシレート ; ジルコニウムテトラ (アセチルアセトネート)、トリブトキシジルコニウムアセチルアセトネート、ジブトキシジルコニウム (ビスアセチルアセトネート) などのジルコニウムアセチルアセトネートキレート、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリスブトキシドなどのアルミニウムトリスアルコキシド ; アルミニウムトリス (アセチルアセトネート) およびアルミニウムトリス (エチルアセチルアセトネート) などのアルミニウムアセチルアセトネートキレート、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL)、マレイン酸ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズ、2 - エチルヘキサン酸スズ (II) (オクタン酸スズ)、ナフテン酸スズ、ジネオデカン酸ジメチルスズ、ジネオデカン酸ジオクチルスズ、ジオレイン酸ジメチルスズ、ジラウリン酸ジオクチルスズ、ジメチルメルカプチド、ジブチルメルカプチド、ジオクチルメルカプチド、ジチオグリコール酸ジブチルスズ、グリコール酸ジオクチルスズ、グリコール酸ジメチルスズ、ジブチルスズオキシドの溶液などの有機スズ化合物、2 - エチルヘキサン酸亜鉛 (II) またはネオデカン酸亜鉛 (II) などの亜鉛塩と有機カルボン酸 (カルボン酸塩) との反応生成物、カルボン酸ビスマスとカルボン酸亜鉛との混合物、ビスマス (III) トリス (2 - エチルヘキサン酸) およびビスマス (III) トリス (ネオデカン酸) およびビスマス錯体などのビスマス塩と有機カルボン酸との反応生成物、鉛オクトキシドなどの有機鉛化合物、有機バナジウム化合物、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、モルホリン、N - メチルモルホリン、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールおよび 1, 8 - ジアザピシクロ (5 . 4 . 0) ウンデセン - 7 (DBU)、これらのアミンとカルボン酸もしくは他の酸との塩、またはそれらの混合物などのアミン化合物、好ましくは金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (Ti POSS)、ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL)、2 - エチルヘキサン酸スズ (II) (オクタン酸スズ)、2 - エチルヘキサン酸亜鉛 (II)、ネオデカン酸亜鉛 (II)、トリス (2 - エチルヘキサン酸) ビスマス (III)、トリス (ネオデカン酸) ビスマス (III) またはそれらの混合物、より好ましくは金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (Ti POSS) またはヘプタイソブチル POSS - スズ (IV) エトキシド (Sn POSS)、ジラウリン酸ジブチル

10

20

30

40

50

スズ (D B T L) またはそれらの混合物からなる群から選択される触媒をさらに含むことを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物。

31．充填剤、粘着促進剤、水分捕捉剤、可塑剤、UV安定剤、チキソトロップ剤、湿潤剤またはそれらの組合せを含む群から選択される、1つまたはそれより多くの添加物をさらに含む、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物であって、1つまたはそれより多くの添加物が、好ましくはシランである、組成物。

32．組成物の総重量に対して、各場合において、以下の構成成分を含む、または以下の構成成分：

2 ~ 50 g の先行する請求項のいずれかに記載のシリル化ポリマー (S i P)

0 ~ 35 g の可塑剤

5 ~ 65 g のチョーク

0 ~ 15 g の二酸化チタン

0 ~ 5 g の水捕捉剤

0 ~ 5 g の粘着促進剤、および

0 ~ 2 g の先行する請求項のいずれかに記載の触媒

を組み合わせることによって得ることができる、組成物。

33．組成物の総重量に対して、各場合において、以下の構成成分を含む、または以下の構成成分：

10 ~ 40 g の先行する請求項のいずれかに記載のシリル化ポリマー (S i P)

5 ~ 30 g の可塑剤

15 ~ 55 g のチョーク

1 ~ 10 g の二酸化チタン

0 . 25 ~ 3 g の水捕捉剤

0 . 25 ~ 3 g の粘着促進剤、および

0 ~ 1 g の先行する請求項のいずれかに記載の触媒

を組み合わせることによって得ることができる、実施形態32に記載の組成物。

34．組成物の総重量に対して、各場合において、以下の構成成分を含む、または以下の構成成分：

15 ~ 35 g の先行する請求項のいずれかに記載のシリル化ポリマー (S i P)

10 ~ 25 g の可塑剤

25 ~ 50 g のチョーク

1 . 5 ~ 5 g の二酸化チタン

0 . 5 ~ 2 g の水捕捉剤

1 ~ 2 . 5 g の粘着促進剤、および

0 ~ 0 . 8 g の先行する請求項のいずれかに記載の触媒

を組み合わせることによって得ることができる、実施形態33に記載の組成物。

35．

(i) 先行する請求項のいずれかに記載の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項6もしくは7に記載のヘプタイソブチル P O S S - チタン (I V) エトキシド (T i P O S S)、請求項6もしくは7に記載のヘプタイソブチル P O S S - スズ (I V) エトキシド (S n P O S S)、またはそれらの混合物を使用して、少なくとも1つのイソシアネート反応性化合物、とりわけ請求項12もしくは13に記載のヒドロキシ官能基化ポリマーと、請求項14、15および16のいずれかに記載の1つもしくはそれより多くのイソシアネート (I s o)、または請求項14、15もしくは17のいずれかに記載の1つもしくはそれより多くのイソシアナトシラン (I s o - S i) とを組み合わせることにより、ポリマーを合成するステップと、

(i i) ステップ (i) に由来するポリマーと、先行する請求項のいずれかに記載のジラウリン酸ジブチルスズ (D B T L) または金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項6もしくは7に記載のヘプタイソブチル P O S S - チタン (I V) エトキシド (T i P O S S)、請求項6もしくは7に記載のヘプタイソブチル P O S

10

20

30

40

50

S - スズ (IV) エトキシド (SnPOSS)、またはそれらの混合物から選択される触媒とを必要に応じて混合するステップと

を含む、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物を生成する方法。

36.

(i) 先行する請求項のいずれかに記載の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (TiPOSS)、請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - スズ (IV) エトキシド (SnPOSS)、またはそれらの混合物を使用して、請求項 12 もしくは 13 に記載のヒドロキシ官能基化ポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのヒドロキシ官能基化ポリマーであって、500 ~ 35000 g/mol、好ましくは約 2000 g/mol または約 19000 g/mol の数平均モル質量 (Mn) を有するヒドロキシ官能基化ポリマー、またはそれらの混合物と、請求項 14、15 および 16 のいずれかに記載の 1 つもしくはそれより多くのイソシアネート (Iso)、または請求項 14、15 および 17 のいずれかに記載の 1 つもしくはそれより多くのイソシアナトシラン (Iso-Si)、好ましくは 3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネートもしくは 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート、あるいはそれらの混合物とを組み合わせることにより、ポリマーを合成するステップと、

(ii) ステップ (i) に由来するポリマーと、先行する請求項のいずれかに記載のジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL) または金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (TiPOSS)、請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - スズ (IV) エトキシド (SnPOSS)、またはそれらの混合物から選択される触媒とを必要に応じて混合するステップと

を含む、実施形態 33 に記載の組成物を生成する方法。

37.

(i) < 80 の温度、好ましくは < 60 の温度、とりわけ好ましくは室温において、先行する請求項のいずれかに記載の金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (TiPOSS)、請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - スズ (IV) エトキシド (SnPOSS)、またはそれらの混合物を使用して、請求項 12 または 13 に記載のヒドロキシ官能基化ポリマーからなる群から選択される少なくとも 1 つのヒドロキシ官能基化ポリマーであって、500 ~ 35000 g/mol、好ましくは約 2000 g/mol または約 19000 g/mol の数平均モル質量 (Mn) を有するヒドロキシ官能基化ポリマー、またはそれらの混合物と、請求項 14、15 および 16 のいずれかに記載の 1 つもしくはそれより多くのイソシアネート (Iso)、または請求項 14、15 および 17 のいずれかに記載の 1 つもしくはそれより多くのイソシアナトシラン (Iso-Si)、好ましくは 3 - (トリメトキシシリル) プロピルイソシアネートもしくは 3 - (トリエトキシシリル) プロピルイソシアネート、またはそれらの混合物とを組み合わせることにより、ポリマーを合成するステップと、

(ii) ステップ (i) に由来するポリマーと、先行する請求項のいずれかに記載のジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL) または金属 - シロキサン - シラノール (シラノレート) 化合物、とりわけ請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (TiPOSS)、請求項 6 もしくは 7 に記載のヘプタイソブチル POSS - スズ (IV) エトキシド (SnPOSS)、またはそれらの混合物から選択される触媒とを必要に応じて混合するステップと

を含む、実施形態 36 に記載の組成物を生成する方法。

38. 各場合において、ステップ (i) から得られたポリマーを、請求項 19、20 または 21 に記載のアミノシラン (AmSi) と、好ましくは N - [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] ブチルアミンもしくは N - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] ブチルアミンまたはそれらの混合物とを反応させることを特徴とする、実施形態 35、36 ま

たは 37 に記載の組成物を生成する方法。

39. CASE セクター (コーティング剤、接着剤、シーラントおよびエラストマー) における、先行する実施形態のいずれかに記載の組成物の使用。

【実施例】

【0111】

(実施例 I)

本検討に必要なポリマーの調製:

イソシアネートプレポリマーおよびハイブリッドポリマー (シラン末端プレポリマー STP) の生成に、以下の物質を使用した:

- 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネート (4, 4' - MDI)、Alfa Aesar 10
 - Wannate IPDI (IPDI)、DKSH
 - PolyU L4000 (低モノオールポリオキシプロピレンジオール、OH 数 27 mg KOH/g、粘度 1000 mPa^{*}s)、PolyU GmbH
 - PolyU L12000 (低モノオールポリオキシプロピレンジオール、OH 数 10 mg KOH/g、粘度 6000 mPa^{*}s)、PolyU GmbH
 - ジラウリン酸ジブチルスズ (DBTL)、BNT-Cat 422、20% および 1% 強度、Hexamol (登録商標) に溶解、DINCH、BASF
 - ヘプタイソブチル POSS - チタン (IV) エトキシド (TiPOSS)
 - TiPOSS、20% および 1% 強度、Hexamol (登録商標) に溶解、DINCH、BASF 20
 - ビニルトリメトキシシラン (VTMO)、Acros Organics
 - N-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミン、DOG Deutsche Olfabrik
 - 3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート、Acros Organics
- A) 異なるイソシアネートを用いるイソシアネートプレポリマーの調製

MDI:

A1) プレポリマー 1: 4, 4' - MDI と PolyU L4000、および触媒として TiPOSS との反応

【0112】

反応容器中、窒素雰囲気下、55 °C において 31.3 g の 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネートを融解し、撹拌しながら 50 °C に加熱した 250 g の PolyU L4000 を 30 分以内に加えた。この混合物を室温まで冷却し、DINCH 中の 0.625 g の 1% TiPOSS 溶液 (22 ppm の TiPOSS に相当する) を加えた。室温で 3 時間の反応時間の後、滴定によって、1.9 重量% (計算値: 1.9 重量%) となる遊離イソシアネート基の含有率を得た。得られたプレポリマーの粘度は、5000 mPa^{*}s であった。

A1 に対する比較実験

A2) プレポリマー 2: 4, 4' - MDI と PolyU L4000、および触媒として DBTL との反応

【0113】

反応容器中、窒素雰囲気下、55 °C において 31.3 g の 4, 4' - メチレンジフェニルイソシアネートを融解し、撹拌しながら 50 °C に加熱した 250 g の PolyU L4000 を 30 分以内に加えた。この混合物を室温まで冷却し、DINCH 中の 0.625 g の 1% DBTL 溶液 (22 ppm の DBTL に相当する) を加えた。室温で 3 時間の反応時間の後、滴定によって、1.9 重量% (計算値: 1.9 重量%) となる遊離イソシアネート基の含有率を得た。得られたプレポリマーの粘度は、22000 mPa^{*}s であった。

IPDI:

A3) プレポリマー 3: IPDI と PolyU L4000、および触媒として TiPO 50

S S との反応

【0114】

窒素雰囲気下、反応容器に250gのPolyU L 4000を最初に投入し、搅拌しながら、D I N C H中の0.156gの20% T i P O S S 溶液(122ppmのT i P O S S に相当する)を加えた。続いて、27.79gのI P D Iを30分以内に滴下して加えた。室温で3時間の反応時間の後、滴定によって、1.9重量%(計算値は1.9重量%)となる遊離イソシアネート基の含有率を得た。得られたプレポリマーの粘度は、4000mPa・sであった。

A 3 に対する比較実験

A 4) プレポリマー4: I P D I と P o l y U L 4000、および触媒としてD B T L との反応 10

【0115】

窒素雰囲気下、反応容器に、250gのPolyU L 4000を最初に投入し、搅拌しながら、D I N C H中の0.156gの20% D B T L 溶液(122ppmのD B T L に相当する)を加えた。続いて、27.79gのI P D Iを30分以内に滴下して加えた。室温で9時間の反応時間の後、滴定によって、1.9重量%となる遊離イソシアネート基の含有率を得た。得られたプレポリマーの粘度は、3500mPa・sであった。この反応を48で繰り返した。3時間の反応時間の後、1.9%(計算値は1.9重量%)となる遊離イソシアネート基の含有率であることがわかった。粘度は7000mPa・sであった。 20

B) シリル化ポリマーとも呼ばれるシラン末端ポリマー(S T P)の調製

イソシアネートプレポリマー(A 1 ~ A 4)とsec-トリメトキシシリルアミン(アミノシラン)との反応からのシラン末端ポリオール

B 1) シラン末端ハイブリッドポリマーS T P 1: T i P O S S を含むプレポリマー1(A 1 から)とN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンとの反応

【0116】

窒素雰囲気下、搅拌しながら、0.006gのT i P O S S を含む259gのプレポリマー1に、室温で27.2gのN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンを加えた。この反応を2時間後に終えた。いずれの遊離イソシアネートももはや検出することができなかった。得られたシラン末端ポリマーの粘度は、15000mPa・sであった。最後に、1%のV T M Oを加えた。 30

B 1 に対する比較実験

B 2) シラン末端ポリマーS T P 2: D B T L を含むプレポリマー(A 2 から)とN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンとの反応

【0117】

窒素雰囲気下、搅拌しながら、0.006gのD B T L を含む264.3gのプレポリマー2に、室温で27.6gのN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンを加えた。この反応を2時間後に終えた。いずれの遊離イソシアネートももはや検出することができなかった。得られたシラン末端ポリマーの粘度は、43000mPa・sであった。最後に、1%のV T M Oを加えた。 40

B 3) シラン末端ポリマーS T P 3: T i P O S S を含むプレポリマー3(A 3 から)とN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンとの反応

【0118】

窒素雰囲気下、搅拌しながら、0.029gのT i P O S S を含む257.8gのプレポリマー3に、室温で、27.33gのN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンを加えた。この反応を2時間後に終えた。いずれの遊離イソシアネートももはや検出することができなかった。得られたシラン末端ポリマーの粘度は、11000mPa・sであった。最後に、1%のV T M Oを加えた。

B 3 に対する比較実験

B 4) シラン末端ハイブリッドポリマーS T P 4: D B T L を含むプレポリマー4(A 4 50

から)とN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンとの反応

【0119】

窒素雰囲気下、攪拌しながら、0.029 gのDBTLを含む269.2 gのプレポリマー4に、室温で28.52 gのN-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]ブチルアミンを加えた。この反応を2時間後に終えた。いずれの遊離イソシアネートももはや検出することができなかった。得られたシラン末端ポリマーの粘度は、17000 mPa・sであった。最後に、1%のVTMOを加えた。

C) PolyU L12000と3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネートとの反応からのシラン末端ハイブリッドポリオール

B5) シラン末端ハイブリッドポリマーSTP5: 3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネートおよびPolyU L12000と、触媒としてTiPOSSとの反応 10

【0120】

窒素雰囲気下、反応容器に、200 gのPolyU L12000を最初に投入し、攪拌しながら、DINCH中の5 gの20% TiPOSS溶液(4700 ppmのTiPOSSに相当)を加えた。続いて、7.31 gの3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネートを30分以内に滴下して加えた。この反応を2時間後に終えた。いずれの遊離イソシアネートももはや検出することができなかった。得られたシラン末端ポリマーの粘度は、8900 mPa・sであった。最後に、2%のVTMOを加えた。

B6に対する比較実験

B6) シラン末端ハイブリッドポリマーSTP6: 3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネートおよびPolyU L12000と、触媒としてDBTLとの反応 20

【0121】

窒素雰囲気下、反応容器に、200 gのPolyU L12000を最初に投入し、攪拌しながら、DINCH中の5 gの20% DBTL溶液(4700 ppmのDBTLに相当する)を加えた。続いて、7.31 gの3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネートを30分以内に滴下して加えた。この反応を2時間後に終えた。いずれの遊離イソシアネートももはや検出することができなかった。得られたシラン末端ポリマーの粘度は、9100 mPa・sであった。最後に、2%のVTMOを加えた。

反応B1~B6に由来するシラン末端ポリマーSTP1~STP6の硬化特徴の試験

【0122】

シラン末端ポリマーの硬化特徴を、TiPOSSおよびDBTLをさらに追加して、およびさらに追加しないで、23/50% RHにおいて厚さ2 mmの試料に対する、繊維時間FTおよび不粘着時間TFTを求めることによって試験した。 30

【表 A】

表 A: シラン末端ポリマーSTP1～STP6 の硬化特徴

	STP 1 FT/TFT	STP 2 FT/TFT	STP 3 FT/TFT	STP 4* FT/TFT	STP 5 FT/TFT	STP 6 FT/TFT
	AmSi 経路		AmSi 経路		Iso-Si 経路	
	MDI (MDI 法)		IPDI (IPDI 法)		3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネート	
STP の粘度 mPas	15 000	43 000	11 000	17 000	8900	9100
触媒のさらなる添加をしない*	10 時間/ 48 時間	3.5 時間/ 6 時間	24 時間/ 48 時間	10 時間/ 48 時間	6 時間/ 12 時間	60 分間/ 3.5 時間
+0.25 重量% の TiPOSS (=2500ppm)	90 分間/ 2.5 時間	25 分間/ 1.5 時間	2 時間/ 3 時間	45 分間/ 2 時間	50 分間/ 2.5 時間	20 分間/ 1.5 時間
+0.25 重量% の DBTL (=2500ppm)	80 分間/ 2.5 時間	20 分間/ 1.5 時間	1.5 時間/ 3 時間	35 分間/ 3 時間	30 分間/ 1.5 時間	50 分間/ 2.5 時間

10

*48°Cにおける反応レジメンの比較から

STP1、3、5 は、TiPOSS を使用。STP2、4、6 は DBTL を使用。

20

結論：

【0123】

TiPOSS (STP1、STP3 および STP5、触媒をさらに添加しない、表の印を付けた領域) を用いて調製したシラン末端ポリマーの場合の繊維時間または不粘着時間が明瞭に延長されたことにより、DBTL を用いて調製した化合物に比べると、水（湿度、残留水分、配合物原料など）の進入に関して、安定性を明確に向上させることが可能であったことが示される。

【0124】

得られたそれらの利点は、以下に手短かに明らかにされる：

30

【0125】

結果として、方法は、加水分解にそれほど感度が高くないハイブリッドポリマーを加工する利点を有する。これは、具体的には以下を意味する：

1．配合物中のシーラント処方その他の構成成分および原料の残留水分は、大きな問題ではない。

2．加工信頼性の向上がさらに得られる。

3．本発明による組成物の貯蔵安定性が改善される。

4．より少ない水捕捉剤（例えば、VTMO、これは、EU-GHS 分類および同定 (classification and identification) の H332 によると、吸入した場合、有毒であり、H225 によると可燃性が高い）が、ハイブリッドポリマーの安定化およびシーラント処方に必要である。

40

5．一層低いレベルのスズ含有触媒を使用すること、好ましくはスズ含有触媒を完全に回避することが可能である。

6．概して必要な触媒量の低下。

(実施例 I I)

【0126】

本発明はまた、ポリオール、ジまたはポリイソシアネート、および TiPOSS に基づく触媒に基づくポリウレタンプレポリマーおよびポリウレタン系を生成するための組成物および方法に関する。

【0127】

50

本発明による好ましいTiPOSSに基づく触媒は、EP2989155(B1)およびEP2796493(A1)に開示されているものである。これらの文献の開示は、触媒に関して完全に組み込まれている。EP2989155(B1)の請求項5に記載の触媒(メタロシルセスキオキサン)が特に好ましい。

【0128】

ポリウレタン化合物を形成するためのヘプタイソブチルPOSS-チタン(IV)エトキシド(TiPOSS)の活性の検討を、例として、様々な非発泡ポリウレタン系および発泡ポリウレタン系において、ジラウリン酸ジブチルスズ(DBTDL)および2-エチルヘキサン酸スズ(II)(オクタン酸スズ)と比較して行った。IPDI経路によるシリル化ポリウレタン(SPUR)の調製に及ぼす影響に特に注力した。ここで、TiPOSSおよびDBTDLまたはオクタン酸スズを同じ触媒含有率で、様々なポリオールおよびイソシアネートを使用して、室温(23 / 50%RH)において、CASE用途セクターからのモデル配合物、軟質発泡体および可撓性発泡体(スラブストック発泡体)をその硬化特徴に関して試験した。単純化するため、本検討は、イソシアネートとポリオールとの間で完全な化学量論反応(指数100)が起こり得るという仮定の下で行った。原理的に、本検討はまた、プレポリマーの調製に適用可能である。試験した触媒の触媒活性は、クリーム時間、繊維時間および不粘着時間の決定および比較によって判定した。

10

1.) 非発泡ポリウレタン配合物中のTiPOSS/DBTDLの検討

a) プロピレングリコールポリオール

【0129】

ポリオールA構成成分は、ポリプロピレンジオール、およびフタル酸ジイソノニル(DINP中の20%溶液の形態のTiPOSS触媒からなった。触媒活性を比較するため、DBTDLを使用して、対応する同じポリオールA構成成分を調製した。触媒の量は、各場合において、0.2重量%とした(溶媒量を無視した)。反応性が限られるポリプロピレンポリオールの反応性は分子量の上昇と共にさらに低下し、したがって、反応性の差異を特に容易に観察することができると仮定することができるので、分子量の影響を検討するため、低い(MW約2000)分子量から高い(MW約18000)分子量までさらに変えた。したがって、試験したポリプロピレンポリオールは、MW約2000(Rokopol D2002、PCC Rokita)、MW約8000(Rokopol LDB 8000)、MW約12000(Rokopol LDB 12000)およびMW約18000(Rokopol LDB 18000)を有するものとした。

20

30

【0130】

使用される架橋剤構成成分は、イソシアネートP-MDI(Voranate M230、Dow)、IPDI(Wanate IPDI、DKSH)およびHDI三量体イソシアヌレート(Vestanat HT2500/100)とした。ポリオールAとイソシアネートB構成成分との間の反応は、10秒間、従来のプロペラ攪拌器を用いて1000rpmでこの2つの構成成分を攪拌することによって行った。攪拌工程が終了した後、得られた反応混合物を厚さ約6mm(10g)のスラブにキャスト形成した。硬化特徴は、クリーム時間、繊維時間および不粘着時間から判定した。

【0131】

室温でのTiPOSSを触媒とするポリウレタンの硬化は、記載されているポリプロピレンポリオールを使用すると、対応するDBTDLを触媒とする架橋に比べて、顕著に加速されることが見出された。試験したポリオールおよびイソシアネートの組合せによる反応の加速は、2倍と100倍との間にある。全体を鑑みると、TiPOSSを使用した場合の反応の加速倍率は、使用したHDI三量体のイソシアヌレートの場合、特に驚くほどに増大し、IPDIの場合、小さい程度にしか増大しない。

40

SPUR方法論の結論:

【0132】

DMCポリオールとIPDIイソシアネートとの間の反応は、SPUR(ハイブリッドポリマー)の商業的調製にとって重要な反応であるので、この知見は、非常に重要である。

50

本発明者らは、室温において、および 1 : 1 の化学量論を用いて反応の大きな増大を既に確立することができるので、S P U R プレポリマー調製の慣習的条件下では、かなり少ない量の触媒 (1 / 5 ~ 1 / 1 0) および / または一層低い温度 (< 8 0) および / または短い反応時間で稼働させることが可能であると予想することができる。この調製物中の副生物の形成は、粘度の望ましくない増加をもたらすので、したがって、反応レジメンおよび製品品質の個別の改善が期待される。

【 0 1 3 3 】

S P U R 生成物の経済的重要性の高まりに関すると、T i P O S S 触媒の使用は、スズ触媒よりも費用面での利益および製品利益の両方をもたらすことが期待される。

a) プロピレングリコールポリオール、エチレングリコールによる先端部処理

10

【 0 1 3 4 】

これらの観察がまた、反応性ポリエーテルポリオールに適用可能であるかどうかを評価するため、例として、末端部においてエトキシ基により先端部処理した、MW 約 4 0 0 0 および $f = 2$ および MW 約 4 8 5 0 および $f = 3$ を有するポリエーテルポリオールを試験した。T i P O S S および D B T D L により触媒されるポリオール系の反応性の差異は、反応性ポリエーテルトリオールを使用した場合には、より小さいことが見出された。ここでもやはり、T i P O S S による架橋の反応性の加速は、H D I 三量体の場合に特に有効であることがやはり観察された。

2 .) シラン末端ポリウレタンにおける T i P O S S / D B T D L の活性の検討

【 0 1 3 5 】

20

シラン末端ポリウレタン中の繊維形成および硬化の速度は、シラン末端ポリウレタンとそれぞれ 0 . 2 重量 % の T i P O S S および D B T D L (それぞれ、D I N P 中の 2 0 % の溶液中) とを混合することによって生成した 6 mm の S P U R スラブに対して決定した。この混合は、従来のプロペラ攪拌器を用いて、アルゴン不活性ガス雰囲気中、空気を排除して行った。混合物質を 2 3 / 5 0 % R H において硬化した。

3 .) 可撓性ポリウレタン発泡体配合物における T i P O S S / D B T D L の活性の検討

【 0 1 3 6 】

ポリオール A 構成成分は、反応性の先端がエトキシ基処理されているポリエーテルトリオール (R o k o p o l M 5 0 2 0 、 $f = 3$) 、水およびフタル酸ジイソノニル (D I N P) 中の 2 0 % 溶液の形態の T i P O S S 触媒からなった。触媒活性を比較するため、D B T D L を使用し、対応する同じポリオール A 構成成分を調製した。触媒量は、各場合において、0 . 2 重量 % とした (D I N P 溶媒量を無視した) 。比較により、この反応は、反応性の低いポリプロピレンポリオール (R o k o p o l D 2 0 0 2 、 $f = 2$) を使用して行った。

30

【 0 1 3 7 】

使用した架橋構成成分は、イソシアネート P - M D I (V o r a n a t e M 2 3 0) とした。ポリオール A 構成成分とイソシアネート B 構成成分との間の反応は、1 0 秒間、従来のプロペラ攪拌器を用いて 2 5 0 0 r p m で 2 つの構成成分を攪拌することによって行った。この反応は化学量論的であった。攪拌工程の終了後、得られた反応混合物 (2 0 g) をカップに注ぎ入れた。硬化特徴は、クリーム時間および不粘着時間から判定した。

40

【 0 1 3 8 】

エトキシ化ポリオールを使用する場合、T i P O S S の活性は D B T D L の活性に匹敵することが見出された。対比によって、純粋なポリプロピレンポリオールから作製した配合物の場合の硬化工程は、T i P O S S によりかなり一層、加速される。

4 .) スラブストックポリウレタン発泡体配合物における T i P O S S / オクタン酸スズの活性の検討

【 0 1 3 9 】

ポリオール A 構成成分は、D e s m o p h e n 2 2 0 0 B に基づく標準ポリエステルポリオール、アミン触媒 (N , N - ジメチルピペラジンおよび N , N - ジメチルヘキサデシルアミン) 、気泡安定剤、水、および D I N P 中の 2 0 % 溶液の形態の T i P O S S 触媒が

50

らなった。触媒活性を比較するため、オクタン酸スズを使用して、対応する同じポリオール A 構成成分を調製した。T i P O S S およびオクタン酸スズ触媒の量は、それぞれの場合において、0.03 重量%とした。

【0140】

使用される架橋構成成分は、イソシアネート D e s m o d u r T 6 5、および約 12% の N C O 含有率を有するプレポリマーとした。この反応は、化学量論比（指数 100）で行った。ポリオール A とイソシアネート B 構成成分との間の反応は、10 秒間、V i s c o J e t 攪拌器ユニットを用いて 1000 r p m で 2 つの構成成分を攪拌することによって行った。攪拌工程の終了後、得られた反応混合物（約 400 g）を 2 L の木製箱に注ぎ入れて、クリーム時間および不粘着時間から硬化特徴を求めた。

10

【0141】

T i P O S S の活性は、オクタン酸スズの活性に匹敵することが見出された。T i P O S S を用いた反応から得られた発泡体は、より低い密度を有する。強度特性および押込硬さはそれに対応して一層低い。

5.) 総合的な結論 / 用途

a) S P U R プレポリマーの調製における T i P O S S の使用

【0142】

D M C ポリオールと I P D I との間の反応において記載されている反応の有意な向上は、S P U R（ハイブリッドポリマー）の商業的生成に使用することができる。ここで、かなり少ない量の触媒（1/5 ~ 1/10）および / または一層低い温度（< 80）および / または短い反応時間を使用することが可能となることを期待することができる。一般に、この調製物中の副生物の形成は、粘度の望ましくない増加をもたらすので、したがって、一層低い生成物粘度（配合者にとって非常に重要である）を含めた反応レジメンおよび製品品質の個別の改善が可能となる。

20

b) T i P O S S を用いる K O H をベースとする P U プレポリマーの調製

【0143】

K O H をベースとするポリオールならびに脂肪族および芳香族イソシアネートの反応から得られるプレポリマーの形成は、かなり少ない量の T i P O S S 触媒（1/5 ~ 1/10）および / または一層低い温度（< 80）および / または短い反応時間を用いて引き起こすことができる。この調製物中の副生物の形成は、粘度の望ましくない増加をもたらすので、したがって、反応レジメンおよび製品品質の個別の改善が可能であることは当然と思われる。

30

c) H D I および他の脂肪族イソシアネートに基づく、2 構成成分のクリアカプセル封入系および P U ワニスにおける T i P O S S の使用

【0144】

触媒として T i P O S S を使用すると、2 構成成分ポリウレタンクリアカプセル封入系および P U ワニスの硬化速度が増大する。分子量の増加は、ワニスおよびカプセル封入化合物の機械特性を個別に改善する。

d) スラブストック発泡体の生成における T D I 発泡体 / T i P O S S の使用

【0145】

T D I に基づくスラブストック発泡体の生成では、触媒としての T i P O S S の使用によって、5.) において明記した他の用途のすべてと同様に、健康に有害なスズ化合物の使用を回避することが可能である。この場合、製品品質が失われることはない。

40

e) F I P F G（現場施工型発泡ガスケット）- シーラント発泡体

【0146】

T i P O S S を触媒とする硬化に基づいた F I P F G 法の場合の 2 構成成分ポリウレタン系の生成は、この硬化法が D B T L に比べて、T i P O S S の反応性がより高いことによって加速されるので、特に有利である。ポリウレタン生成物は、健康に有害なスズ化合物なしにさらに生成することができ、これは、医療セクター、台所用途などにおけるシーラント材料の生成に特に重要である。

50

f) 水分硬化性 1 構成成分イソシアネート末端プレポリマーにおける T i P O S S の使用【 0 1 4 7 】

1 構成成分イソシアネート末端プレポリマーの硬化は、 T i P O S S の使用によって加速することができる。健康に有害なスズ化合物の使用を回避することが可能である。足の皮膚を介する、少量のスズでさえも混入の可能性を避けることが可能であるので、これらのプレポリマーが慣用的な床の敷物のための接着剤として使用される場合に、特に適切である。

【 0 1 4 8 】

6 .) 特定の実施形態

D B T L と比較したヘプタイソブチル P O S S - チタン (I V) エトキシド T i P O S S の活性に関する検討 10

【表 1】

表1:

イソシアネート	触媒	KOH触媒反応からのポリオール f = 2, MW = 2000, PO f = 2, MW = 4000, PO, 先端部がEO処理されている f = 3, MW = 4800, PO, 先端部がEO処理されている
P-MDI*	TiPOSS 0.2% vs. DBTL 0.2 %	+
イソシアネート	触媒	DMC触媒反応からのポリオール f = 2, MW = 8000, PO f = 2, MW = 12000, PO f = 2, MW = 18000, PO
P-MDI	TiPOSS 0.2% vs. DBTL 0.2 %	++

20

30

【表 2】

表2:

SPUR	触媒	活性
シリル化ポリウレタン (非芳香族)	TiPOSS 0.2% vs. DBTL 0.2 %	+

40

略 称 の 一 覧 表 示 :
コーティング剤、接着剤、シーラント、エラストマー (C A S E)
フタル酸ジイソノニル (D I N P)
ジラウリン酸ジブチルスズ (D B T D L または D B T L)
2 - エチルヘキサン酸スズ (I I) (オクタン酸スズ)

50

シリル化ポリウレタン / シリル化ポリウレタン樹脂 (S P U R)

ヘプタイソブチル P O S S - チタン (I V) エトキシド (T i P O S S)

ジメチルシクロシロキサン (D M C)

ポリウレタン (P U)

水酸化カリウム (K O H)

F I P F G (現場施工型発泡ガスケット - ガスケット発泡体)

チタン (T i)

多面体オリゴマー状シルセスキオキサン (P O S S)

とりわけ実施例 I I に関する実施形態

1 . 液体媒体中の触媒の存在下での、ポリオールである構成成分 A と架橋性構成成分 (架橋剤) である構成成分 B との反応によるプレポリマーを調製する方法であって、構成成分 A が、構成成分 B に比べて不足しており、構成成分 A および構成成分 B が、少なくとも 1 : 1 . 0 5 、好ましくは 1 : 2 . 2 の比でとりわけ使用され、触媒が、スズ不含多面体オリゴマー状メタロシルセスキオキサンの群から、好ましくはチタン (I V) ポリオクタヘドラルシルセスキオキサンの群から選択されることを特徴とする、方法。 10

2 . 液体媒体中の触媒の存在下での、ポリオールである構成成分 A および架橋性構成成分 (架橋剤) である構成成分 B を有する 2 構成成分系を組み合わせることによるポリウレタンを調製する方法であって、構成成分 A および B が個別に存在し、触媒が、構成成分 A と共に好ましくは配合されており、構成成分 A および B が、 1 . 2 : 1 . 0 ~ 1 . 0 : 1 . 2 の比で存在することを特徴とする、方法。 20

3 . プレポリマーが、スズ不含多面体オリゴマー状メタロシルセスキオキサンの群から、好ましくはチタン (I V) ポリオクタヘドラルシルセスキオキサンの群から選択される触媒を使用して、実施形態 1 および 2 の一方により調製されること、または調製可能なことを特徴とする、ポリウレタン系を生成する方法。

4 . プレポリマーが、アミノシランとの反応前に官能基化されることを特徴とする、実施形態 3 に記載の方法。

5 . 補助剤が添加されることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

6 . 補助剤が、水、気泡安定剤、アミン触媒、充填剤、粘着促進剤、水分捕捉剤、可塑剤、UV 安定剤、チキソトロップ剤またはそれらの組合せからなる群から選択され、好ましくは 1 つまたはそれより多くの添加物が、 1 つまたはそれより多くのシランであることを特徴とする、実施形態 5 に記載の方法。 30

7 . アミン触媒が、N , N - ジメチルピペラジンおよび / もしくは N , N - ジメチルヘキサデシルアミン、またはそれらの混合物とすることができると特徴とする、実施形態 6 に記載の方法。

8 . 触媒が、R¹ - P O S S - チタン (I V) エトキシド (T i P O S S) であり、R¹ が、アルキル、アリルもしくはアリーラジカル、またはそれらの混在であり、R¹ が、好ましくは、ヘプタイソブチルであることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

9 . 触媒含有率が、0 . 0 0 0 1 重量 % ~ 5 重量 % の間、好ましくは 0 . 0 0 1 重量 % ~ 2 重量 % の間、さらに好ましくは 0 . 0 1 重量 % ~ 0 . 3 重量 % の間、とりわけ好ましくは 0 . 2 、よりとりわけ好ましくは 0 . 0 3 であることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。 40

1 0 . 架橋剤がイソシアネートであることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

1 1 . イソシアネートが、芳香族および / または脂肪族、好ましくはメチレンジフェニルイソシアネート (M D I) および / もしくはイソホロンジイソシアネート (I P D I) および / もしくはヘキサメチレンジイソシアネート三量体 (H D I 三量体) 、またはそれらの混合物であることを特徴とする、実施形態 1 0 に記載の方法。

1 2 . ポリオールが、好ましくは、2 0 0 0 g / m o l ~ 1 8 0 0 0 g / m o l の間のモル質量を有する、より好ましくは 1 2 0 0 0 g / m o l ~ 1 8 0 0 0 g / m o l の間のモ 50

ル質量を有するポリオキシプロピレンジオールであることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

13．ポリオールが、エトキシ化ポリオールであり、好ましくはエトキシ基により先端が処理されているポリエーテルトリオールであり、より好ましくは $2000\text{ g/mol} \sim 4850\text{ g/mol}$ の間のモル質量を有することを特徴とする、先行する実施形態1から11のいずれかに記載の方法。

14．ポリオールが、ポリエステルポリオール、好ましくは Desmophen 2200 B であることを特徴とする、実施形態1から11のいずれかに記載の方法。

15．ポリオールが、KOHおよび/またはDMCを触媒とする反応に由来することを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

10

16．液体媒体が、有機溶媒、好ましくはフタル酸ジイソノニル (DINP) であることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

17．スズ不含であることを特徴とする、先行する実施形態のいずれかに記載の方法。

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/EP2020/057864															
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 18/10</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/16</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/18</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/20</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/24</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/28</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/42</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/48</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/71</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/75</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/76</i> (2006.01)i; <i>C08G 18/79</i> (2006.01)i; <i>C09J 175/08</i> (2006.01)i; <i>C08G 101/00</i> (2006.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																	
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G; C09J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 2017198084 A1 (HOLVOET SERVAAS [BE] ET AL) 13 July 2017 (2017-07-13) page 9; example 1 page 8, paragraph [0133] page 7, paragraph [0113]</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>US 2010125123 A1 (LICHTENHAN JOSEPH D [US] ET AL) 20 May 2010 (2010-05-20) page 4; example 3</td> <td>1-7,11-14,20,21,23 8,15-19,22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2016046793 A1 (PHANOPOULOS CHRISTOPHER [BE] ET AL) 18 February 2016 (2016-02-18) page 13, paragraph [0166] formula 1; page 13, paragraph [0168] - paragraph [0173]</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2016264708 A1 (KLEIN RENE ALEXANDER [BE] ET AL) 15 September 2016 (2016-09-15) page 10; example 1 page 10, paragraph [0127] - paragraph [0128]; table 1</td> <td>1-23</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 2017198084 A1 (HOLVOET SERVAAS [BE] ET AL) 13 July 2017 (2017-07-13) page 9; example 1 page 8, paragraph [0133] page 7, paragraph [0113]	1-23	X A	US 2010125123 A1 (LICHTENHAN JOSEPH D [US] ET AL) 20 May 2010 (2010-05-20) page 4; example 3	1-7,11-14,20,21,23 8,15-19,22	Y	US 2016046793 A1 (PHANOPOULOS CHRISTOPHER [BE] ET AL) 18 February 2016 (2016-02-18) page 13, paragraph [0166] formula 1; page 13, paragraph [0168] - paragraph [0173]	1-23	Y	US 2016264708 A1 (KLEIN RENE ALEXANDER [BE] ET AL) 15 September 2016 (2016-09-15) page 10; example 1 page 10, paragraph [0127] - paragraph [0128]; table 1	1-23
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	US 2017198084 A1 (HOLVOET SERVAAS [BE] ET AL) 13 July 2017 (2017-07-13) page 9; example 1 page 8, paragraph [0133] page 7, paragraph [0113]	1-23															
X A	US 2010125123 A1 (LICHTENHAN JOSEPH D [US] ET AL) 20 May 2010 (2010-05-20) page 4; example 3	1-7,11-14,20,21,23 8,15-19,22															
Y	US 2016046793 A1 (PHANOPOULOS CHRISTOPHER [BE] ET AL) 18 February 2016 (2016-02-18) page 13, paragraph [0166] formula 1; page 13, paragraph [0168] - paragraph [0173]	1-23															
Y	US 2016264708 A1 (KLEIN RENE ALEXANDER [BE] ET AL) 15 September 2016 (2016-09-15) page 10; example 1 page 10, paragraph [0127] - paragraph [0128]; table 1	1-23															
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 12 May 2020		Date of mailing of the international search report 20 May 2020															
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Wohnhaas, Christian Telephone No.															

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/057864

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 7737228 B2 (HYBRID PLASTICS INC [US]) 15 June 2010 (2010-06-15) cited in the application page 11; example 4	1-23

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/057864

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2017198084	A1	13 July 2017	AU	2015276427	A1	10 November 2016
				CA	2950667	A1	23 December 2015
				CN	106459362	A	22 February 2017
				EP	3157970	A1	26 April 2017
				JP	6615783	B2	04 December 2019
				JP	2017524747	A	31 August 2017
				PL	3157970	T3	31 July 2019
				TR	201904143	T4	22 April 2019
				US	2017198084	A1	13 July 2017
US	2015193146	A1	23 December 2015	WO	2015193146	A1	23 December 2015
				NONE			
US	2010125123	A1	20 May 2010	NONE			
US	2016046793	A1	18 February 2016	BR	112015026706	A2	25 July 2017
				CA	2907816	A1	30 October 2014
				CN	105308109	A	03 February 2016
				DK	2989155	T3	14 January 2019
				EP	2796493	A1	29 October 2014
				EP	2989155	A1	02 March 2016
				ES	2698567	T3	05 February 2019
				JP	6266752	B2	24 January 2018
				JP	2016516865	A	09 June 2016
				MX	366504	B	11 July 2019
				PL	2989155	T3	29 March 2019
				PT	2989155	T	17 January 2019
				RU	2015150161	A	26 May 2017
				SI	2989155	T1	31 December 2018
				TR	201819143	T4	21 January 2019
US	2016046793	A1	18 February 2016	US	2016046793	A1	18 February 2016
				WO	2014173638	A1	30 October 2014
US	2016264708	A1	15 September 2016	CA	2928771	A1	07 May 2015
				CN	105793327	A	20 July 2016
				EP	2865704	A1	29 April 2015
				EP	3063209	A1	07 September 2016
				PL	3063209	T3	30 May 2018
				RU	2016120766	A	01 December 2017
				US	2016264708	A1	15 September 2016
US	2015062759	A1	07 May 2015	WO	2015062759	A1	07 May 2015
				NONE			
US	7737228	B2	15 June 2010	NONE			

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (January 2015)

10

20

30

40

50

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/057864

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	C08G18/10	C08G18/16	C08G18/18	C08G18/20
	C08G18/28	C08G18/42	C08G18/48	C08G18/71
	C08G18/76	C08G18/79	C09J175/08	C08G18/24
				C08G18/75
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC				
B. RECHERCHIERTE GEBIETE				
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)				
C08G C09J				
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen				
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)				
EPO-Internal, WPI Data				
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile			Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2017/198084 A1 (HOLVOET SERVAAS [BE] ET AL) 13. Juli 2017 (2017-07-13) Seite 9; Beispiel 1 Seite 8, Absatz [0133] Seite 7, Absatz [0113]			1-23
X	US 2010/125123 A1 (LICHTENHAN JOSEPH D [US] ET AL) 20. Mai 2010 (2010-05-20)			1-7, 11-14, 20,21,23
A	Seite 4; Beispiel 3			8,15-19, 22
Y	US 2016/046793 A1 (PHANOPOULOS CHRISTOPHER [BE] ET AL) 18. Februar 2016 (2016-02-18) Seite 13, Absatz [0166] Formel 1; Seite 13, Absatz [0168] - Absatz [0173]			1-23
	----- -/-			
☒ Weitere Veröffentlichungen sind die Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie				
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindersicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist				
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche			Abschließendes Datum des internationalen Recherchenberichts	
12. Mai 2020			20/05/2020	
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016			Bevollmächtigter Bediensteter Wohnhaas, Christian	

Formblatt PCT/ISA210 (Blatt 2) (April 2005)

Seite 1 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/057864

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2016/264708 A1 (KLEIN RENE ALEXANDER [BE] ET AL) 15. September 2016 (2016-09-15) Seite 10; Beispiel 1 Seite 10, Absatz [0127] - Absatz [0128]; Tabelle 1	1-23
Y	----- US 7 737 228 B2 (HYBRID PLASTICS INC [US]) 15. Juni 2010 (2010-06-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 11; Beispiel 4 -----	1-23

10

20

30

40

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/057864

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2017198084 A1	13-07-2017	AU 2015276427 A1	10-11-2016
		CA 2950667 A1	23-12-2015
		CN 106459362 A	22-02-2017
		EP 3157970 A1	26-04-2017
		JP 6615783 B2	04-12-2019
		JP 2017524747 A	31-08-2017
		PL 3157970 T3	31-07-2019
		TR 201904143 T4	22-04-2019
		US 2017198084 A1	13-07-2017
		WO 2015193146 A1	23-12-2015
US 2010125123 A1	20-05-2010	KEINE	
US 2016046793 A1	18-02-2016	BR 112015026706 A2	25-07-2017
		CA 2907816 A1	30-10-2014
		CN 105308109 A	03-02-2016
		DK 2989155 T3	14-01-2019
		EP 2796493 A1	29-10-2014
		EP 2989155 A1	02-03-2016
		ES 2698567 T3	05-02-2019
		JP 6266752 B2	24-01-2018
		JP 2016516865 A	09-06-2016
		MX 366504 B	11-07-2019
		PL 2989155 T3	29-03-2019
		PT 2989155 T	17-01-2019
		RU 2015150161 A	26-05-2017
		SI 2989155 T1	31-12-2018
		TR 201819143 T4	21-01-2019
		US 2016046793 A1	18-02-2016
		WO 2014173638 A1	30-10-2014
US 2016264708 A1	15-09-2016	CA 2928771 A1	07-05-2015
		CN 105793327 A	20-07-2016
		EP 2865704 A1	29-04-2015
		EP 3063209 A1	07-09-2016
		PL 3063209 T3	30-05-2018
		RU 2016120766 A	01-12-2017
		US 2016264708 A1	15-09-2016
		WO 2015062759 A1	07-05-2015
US 7737228 B2	15-06-2010	KEINE	

フロントページの続き

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD
,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IR,IS,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,
MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,
RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW
ドイツ国 4 6 1 4 7 オーバーハウゼン , オットー - ロエレン - シュトラッセ 1 , ポリュウー
ゲーエムベーハー 気付

(72)発明者 ゼンツローバー , ミヒャエル

ドイツ国 4 6 1 4 7 オーバーハウゼン , オットー - ロエレン - シュトラッセ 1 , ポリュウー
ゲーエムベーハー 気付

F ターム (参考) 4J034 CA13 CB01 CD15 DA01 DB04 DG04 DG08 HA01 HA02 HA04
HA06 HA07 HA13 HA14 HB16 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC35
HC46 HC52 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KA01 KB02 KC02 KC04
KC08 KC16 KC17 KC18 KC22 KC23 KC35 KD01 KD02 KD04 KD07
KE02 QA01 QA02 QA03 QA05 QB10 QB15 QB17 RA07 RA08