

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4163782号
(P4163782)

(45) 発行日 平成20年10月8日 (2008. 10. 8)

(24) 登録日 平成20年8月1日 (2008. 8. 1)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 F 7/10 (2006. 01) C O 7 F 7/10 M
C O 7 F 7/18 (2006. 01) C O 7 F 7/18 W

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-73062
(22) 出願日 平成10年3月9日 (1998. 3. 9)
(65) 公開番号 特開平10-251272
(43) 公開日 平成10年9月22日 (1998. 9. 22)
審査請求日 平成17年2月16日 (2005. 2. 16)
(31) 優先権主張番号 08/814, 561
(32) 優先日 平成9年3月11日 (1997. 3. 11)
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 392010599
バイエル・コーポレーション
BAYER CORPORATION
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州152
05 ピッツバーグ、バイエルロード10
0
(74) 代理人 100062144
弁理士 青山 篠
(74) 代理人 100083356
弁理士 柴田 康夫
(72) 発明者 リチャード・アール・・ロースラー
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州150
90 ウェツクスフォード、ヒルクレスト
・サークル 863

最終頁に続く

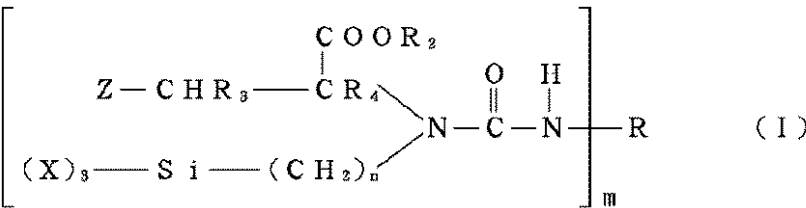
(54) 【発明の名称】 尿素基とアルコキシシラン基とを有する化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式

【化 1】



10

〔式中、Xは1～4個の炭素原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、ただしこれら基の少なくとも1個はアルコキシ基であり、
ZはCOOR₁もしくは芳香族環を示し、
Rは有機モノマーポリイソシアネートもしくはポリイソシアネートアダクトからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、
R₁およびR₂は同一もしくは異なるものであって1～9個の炭素原子を有するアルキル基を示し、
R₃およびR₄は同一もしくは異なるものであって水素または1～9個の炭素原子を有するアルキル基を示し、
mは1、8～6の数であり、

20

n は 1 ~ 8 の整数である]

に対応するアルコキシシラン基と尿素基とを有する化合物。

【請求項 2】

X が 1 ~ 4 個の炭素原子を有する同一もしくは異なるアルキルもしくはアルコキシ基を示し、

Z が C O O R₁ を示し、

R₁ が 1 ~ 9 個の炭素原子を有するアルキル基あり、

R₃ および R₄ が水素を示し、

n が 2 ~ 4 の整数である

請求項 1 に記載の化合物。

10

【請求項 3】

X が 1 ~ 4 個の炭素原子を有する同一もしくは異なるアルコキシ基を示し、

Z が C O O R₁ を示し、

R₁ がメチル、エチルもしくはブチルであり、

R₃ および R₄ が水素を示し、

n が 3 である

請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 4】

R が有機モノマーポリイソシアネートからイソシアネート基を除去して得られる残基を示す請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

20

【請求項 5】

R がポリイソシアネートアダクトからイソシアネート基を除去して得られる残基を示す請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6】

R がイソシアヌレート基、ピウレット基、アロファネート基およびノまたはウレトジオン基を有するポリイソシアネートアダクトからイソシアネート基を除去して得られる残基を示す請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の化合物を含んでなるコーティング。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の化合物を含んでなる封止剤。

30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の化合物を含んでなる接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

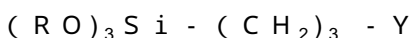
本発明は、アルコキシシラン基と尿素基とを有する新規な化合物およびコーティング、封止剤もしくは接着剤としてのその使用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

40

加水分解しうる有機官能性シランは、慣用のポリマー化学をシリコン化学と結びつける重要な成分である。この目的に技術上重要な化合物は特に式



〔式中、R はアルキル基であり、

Y は官能基である〕

に対応するものである。

この種の化合物は、水分の存在下で「シラン重縮合」により架橋する加水分解可能なシリル基ORと他の官能基Yとの両者を有して、これらを慣用のポリマー物質に化学結合させることができる〔たとえばアンゲバンテ・ヘミー、第98巻(1986)、第237~253頁〕。

50

官能基 Y がツェレウィチノフ活性 H - 原子を有する上記式に対応する加水分解可能な官能性シランは、潜在的にポリイソシアネートを改変することができる〔たとえば WO 92 / 05212 号参照〕。この目的に適する市販製品はツェレウィチノフ活性 H - 原子として NH₂ 基および / または NH 基を有する。SH 基を有する化合物も入手しうる。

【0003】

SH 基を有するアルコキシシランはたとえば GB - A - 1, 102, 251 号; EP - A - 0, 018, 094 号; DE - A - 1, 162, 818 号; 米国特許第 3, 590, 065 号; 米国特許第 3, 849, 471 号; 米国特許第 4, 082, 790 号; 米国特許第 4, 012, 403 号; および米国特許第 4, 401, 286 号に記載されている。SH 基を有するアルコキシシランは全てメルカプトタンに典型的である不快な悪臭を有する。したがって、ポリマーはこれら化合物の残渣に基づく不快な悪臭を有しうる。

10

水分により架橋しうる - アミノアルキルシラン誘導体はドイツ特許公開公報第 1, 812, 504 号および第 1, 812, 562 号にしたがって作成することができる。しかしながら、そこに記載された官能性シランは、その複雑な合成方法の故に、技術的に重要なものとなり得ない。

【0004】

アミノ基を有するアルコキシシランはたとえばジャーナル・オブ・オーガニック・ケミストリー、第 36 巻 (1971)、第 3120 頁; DE - A - 1, 152, 695 号; DE - A - 1, 271, 712 号; DE - A - 2, 161, 716 号; DE - A - 2, 408, 480 号; DE - A - 2, 521, 399 号; DE - A - 2, 749, 316 号; 米国特許第 2, 832, 754 号; 米国特許第 2, 971, 864 号; および米国特許第 4, 481, 364 号に記載されている。当業界で知られた全てのアミノ官能性シランに共通することは、イソシアネートに対し極めて反応性であるという欠点である。したがって、これらアルコキシシランは反応生成物の非適合性、不均質性および極めて高い粘度に基づきポリイソシアネートと反応させるのが困難である。

20

【0005】

米国特許第 5, 554, 709 号は、アミノ官能性シランを或る種の NCO プレポリマーと反応させることができ、ただしプレポリマーの官能価が 2 未満であることを開示している。

米国特許第 5, 364, 955 号は、最初にアミノ官能性シランをマレイン酸エステルもしくはフマル酸エステルと反応させて第二アミノ基 (すなわちアスパルテート) を生成させることにより、これらアスパルテートを NCO プレポリマーと反応生成物における非適合性、不均質性もしくは極めて高い粘度に遭遇することなく反応させうることを開示している。しかしながら、この引例は あらゆる種類のポリイソシアネートをアスパルテートと反応させうることを開示しておらず、すなわちポリイソシアネートモノマーおよびポリイソシアネートアダクトは開示されていない。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、液体であるか或いは一般的に使用される有機溶剤に溶解しうると共にポリイソシアネートモノマーおよび / またはポリイソシアネートアダクトに基づきかつイソシアネートと NH 基を有するアルコキシシラン基との従来技術の反応生成物で遭遇する非適合性、不均質性および粘度の諸問題を持たないような尿素基とアルコキシシラン基とを有する化合物を提供することにある。さらに本発明の課題は、シラン重縮合により硬化してコーティング、封止剤および接着剤を形成しうるようなアルコキシシラン基を有する化合物を提供することにある。

40

【0007】

【課題を解決するための手段】

これら課題は、下記する本発明によるアルコキシシラン基と尿素基とを有する化合物により解決することができる。これら化合物は、ポリイソシアネートモノマーおよび / またはアダクトをアスパルテート (アミノアルキルアルコキシシランをマレイン酸もしくはフ

50

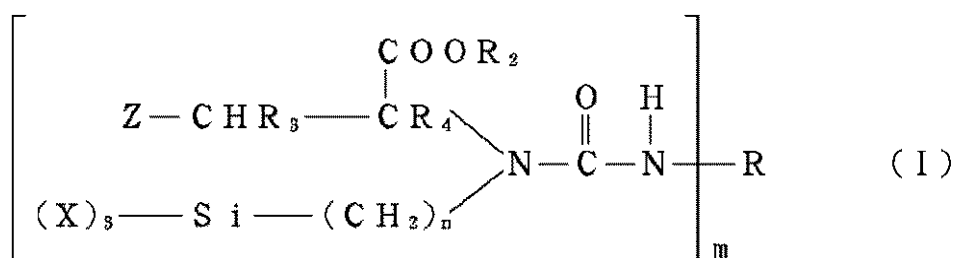
マル酸エステルと反応させて得られる)と反応させて尿素基を有する化合物を生成させることにより作成される。

本発明による生成物が室温にて液体であることは驚くべきことである。何故なら、ポリイソシアネートモノマーおよび/またはアダクトとアミノアルキルアルコキシシランとの直接的反応により作成される対応の生成物が慣用の被覆溶剤では溶解しえない固体であるからである。従来技術、すなわち米国特許第5,554,709号および第5,364,955号は、単にNCOプレポリマーとアミノアルキルアルコキシシランまたはアミノアルキルアルコキシシランから作成されたアスパルテートのいずれかとの反応生成物が液体であることを教示するに過ぎない。ポリイソシアネートモノマーおよび/またはアダクトから作成された固体反応生成物を、アミノアルキルアルコキシシランのアスパルテート型を用いて液体生成物まで変換しうることを教示しているに過ぎない。

【0008】

したがって本発明は、式

【化2】



〔式中、Xは1～4個の炭素原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基を示し、ただしこれら基の少なくとも1個はアルコキシ基であり、

ZはCOOR₁もしくは芳香族環を示し、

Rは有機モノマーポリイソシアネートもしくはポリイソシアネートアダクトからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し、

R₁およびR₂は同一もしくは異なるものであって1～9個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

R₃およびR₄は同一もしくは異なるものであって水素または1～9個の炭素原子を有するアルキル基を示し、

mは1～8～6の数であり、

nは1～8の整数である〕

に対応するアルコキシシラン基と尿素基とを有する化合物に関するものである。

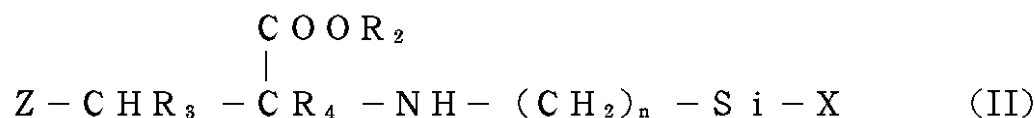
さらに本発明はコーティング、封止剤および接着剤を作成するための前記化合物の使用に関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

式Iのアルコキシシラン基と尿素基とを有する化合物は、ポリイソシアネートモノマーおよび/またはアダクトを式

【化3】



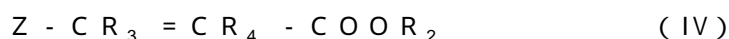
に対応するアルコキシシラン基とアスパルテート基(第二アミノ基)とを有する化合物と反応させてアルコキシシラン基と尿素基とを有する化合物を形成させることにより作成される。

【0010】

式IIの化合物は、式



に対応するアミノアルキルアルコキシシランを式



に対応するマレイン酸、フマル酸もしくは桂皮酸エステルと反応させて作成される。

【0011】

式I～IVにおいて、

Xは100未満にてイソシアネート基に対し不活性である同一もしくは異なる有機基を示し、ただしこれら基の少なくとも1個はアルコキシ基、好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキルもしくはアルコキシ基、特に好ましくはアルコキシ基であり；

Zは COOR_1 または芳香族環、好ましくは COOR_1 を示し；

Rは有機モノマーポリイソシアネートもしくはポリイソシアネートアダクトからイソシアネート基を除去して得られる残基を示し；

R_1 および R_2 は同一もしくは異なるものであって100もしくはそれ以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基、好ましくは1～9個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくはメチル、エチルもしくはブチル基を示し；

R_3 および R_4 は同一もしくは異なるものであって水素または100もしくはそれ以下の温度にてイソシアネート基に対し不活性である有機基、好ましくは水素を示し；

nは1～8、好ましくは2～4、特に好ましくは3の整数である。

【0012】

Xがメトキシ基、エトキシ基もしくはプロポキシ基、より好ましくはメトキシもしくはエトキシ基、特に好ましくはメトキシ基を示し、nが3である化合物が特に好適である。

式IIIの適するアミノアルキルアルコキシシランの例は2-アミノエチル-ジメチルメトキシシラン；6-アミノヘキシル-トリブトキシシラン；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；3-アミノプロピル-メチルジエトキシシラン；5-アミノペンチル-トリメトキシシラン；5-アミノペンチル-トリエトキシシラン；および3-アミノプロピル-トリプロポキシシランを包含する。3-アミノプロピル-トリメトキシシランおよび3-アミノプロピル-トリエトキシシランが特に好適である。

【0013】

ポリアスパルテートを作成する際に使用するのに適する適宜置換されるマレイン酸、フマル酸もしくはシンナミン酸エステルの例は、マレイン酸およびフマル酸のジメチル、ジエチル、ジブチル（たとえばジ-n-ブチル）、ジアミル、ジ-2-エチルヘキシルエステルおよびこれらおよび/または他のアルキル基の混合物に基づく混合エステル；桂皮酸のメチル、エチルおよびブチルエステル；並びに2-および/または3-位にてメチルにより置換された対応のマレイン酸、フマル酸および桂皮酸の各エステルを包含する。マレイン酸のジメチルエステルが好適であり、ジエチルおよびジブチルエステルが特に好適である。

式IIIのアスパルテートを生成させる第一アミンとマレイン酸、フマル酸もしくは桂皮酸エステルとの反応は公知であり、たとえばEP-A-0,403,921号；DE-OS 1,670,812号；およびDE-OS 2,158,945号に記載されている。これら公報はいずれもアルコキシシラン-官能性アミンとマレイン酸もしくはフマル酸エステルとの反応を示唆していないが、この反応は米国特許第5,364,955号に記載されている。アスパルテートの作成は、たとえば出発物質を少なくとも1個、好ましくは1個のオレフィン二重結合が各第一アミノ基につき存在するような比率で用いて0～100の温度にて行うことができる。過剰の出発物質は、反応後に蒸留により除去することができる。反応は溶剤を用い或いは溶剤なしに行いうるが、溶剤の使用は対して好適でない。溶剤を用いる場合は、ジオキサンが適する溶剤の例である。

【0014】

式IIの化合物は無色ないし淡黄色である。これらをポリイソシアネートモノマーおよび/またはアダクトと反応させて、さらに精製することなく式Iの化合物を生成すること

10

20

30

40

50

ができる。

式 I の化合物を作成するのに適するポリイソシアネートは 1, 8 ~ 6、好ましくは 2 ~ 6、より好ましくは 2 ~ 4 の官能価を有するものである。適するポリイソシアネート出発物質はモノマージイソシアネートおよびポリイソシアネートアダクトを包含する。

【0015】

適するポリマージイソシアネートは式



〔式中、R は約 112 ~ 1000、好ましくは約 140 ~ 400 の分子量を有する有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除去して得られる有機基を示す〕

により示すことができる。本発明による方法に好適なジイソシアネートは、R が 4 ~ 40 個（好ましくは 4 ~ 18 個）の炭素原子を有する二価の脂肪族炭化水素基、5 ~ 15 個の炭素原子を有する二価の脂環式炭化水素基、7 ~ 15 個の炭素原子を有する二価の芳香脂肪族炭化水素基、または 6 ~ 15 個の炭素原子を有する二価の芳香族炭化水素基を示すものである。

【0016】

適する有機ジイソシアネートの例は 1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 12 - ドデカメチレンジイソシアネート、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 - 2 - イソシアナトメチルシクロペンタン、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、すなわち IPDI）、ビス（4 - イソシアナトシクロヘキシル） - メタン、2, 4 - ジシクロヘキシル - メタンジイソシアネート、1, 3 - および 1, 4 - ビス - （イソシアナトメチル） - シクロヘキサン、ビス - （4 - イソシアナト - 3 - メチル - シクロヘキシル） - メタン、
、
、
 - テトラメチル - 1, 3 - および / または - 1, 4 - キシリレンジイソシアネート、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4（3） - イソシアナトメチルシクロヘキサン、2, 4 - および / または 2, 6 - ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、1, 3 - および / または 1, 4 - フェレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 2, 6 - トルイレンジイソシアネート、2, 4 - および / または 4, 4 - ジフェニル - メタンジイソシアネート、1, 5 - ジイソシアナトナフタレン、並びにその混合物を包含する。

【0017】

たとえば 4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタメチレンジイソシアネートのような 3 個もしくはそれ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートおよびたとえば 4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート、並びにアニリン / ホルムアルデヒド縮合体をホスゲン化して得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートも使用することができる。

好適な有機ジイソシアネートは 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチル - シクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート、すなわち IPDI）、ビス - （4 - イソシアナト - シクロヘキシル） - メタン、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4（3） - イソシアナトメチルシクロヘキサン、2, 4 - および / または 2, 6 - トルイレンジイソシアネート、並びに 2, 4 - および / または 4, 4' - ジフェニル - メタンジイソシアネートを包含する。

【0018】

本発明によれば、ポリイソシアネート成分はポリイソシアネートアダクトの形態とすることもできる。適するポリイソシアネートアダクトはイソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、ウレタン基、アロファネート基、カルボジイミド基および / またはオキサジアジン - トリオン基を有するものである。ポリイソシアネートアダクトは 2 ~ 6 の平均官能価と 5 ~ 30 重量 % の NCO 含有量とを有する。

【0019】

(1) DE - PS 2, 616, 416 号、EP - OS 3, 765 号、EP - OS

10

20

30

40

50

10, 589号、EP-OS 47, 452号、US-PS 4, 288, 586号およびUS-PS 4, 324, 879号に示されたように作成しうるイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート。このイソシアナト-イソシアヌレートは一般に3~3.5の平均NCO官能価と5~30重量%、好ましくは10~25重量%、特に好ましくは15~25重量%のNCO含有量とを有する。

(2) ジイソシアネートにおけるイソシアネート基の1部を適する触媒(たとえばトリアルキルホスフィン触媒)の存在下にオリゴマー化させて作成しうると共に、他の脂肪族および/または脂環式ポリイソシアネート、特に上記(1)に示したイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートと混合して使用しうるウレトジオンジイソシアネート。

【0020】

(3) 米国特許第3, 124, 605号; 第3, 358, 010号; 第3, 644, 490号; 第3, 862, 973号; 第3, 906, 126号; 第3, 903, 127号; 第4, 051, 165号; 第4, 147, 714号; もしくは第4, 220, 749号に開示された方法にしたがい、たとえば水、第三級アルコール、第一および第二モノアミノ、並びに第一および/または第二ジアミンのような共反応体を用いて作成しうるビウレット基含有ポリイソシアネート。これらポリイソシアネートは好ましくは18~22重量%のNCO含有量と3~3.5の平均NCO官能価とを有する。

(4) 米国特許第3, 183, 112号に開示された方法にしたがい、過剰量のポリイソシアネート(好ましくはジイソシアネート)をたとえばトリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2-ジヒドロキシプロパンおよびその混合物のような400未満の分子量を有する低分子量グリコールおよびポリオールと反応させることにより作成しうるウレタン基含有ポリイソシアネート。これらウレタン基含有ポリイソシアネートは12~20重量%の最も好適なNCO含有量と2.5~3の(平均)NCO官能価とを有する。

【0021】

(5) 米国特許第3, 769, 318号、第4, 160, 080号および第4, 177, 342号に開示された方法にしたがい作成しうるアロファネート基含有ポリイソシアネート。これらアロファネート基含有ポリイソシアネートは12~21重量%の最も好適なNCO含有量と2~4.5の(平均)NCO官能価とを有する。

(6) 米国特許第5, 124, 427号、第5, 208, 334号および第5, 235, 018号(これらの開示を参考のためここに引用する)にしたがい作成しうるイソシアヌレート基およびアロファネート基含有ポリイソシアネート、好ましくはこれらの基を約10:1~1:10、好ましくは約5:1~1:7のモノイソシアヌレート基とモノアロファネート基との比にて含有するポリイソシアネート。

(7) ジ-もしくはポリ-イソシアネートを公知のカルボジイミド化触媒の存在下にDE-PS 1, 092, 007号、US-PS 3, 152, 162号およびDE-OS 2, 504, 400号、2, 537, 685号および2, 552, 350号に記載されたようにオリゴマー化して作成しうるカルボジイミド基含有ポリイソシアネート。

(8) オキサジアジントリオン基を有すると共に2モルのジイソシアネートと1モルの二酸化炭素との反応生成物を含有するポリイソシアネート。

【0022】

好適ポリイソシアネートアダクトはイソシアヌレート基、ビウレット基、アロファネート基および/またはウレトジオン基を有するポリイソシアネートである。

アルコキシシラン基とヒダントイン基とを有する式Iの化合物は、ポリイソシアネートモノマーおよび/またはアダクトを式IIの化合物と約1:1のアスパルテート基(すなわち第二アミノ基)とイソシアネート基との当量比にて反応させることにより作成される。この反応は好ましくは、アスパルテートをポリイソシアネートに増量しながら添加して行われる。尿素基を生成させる反応は10~100、好ましくは20~80、より好ましくは20~50の温度にて行われる。

【0023】

本発明の化合物は封止剤(コーキングを包含する)、コーティングもしくは接着剤の各組

10

20

30

40

50

成物を製造するのに適し、これらは「シラン重縮合」、すなわちシロキサン基 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) を生成させるシラン基 ($\text{Si}-\text{OR}$) の縮合により架橋することができる。この目的で使用する場合、これら化合物は適する酸性もしくは塩基性触媒との混合物として使用することができる。その例はたとえばパラトルエンスルホン酸のような酸類；たとえばジラウリン酸ジブチル錫のような金属塩類；たとえばトリエチルアミンもしくはトリエレンジアミンのような第三アミン類；並びにこれら触媒の混合物を包含する。たとえば式 I V により示されるような低分子量の塩基性アミノアルキルトリアルコキシシランも本発明による化合物の硬化を促進する。

【0024】

【実施例】

以下、限定はしないが実施例により本発明をさらに説明し、ここで部数および%は全て特記しない限り重量による。

【0025】

ポリイソシアネート 1

1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートから作成されると共に 21.6% のイソシアネート含有量と < 0.2% のモノマージイソシアネートの含有量と 20 にて 3000 mPa.s の粘度とを有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート (デスモジュール N 300 としてバイエル・コーポレーションから入手しうる)。

ポリイソシアネート 2

70 重量部のウレトジオン基含有ポリイソシアネート (すなわち二量化 1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート) と 30 重量部の N, N, N - トリス - (6 - イソシアナトヘキシル) - イソシアヌレートとを少量の両生成物の高級同族体と一緒に含有すると共に 23 にて 150 mPa.s の平均粘度と 22.5% の平均 NCO 含有量とを有する混合物 (デスモジュール N 3400 としてバイエル・コーポレーションから入手しうる)。

【0026】

ポリイソシアネート 3

ジフェニルメタンジイソシアネート異性体およびその高級同族体の混合物を含有すると共に約 31% の NCO 含有量と 23 にて約 40 mPa.s の粘度とを有するアニリン / ホルムアルデヒド縮合生成物 (モンジュール MRS - 4 としてバイエル・コーポレーションから入手しうる)。

ポリイソシアネート 4

87.5 部 (1 当量) の 2, 4 - および 2, 6 - トルイレンジイソシアネート (80 : 20 の異性体比) の混合物を 22.5 部の 1, 4 - ブタンジオール (0.5 当量) と丸底フラスコ内で合した。この反応混合物を 60 まで加熱し、この温度に NCO% が 19.1 に達するまで保った。

【0027】

ポリイソシアネート 5

87.5 部 (1 当量) の 2, 4 - および 2, 6 - トルイレンジイソシアネート (80 : 20 の異性体比) の混合物を 33.5 部の 1, 4 - ブタンジオール (0.5 当量) と丸底フラスコ内で合した。この反応混合物を 60 まで加熱し、この温度に NCO% が 17.4 に達するまで保った。

ポリイソシアネート 6

トルエンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとに基づくと共に 13.0% イソシアネート含有量と < 0.5% のモノマージイソシアネートの含有量と 20 にて約 1000 mPa.s の粘度とを有し、さらに酢酸エチルにおける 75% 溶液として提供されるウレタン基含有ポリイソシアネート (デスモジュール CB - 75 としてバイエル・コーポレーションから入手しうる)。

【0028】

N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) アスパラギン酸ジエチルエステルの作成

8.27 当量の 3 - アミノプロピルトリアルコキシシランを、攪拌機と熱電対と窒素入

10

20

30

40

50

口と凝縮器（冷却器）を備えた添加漏斗とが装着された5 Lフラスコに添加した。8.27当量のマレイン酸ジエチルを2時間かけて滴下した。反応器の温度を添加に際し25に維持した。反応器を25にさらに5時間にわたり維持し、この時点で生成物をガラス容器中へ注ぎ入れて窒素シール下で封止した。1週間の後に不飽和数は0.6となり、反応が～99%完結したことを示した。

次の化合物が作成された：

25における粘度

N - (3 - トリメトキシシリルプロピル)

1.1 mPa · s

アスパラギン酸ジエチルエステル

N - (3 - トリエトキシシリルプロピル)

1.1 mPa · s

アスパラギン酸ジブチルエステル

N - (3 - トリメトキシシリルプロピル)

1.8 mPa · s

アスパラギン酸ジブチルエステル

【0029】

アルコキシシラン樹脂1

トリス - [3 - (トリメトキシシリル)プロピル] - イソシアヌレート (シルケスト Y - 11597、ウィットコ・コーポレーションから入手しうる)。

【0030】

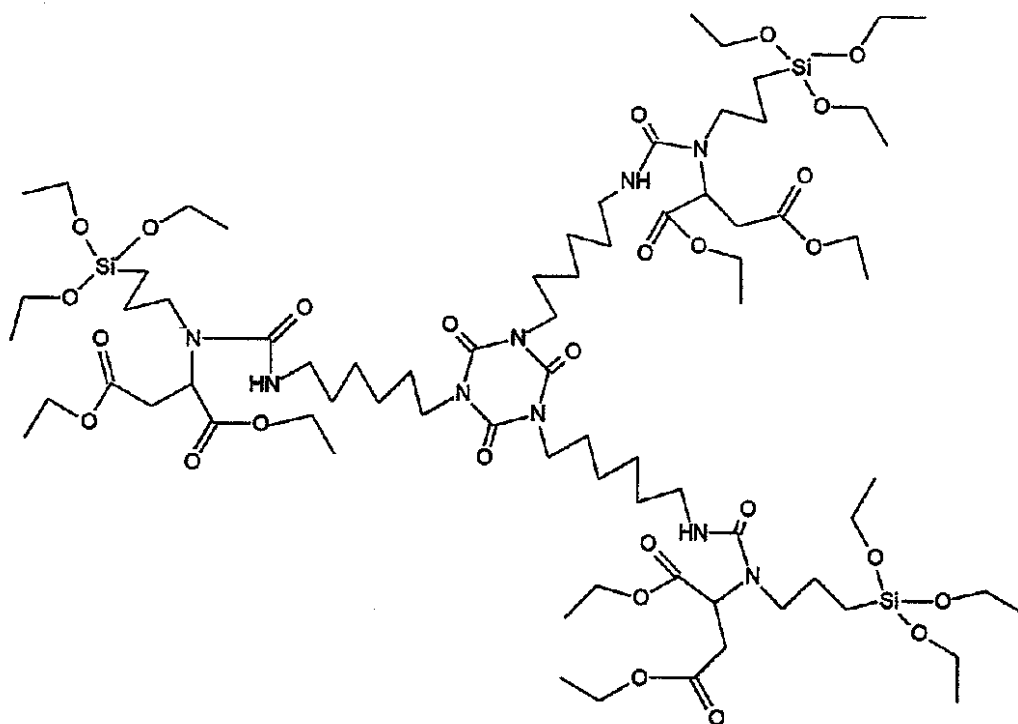
実施例1

669.0部(1.7当量)のN - (3 - (トリメトキシシリル)プロピル) - アスパラギン酸ジエチルエステルと331部(1.7当量)のポリイソシアネート1とを、攪拌機と窒素入口と熱電対と凝縮器とが装着されさせた5 Lの3つ首丸底フラスコに添加した。尿素を生成する反応は発熱を伴って、反応混合物の温度を80℃まで上昇させた。反応を80℃に14時間保ち、この時点でIRスペクトルは尿素における残留イソシアネートを示さなかった。生成物を冷却し、生成物の粘度は25℃にて>300,000であると測定された。

GC、IR、NMRおよびGPCによる分析は次の構造に一致した：

【0031】

【化4】



【0032】

生成物を酢酸n - ブチルおよびキシレンと別々に混合して90%、80%および70%の

10

20

30

40

50

固形物含有量を有する溶液を生成させた。これら溶液の粘度を第 1 表に示す。

【 0 0 3 3 】

【表 1】

第 1 表

固形物含有量 (%)	溶剤	25℃における粘度 (mPa・s)
100	—	>300,000
90	酢酸n-ブチル	11,470
80	酢酸n-ブチル	2123
70	酢酸n-ブチル	492
90	キシレン	13,760
80	キシレン	1311
70	キシレン	234

10

【 0 0 3 4 】

生成物はトルエンおよびテトラヒドロフランにも可溶性であった。

20

【 0 0 3 5 】

実施例 2 ~ 18

実施例 1 を反復したが、ただしポリイソシアネートの代わりに当量のポリイソシアネート 2 ~ 7 を用いると共に、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI) およびビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) - メタン (HMDI) を用いた。実施例 11 においては追加 100 g のプロピレングリコールメチルエーテルアセテートを添加して反応混合物の粘度を低下させた。得られた生成物は全て液体であり、一層重要なことにトルエン、キシレン、酢酸ブチルおよびテトラヒドロフランに対し可溶性であった。

比較例において前記実施例の全てを反復したが、ただしポリイソシアネートのそれぞれをこのシランのアスパルテートの代わりに 3 - アミノプロピルトリアルコキシシランと直接反応させた。各比較例 (比較例 4 を除く) において、得られた尿素生成物は固化して溶剤と生成物との連行混合物を形成した。比較例 4 からの生成物は極めて高粘度の油状物であった。本発明による実施例とは異なり、比較例の生成物 (比較例 4 の生成物を含む) はトルエン、キシレン、酢酸ブチルもしくはテトラヒドロフランに対し可溶性でなかった。シラン官能性尿素は溶解しえなかったため、これらはコーティングを作成するのに使用しえなかった。

30

結果を第 2 表に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 2】

40

第2表

例 No.	ポリイソシアネート	25℃における尿素 の粘度 (mPa. s)
1	ポリイソシアネート 1	> 3 0 0, 0 0 0
2 (比較)	ポリイソシアネート 1	不溶性固体*
3	ポリイソシアネート 2	2 1, 6 0 0
4 (比較)	ポリイソシアネート 2	高粘性油状物*
5	ポリイソシアネート 3	2 5 1, 0 0 0
6 (比較)	ポリイソシアネート 3	不溶性固体*
7	ポリイソシアネート 4	> 3 0 0, 0 0 0
8 (比較)	ポリイソシアネート 4	不溶性固体*
9	ポリイソシアネート 5	> 3 0 0, 0 0 0
1 0 (比較)	ポリイソシアネート 5	不溶性固体*
1 1	ポリイソシアネート 6	> 3 0 0, 0 0 0
1 2 (比較)	ポリイソシアネート 6	不溶性固体*
1 3	H D I	8 2 0 0
1 4 (比較)	H D I	不溶性固体*
1 5	I P D I	1 6 0, 0 0 0
1 6 (比較)	I P D I	不溶性固体*
1 7	H M D I	3 2 4, 0 0 0
1 8 (比較)	H M D I	不溶性固体*

* これら生成物はキシレン、トルエン、酢酸ブチルもしくは
テトラヒドロフランに対し溶解しえなかった。

【 0 0 3 7 】

実施例 1 9 ~ 2 2

ポリイソシアネート 1 および H D I をそれぞれ N - (3 - トリエトキシシリルプロピル)
アスパラギン酸ジブチルエステルおよび N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) アスパ
ラギン酸ジブチルエステルと実施例 1 の手順にしたがい反応させた。得られた生成物は全
て液体であってトルエン、キシレン、酢酸ブチルおよびテトラヒドロフランに対し可溶性
であった。結果を第 3 表に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 3】

10

20

30

40

第3表

例 No.	ポリイソシアネート	トリアルコキシシラン アスパルテート	25℃における尿素 の粘度 (mPa. s)
19	ポリイソシアネート 1	エトキシ	80, 300
20	ポリイソシアネート 1	メトキシ	158, 000
21	HD I	エトキシ	2200
22	HD I	メトキシ	3100

10

【0039】

20

例23：比較

1部のジラウリン酸ジブチル錫を100部(70%固形分)のアルコキシシラン樹脂1(トルエンにおける70%固形分にて溶解)に添加することにより被覆組成物を作成した。これら組成物を5ミルの湿潤フィルム厚さ(3.5ミルの乾燥フィルム厚さ)にて鋼板に施した。亀裂表面を有して硬化したフィルムは極めて脆く、支持体に対する接着性を持たなかった。

【0040】

実施例24～25：実施例1の尿素基含有化合物からのコーティングの作成

実施例1で作成した尿素基含有化合物からコーティングを作成した。これら化合物の他に、被覆組成物は第3表に示した各成分をも含有した。均展剤はByk 358、すなわちBykヘミー社から入手するシリコーン系添加剤とし、触媒はジラウリン酸ジブチル錫とした。得られたコーティングの性質を第4表に示す。

30

【0041】

【表4】

第 4 表

実施例	2 4	2 5
成分		
実施例 1 からの尿素	2 0 0	1 0 0
アルコキシシラン樹脂 1	0	1 0 0
エタノール	2 0 0	2 0 0
均展剤	1	1
触媒	2	2
振り子硬度 (sec)		
日数 1	0	0
4	1 3	6 1
1 0	3 9	1 2 3
2 6	1 7 8	1 9 3
鉛筆硬度、2 6 日	2 B	3 H
MEK 二重摩擦		
日数 1	湿潤	湿潤
4	1	7 0
1 0	2 5	1 0 0
2 6	1 0 0	1 0 0

【 0 0 4 2 】

【表 5】

第 4 表 (続き)

実施例	2 4	2 5
薬品スポット試験：1 時間、4 時間および 2 4 時間のスポット		
ガソリン	ne, s, <u>s</u>	ne, ne, ne
モータ油	ne, ne, ne	ne, ne, ne
メチルエチルケトン	ds, ds, ds	ne, ne, ne
イソプロパノール	s, s, s	ne, ne, ne
プロピレングリコール メチルエーテルアセテート	s, s, ds	ne, ne, ne
H C 1、3 7 %	ne, st, bl	ne, st, ds
H ₂ S O ₄ 、5 0 %	ne, ne, ne	ne, ne, st
酢酸	ds, ds, ds	s, ds, ds,
アニリン	ds, ds, ds	ne, ne, ne
T g、℃	5 9	6 1

【 0 0 4 3 】

この例は、本発明による尿素基とアルコキシシラン基とを含有する化合物がそれ自身で

10

20

30

40

50

はフィルムを形成しえない他のシラン含有化合物を柔軟にさせる能力を示す〔比較例 2 3 参照〕。

M E K 二重摩擦は、布をメチルエチルケトンで濡らすと共に各パネルを 1 0 0 回まで摩擦して測定した。二重摩擦は被覆パネルに対する 1 回の往復摩擦で構成する。1 0 0 未満の数値は、コーティングが破壊するまでの二重摩擦の回数を示す。

振り子硬度は A S T M D - 4 3 6 6 - 8 7 にしたがって測定した（ケーニッヒ振り子硬度）

化学スポット耐性は、1 滴の特定液体を被覆パネル上に載置すると共に、これを 4 オンスのガラスジャーで覆って測定した。急速に蒸発するような溶剤については、綿ボールを被覆パネル液の上に載置して飽和状態に保った。適する時間間隔の後、被覆パネルを洗浄し、液体の作用を決定すべく評価し、次の分類の 1 つを割り当てた：

n e 作用なし
s フィルムは軟化したが、1 時間後に回復
d s 溶解
s t 汚れ
b l ブリスター

【 0 0 4 4 】

以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、この詳細は単に例示の目的に過ぎず、本発明の思想および範囲を逸脱することなく種々の改変をなしうることが当業者には了解されよう。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 エドワード・ピー．・スクイラー
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 1 5 2 0 5 ピッツバーグ、クリストファー・サークル 1 0
0
- (72)発明者 フィリップ・イー．・イエスケ
ドイツ連邦共和国デー 5 1 0 6 1 ケルン、ヴォルフスカウル 7
- (72)発明者 スタンレイ・エフ．・シラノヴィッチ
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 1 5 1 2 6 イムペリアル、ワルデン・ウエイ 1 0 4

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特開平 0 6 - 2 1 1 8 7 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)