

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4279368号
(P4279368)

(45) 発行日 平成21年6月17日(2009.6.17)

(24) 登録日 平成21年3月19日(2009.3.19)

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

F 1

C07F 7/18

U

請求項の数 1 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願平9-317751
 (22) 出願日 平成9年11月5日(1997.11.5)
 (65) 公開番号 特開平11-158191
 (43) 公開日 平成11年6月15日(1999.6.15)
 審査請求日 平成16年11月2日(2004.11.2)

(73) 特許権者 591063187
 バイエル アクチエンゲゼルシャフト
 B a y e r A k t i e n g e s e l l s
 c h a f t
 ドイツ連邦共和国 レーフエルクーゼン
 カイザー—ヴィルヘルム—アレー(番地なし)
 D - 5 1 3 6 8 L e v e r k u s e n ,
 Germany
 (73) 特許権者 392010599
 バイエル・コーポレーション
 B A Y E R C O R P O R A T I O N
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルコキシラン基とヒダントイン基とを有する化合物

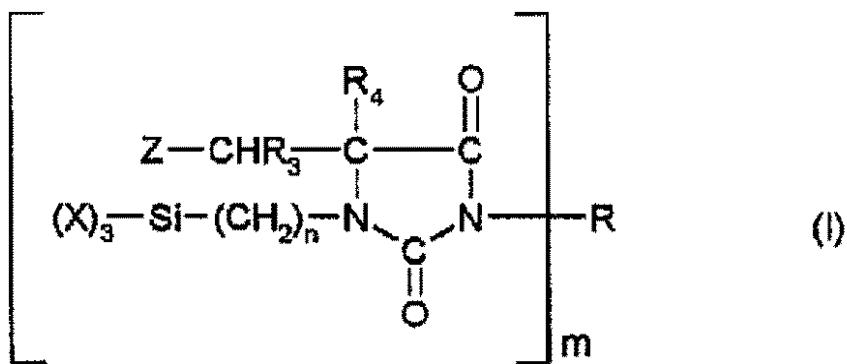
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルコキシラン基とヒダントイン基とを有するとともに、

式

【化1】



[式中、Xは同一もしくは異なるものであって、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を示し、ただしX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5.5~60%のNCO含有量を有する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、

20

R_1 は 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基 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 1 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基 を示し、

n は 1 ~ 8 の整数であり、

m は 2 ~ 6 の平均値を有する】

に対応する化合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

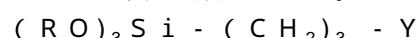
【発明の属する技術分野】

本発明は、アルコキシシラン基とヒダントイン基とを有する化合物およびコーティングもしくは接着剤としてのその使用に関するものである。 10

【0002】

【従来の技術】

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ーン化学と関連させるための重要な成分である。この目的に技術上重要である化合物は特に式



〔式中、 R はアルキル基であり、

Y は官能基である〕

に対応する化合物である。

この種の化合物は、水分の存在下での「シラン重縮合」により架橋する加水分解可能なシリル基 ($O\ R$) と他の官能基 (Y) との両者を有し、これらを慣用のポリマー素材に化学的に結合させうるような化合物である〔たとえばアンゲバンテ・ヘミー、第 98 卷 (1986)、第 237 ~ 253 頁参照〕。 20

【0003】

官能基 Y がツェレウイチノフ活性 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ポリイソシアネートを潜在的に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入手しうる製品は、ツェレウイチノフ活性 H - 原子として $N\ H_2$ 基および / または $N\ H$ 基を有する。さらに $S\ H$ 基を有する化合物も入手しうる。

$S\ H$ 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。
 $S\ H$ 基を有するアルコキシシランは全て不快臭を有し、これは典型的にはメルカプタンである。したがって、ポリマーはこれら化合物の残渣に基づき不快臭を有する。

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、ここに記載された官能性シランは、その合成のための複雑な方法の故に技術的に重要性とはならなかった。

【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・オーガニック・ケミストリー、第 36 卷 (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 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不適合性、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。

シラン重縮合を介し架橋するアルコキシシラン官能性ポリウレタンは公知である〔たとえ 50

ば「アドヘッジブ・エイジ」、4 / 1995、第30頁以降参照]。これらアルコキシシラン末端の水分硬化性である1-成分ポリウレタンは、建設および自動車工業に柔軟性コーティングおよび封止用化合物、並びに接着剤として使用が増加している。伸び率、接着能力および硬化速度に関する厳格な要求がこれら用途に必要とされる。特に自動車工業により要求される諸性質のレベルは、現在入手しうるシステムにより完全には達成することができない。

【0005】

N-アリールアミノシランとNCO-プレポリマーとの反応により製造されるアルコキシシラン官能性ポリウレタンはEP-A 676, 403号から公知である。これら生成物はたとえばその機械的性質に関する自動車工業の要求を満たすが、架橋ポリマーの熱安定性の欠如がこれら生成物につき問題となる。この欠点の理由は、置換（特にアリール置換）尿素の既知の熱不安定性である。10

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うることを開示しているが、ただしプレポリマーの官能価は2未満である。

米国特許第5,364,955号は、先ず最初にアミノ官能性シランをマレイン酸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、反応生成物における不適合性、不均質性もしくは極めて高い粘度に遭遇することなく、これらアスパルテートをNCOプレポリマーと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については開示されていない。20

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、液体であると共にイソシアネートとNH基を有するアルコキシシランとの従来技術の反応生成物にて遭遇する非適合性、不均質性および粘度の諸問題を生じないアルコキシシラン基を有する化合物を提供することである。さらに本発明の課題は、ポリイソシアネートモノマー、ポリイソシアネートアダクトおよびNCOプレポリマーを包含する任意の種類のポリイソシアネートから前記化合物を製造することにある。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および接着剤を形成しうるアルコキシシラン基を持った化合物を提供することにある。30

【0007】

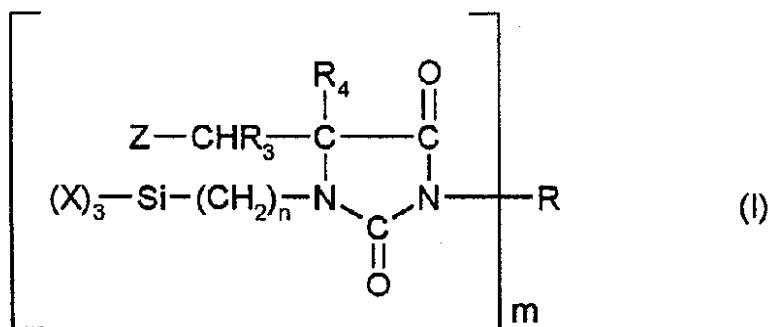
【課題を解決するための手段】

これら課題は、以下説明する本発明によるアルコキシシラン基とヒダントイイン基とを持った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、次いで尿素基をヒダントイイン基まで変換させることにより作成される。

【0008】

したがって本発明は、式

【化2】



10

20

30

40

50

[式中、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個はアルコキシ基であり、

ZはCOOR₁もしくは芳香族環を示し、

Rは5.1~60%のNCO含有量を有する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を示し、

nは1~8の整数であり、

mは2~6の平均値を有する]

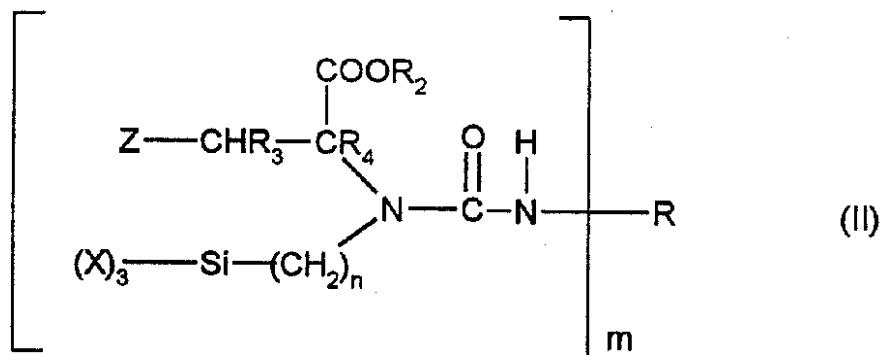
に対応するアルコキシシラン基とヒダントイン基とを持った化合物に関するものである。さらに本発明は、コーティングおよび接着剤を作成するためこれら化合物の使用にも関するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

式(I)のアルコキシシラン基とヒダントイン基とを有する化合物は、尿素基を有する対応の化合物を高められた温度で加熱して尿素基をヒダントイン基まで変換させて作成される。尿素基を有する化合物は式(II)

【化3】

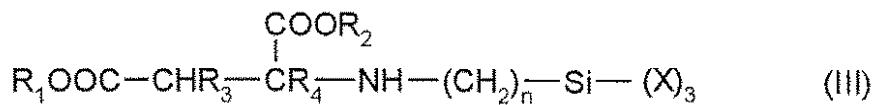


に対応する。

【0010】

式(II)の化合物は、ポリイソシアネートをアルコキシシラン基とアスパルテート基(第二アミノ基)とを有する式

【化4】



に対応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生成させることにより作成される。

【0011】

式(III)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、フマル酸もしくはシンナミン酸エステルと反応させることにより作成される。

10

20

30

40

50

【0012】

式I～V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、ただしこれら有機基の少なくとも1個はアルコキシ基であり、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、より好ましくはアルコキシ基であり、

ZはCOOR₁または芳香族環、好ましくはCOOR₁を示し、

Rは5.1～60%、好ましくは7～50%のNCO含有量を有する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、

10

R₁およびR₂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1～8個の炭素原子を有するアルキル基、より好ましくは1～4個の炭素原子を有するアルキル基、特に好ましくはメチル、エチルもしくはブチル基を示し、

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、より好ましくは3の整数であり、

mは2～6の平均値を有する（好適数値は残基Rの種類に依存する）。

【0013】

Xがメトキシ、エトキシ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すと共にnが3である化合物が特に好適である。

20

【0014】

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

ポリアスパルテートの作成に使用するのに適する適宜置換されたマレイン酸、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前記および/または他のアルキル基の混合物に基づくジメチル、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混合エステル；シンナミン酸のメチル、エチルおよびブチルエステル；並びに2-および/または3-位置にてメチルにより置換された対応のマレイン酸、フマル酸およびシンナミン酸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。

30

【0015】

式(I I I)のアスパルテートを生成させるための第一アミンとマレイン酸、フマル酸もしくはシンナミン酸との反応は公知であって、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。これら特許公報はいずれもアルコキ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0～100の温度にて行うことができ、少なくとも1個（好ましくは1個）のオレフィン系二重結合が各第一アミノ基に対し存在するような比率で出発物質を使用する。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用いずに行いうるが、溶剤の使用は大して好適でない。溶剤を使用する場合、ジオキサンが適する溶剤の例である。

40

式(I I I)の化合物は無色～淡黄色である。これらはポリイソシアネートと反応して、さらに精製することなく式(I I)の化合物を生成することができる。

50

【0016】

式(II)および最終的に式(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2~6個の平均官能価と5.1~60%(好ましくは7~50%)のNCO含有量とを有するモノマージイソシアネートまたはポリイソシアネートアダクトを包含する。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は2~6、より好ましくは2~4の平均官能価を有する。

適するモノマージイソシアネートは式



によって示すことができる。本発明による方法に適する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脂肪族炭化水素基、5~15個の炭素原子を有する二価脂環式炭化水素基、7~15個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基、または6~15個の炭素原子を有する二価芳香族炭化水素基を示すような化合物である。

【0017】

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もしくは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)-ジ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-フェニレンジイソシアネート、2,4-ジイソシアナトトルエン(およびこれと混合物に対し35重量%までの2,6-ジイソシアナトトルエンとの混合物)、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(およびこれと2,4-ジフェニル-メタンジイソシアネートおよび/または2,2-ジフェニルメタンジイソシアネートとの混合物)、1,5-ジイソシアナトナフタレンおよびその混合物を包含する。

【0018】

3個もしくはそれ以上のイソシアネート基を有する、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もしくは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。

本発明によれば、ポリイソシアネート成分をポリイソシアネートアダクトとして使用することもできる。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、ウレトジョン基、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ようなものである。ポリイソシアネートアダクトは5.1~30重量%のNCO含有量を有する。

【0019】

(1) D E - P S 2,616,416号; E P - O S 3,765号; E P - O S 1

10

20

30

40

50

0, 589号；EP - OS 47, 452号；米国特許第4, 288, 586号および米国特許第4, 524, 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。

イソシアヌレート - イソシアヌレートは一般に3~4.5の平均NCO官能価と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し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ニジイソシアネート。

【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水、第三級アルコール、第一および第二モノアミン、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使用することにより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3~4.5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500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(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)と反応させて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5.1~20重量%、好ましくは7~15重量%の特に好適なNCO含有量と2.5~4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(その開示をここに参考のため引用する)に示された方法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前記基を有するポリイソシアネート。

【0022】

(7) ジ-もしくはポリ-イソシアネートを公知カルボジイミド化触媒の存在下に、たとえばDE - PS 1, 092, 007号；米国特許第3, 152, 162号およびDE - OS 2, 504, 400号、第2, 537, 685号および第2, 552, 350号に記載されたように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。

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/またはウレトジオニジイソシアネートである。

【0023】

アルコキ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を式(III)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)とい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。反応は、好ましくはアスパルテートを增量しながらポリイソシアネートに添加することにより行われる。尿素基含有中間体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。この付加反応が完結した後、温度を60から

10

20

30

40

50

240まで、好ましくは80から160まで、より好ましくは100から140まで上昇させて、モノアルコールを除去しながら尿素基をヒダントイン基まで変換させる。

尿素基とヒダントイン基とを2工程で生成させる代わりに、反応を全体的に高められた温度で行って尿素基とヒダントイン基とを1工程にて生成させることもできる。反応を1工程で行う場合、モノアルコール（ヒダントインの生成に際し副生物として得られる）と尿素基まで変換されていないイソシアネート基との間の反応を回避するよう注意しなければならない。1工程もしくは2工程のいずれかの方法によりヒダントイン基への尿素基の変換をたとえばカルボン酸のような触媒の存在下に行って、この変換に要する温度および/または反応時間を減少させることができる。10

【0024】

本発明の化合物は、「シラン重縮合」、すなわちシロキサン基（Si-O-Si）を生成させるためのシラン基（Si-OR）の縮合により架橋しうる被覆もしくは接着組成物の製造に適している。この目的のために使用する場合、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；たとえばジラウリン酸ジブチル錫のような金属塩；たとえばトリエチルアミンもしくはトリエチレンジアミンのような第三アミン；並びにこれら触媒の混合物を包含する。たとえば式（IV）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。

アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有する本発明の化合物は、大気水分の存在下にシラン重縮合を介し架橋するコーティングおよび接着剤の製造につき貴重な結合剤である。20

これらコーティングおよび接着剤を製造するには、アルコキシシラン基およびヒダントイン基を有する化合物を必要に応じ添加剤、溶剤、充填剤、顔料、アジュvant、チキソトローブ剤、触媒と公知技術にしたがって混合する。

【0025】

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。

【0026】

【実施例】

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3000mPa.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（デスマジュールN 3300としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる）。

ポリイソシアネート2

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23%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25にて1200mPa.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（デスマジュールXP-7014としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる）。40

ポリイソシアネート3

アロファネート基とイソシアヌレート基とを有し、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19%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25にて約270mPa.s.の粘度とを有するポリイソシアネート（デスマジュールXP-7040としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる）。

【0027】

ポリイソシアネート4

アロファネート基とイソシアヌレート基とを有し、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21.4%のイソシアネート含有量と11%のモノアロファネ

10

20

30

40

50

ート基と<0.2%のモノマージイソシアネートの含有量と25にて約1200mPa.sの粘度とを有するポリイソシアネート(デスマジュールXP-7100としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる)。

ポリイソシアネート5

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前記両生成物の高級同族体と一緒に含有すると共に23にて150mPa.sの平均粘度と22.5%の平均NCO含有量とを有する混合物(デスマジュールN 3400としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる)。

10

【0028】

ポリイソシアネート6

約31%のNCO含有量と約40mPa.s粘度とを有するアニリン/ホルムアルデヒド縮合生成物のホスゲン化により得られるジフェニルメタンジイソシアネート異性体、並びにその高級同族体の混合物(デスマジュールMRS-4としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる)。

ポリイソシアネート7

1,6-ヘサメチレンジイソシアネートから作成されると共に約23%のイソシアネート含有量と<0.7%のモノマージイソシアネートの含有量と25にて1300~2200mPa.s粘度とを有するビウレット基含有ポリイソシアネート(デスマジュールN 3200としてバイエル・コーポレーション社から入手しうる)。

20

【0029】

シランアスパルテート:一般的手順

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口と添加漏斗と凝縮器とを装着した5Lのフラスコに添加した。8.27当量のマレイン酸ジアルキルを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。反応器をさらに5時間にわたり25に維持し、この時点で生成物をガラス容器に注ぎ入れると共に窒素シールガス下で封止した。1週間の後、不飽和値は0.6であって反応が99%完結したことを示した。

【0030】

30

次の化合物を作成した:

25における粘度

N-(3-トリエトキシシリルプロピル) 9mPa.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) 11mPa.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) 11mPa.s

アスパラギン酸ジエチルエステル

N-(3-トリメトキシシリルプロピル) 18mPa.s

アスパラギン酸ジブチルエステル

【0031】

40

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(ウィトコ・コーポレーション社から入手しうるシルケストY-11597)。

【0032】

実施例1

669.0部(1.7当量)の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た3つ首の5L丸底フラスコに添加した。尿素を生成させる反応に伴って発熱が生じ、これは反応混合物の温度を80まで上昇させた。反応物を80に14時間保ち、この時点でIRスペクトルは尿素中に残留イソシアネートを

50

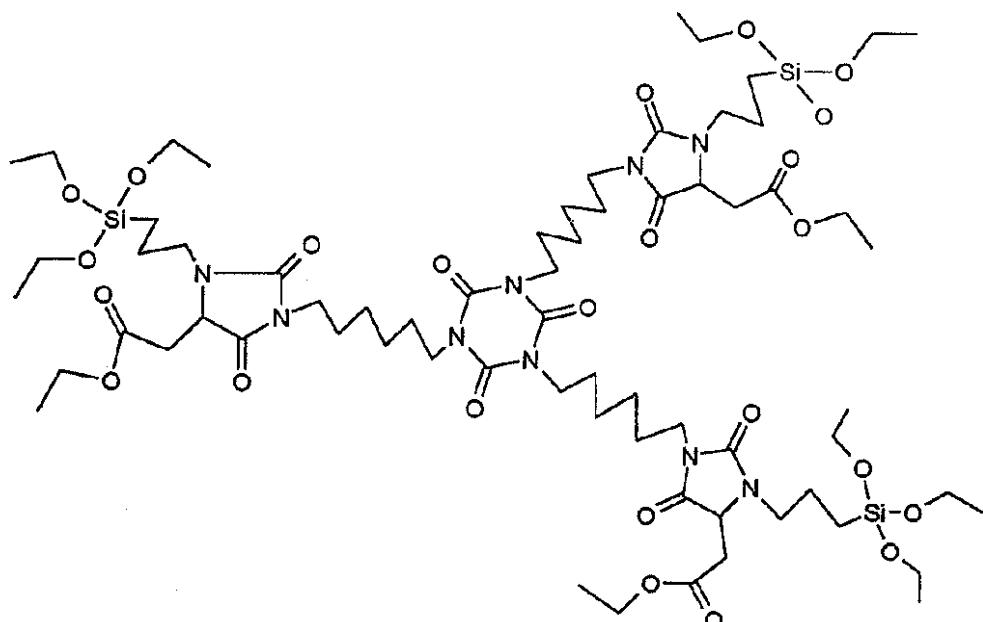
示さなかった。生成物は 25 にて $> 300,000 \text{ mPa.s}$ の粘度であると測定された。

500 部の尿素を攪拌機と窒素入口と熱電対と凝縮器と減圧出口とが装着された 1 L フラスコにて 5 部の冰酢酸と合した。反応温度を 106 まで上昇させ、ここで反応混合物はエタノールを環化反応から放出させながら還流し始めた。IR スペクトルが残留尿素を示さなくなった際、反応器を 75 まで冷却すると共に 1 トールにて減圧を加えた。38.8 部のエタノール（理論値 40.8 部）が単離された。生成物収量は 463 部であった。この生成物は 25 にて $> 101,000 \text{ mPa.s}$ の粘度を有した。GC、IR、NMR および GPC による分析は次の構造に一致した：

【0033】

10

【化5】



20

【0034】

30

実施例 2 ~ 16

実施例 1 を反復したが、ただしポリイソシアネート 1 の代わりに当量のポリイソシアネート 2 ~ 7、並びに 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 (HMIDI) を用いた。さらに、ポリイソシアネートと反応させるアスパルテートも表 1 に示したように変化させた。アルコキシシラン基とヒダントイン基とを有する得られた生成物の粘度を表 1 に示す。

【0035】

【表1】

表1

実施例 No.	ポリイソシアネート	トリアルコキシ シラン	マレイン酸 ジアルキル	ヒダントインの粘度 (25°CにおけるmPa.s)
1	ポリイソシアネート 1	エトキシ メトキシ	エチル	101,000
2	ポリイソシアネート 1	メトキシ	エチル	
3	ポリイソシアネート 2	エトキシ	エチル	86,700
4	ポリイソシアネート 3	エトキシ	エチル	22,300
5	ポリイソシアネート 4	エトキシ	エチル	57,700
6	ポリイソシアネート 5	エトキシ	エチル	59,200
7	ポリイソシアネート 5	メトキシ	エチル	24,300
8	ポリイソシアネート 6	メトキシ	エチル	>300,000
9	ポリイソシアネート 7	エトキシ	エチル	118,000
10	HDI	エトキシ	エチル	23,300
11	HDI	メトキシ	エチル	1,200
12	HDI	エトキシ	ブチル	950
13	IPDI	メトキシ	ブチル	780
14	IPDI	エトキシ	エチル	132,000
15	IPDI	メトキシ	エチル	>300,000
16	HMDI	メトキシ	エチル	>300,000

【0036】

実施例 17 ~ 20 : 尿素基およびヒダントイン基含有の実施例 1 による化合物からのコーチングの作成

尿素基含有および対応のヒダントイン基含有の実施例 1 で作成された化合物からコーチングを作成した。これら化合物の他に、被覆組成物は表 2 に示した各成分をも含有した。伸展剤は B y k ヘミー社から入手しうる B y k 358 (すなわち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。得られたコーチングの性質をも表 2 に示す。

【0037】

【表2】

表2

実施例	17	18	19	20
成分				
実施例からの尿素	200	0	100	0
実施例1からのヒダントイン	0	200	0	100
アルコキシシラン樹脂1	0	0	100	100
エタノール	200	200	200	200
伸展剤	1	1	1	1
触媒	2	2	2	2
振り子硬度 (sec)				
1日	0	0	0	0
4日	13	15	61	55
10日	39	52	123	87
26日	178	181	193	171
鉛筆硬度、26日	2B	2B	3H	2H
M E K二重摩擦				
1日	濡れ	濡れ	濡れ	濡れ
4日	1	4	70	40
10日	25	32	100	100
26日	100	100	100	100
薬品スポット試験：1, 4および24時間スポット				
ガソリン	ne,s,s	ne,s,s	ne,ne,ne	ne,ne,ne
モーター油	ne,ne,ne,	ne,ne,ne	ne,ne,ne,	ne,ne,ne
メチルエチルケトン	ds,ds,ds,	ds,ds,ds,	ne,ne,ne	ne,ne,ne
イソプロパノール	s,s,s,	s,s,s,	ne,ne,ne	ne,ne,ne
プロピレンクリコールメチル エーテルアセテート	s,s,ds	s,ds,ds,	ne,ne,ne	ne,ne,ne
HCl, 37%	ne,st,bl	ne,st,bl	ne,st,ds	ne,st,ds
H ₂ SO ₄ , 50%	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,st	ne,ne,st
酢酸	ds,ds,ds	ds,ds,ds	s,ds,ds	s,ds,ds
アニリン	ds,ds,ds,	ds,ds,ds	s,ds,ds	s,ds,ds
Tg, °C	59	51	61	69

【0038】

M E K二重摩擦は、布地をメチルエチルケトンで濡らし、次いで各パネルを100回まで摩擦して測定した。二重摩擦は、被覆されたパネルに対する1回の前後摩擦で構成する。100未満の数値は、コーチ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ASTM D-4366-87(ケニッヒ振り子硬度)にしたがい測定した。

薬品スポット耐性は、1滴の特定液体を被覆パネル上に載せると共にこれを4オンスのガラスジャーで覆って測定した。急速蒸発する溶剤については綿ボールを被覆パネル液の上

10

20

30

40

50

に載せ、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、液体の作用を測定すべく評価すると共に次ぎ分類の1つに当てはめた：

n e 作用なし

s フィルムは軟化したが、1時間後に修復された

d s 溶解

s t 汚染

b 1 ブリストー

【0039】

実施例21～25

1部のジラウリン酸ジブチル錫を100部(70%固形分)のヒダントイン基含有の実施例1による化合物もしくはアルコキシシラン樹脂1またはその混合物に表3に示したように添加して被覆組成物を作成した。各樹脂はトルエン中の70%溶液として存在させた。各組成物を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。得られたコーティングの性質を表3に示す。

【0040】

【表3】

表3

実施例	21	22	23	24	25
成分					
実施例1からのヒダントイン	0	25	50	75	100
アルコキシシラン樹脂1	100	75	50	25	0
コーティングの性質					
振り子硬度 (sec)					
1日	148	57	32	5	0
3日	169	102	52	10	10
16日	184	145	101	52	81
25日	183	153	127	94	98
M E K二重摩擦					
1日	100	10	2	1	1
2日	100日	100軟化	10	1	1
16日	100	100	100	100	100soft
フィルム外観	亀裂 カール	平滑 光沢	平滑 光沢	平滑 光沢	平滑 光沢
薬品スポット試験：1, 4および24時間スポット					
ガソリン	--	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,s,ds	s,s,ds
モーター油	--	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,ne
メチルエチルケトン	--	s,s,ds	ne,s,s	ne,s,ds	ds,ds,ds
イソプロパノール	--	ne,s,s,	ne,s,s	ne,s,s	s,s,s
プロピレングリコール メチルエーテルアセテート	--	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,ne
HCl, 37%	--	s,ds,ds	s,s,st	ne,st,ds	ne,ne,ne
H ₂ SO ₄ , 50%	--	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,ne	ne,ne,ne
酢酸	--	ne,ds,ds,	ds,ds,ds,	ds,ds,ds	ds,ds,ds
アニリン	--	ne,st,st	ne,ds,ds	s,ds,ds	ds,ds,ds

【0041】

実施例22～24

それ自身で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する、ヒダントイン基を有する化合物の能力を例示する。

実施例26～35

コーティングを、表4に示したヒダントイン基含有化合物および他の諸成分から作成した。伸展剤はB y k ヘミー社から入手しうるB y k 358（すなわち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（D B T D L）およびパラトルエンスルホン酸（P T S A）とした。得られたコーティングの性質をも表4に示す。

【0042】

【表4】

10

20

30

40

表4

実施例 成分	26	27	28	29	30	31	32	33	43	35
以下の実施例かららの比(%)										
実施例 1	20	0	0	0	0	10	0	0	0	0
実施例 7	0	20	0	0	0	0	10	0	0	0
実施例 8	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0
実施例 2	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0
実施例 3	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0
アルコキシシラン樹脂1	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10
伸展剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
エタノール	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
PtSA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
DBTL	0	0	0	0	0	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
始筆硬度、(sec)										
4日	2H	2H	3H	破碎	2H	H	F	2B	2H	F
7日	3H	2H	3H	-	2H	3H	F	2B	2H	F
14日	3H	3H	3H	-	2H	2H	2H	HB	2H	2H
振り子硬度、(sec)										
4日	190	196	167	0	168	63	132	90	158	116
7日	195	197	154	0	182	84	155	101	168	129
14日	189	161	245	0	168	81	85	155	160	122

【0043】

以下、本発明の実施態様を要約すれば次の通りである：

1. アルコキシシラン基とヒダントイン基とを有すると共に、式

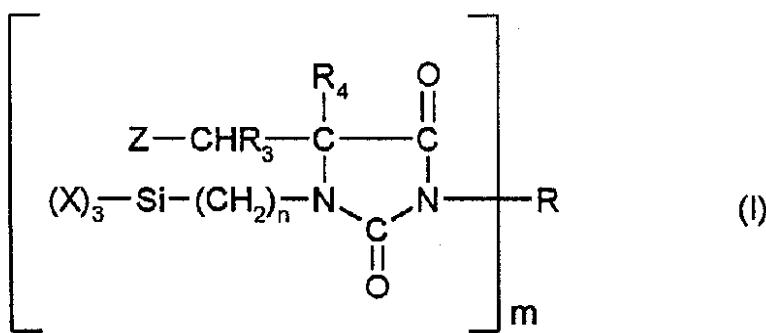
【化6】

10

20

30

40



10

[式中、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、ただしこれら有機基の少なくとも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5.1~60%のNCO含有量を有する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を示し、

nは1~8の整数であり、

mは2~6の平均値を有する]

に対応する化合物。

【0044】

2. Xが同一もしくは異なる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を示し、

ZがCOOR₁を示し、

R₁が1~8個の炭素原子を有するアルキル基であり、

R₃およびR₄が水素を示し、

nが2~4の整数である

上記第1項に記載の化合物。

20

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COOR₁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

上記第1項に記載の化合物。

30

【0045】

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上記第1項に記載の化合物。

5. 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上記第2項に記載の化合物。

40

6. 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上記第3項に記載の化合物。

7. 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上記第1項に記載の化合物。

8. 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上記第2項に記載の化合物。

9. 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上記第3項に記載の化合物。

【0046】

50

10 . R が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からイソシアネート基を除去して得られる残基を示す上記第 1 項に記載の化合物。

11 . R が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からイソシアネート基を除去して得られる残基を示す上記第 2 項に記載の化合物。

12 . R が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からイソシアネート基を除去して得られる残基を示す上記第 3 項に記載の化合物。

フロントページの続き

(74)代理人 100062144
弁理士 青山 葉

(74)代理人 100083356
弁理士 柴田 康夫

(72)発明者 ルツツ・シユマールステイーク
ドイツ連邦共和国デイー 5 0 6 7 6 ケルン、シユヌールガツセ 4 5

(72)発明者 ライナー・レツティグ
ドイツ連邦共和国デイー 5 1 7 8 9 リントラル、アウフ・デム・シユトラーセンフェルド 2 4

(72)発明者 ゲエツツ・リムベツク
ドイツ連邦共和国デイー 5 1 4 9 1 オーヴエラート、ズエトハング 5 9

(72)発明者 リチヤード・アール・・ロエスラー
アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州 1 5 0 9 0、ウエツクスフォード、ヒルクレスト・サークル
8 6 3

(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、ピツツバーグ、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イー 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・・シラノヴィツチ
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 木村 敏康

(56)参考文献 特開平 10 - 0 5 3 6 3 7 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/18