

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3637921号

(P3637921)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08G 18/65
A61K 6/10
C08G 18/83
C08L 75/08

C08G 18/65 W
A61K 6/10
C08G 18/83
C08L 75/08

請求項の数 16 (全 10 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平6-519555 (86) (22) 出願日 平成6年3月2日(1994.3.2) (65) 公表番号 特表平8-507562 (43) 公表日 平成8年8月13日(1996.8.13) (86) 国際出願番号 PCT/EP1994/000607 (87) 国際公開番号 W01994/020560 (87) 国際公開日 平成6年9月15日(1994.9.15) 審査請求日 平成12年2月29日(2000.2.29) (31) 優先権主張番号 P4307024.8 (32) 優先日 平成5年3月5日(1993.3.5) (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)</p>	<p>(73) 特許権者 エルンスト・ミュールバウエル・コマンデ イットゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国22547ハンブルグ、 エルプガウシュトラーセ248番 (74) 代理人 弁理士 青山 稔 (74) 代理人 弁理士 皆崎 英士 (74) 代理人 弁理士 北原 康廣 (72) 発明者 リューベルス、ディールク ドイツ連邦共和国22523ハンブルグ、 シュタインアッカー26番 最終頁に続く</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 シラン基、エーテル基、ウレタン基および尿素基を有するプラスチック並びに歯科用組成物としての該プラスチックの使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

シラン基、エーテル基、ウレタン基、尿素基、脂肪族もしくは脂環式的に結合したエーテルセグメント、ウレタンセグメントおよび尿素セグメントを有する主要な線状分子構造および800~20000の平均分子量と次の(a)~(d)の特徴を有する少なくとも1種の重付加物並びに少なくとも1種のシラン基縮合用触媒を含有するプラスチック：

(a) 重付加物100重量部あたり25~90重量部のポリエーテル基、

(b) 重付加物100重量部あたり0.5~10重量部の次式(I)で表されるウレタン基：

-HN-CO-O- (I)、

(c) 重付加物100重量部あたり0.5~10重量部の次式(II)で表される尿素基：

-NH-CO-NH- (II)、

(d) 主要な線状分子構造の両末端に位置する次式(III)で表されるアルコキシシリル基：

-NR-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (III)

[式中、Rは水素原子または次式(IV)：

-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (IV)

で表される基を示し、R¹、R²およびR³のうちの少なくとも1つは次式(V)：

-(O-C₃H₆)_q-O-R⁴ (V)

(式中、qは1~100の数を示し、R⁴はアルキル基、アラルキル基、ビニル基、ビニルカルボニル基、 -メチルビニルカルボニル基または -メチルビニルカルボニル基を示す

10

20

)
で表される基を示し、残りはメチル基、エチル基または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ基を示す]。

【請求項2】

次の限定要件を同時に満たす請求項1記載のプラスチック：ポリエーテル基の含有量が重付加物100重量部あたり50～80重量部であり、ウレタン基の含有量が重付加物100重量部あたり1～8重量部であり、尿素基の含有量が重付加物100重量部あたり1～8重量部であり、qが2～4の数を示す。

【請求項3】

式(III)のシリル基において、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの1つまたは2つがメチル基、エチル基またはメトキシ基である請求項1記載のプラスチック。

10

【請求項4】

遊離基によって硬化し得る少なくとも1種の単官能または多官能(メタ)アクリレートおよび少なくとも1種の高温重合用、低温重合用または光重合用触媒と混合した請求項1から3のいずれかに記載のプラスチック。

【請求項5】

シラン基、エーテル基、ウレタン基、尿素基、脂肪族もしくは脂環式的に結合したエーテルセグメント、ウレタンセグメントおよび尿素セグメントを有する主要な線状分子構造および800～20000の平均分子量と次の(a)～(d)の特徴を有する少なくとも1種の重付加物並びに少なくとも1種のシラン基縮合用触媒を含有するプラスチックを印象用組成物として使用する方法：

20

(a) 重付加物100重量部あたり25～90重量部のポリエーテル基、

(b) 重付加物100重量部あたり0.5～10重量部の次式(I)で表されるウレタン基：

-HN-CO-O- (I)、

(c) 重付加物100重量部あたり0.5～10重量部の次式(II)で表される尿素基：

-NH-CO-NH- (II)、

(d) 主要な線状分子構造の両末端に位置する次式(III)で表されるアルコキシシリル基：

-NR-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (III)

[式中、Rは水素原子または次式(IV)：

-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (IV)

30

で表される基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つは次式(V)：

-(O-C_pH_{2p})_q-O-R⁴ (V)

(式中、pは2～3の数を示し、qは1～100の数を示し、R⁴はアルキル基、アラルキル基、ビニル基、ビニルカルボニル基、-メチルビニルカルボニル基または-メチルビニルカルボニル基を示す)

で表される基を示し、残りはメチル基、エチル基または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ基を示す]。

【請求項6】

次の限定要件を同時に満たす請求項5記載の方法：ポリエーテル基の含有量が重付加物100重量部あたり50～80重量部であり、ウレタン基の含有量が重付加物100重量部あたり1～8重量部であり、尿素基の含有量が重付加物100重量部あたり1～8重量部であり、qが2～4の数を示す。

40

【請求項7】

式(III)のシリル基において、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの1つまたは2つがメチル基、エチル基またはメトキシ基である請求項5記載の方法。

【請求項8】

該プラスチックに、遊離基によって硬化し得る少なくとも1種の単官能または多官能(メタ)アクリレートおよび少なくとも1種の高温重合用、低温重合用または光重合用触媒をさらに混合して得られる数段階で硬化するポリマー組成物を印象用組成物として使用する請求項5から7いずれかに記載の方法。

【請求項9】

50

シラン基、エーテル基、ウレタン基、尿素基、脂肪族もしくは脂環式的に結合したエーテルセグメント、ウレタンセグメントおよび尿素セグメントを有する主要な線状分子構造および800~20000の平均分子量と次の(a)~(d)の特徴を有する少なくとも1種の重付加物並びに少なくとも1種のシラン基縮合用触媒を含有するプラスチックを複製用組成物として使用する方法：

(a) 重付加物100重量部あたり25~90重量部のポリエーテル基、

(b) 重付加物100重量部あたり0.5~10重量部の次式(I)で表されるウレタン基：

-HN-CO-O- (I)、

(c) 重付加物100重量部あたり0.5~10重量部の次式(II)で表される尿素基：

-NH-CO-NH- (II)、

(d) 主要な線状分子構造の両末端に位置する次式(III)で表されるアルコキシシリル基：

-NR-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (III)

[式中、Rは水素原子または次式(IV)：

-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (IV)

で表される基を示し、R¹、R²およびR³のうち少なくとも1つは次式(V)：

-(O-C_pH_{2p})_q-O-R⁴ (V)

(式中、pは2~3の数を示し、qは1~100の数を示し、R⁴はアルキル基、アラルキル基、ビニル基、ビニルカルボニル基、-メチルビニルカルボニル基または-メチルビニルカルボニル基を示す)

で表される基を示し、残りはメチル基、エチル基またはC₁~C₄-アルコキシ基を示す]。

【請求項10】

次の限定要件を同時に満たす請求項9記載の方法：ポリエーテル基の含有量が重付加物100重量部あたり50~80重量部であり、ウレタン基の含有量が重付加物100重量部あたり1~8重量部であり、尿素基の含有量が重付加物100重量部あたり1~8重量部であり、qが2~4の数を示す。

【請求項11】

式(III)のシリル基において、R¹、R²およびR³のうちの1つまたは2つがメチル基、エチル基またはメトキシ基である請求項9記載の方法。

【請求項12】

該プラスチックに、遊離基によって硬化し得る少なくとも1種の単官能または多官能(メタ)アクリレートおよび少なくとも1種の高温重合用、低温重合用または光重合用触媒をさらに混合して得られる数段階で硬化するポリマー組成物を複製用組成物として使用する請求項9から11いずれかに記載の方法。

【請求項13】

シラン基、エーテル基、ウレタン基、尿素基、脂肪族もしくは脂環式的に結合したエーテルセグメント、ウレタンセグメントおよび尿素セグメントを有する主要な線状分子構造および800~20000の平均分子量と次の(a)~(d)の特徴を有する少なくとも1種の重付加物並びに少なくとも1種のシラン基縮合用触媒を含有するプラスチックを模型用組成物として使用する方法：

(a) 重付加物100重量部あたり25~90重量部のポリエーテル基、

(b) 重付加物100重量部あたり0.5~10重量部の次式(I)で表されるウレタン基：

-HN-CO-O- (I)、

(c) 重付加物100重量部あたり0.5~10重量部の次式(II)で表される尿素基：

-NH-CO-NH- (II)、

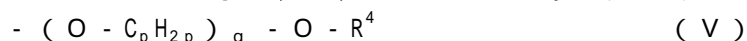
(d) 主要な線状分子構造の両末端に位置する次式(III)で表されるアルコキシシリル基：

-NR-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (III)

[式中、Rは水素原子または次式(IV)：

-(CH₂)₃-SiR¹R²R³ (IV)

で表される基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち少なくとも1つは次式(V)：



(式中、 p は2～3の数を示し、 q は1～100の数を示し、 R^4 はアルキル基、アラルキル基、ビニル基、ビニルカルボニル基、 -メチルビニルカルボニル基 または -メチルビニルカルボニル基 を示す)

で表される基を示し、残りはメチル基、エチル基または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ基を示す]。

【請求項14】

次の限定要件を同時に満たす請求項13記載の方法：ポリエーテル基の含有量が重付加物100重量部あたり50～80重量部であり、ウレタン基の含有量が重付加物100重量部あたり1～8重量部であり、尿素基の含有量が重付加物100重量部あたり1～8重量部であり、 q が2～4の数を示す。

10

【請求項15】

式(III)のシリル基において、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの1つまたは2つがメチル基、エチル基またはメトキシ基である請求項13記載の方法。

【請求項16】

該プラスチックに、遊離基によって硬化し得る少なくとも1種の単官能または多官能(メタ)アクリレートおよび少なくとも1種の高温重合用、低温重合用または光重合用触媒をさらに混合して得られる数段階で硬化するポリマー組成物を模型用組成物として使用する請求項13から15いずれかに記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

この発明は、シラン基、エーテル基、ウレタン基、尿素基、脂肪族もしくは脂環式的に結合したエーテルセグメント、ウレタンセグメントおよび尿素セグメントを有する主要な線状分子構造および800～20000の平均分子量と次の(a)～(d)の特徴を有する少なくとも1種の重付加物並びに少なくとも1種のシラン基縮合用触媒を含有するプラスチックに関する：

(a) 重付加物100重量部あたり25～90重量部、特に50～80重量部のポリエーテル基、

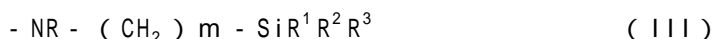
(b) 重付加物100重量部あたり0.5～10重量部、特に1～8重量部の次式(I)で表されるウレタン基：



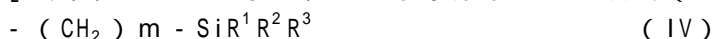
(c) 重付加物100重量部あたり0.5～10重量部、特に1～8重量部の次式(II)で表される尿素基：



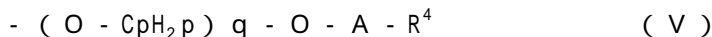
(d) 主要な線状分子構造の両端末に位置する次式(III)で表されるアルコキシシリル基：



[式中、 m は3を示し、 R は水素原子または次式(IV)：



で表される基を示し、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの少なくとも1つは次式(V)：



(式中、 p は3を示し、 q は1～100、特に2～4の数を示し、 A は単結合を示し、 R^4 はアルキル基、アラルキル基、ビニル基、ビニルカルボニル基、 -メチルビニルカルボニル基 または -メチルビニルカルボニル基 を示す)

40

で表される基を示し、残りはメチル基、エチル基または $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ基を示す]。

本発明の別の好適な態様は以下の説明およびサブクレームから明らかにされる。

本発明によるプラスチックは、特に、完全に硬化した後の収縮率の小さな歯科用およびモールド(mould)製造用の印象用組成物および模型用組成物として好適である。

シラン基、エーテル基、ウレタン基および尿素基を有する重付加物および重合性化合物を基材とするプラスチックはヨーロッパ特許出願EP-A0 170 865号および同EP-A 0 410 199号各明細書に記載されており、また、この種の重付加物はドイツ国特許公告公報DE-A 36 36 974号に記載されているので、これらの明細書等を参照されたい。

50

既知のプラスチックまたはこれらに含まれる重付加物中に存在するアルコキシシリル基は前記の式(III)で表される構造を有している(この場合、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの少なくとも1つは $C_1 \sim C_4$ -アルコキシ基、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基であり、 R^2 と R^3 は R^1 と同意義であるか、またはメチル基もしくはエチル基である)。式(III)のシリル基中の R^1 、 R^2 および R^3 のうちの1つまたは2つがメチル基、エチル基またはメトキシ基であるのが好ましい。アルコキシシリル基を含有する結果、これらの化合物は適当な酸性触媒の存在下において縮合し、硬化の第一段階でゼラチン状の弾性ポリマーを生成する。付加する重合性オレフィンの性状に応じて、これらのポリマーは後硬化して、寸法安定性の高い剛性材料となる。しかしながら、第一段階の硬化によって、印象用組成物または模型用組成物にとっては望ましくない収縮現象がもたらされる。これは、縮合中に生成する縮合物がポリマー材料と相溶性を示さず、成形品の収縮をもたらすからである。従って、例えば、ドイツ国特許公告公報DE-A 36 36 974号には、上述の1つの系の第一段階で硬化した成形品が、120分後に2.2%の寸法収縮を示すことが記載されている。この種の材料は、特に、極めて高い寸法精度が要求される歯科用材料としては不適當である。ヨーロッパ特許EP-0170865号明細書に記載のプラスチックに関しては、完全硬化中の収縮特性および歯科用適性についてのデータは全く記載されていない。さらに、この種のプラスチックは、エチレンオキシ基を有するために親水性であり、水の存在下で膨潤するという欠点を有する。

10

本発明は、上記のタイプのプラスチックであって、硬化後に収縮しないか、または従来品に比べて収縮率が非常に小さく、水と接触しても膨潤しないプラスチックを提供することを目的とする。本発明は次の知見に基づくものである。即ち、硬化中に遊離する縮合生成物を主生成物として存在する重付加物と可能な限り相溶性を示すように配合し、該縮合生成物がポリマー体(polymer body)から収縮をもたらして遊離しないか、またはポリマー体の表面上に凝集しないようにすることによって、プラスチックの収縮性を回避または低減させることができ、この種のプラスチックは歯科用材料として特に好適なものとなる。本発明の目的は、前述のプラスチックによって達成された。

20

本発明によるプラスチックの基材となる重付加物は脂肪族もしくは脂環式ジイソシアネートまたはこれらの混合物に末端に遊離のヒドロキシル基を有する線状ポリエーテル(数平均分子量:250~6000)を反応させることによって調製することができ、また、所望により、数平均分子量が62~300の脂肪族もしくは脂環式アルカンジオールまたはこれらの混合物をさらに付加させてもよい。通常、得られるプレポリマーはアルコキシシリルモノアミンと反応させる。この場合、所望により、第一アミノ基を有する脂肪族および/または脂環式ジアミン(数平均分子量:60~300)を併用してもよい。所望により併用するジアミンは特定の望ましい分子量を得るために用いる。

30

上記反応に適したジイソシアネートは、特に、炭素原子数2~12の脂肪族炭化水素残基または炭素原子数4~15の脂環式もしくは脂肪族-脂環式炭化水素残基にジイソシアナト基が結合した脂肪族または脂環式ジイソシアネートである。

適当なジイソシアネートの代表例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、シクロブタン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチル-シクロヘキサンおよびイソホロンジイソシアネートが挙げられる。上記のジイソシアネートの任意の混合物を用いてもよい。イソホロンジイソシアネートが特に好ましい。

40

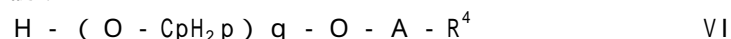
本発明に使用できるポリエーテル-ジオールは、特に、エポキシド、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフランまたはエピクロロヒドリンのランダム重合もしくはブロック重合によって得てもよく、あるいは、これらのエポキシドまたはこれらの任意の混合物を反応性水素原子を有する出発物質(例えば、アルコール、アミン、水、エチレングリコールまたは1,2-プロピレングリコール等)に付加させるか、または該任意の混合物を該出発物質に順次付加させることによって調製してもよい。遊離のOH基が主として第一OH基であるポリエーテルが好ましい。

50

本発明に用いるのに適当なジアミンは、例えば、第一アミノ基を有し、数平均分子量が60～300の脂肪族、脂環式または脂肪族-脂環式ジアミンである。代表的なジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-ジシクロヘキシルメタンおよび1-アミノ-3,3,5-トリメチル-5-アミノメチルシクロヘキサン(イソホロンジアミン)が例示される。4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミンが特に好ましい。

代表的なアルカンジオールとしては次のものが例示される：エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコール。

本発明によるプラスチックに一般式IIIで表されるアルコキシシリル基を導入するのに適したアルコキシシリルアミンは、例えば、ドイツ国特許公告公報DE-A3636974号に記載のアルコキシシラン化合物、特に、市販の -アミノプロピル-トリ-C₁~C₄-アルコキシシランまたはビス(3-C₁~C₄-アルコキシシリルプロピル)アミン、好ましくは、 -アミノプロピル-トリメトキシシランまたは -アミノプロピル-トリエトキシシランを次の一般式VIで表されるモノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応に付すことによって調製することができる：



(式中、p、q、AおよびR⁴は前記と同意義である)。

R⁴は重合可能なオレフィン性二重結合をさらに有していてもよい。このようにして製造されるプラスチックは、重合中心のほかに、重縮合中心を有するので、2段階で硬化させることができる。第一の場合には、縮合中の主鎖材料と一般式VIで表される化合物との高い相溶性が考えられる。別の場合には、遊離する化合物(VI)のその後の重合、例えば光重合、レドックス重合または熱重合の過程において、該化合物は主鎖材料中に固定される。本発明によるプラスチックの好ましい収縮特性はこのような現象に起因するものである。

本発明による重付加物が重合可能なオレフィン性二重結合を有していない場合でも有している場合でも、遊離基によって硬化可能な常套のモノマー、特に次の化合物を加えることができる：自体公知の単官能性または多官能性(メタ)アクリレート、特に、メチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、デカンジオールジメタクリレート、ドデカンジオールジメタクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ビス-GMA並びにイソシアネート、特にジイソシアネートおよび/またはトリエチレンジイソシアネートとOH基含有メタクリレートとの反応生成物。この種の反応生成物の代表的としては、ヘキサメチレンジイソシアネート1モルと2-ヒドロキシエチルメタクリレート2モルとの反応生成物、トリス(6-イソシアナトヘキシル)イソシアヌレート1モルとヒドロキシエチルメタクリレート3モルとの反応生成物およびトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート1モルとヒドロキシエチルメタクリレート2モルとの反応生成物等が挙げられる。

1種または2種以上のシリコポリエーテルと上記化合物との混合物中の該化合物の含有量は5～90重量%である。

適当な熱重合用触媒は、過酸化物、例えばジベンゾイルペルオキシド、ジラウリルペルオキシド、t-ブチルペルオクトエートおよびt-ブチルペルベンゾエート、並びに、 -アゾ-ビス(イソブチロエチルエステル)ベンゾピナコールおよび2,2'-ジメチルベンゾピナコール等である。

10

20

30

40

50

好ましい光重合用触媒は常套の光増感剤と還元剤との混合物であり、光増感剤としては - ジケトン、例えば、9,10 - フェナントレンキノン、ジアセチル、フリル、アニシル、4, 4' - ジクロロベンジルおよび4,4' - ジアルコキシベンジル等が挙げられるが、カンフォールキノンは特に好ましい。還元剤としては、アミン類、例えば、シアノエチルメチルアニリン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、n - ブチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、N,N - ジメチルアニリンおよびN - メチルジフェニルアミン等が挙げられる。

所謂レドックス重合触媒の代表例としては、還元剤と過酸化物との混合物であり、例えば、芳香族第三アミンとジベンゾイルペルオキシド、ジラウリルペルオキシドまたはジ - 4 - クロロベンゾイルペルオキシドとの混合物が例示される。

エポキシ基の架橋剤としてはポリアミンおよびジカルボン酸無水物が例示される。

シラン基上での重縮合は触媒として無機酸および/または有機酸を用いることによって促進させることができる。このような触媒の代表的なものとしては、酸性イオン交換体、リン酸、リン酸ジブチル、希硫酸、酒石酸、クエン酸、アジピン酸、塩酸およびスルホン酸が挙げられるが、塩酸とリン酸が特に好ましい。

本発明によるプラスチックには、自体既知の無機フィラーまたは有機フィラーをさらに添加してもよい。特に適当なフィラーとしては次のものが例示される：石英、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリカゲル、「エーロシル (Aerosil)」(登録商標)、金属酸化物、石膏、コランダム、ガラス、ポリマービーズ、ゼオライト、反応性固体(例えば、シラン処理または表面処理した不活性固体、シリケートおよびセメント粉末等)、本発明による重付加物に基づくオリゴマーもしくはポリマー、パラフィン、ワックス、石油ゼリー、フラグランス (fragrance) および芳香物。色素または完全な硬化がおこなわれたときに変色をもたらす色素を本発明によるプラスチックに添加してもよく、また、流動学的性質を安定化するための乳化剤、抗生物質および止血剤等を該プラスチックに添加してもよい。本発明によるプラスチック中のフィラーの含有量は40~80重量%である。以下、本発明を好ましい態様例と比較例によってさらに詳述する。

比較例 1

(a) 線状ポリエーテル - ジオール [プロピレンオキシド80重量部をプロピレングリコールに重付加させた後、エチレンオキシド30重量部をさらに重付加させることによって調製したブロックコポリマー (分子量:3,650)] 912.5gを油ポンプ真空下 (0.2hPa)、100

で1時間乾燥した。この混合物を室温まで冷却した後、イソホロンジイソシアネート111g (0.5モル) およびヘキサ酸エチル1滴を添加した。得られた混合物を穏やかな窒素気流中で100 まで加熱し、この温度で60分間保持した。室温まで冷却した後、プレポリマーのNCO指数を測定した (実測値:1.87%、計算値2.05%)。

次いで、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン89.65g (0.5モル) を2時間かけて滴下した (滴下中、反応混合物には中熱の発熱がみられた)。室温でさらに1時間攪拌後の混合物をIR分析したところ、NCO吸収帯は認められなかった。

得られたポリ (エーテル - ウレタン - 尿素) は透明で、幾分黄ばんだ組成物であり、良好な流動性を示した。

(b) 前記 (a) で調製したプレポリマーを架橋するために、リン酸15重量%、2回蒸留した水35重量%およびグリセロール50重量%から成る硬化剤を該プレポリマーに添加して攪拌した。

前記 (a) で得られたプレポリマー20gを前記の液状硬化剤0.7gと共に、混合ブロック上で30分間攪拌した。

得られた組成物は数分間で完全に硬化して非粘着性の弾性成形体を与えた。該成形体の経時的な寸法変化をIS04823 (23 での乾式保存) によって測定した。結果は次の通りである：

30分後 0.1%

60分後 0.2%

120分後 0.3%

12時間後 1.0%

24時間後 1.1%

実施例 1

(a) アミノシラン化合物として 3 - アミノプロピル - トリス (2 - メトキシエトキシエトキシ) シラン 221.8g (0.5モル) を滴下する以外は比較例 1 (a) の手順に準拠して得られたポリ (エーテル - ウレタン - 尿素) は幾分黄ばんだ透明な組成物であり、良好な流動特性を示した。

(b) 前記 (b) で得られたプレポリマー 20g を比較例 1 (b) 記載の液状硬化剤 0.6g と共に、混合ブロック上で 30 分間攪拌した。組成物は数分以内に完全に硬化して非粘着性のゴム状弾性体を与えた。

該弾性体の経時的な寸法変化は次の通りである (乾式保存、23 °C、ISO4823) :

30分後 0 %

60分後 0 %

120分後 0 %

12時間後 0.5%

24時間後 1.1%

実施例 2

(a) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 89.65g (0.5モル) およびポリエチレングリコールモノメチルエーテル (分子量 350) 525g (1.5モル) をナトリウム 0.1g と共に 80 °C で 3 時間攪拌してナトリウムを溶解させた。この混合物を 150 °C まで加熱し、エステル交換反応によって生成したメタノールを蒸留して捕集した。12時間後、混合物を 70 °C まで冷却し、油ポンプ真空下 (2hPa) で 5 時間保持した。次いで混合物を窒素気流中で冷却した。

(b) 前記の (a) で得られたエステル交換反応生成物 582.65g を、比較例 1 (a) において線状ポリエーテル - ジオール 912.5g とイソホロンジイソシアネート 111g から得られたプレポリマーに滴下した。IR 分析によれば、イソシアナト基は検出されなかった。

(c) リン酸 33 重量 %、2 回蒸留した水 17 重量 % およびグリセロール 50 重量 % 含有するペースト状硬化剤を混合した。

前記 (b) で得られた物質 20g およびペースト状硬化剤 0.93g を混合ブロック上で 30 秒間混合した。この組成物は数分以内に完全に硬化して非粘着性のゴム状弾性体を与えた。

該弾性体の物性は ISO4823 に従って測定した。該弾性体の経時的な寸法変化は次の通りである :

30分後 0.0%

60分後 0.0%

2 時間後 0.0%

5 時間後 1.7%

24時間後 1.8%

実施例 3

(a) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン 44.82g (0.25モル) およびポリプロピレングリコールモノメチルエーテル (分子量 700) 525g (0.75モル) をナトリウム 0.1g と共に 80 °C で 3 時間攪拌することによってナトリウムを溶解させた。混合物を 150 °C まで加熱し、エステル交換反応によって生成したメタノールを蒸留して捕集した。12時間後、混合物を 70 °C まで冷却し、油ポンプ真空下 (2mbar) で 5 時間保持した。次いで混合物を窒素気流中で冷却した。

(b) 比較例 1 と同様の操作をおこなった。但し、この場合には、線状ポリエーテル - ジオールとしてポリプロピレングリコール (分子量 4000) 500g (OH 0.25モル) を使用し、また、イソホロンジイソシアネート 55.57g (0.25モル) を用いた。前記 (a) のエステル交換反応によって得られた生成物 553.75g を、アミノシランの反応体として 2 時間かけて滴下した。IR 分析によれば、イソシアナト基は検出されなかった。

(c) リン酸 42.5 重量 %、2 回蒸留した水 7.5 重量 % およびグリセロール 50 重量 % 含有す

10

20

30

40

50

るペースト状硬化剤を混合した。

前記 (b) で得られた物質20gおよびペースト状硬化剤1.63gを混合ブロック上で30秒間混合した。この組成物は数分以内に完全に硬化して非粘着性のゴム状弾性体を与えた。

IS04823に従って測定した経時的な寸法変化 (23 での乾式保存) は次の通りである :

30分後 0.0%

60分後 0.0%

2 時間後 0.2%

5 時間後 1.2%

24時間後 1.4%

実施例 4

10

(a) エステル交換反応

3 - アミノプロピルトリメトキシシラン17.93g (0.1モル) およびトリプロピレングリコールモノメチルエーテル123.77g (0.6モル) をナトリウム0.1gと共に、水分の不存在下において、60 で2時間攪拌した。ナトリウムの溶解後、温度を4時間かけて150 まで上昇させ、エステル交換反応中に生成するメタノールを蒸留して捕集した。12時間後、混合物を油ポンプ真空下において、この温度で5時間保持した。この間、過剰のトリプロピレングリコールモノメチルエーテル55.76g (0.27モル) が留去した。 $n = 1.4295$ (文献値 : 1.4300) 。

蒸留溜め中に残存するエステル変換反応生成物のアミン含有量の測定により、メトキシ基の定量的な置換がおこなわれたことが判明した。アミン含有量は次の通りである :

20

計算値 2.26%

実測値 2.28% (3 - アミノプロピル - トリス (2 - メトキシトリプロポキシ) シラン)

(b) プレポリマーの調製

比較例 1 と同様の操作をおこなった。但し、この場合には、線状ポリエーテル - ジオールとしてポリプロピレングリコール (分子量4000) 40g (8 ミリモル) を使用し、また、イソホロンジイソシアネート3.56g (16ミリモル) 用いた。前記 (a) のエステル交換反応生成物11.23g (16ミリモル) をアミノシランの反応体として滴下した。混合物を室温で4時間攪拌後、IR分析によればイソシアナト基は検出されなかった。

(c) 完全硬化

30

グリセロール50重量%、塩酸12重量%および水38重量%含有するペースト状硬化剤を混合した。

(b) で得られた物質20gを (混合ブロック上において) ペースト状硬化剤0.53gと30秒間混合した。この組成物は数分以内に完全に硬化して非粘着性のゴム状弾性体を与えた。

IS04823 (23 での乾式保存) に従って測定した該弾性体の経時的な寸法変化は次の通りである :

30分後 0.0%

60分後 0.0%

2 時間後 0.0%

5 時間後 0.0%

40

24時間後 0.1%

フロントページの続き

(72)発明者 ミュールバウエル、ヴォルフガング
ドイツ連邦共和国22609ハンブルグ、クロンプリンツェンシュトラッセ7番

審査官 松浦 新司

(56)参考文献 特開昭61-57616(JP,A)
特開昭63-112614(JP,A)
特開平3-66749(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 18/00 ~ 18/87