

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6580590号
(P6580590)

(45) 発行日 令和1年9月25日 (2019.9.25)

(24) 登録日 令和1年9月6日 (2019.9.6)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 F 7/18 (2006.01)

C O 7 F 7/18 C S P P

C O 8 K 5/29 (2006.01)

C O 7 F 7/18 T

C O 8 L 83/04 (2006.01)

C O 8 K 5/29

C O 9 D 183/04 (2006.01)

C O 8 L 83/04

C O 9 J 183/04 (2006.01)

C O 9 D 183/04

請求項の数 14 (全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-562547 (P2016-562547)
(86) (22) 出願日 平成27年4月16日 (2015.4.16)
(65) 公表番号 特表2017-517492 (P2017-517492A)
(43) 公表日 平成29年6月29日 (2017.6.29)
(86) 国際出願番号 PCT/EP2015/058333
(87) 国際公開番号 W02015/158864
(87) 国際公開日 平成27年10月22日 (2015.10.22)
審査請求日 平成30年4月2日 (2018.4.2)
(31) 優先権主張番号 14164920.2
(32) 優先日 平成26年4月16日 (2014.4.16)
(33) 優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 504274505
シーカ・テクノロジー・アーゲー
スイス・CH-6340・パール・ツェーゲ
ルシュトラッセ・50
(74) 代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
(74) 代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
(74) 代理人 100133400
弁理士 阿部 達彦
(72) 発明者 ウルス・ブルクハルト
スイス・CH-8049・チューリッヒ・
アッカーシュタインシュトラッセ・207

最終頁に続く

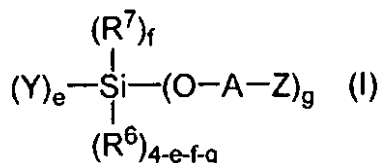
(54) 【発明の名称】 アミジン基またはグアニジン基を含有するシラン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I)

【化 1】



(式中、

Z は、窒素原子を介して結合されたアミジン基またはグアニジン基であり、

A は、任意選択でエーテル酸素または第2級もしくは第3級アミン窒素を含む2~20個のC原子を有する2価の脂肪族または環式脂肪族またはアリアル脂肪族の炭化水素基であり、

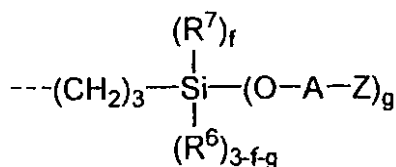
e は0または1であり、f は0または1であり、かつg は1~4の整数であり、しかも和 (e + f + g) は1~4の整数であり、

R⁶ は、任意選択でエーテル酸素を含有する1~12個のC原子を有するアルコキシ基であるかまたは1~13個のC原子を有するケトキシマト基であり、

R^7 は、1～12個のC原子を有する1価炭化水素基であり、かつ

Yは、任意選択で末端のメルカプト基、エポキシド基、(メタ)アクリロイル基、アミジン基、グアニジン基、ウレタン基、もしくはウレア基を有するかまたは式-NHR⁸で示される末端アミノ基を有し、かつ任意選択でエーテル酸素または第2級アミン窒素を含有する、1～20個のC原子を有する1価炭化水素基であり、ここで、 R^8 は、水素基または1～8個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であるかあるいは基

【化2】



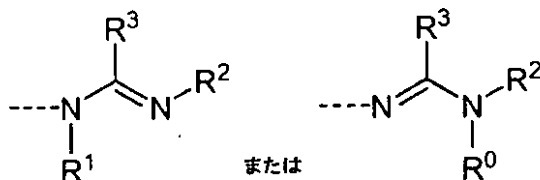
10

である)

で示されるシランであって、芳香環に直接結合された窒素原子もヘテロ芳香環系の一部である窒素原子も含有していない、式(I)で示されるシランであって、

Zが、

【化3】



20

(式中、

R^0 は、水素基であるか、または1～8個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であり、 R^1 は、水素基であるか、または1～8個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であるか、または R^2 と一緒になって R^9 であり、

R^2 は、水素基であるか、または任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する1～18個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基であるか、または R^1 と一緒になって R^9 であり、

R^3 は、-NR⁴R⁵であるか、または水素基であるか、または1～12個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であり、

R^4 および R^5 は、それぞれ互いに独立して、水素基であるか、または任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する1～18個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基であり、かつ

R^9 は、1,2-エチレンまたは1,2-プロピレンまたは1,3-プロピレンまたは1,3-ブチレンまたは1,3-ペンチレンであり、

ここで、

R^2 および R^0 は、一緒になって、任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する3～6個のC原子を有するアルキレン基であってもよく、

R^2 および R^3 は、一緒になって、3～6個のC原子を有するアルキレン基であってもよく、

R^4 および R^5 は、一緒になって、任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素

30

40

50

を含有する 4 ～ 7 個の C 原子を有するアルキレン基であってもよく、かつ

R^2 および R^5 は、一緒になって、2 ～ 12 個の C 原子を有するアルキレン基であってもよい)

であることを特徴とする、シラン。

【請求項 2】

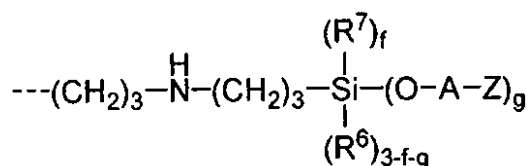
A が、1, 2 - エチレン、1, 2 - プロピレン、1, 3 - プロピレン、1, 4 - ブチレン、1, 1 - ジメチル - 1, 2 - エチレン、1, 5 - ペンチレン、1, 6 - ヘキシレン、(1, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン - 1 - イル)メタン - 1, 3, 3 - オキサ - 1, 5 - ペンチレン、および 3, 6 - ジオキサ - 1, 8 - オクチレンからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のシラン。

10

【請求項 3】

Y が、メチル、オクチル、イソオクチル、フェニル、ビニル、3 - アミノプロピル、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピル、3 -メルカプトプロピル、3 - グリシジルオキシプロピル、3 - アクリロイルオキシプロピル、3 - メタクリロイルオキシプロピル、および式

【化 4】



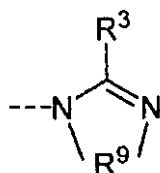
20

で示される基からなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のシラン。

【請求項 4】

Z が、

【化 5】



30

(式中、

R^3 は、水素基であるか、または 1 ～ 12 個の C 原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基である)

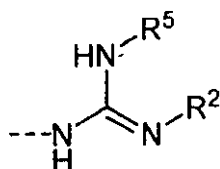
40

であることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のシラン。

【請求項 5】

Z が、

【化 6】



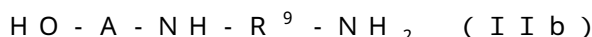
(式中、

R^2 および R^5 は、それぞれ互いに独立して、任意選択でエーテル酸素または第 3 級アミン窒素を含有する 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアラルキル基である)

であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のシラン。

【請求項 6】

・式 (I I a) または (I I b)



で示される少なくとも 1 種のアミンと、

・任意選択で、式 $\text{R}^2-\text{NH}-\text{R}^0$ で示される少なくとも 1 種のアミンと、

・アミジン基またはグアニジン基を導入するための少なくとも 1 種の試薬と、

・少なくとも 1 種のアルコキシシランまたはケトキシマトシランと、

を互いに反応させることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシランの調製方法。

【請求項 7】

シラノール基を含有する少なくとも 1 種の化合物との縮合により請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシラン (ただし、 $(e + f + g)$ は 1 または 2 または 3 である) から得られる、アミジン基またはグアニジン基を含有する反応生成物。

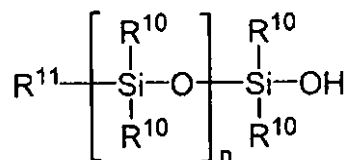
【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシラン (ただし、 $(e + f + g)$ は 1 または 2 または 3 である) から加水分解および後続の縮合反応により得られ、かつシラノール基および/またはシロキサン基を含有する、シランのオリゴマーを表すことを特徴とする、請求項 7 に記載の反応生成物。

【請求項 9】

前記シラノール基を含有する化合物が、式

【化 7】



(式中、

n は、3 ~ 200 の範囲内の整数であり、

R^{10} は、1 ~ 6 個の C 原子を有する 1 価炭化水素基であり、かつ

R^{11} は、ヒドロキシル基であるか、または 1 ~ 13 個の C 原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基もしくはケトキシマト基である)

で示されるシリコン油であることを特徴とする、請求項 7 に記載の反応生成物。

【請求項 10】

硬化性組成物中の触媒としての、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のシランおよび / または請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載のその反応生成物の使用。

【請求項 1 1】

前記硬化性組成物が、シラン基を含有する少なくとも 1 種のポリマーを含むことを特徴とする、請求項 1 0 に記載の使用。

【請求項 1 2】

シラン基を含有する前記ポリマーが、末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンおよびシラン基を含有する有機ポリマーからなる群から選択されることを特徴とする、請求項 1 1 に記載の使用。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種のシランおよび / または請求項 7 ~ 9 のいずれか一項に記載の少なくとも 1 種の反応生成物と、シラン基を含有する少なくとも 1 種のポリマーとを含む、組成物。

【請求項 1 4】

接着剤またはシーラントまたはコーティングを構成することを特徴とする、請求項 1 3 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミジン基またはグアニジン基を含有するシランおよび硬化性組成物を架橋するための触媒としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

硬化性組成物は、たとえば、接着剤、シーラント、またはコーティングとして、多くの産業用途で重要な役割を果たす。それらの硬化は、遊離反応性基または潜在反応性基、たとえば、イソシアネート基、エポキシド基、ヒドロキシシル基、アミノ基、シラン基などを介して進行する架橋反応により引き起こされ、これらの基は、混合操作後に加熱によりまたは湿分との接触によりそれ自体とまたは互いに他と反応するので、組成物中に存在する構造成分を共有結合で接続して高分子ネットワークを形成する。かかる架橋反応を加速するために触媒を使用することが多い。これらの触媒は、ほとんどの場合、毒性学的に望ましくない化合物であり、とくに組成物の硬化後、触媒またはその分解生成物がガス放出、移行、または浸出により放出されると作業員および環境への潜在的有害性を示す。

【0003】

シラン基を含有するポリマーに基づく室温硬化性組成物は、とくにこの問題シナリオに直面している。これとの関連では、シラン基を含有するポリマーは、特定的には、「シリコーン」または「シリコーンゴム」として通常参照されるポリオルガノシラン、および「シラン官能性ポリマー」、「シラン変性ポリマー」(SMP)、または「シラン末端ポリマー」(STP)としても参照されるシラン基を含有する有機ポリマーである。それらの架橋は、シロキサン結合の形成を伴ってシラノール基の縮合を介して進行し、慣例的に、とくにジアルキルスズ(IV)カルボキシレートなどのオルガノスズ化合物により触媒される。これらの触媒は、シラノール縮合に関して非常に高い活性であることが注目すべき点でありかつ非常に耐加水分解性であるが、健康に有害でありかつ水への大きな有害要因である。多くの場合、それらはさらなる触媒、主に塩基性化合物、たとえば特定的には先行するシラン基の加水分解をとりわけ加速するアミンなどと組み合わせられる。

【0004】

専門家協会および消費者がEHS問題により大きな重点を置いているので、さらにはより厳しい国の規制を考慮して、オルガノスズ化合物をより低毒性の代替触媒に置き換えようとしばらくの間大いに努力が払われてきた。したがって、たとえば、オルガノチタネート、オルガノジルコネート、およびオルガノアルミネートは、代替金属触媒として記載されてきてきた。しかしながら、これらの触媒は、通常、シラノール縮合に関してより低い

10

20

30

40

50

触媒活性を有し、かなり遅い架橋を生じる。それらは加水分解に対する安定性が欠如しているため、組成物の保存時に成分中の残留湿分によりそれらの活性の大部分を失って硬化の大幅な遅れまたは完全な停止を引き起こすおそれがある。

【 0 0 0 5 】

オルガノスズ化合物の他の公知の代替物は、アミジン類およびグアニジン類の強塩基性窒素化合物が代表的であり、上述の金属触媒との組合せでさもなければ単独で使用可能である。しかしながら、とくに 1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデク - 7 - エン (DBU) や 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン (TMG) などのごく普通に見られるアミジン触媒およびグアニジン触媒の多くは、強烈な臭気を有する揮発性化合物であり、同様に健康に有害でありかつ環境に有害である。さらに、それらは、相溶性が不十分

10

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明の目的は、架橋反応に対する高い触媒活性を有して適用組成物の迅速硬化を可能にしかつこの架橋反応に対する高い選択性を呈して組成物の保存安定性を過度に損なわない、硬化性組成物とくにシラン基を含有する組成物を架橋するための触媒を提供することである。さらに、触媒は、組成物が分離したり移行したり蒸発したりする傾向がないようにしかもできる限り無臭かつ低毒性であるように、低い蒸気圧および組成物との高い相溶性を有するべきである。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

この目的は、請求項 1 に記載のアミジン基またはグアニジン基を含有するシランにより達成される。請求項 1 に記載のシランは、脂肪族アミジン基または脂肪族グアニジン基を有する少なくとも 1 個のアルコキシ基を含み、高い触媒活性を呈するが、アミジン基またはグアニジン基を含有する芳香族化合物は、触媒活性を実質上有していないかまたはまったく有していない。先行技術から公知の多くの脂肪族アミジン触媒または脂肪族グアニジン触媒とは対照的に、それは室温でほとんど無臭かつ不揮発性である。それは高い触媒活性および良好な選択性を呈する。このことはとくに驚くべきことである。なぜなら、その分子量が相対的に大きいことを考えると、より小さいひいてはより動きやすいアミジンまたはグアニジンと比較して依然として低活性であることが予想されるからである。それは、ヒドロキシル基を含有するアミジンまたはグアニジンの使用と比べてさまざまな利点を有する。請求項 1 に記載のシランは、典型的にはその使用および計量に有益な低粘度の液体であり、しかもとくにシラン基を介して架橋する組成物ではより触媒活性であり、かつかかる組成物の保存時に遊離ヒドロキシル基により引き起こされるいかなる安定性問題の引き金にもなりえない。

30

【 0 0 0 8 】

さらに、請求項 1 に記載のシランの調製時に放出される揮発性有機化合物 (アルコールまたはケトキシム) は標的を絞って除去可能であり、したがって、それからの揮発性有機化合物の放散が低減されるので、硬化性組成物を使用するうえで有利である。

40

【 0 0 0 9 】

こうした性質があるため、アミジン基またはグアニジン基を含有する請求項 1 に記載のシランおよび / またはその反応生成物は、シラン基を含有する組成物に使用するのにきわめて好適であり、この場合、単一の触媒としてまたはさらなる触媒との組合せで、未硬化組成物の保存能力に悪影響を及ぼすことなく機械的に高グレードかつロバストな材料を迅速硬化により形成可能である。それは、触媒誘起移行効果が主要な役割を果たす先行技術に係るアミジン触媒およびグアニジン触媒を含む多くの類似の組成物とは異なり、硬化前

50

および硬化後の両方で組成物ときわめて相溶性であり分離したり移行したりする傾向を示さない。それは、グリーシー表面やスティッキー表面を呈することもなく基材ファウリングを引き起こすこともない低放散性かつ低臭気性の製品を可能にする。最後に、請求項 1 に記載のシランは、市販されている通常の安価な出発材料から助剤を用いることなく驚くほど単純かつ迅速なプロセスで調製可能である。

【 0 0 1 0 】

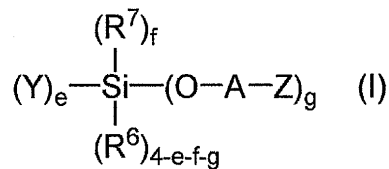
本発明のさらなる態様はさらなる独立請求項の主題である。本発明のとくに好ましい実施形態は従属請求項の主題である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明の主題は、式 (I)

【化 1 】



(式中、

Z は、窒素原子を介して結合されたアミジン基またはグアニジン基であり、

A は、任意選択でエーテル酸素または第 2 級もしくは第 3 級アミン窒素を含む 2 ~ 2 0 個の C 原子を有する 2 価の脂肪族または環式脂肪族またはアリール脂肪族の炭化水素基であり、

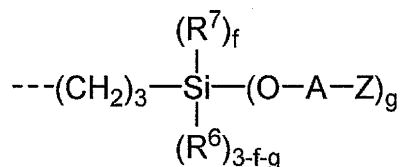
e は 0 または 1 であり、f は 0 または 1 または 2 であり、かつ g は 1 ~ 4 の整数であり、しかも和 (e + f + g) は 1 ~ 4 の整数であり、

R⁶ は、任意選択でエーテル酸素を含有する 1 ~ 1 2 個の C 原子を有するアルコキシ基であるかまたは 1 ~ 1 3 個の C 原子を有するケトキシマト基であり、

R⁷ は、1 ~ 1 2 個の C 原子を有する 1 価炭化水素基であり、かつ

Y は、任意選択で末端のメルカプト基、エポキシド基、(メタ)アクリロイル基、アミジン基、グアニジン基、ウレタン基、もしくはウレア基を有するかまたは式 - N H R⁸ で示される末端アミノ基を有し、かつ任意選択でエーテル酸素または第 2 級アミン窒素を含有する、1 ~ 2 0 個の C 原子を有する 1 価炭化水素基であり、ここで、R⁸ は、水素基または 1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であるかあるいは基

【化 2 】



である)

で示されるシランであって、芳香環に直接結合された窒素原子もヘテロ芳香環系たとえばイミダゾールやピリジンなどの一部である窒素原子も含有していない式 (I) で示されるシランである。

【 0 0 1 2 】

本文書では、「シラン基」という用語は、有機基またはポリオルガノシラン基に結合されかつケイ素原子上に 1 ~ 3 個、より特定的には 2 または 3 個の加水分解性置換基を有するシリル基と同義である。とくによく見られる加水分解性置換基はアルコキシ基である。これらのシラン基は「アルコキシシラン基」としても参照される。シラン基は部分加水分

10

20

30

40

50

解形または完全加水分解形でも存在しうる。

【0013】

「ヒドロキシシラン」、「イソシアナトシラン」、「アミノシラン」、または「メルカプトシラン」とは、有機基上にシラン基のほかに、それぞれ、1個以上のヒドロキシル基、イソシアナト基、アミノ基、またはメルカプト基を有するオルガノアルコキシシランを意味する。

【0014】

「第1級アミノ基」または「第1級アミン窒素」とは、有機基に結合された NH_2 基またはその窒素原子のことであり、かつ「第2級アミノ基」または「第2級アミン窒素」とは、一緒になって環の一部であってもよい2個の有機基に結合された NH 基またはその窒素原子のことであり、かつ「第3級アミノ基」または「第3級アミン窒素」とは、2または3個が1つ以上の環の一部を形成してもよい3個の有機基に結合された N 基またはその窒素原子のことである。

【0015】

ポリオールやポリイソシアネートなどの「ポリ」で始まる物質名は、それらの名称に現れる官能基を形式的に1分子当たり2個以上含有する物質を意味する。

【0016】

「有機ポリマー」という用語は、重合度、モル質量、および鎖長は異なるが化学的には単一である一群の高分子を包含し、これはポリマー骨格中に主に炭素原子を有する重合反応（連鎖重合、重付加、重縮合）により調製された一群であり、さらにはこの類の一群の高分子の反応生成物でもある。ポリオルガノシロキサン骨格を有するポリマー（通常は「シリコーン」として参照される）は、本文書の目的では有機ポリマーではない。

【0017】

また、「シラン基を含有するポリエーテル」という用語は、ポリエーテル単位のほかにシラン基を含有するとともにウレタン基、ウレア基、またはチオウレタン基をも含むうる有機ポリマーを包含する。シラン基を含有するこの類のポリエーテルは、「シラン基を含有するポリウレタン」としても参照されうる。

【0018】

「分子量」とは、本文書では、分子または「基」としても参照される分子の一部のモル質量（グラム/モル単位）を意味するものと理解される。「平均分子量」とは、ポリスチレンを標準としてゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により慣例的に決定される分子または基のオリゴマー混合物またはポリマー混合物の数平均 M_n のことである。

【0019】

「保存安定性」または「保存可能」とは、使用に適した任意の範囲内で保存した結果として適用性または使用性とくに粘度および架橋速度になんら変化を伴うことなく、相対的に長期間、典型的には少なくとも3ヶ月最大で6ヶ月以上にわたり室温で好適な容器内に保持可能である場合、物質または組成物に付けられる形容詞である。

【0020】

本文書の式中の鎖線は、いずれの場合も、置換基と関連分子の残りの部分との間の結合を表す。

【0021】

「室温」とは約23の温度を意味する。

【0022】

式(I)で示されるシランは互変異性形としても存在しうる。式(I)で示されるシランの可能な互変異性形はすべて、本発明の目的では等価であるとみなれる。

【0023】

さらに、式(I)で示されるシランはプロトン化形で存在可能である。

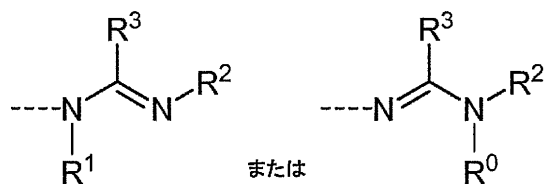
【0024】

同様に、式(I)で示されるシランは、錯体形、より特定のには亜鉛、鉄、またはモリブデンのカチオンとの錯体形で存在しうる。

【 0 0 2 5 】

好ましくは、Zは、

【化3】



10

(式中、

R⁰は、水素基であるか、または1～8個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であり、

R¹は、水素基であるか、または1～8個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であるか、またはR²と一緒に becoming R⁹であり、

R²は、水素基であるか、または任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する1～18個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基であるか、またはR¹と一緒に becoming R⁹であり、

R³は、-NR⁴R⁵であるか、または水素基であるか、または1～12個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であり、

20

R⁴およびR⁵は、それぞれ互いに独立して、水素基であるか、または任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する1～18個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基であり、かつ

R⁹は、1,2-エチレンまたは1,2-プロピレンまたは1,3-プロピレンまたは1,3-ブチレンまたは1,3-ペンチレンであり、
ここで、

R²およびR⁰は、一緒に becoming、任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する3～6個のC原子を有するアルキレン基であってもよく、

R²およびR³は、一緒に becoming、3～6個のC原子を有するアルキレン基であってもよく、

30

R⁴およびR⁵は、一緒に becoming、任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する4～7個のC原子を有するアルキレン基であってもよく、かつ

R²およびR⁵は、一緒に becoming、2～12個のC原子を有するアルキレン基であってもよい)

である。

【 0 0 2 6 】

Aは、好ましくは、任意選択で1または2個のエーテル酸素を含有する2～10個、より特定的には2～6個のC原子を有するアルキレン基である。

【 0 0 2 7 】

より特定的には、Aは、1,2-エチレン、1,2-プロピレン、1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、1,1-ジメチル-1,2-エチレン、1,5-ペンチレン、1,6-ヘキシレン、(1,5,5-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)メタン-1,3、3-オキサ-1,5-ペンチレン、および3,6-ジオキサ-1,8-オクチレンからなる群から選択される。

40

【 0 0 2 8 】

好ましくは、eは0または1である。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、fは0または1、より特定的には0である。

【 0 0 3 0 】

好ましくは、R⁶は、任意選択で1または2個のエーテル酸素を含有する1～4個のC

50

原子を有するアルコキシ基、より特定のにはメトキシまたはエトキシである。

【0031】

さらに好ましくは、 R^6 は、1～6個のC原子を有するケトキシマト基、より特定のにはメチルエチルケトキシマトまたはメチルイソブチルケトキシマトである。

【0032】

好ましくは、 R^7 は、1～6個のC原子を有する1価炭化水素基、より特定のにはメチル基またはフェニル基である。

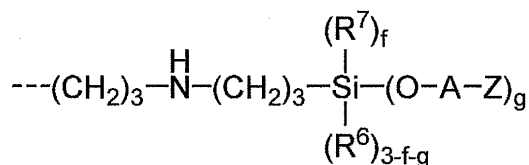
【0033】

好ましくは、Yは、任意選択で末端のメルカプト基、エポキシド基、(メタ)アクリロイル基、アミジン基、グアニジン基、ウレタン基、もしくはウレア基を有するかまたは式
-NHR⁸で示される末端アミノ基を有し、かつ任意選択でエーテル酸素または第2級アミン窒素を含む、1～8個のC原子を有する1価炭化水素基である。

【0034】

より特定のには、Yは、メチル、オクチル、イソオクチル、フェニル、ビニル、3-アミノプロピル、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル、3-メルカプトプロピル、3-グリシジルオキシプロピル、3-アクリロイルオキシプロピル、3-メタクリロイルオキシプロピル、および式

【化4】



で示される基からなる群から選択される。

【0035】

R^0 は、好ましくは水素基であるかまたは1～4個のC原子を有するアルキル基であり、より特定のには水素基である。

【0036】

R^1 は、好ましくは、水素基であるか、または1～4個のC原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であるか、または R^2 と一緒になって R^9 である。

【0037】

R^2 は、好ましくは、任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する1～12個、より特定のには1～8個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基であるか、または R^1 と一緒になって R^9 である。

【0038】

R^3 は、好ましくは、-NR⁴R⁵であるか、または水素基であるか、または1～8個、より特定のには1～4個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基である。

【0039】

R^4 および R^5 は、好ましくは、互いに独立して、いずれの場合も、水素基であるか、または任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する1～12個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基である。

【0040】

さらに好ましくは、 R^4 および R^5 は、一緒になって、任意選択でエーテル酸素もしくは第3級アミン窒素を含有する4～7個のC原子を有するアルキレン基である。

【0041】

より好ましくは、 R^4 は水素基である。

【0042】

10

20

30

40

50

好ましい一実施形態では、Zはアミジン基である。この類のシランは、以下では「式(I)で示されるアミノシラン」としても参照される。

【0043】

この場合のR³は、水素基であるか、または1~12個、好ましくは1~8個、より特定的には1~4個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、もしくはアラルキル基であるか、またはR²と一緒に3~6個、より特定的には3~5個のC原子を有するアルキレン基である。

【0044】

より好ましくは、R³は、水素基であるかまたはメチル基であり、より特定的にはメチル基である。

10

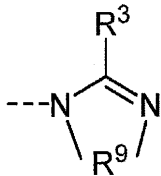
【0045】

式(I)で示されるアミノシランは、とりわけ高い触媒活性を有するものではなく、したがって、やや多量に使用可能であるので、組成物の他の成分、とくにその中に存在する不純物により引き起こされる妨害を受けにくいという利点を有する。

【0046】

式(I)で示される好ましいアミノシランの1つでは、Zは、

【化5】



20

(式中、R³およびR⁹は明記された定義を有する)である。

【0047】

より好ましくは、R³は水素基であるかまたはメチル基である。

【0048】

好ましくは、R⁹は1,3-プロピレンである。

30

【0049】

最も好ましくは、R³はメチルであり、かつR⁹は1,3-プロピレンである。

【0050】

他の好ましい実施形態では、Zはグアニジン基である。この類のシランは、以下では「式(I)で示されるグアニジノシラン」としても参照される。

【0051】

この場合、R³は-NR⁴R⁵である。

【0052】

好ましくは、R⁴は水素基である。

【0053】

好ましくは、R⁵は、任意選択でヘテロ原子を含有する1~18個のC原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアラルキル基である。

40

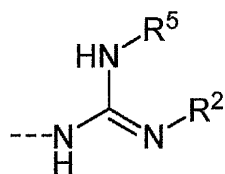
【0054】

式(I)で示されるグアニジノシランは、とくに高い触媒活性を呈するという利点を有する。

【0055】

式(I)で示される好ましいグアニジノシランの1つでは、Zは、

【化 6】



(式中、 R^2 および R^5 は、それぞれ互いに独立して、任意選択でエーテル酸素または第 3 級アミン窒素を含有する 1 ~ 12 個の C 原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアラルキル基である)

10

である。

【0056】

この場合、好ましくは、 R^2 および R^5 は、それぞれ互いに独立して、エチル、イソプロピル、tert-ブチル、3-(ジメチルアミノ)プロピル、またはシクロヘキシルであり、より特定的にはイソプロピルまたはシクロヘキシルである。

【0057】

式(I)で示される好ましいシランは、市販の安価な原料から簡単に調製可能であり、しかも高い触媒活性および硬化性組成物中への相溶性、とくにシラン基を含有するポリマーに基づく組成物中への相溶性を呈しうる。

20

【0058】

本発明のさらなる主題は、

・式(IIa)または(IIb)

$HO-A-NHR^1$ (IIa)

$HO-A-NH-R^9-NH_2$ (IIb)

で示される少なくとも 1 種のアミンと、

・任意選択で、式 R^2-NH-R^0

(式中、

R^0 は、水素基であるか、または 1 ~ 8 個の C 原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であり、かつ

30

R^2 は、任意選択でヘテロ原子を含有する 1 ~ 18 個の C 原子を有するアルキル基、シクロアルキル基、またはアラルキル基であり、あるいは

R^0 および R^2 は、一緒になって、任意選択でヘテロ原子を含有する 3 ~ 6 個の C 原子を有するアルキレン基である)

で示される少なくとも 1 種のアミンと、

・アミジン基またはグアニジン基を導入するための少なくとも 1 種の試薬と、

・少なくとも 1 種のアルコキシシランまたはケトキシマトシランと、

を互いに反応させる、式(I)で示されるシランの調製プロセスである。

【0059】

この場合、A、 R^1 、および R^9 は、すでに明記された定義を有する。

40

【0060】

このプロセスの反応生成物は、さらなる後処理を行うことなく触媒として硬化性組成物の架橋に使用可能である。

【0061】

式(IIa)または(IIb)で示されるアミンとしての好適性を有しているのは、脂肪族または環状脂肪族またはアリール脂肪族のヒドロキシルアミン、より特定的には、2-アミノエタノール、2-メチルアミノエタノール(2-アミノ-1-プロパノール)、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-アミノ-2-ブタノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、5-アミノ-1-ペンタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール

50

、 8 - アミノ - 1 - オクタノール、 10 - アミノ - 1 - デカノール、 12 - アミノ - 1 - ドデカノール、 4 - (2 - アミノエチル) - 2 - ヒドロキシエチルベンゼン、 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサノール、グリコール、たとえば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジブチレングリコール、またはこれらのグリコールのより高次のオリゴマーもしくはポリマーの、第 1 級アミノ基を有する誘導体、より特定のには、 2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール、 2 - (2 - (2 - アミノエトキシ) エトキシ) エタノール、 - (2 - ヒドロキシメチルエチル) - - (2 - アミノメチルエトキシ) ポリ (オキシ (メチル - 1 , 2 - エタンジイル))、ポリアルコキシル化された 3 価以上のアルコールの、ヒドロキシル基と第 1 級アミノ基とを有する誘導体、グリコールの単純なシアノエチル化および後続の水和からの生成物、より特定のには、 3 - (2 - ヒドロキシエトキシ) プロピルアミン、 3 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ) プロピルアミン、または 3 - (6 - ヒドロキシヘキシルオキシ) プロピルアミン、さらにまた、第 1 級アミノ基と第 2 級アミノ基とを有するヒドロキシルアミン、たとえば、特定のには N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタノール、 N - (3 - アミノプロピル) - 2 - アミノエタノールである。

10

【 0 0 6 2 】

式 (I I a) または (I I b) で示されるアミンは、好ましくは、 2 - アミノエタノール、 1 - アミノ - 2 - プロパノール、 3 - アミノ - 1 - プロパノール、 4 - アミノ - 1 - ブタノール、 2 - アミノ - 2 - メチルプロパノール、 5 - アミノ - 1 - ペンタノール、 6 - アミノ - 1 - ヘキサノール、 3 - アミノメチル - 3 , 5 , 5 - トリメチルシクロヘキサノール、 2 - (2 - アミノエトキシ) エタノール、 2 - (2 - (2 - アミノエトキシ) エトキシ) エタノール、 N - (2 - アミノエチル) - 2 - アミノエタノール、および N - (3 - アミノプロピル) - 2 - アミノエタノールからなる群から選択される。

20

【 0 0 6 3 】

式 $R^2 - NH - R^0$ で示されるアミンとしての好適性を有しているのは、脂肪族、環式脂肪族、またはアリアル脂肪族のモノアミン、より特定のには式 $R^2 - NH_2$ で示されるアミンである。好ましいのは、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、n - ブチルアミン、イソブチルアミン、sec - ブチルアミン、n - ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、2 - エチルヘキシルアミン、n - オクチルアミン、n - デシルアミン、ラウリルアミン、または 2 - メトキシエチルアミンである。

30

【 0 0 6 4 】

アミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬は、好ましくは、オルトエステル、 1 , 3 - ケトエステル、 1 , 3 - ケトアミド、ニトリル、イミド酸エステル、イミド酸塩化物、アミド、ラクタム、シアナミド、カルボジイミド、ウレア、O - アルキルイソウレア、チオウレア、S - アルキルイソチオウレア、アミノイミノメタンスルホン酸、グアニルピラゾール、およびグアニジンからなる群から選択される。

【 0 0 6 5 】

アミジン基を導入するための好適性を有しているのは、オルトエステル、 1 , 3 - ケトエステル、 1 , 3 - ケトアミド、ニトリル、イミド酸エステル、イミド酸塩化物、アミド、またはラクタムである。好ましいのは、オルトエステル、 1 , 3 - ケトエステル、またはニトリルである。

40

【 0 0 6 6 】

好ましいオルトエステルは、式 $R^3 - C(OR^a)_3$ (式中、 R^3 は明記された定義を有し、かつ R^a は 1 ~ 4 個の C 原子を有するアルキル基である) で示されるオルトエステルである。とくに好適なのは、オルトホルメート、オルトアセテート、オルトプロピオネート、オルトブチレート、またはオルトパレレート、より特定のにはトリメチルオルトホルメート、トリエチルオルトホルメート、トリメチルオルトアセテート、またはトリエチルオルトアセテートである。

【 0 0 6 7 】

50

好ましい 1, 3 - ケトエステルは、式 $R^3 - C(O)CH_2C(O)OR^a$ (式中、 R^3 および R^a はすでに明記された定義を有する) で示される 1, 3 - ケトエステル、より特定のにはメチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、イソプロピルアセトアセテート、または tert - ブチルアセトアセテート、より好ましくはエチルアセトアセテートである。

【0068】

好ましいニトリルは、式 $R^3 - CN$ (式中、 R^3 は明記された定義を有する) で示されるニトリル、より特定のにはアセトニトリル、プロピオニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、パレロニトリル、より好ましくはアセトニトリルまたはカプロニトリルである。

10

【0069】

グアニジン基を導入するための好適性を有しているのは、シアナミド、カルボジイミド、ウレア、O - アルキルイソウレア、チオウレア、S - アルキルイソチオウレア、アミノイミノメタンスルホン酸、グアニルピラゾール、またはグアニジンである。好ましいのは、シアナミドまたはカルボジイミド、とくにカルボジイミドである。

【0070】

カルボジイミドとして好ましいのは、式 $R^5N = C = NR^2$ (式中、 R^2 および R^5 はすでに明記された定義を有する) で示されるカルボジイミドである。とくに好ましいのは、N, N' - ジイソプロピルカルボジイミド(DIC)、N, N' - ジ - tert - ブチルカルボジイミド、N, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、またはN - エチル - N' - (3 - ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド(EDC)、より特定のにはN, N' - ジイソプロピルカルボジイミド(DIC)またはN, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)である。

20

【0071】

アミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬は、好ましくは、トリメチルオルトホルメート、トリエチルオルトホルメート、トリメチルオルトアセテート、トリエチルオルトアセテート、メチルアセトアセテート、エチルアセトアセテート、イソプロピルアセトアセテート、tert - ブチルアセトアセテート、アセトニトリル、N, N' - ジイソプロピルカルボジイミド、N, N' - ジ - tert - ブチルカルボジイミド、N - エチル - N' - (3 - ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド、およびN, N' - ジシクロヘキシルカルボジイミドからなる群から選択される。

30

【0072】

とくに高い触媒活性を有するシランは、これらの試薬を用いてとくに簡単な方法で得られる。

【0073】

好ましいアルコキシシランまたはケトキシマトシランは、オルトシリケート、オルガノアルコキシシラン、オルガノケトキシマトシラン、またはアルコキシ基とケトキシマト基とを有するシランである。

【0074】

アルコキシシランまたはケトキシマトシランは、好ましくは、テトラメチルオルトシリケート、テトラエチルオルトシリケート、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルジメトキシメチルシラン、オクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン、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 - アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N, N - ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシジルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - アクリロイルオキシプロピル

40

50

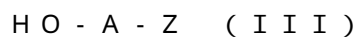
トリメトキシシラン、3 - アクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロイルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、メチルトリス（メチルエチルケトキシマト）シラン、ビニルトリス（メチルエチルケトキシマト）シラン、メチルトリス（メチルイソブチルケトキシマト）シラン、ビニルトリス（メチルイソブチルケトキシマト）シラン、およびメトキシ基の代わりエトキシ基を有する対応するオルガノアルコキシシランからなる群より選択される。

【0075】

反応は単一段階または多段階で行いうる。好ましくは二段階で行う。

【0076】

式（I）で示されるシランの調製プロセスの好ましい一実施形態では、第1の工程で、式（IIa）および（IIb）で示されるアミンと任意選択で式 $R^2 - NH - R^0$ で示されるアミンとアミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬とを反応させて、式（III）



で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンを与え、かつ第2の工程で、式（III）で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンとアルコキシシランとを反応させて、式（I）で示されるシランを与える。

【0077】

この場合、AおよびZはすでに明記された定義を有する。

【0078】

記載のプロセスの第1の工程の反応は、好ましくは昇温で、任意選択で昇圧下で、かつ任意選択で触媒の存在下で行われ、アミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬から放出された脱離生成物、たとえば、アルコール、エステル、またはアミンは、好ましくは、反応時または反応後にとくに蒸留により任意選択で減圧下で除去される。

【0079】

アミジン基を導入するために使用される試薬が式 $R^3 - C(OR^a)_3$ で示されるオルトエステルである場合、反応は、好ましくは $40 \sim 160$ 、より特定的には $60 \sim 140$ の温度で行われ、かつ放出されたアルコール R^aOH は、好ましくは蒸留により除去される。この場合、任意選択で触媒、より特定的には酸が使用される。

【0080】

アミジン基を導入するために使用される試薬が式 $R^3 - C(O)CH_2C(O)OR^a$ で示される1,3 - ケトエステルである場合、反応は、好ましくは $20 \sim 100$ 、より特定的には $40 \sim 80$ の温度で行われ、かつ放出されたエステル $CH_3C(O)OR^a$ は、好ましくは蒸留により除去される。この場合、好ましくは触媒、より特定的には酸、好ましくはスルホン酸が使用される。

【0081】

アミジン基を導入するために使用される試薬が式 $R^3 - CN$ で示されるニトリルである場合、反応は、好ましくは $60 \sim 180$ 、より特定的には $80 \sim 160$ の温度で、任意選択で昇圧下で行われ、かつ放出されたアンモニアは、好ましくは蒸留により除去される。この場合、好ましくは触媒、より特定的にはルイス酸、好ましくは三フッ化ホウ素エーテラート、過塩素酸リチウム、塩化亜鉛、トリフル酸亜鉛、またはトリフル酸ランタンが使用される。

【0082】

グアニジン基を導入するために使用される試薬が式 $R^5N = C = NR^2$ で示されるカルボジイミドである場合、反応は、好ましくは $40 \sim 160$ 、より特定的には $60 \sim 140$ の温度で行われる。この場合、任意選択で触媒、より特定的には酸、好ましくはカルボン酸またはルイス酸、より好ましくは三フッ化ホウ素エーテラート、過塩素酸リチウム、塩化亜鉛、トリフル酸亜鉛、またはトリフル酸ランタンが使用される。

【0083】

10

20

30

40

50

式 (I I a) または (I I b) で示されるアミンとアミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬との比は、好ましくは、アミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬が反応で完全に変換されるように選択される。

【 0 0 8 4 】

記載のプロセスの第 2 の工程の反応は、好ましくは 2 0 ~ 1 6 0 の範囲内の温度で行われ、かつエステル交換によりアルコキシシランまたはケトキシマトシランから放出されたアルコールまたはケトキシムは、好ましくは、反応時または反応後により特定的には蒸留により任意選択で減圧下で反応混合物から除去される。この場合、任意選択で、アルコキシシランまたはケトキシマトシランのエステル交換反応を促進する触媒が使用される。

【 0 0 8 5 】

式 (I I I) で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンとアルコキシシランまたはケトキシマトシランとの比は、好ましくは、1 個のアルコキシ基またはケトキシマト基当たりヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンのヒドロキシル基が 1 個以下で存在するように選択される。とくに好ましくは、式 (I I I) で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンとアルコキシシランまたはケトキシマトシランとのモル比は約 1 : 1 である。

【 0 0 8 6 】

式 (I I I) で示されるヒドロキシアミジンとして好ましいのは、式 (I I a) または (I I b) で示されるアミンと、任意選択で式 $R^2 - NH - R^0$ で示されるアミンと、式 $R^3 - C(OR^a)_3$ で示されるオルトエステルまたは式 $R^3 - C(O)CH_2C(O)OR^a$ で示される 1, 3 - ケトエステルまたは式 $R^3 - CN$ で示されるニトリルと、の反応生成物である。

【 0 0 8 7 】

式 (I I I) で示されるヒドロキシグアニジンとして好ましいのは、式 (I I a) または (I I b) で示されるアミンと、式 $R^5 N = C = NR^2$ で示されるカルボジイミドと、の反応生成物である。

【 0 0 8 8 】

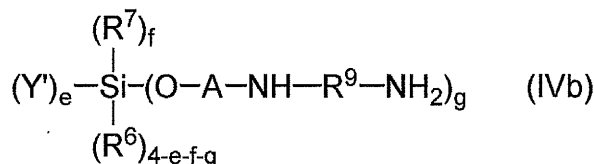
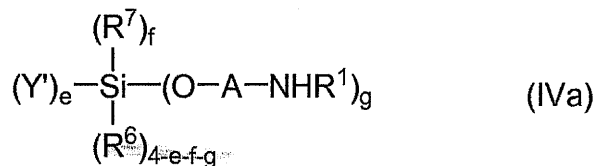
とくに好ましくは、式 (I I I) で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンは、1 - (2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (2 - ヒドロキシプロピル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (3 - ヒドロキシプロピル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (3 - ヒドロキシプロピル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (4 - ヒドロキシブチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (4 - ヒドロキシブチル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (2 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジメチルエチル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (5 - ヒドロキシペンチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (5 - ヒドロキシペンチル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (6 - ヒドロキシヘキシル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (6 - ヒドロキシヘキシル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (3 - ヒドロキシ - 1, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルメチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (3 - ヒドロキシ - 1, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルメチル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エチル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (2 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ) エチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン、1 - (2 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) エトキシ) エチル) - 2, 3 - ジシクロヘキシルグアニジン、1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - メチル - イミダゾリン、および 1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジンからなる群から選択される。

【 0 0 8 9 】

式 (I) で示されるシランの調製プロセスの他の好ましい実施形態では、

第1の工程で、式(IIa)または(IIb)で示されるアミンとアルコキシシランまたはケトキシマトシランとを反応させて、式(IVa)または(IVb)

【化7】



10

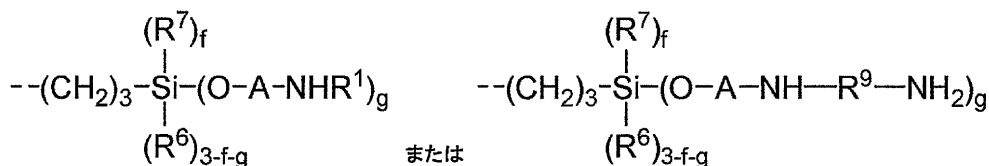
(式中、

Y'は、任意選択で末端のメルカプト基、エポキシド基、(メタ)アクリロイル基、アミジン基、グアニジン基、ウレタン基、もしくはウレア基を有するかまたは式-NHR⁸で示される末端アミノ基を有し、かつ任意選択でエーテル酸素または第2級アミン窒素を含有する、1~20個のC原子を有する1価炭化水素基であり、

ここで、R⁸は、水素基または1~8個の炭素原子を有するアルキル基もしくはシクロアルキル基もしくはアラルキル基であるかあるいは式

20

【化8】



で示される基であり、かつe、f、g、A、R¹、R⁶、R⁷、およびR⁹は明記された定義を有する)

30

で示されるシランを与え、かつ

第2の工程で、式(IVa)または(IVb)で示されるシランとアミジン基またはグアニジン基を導入するための試薬とを反応させて、式(I)で示されるシランを与える。

【0090】

この場合、それぞれの反応に関与する試薬の反応条件は、好ましくは、式(III)で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンを介する記載のプロセスの場合と同一であり、エステル交換によりアルコキシシランまたはケトキシマトシランから放出されたアルコールまたはケトキシムは、好ましくは、同様に反応時または反応後に反応混合物から除去される。

40

【0091】

本発明のさらなる主題は、シラノール基を含有する少なくとも1種の化合物との縮合により式(I)(式中、(e+f+g)は1または2または3である)で示されるシランから得られるアミジン基またはグアニジン基を含有する反応生成物である。この類の反応生成物は、式(I)で示されるシランと同様に触媒として使用可能である。好ましいのは、室温で液体の反応生成物である。

【0092】

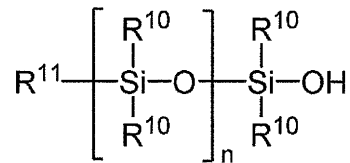
一実施形態では、この類の反応生成物は、単に、加水分解反応および後続の縮合反応により式(I)(式中、(e+f+g)は1または2または3である)で示されるシランから得られ、シラノール基および/またはシロキサン基を含有するシランのオリゴマー派生物を構成する。

50

【 0 0 9 3 】

他の実施形態では、この類の反応生成物は、式

【 化 9 】



(式中、

n は、3 ~ 200、好ましくは5 ~ 80、より特定的には5 ~ 20の範囲内の整数であり、

R^{10} は、1 ~ 6個のC原子を有する1価炭化水素基であり、かつ

R^{11} は、ヒドロキシル基であるか、または1 ~ 12個、より特定的には1 ~ 6個のC原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基もしくはケトキシマト基である)で示される少なくとも1種のシリコン油の縮合から得られる。

【 0 0 9 4 】

シリコン油は、好ましくは312 ~ 15000 g/mol、より特定的には460 ~ 6000 g/molの範囲内の平均分子量を有する。

【 0 0 9 5 】

とくに好ましいのは、約500 ~ 約1500 g/molの範囲内の平均分子量を有するシリコン油である。

【 0 0 9 6 】

縮合は、好ましくは20 ~ 160 の範囲内の温度で、任意選択で好適な触媒の存在下で行われ、かつ放出された脱離生成物 H R^6 (アルコールまたはケトキシム) は、反応時または反応後に反応混合物から除去しうる。

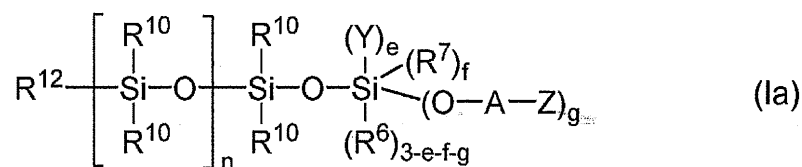
【 0 0 9 7 】

この場合、式(I)で示されるシランとシリコン油のシラノール基との比は約1 : 1が好ましい。

【 0 0 9 8 】

この類の反応生成物は、特定的には、式(I a)

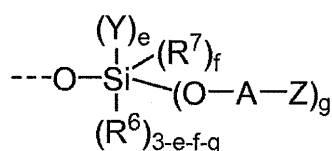
【 化 1 0 】



(式中、

R^{12} は、ヒドロキシル基であるか、または1 ~ 12個、より特定的には1 ~ 6個のC原子を有するアルキル基もしくはアルコキシ基もしくはケトキシマト基であるか、または基

【 化 1 1 】



であるか、のいずれかであり、かつ

e、f、g、n、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、A、およびZは、すでに明記された定義を有する)
を有する。

【0099】

同様に、最初に、シリコン油と少なくとも1種のアルコキシシランまたはケトキシマトシランとを縮合し、続いて、得られた生成物を式(III)(式中、 $(e + f + g)$ は1または2または3である)で示される少なくとも1種のヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンとエステル交換することにより、式(Ia)で示される反応生成物の調製が可能である。

【0100】

アミジン基またはグアニジン基を含有する式(I)で示されるシランおよび/またはその反応生成物の特定の特徴は、硬化性組成物中に存在しかつそれ自体とまたは互いに他と架橋反応が可能な類の反応性基、たとえば、イソシアネート基、エポキシド基、ヒドロキシル基、アミノ基、シラン基などに対して加速効果を発揮することである。とくに、シラン基の加水分解および縮合反応に対して触媒活性を呈する。したがって、硬化性組成物、より特定的にはシラン基を含有するポリマーに基づく硬化性組成物の架橋を加速するための触媒としてとくに好適である。アミジン基またはグアニジン基を含有する式(I)で示されるシランおよび/またはその反応生成物はまた、低い蒸気圧を有し、好ましくは液体であり、シラン基を含有する多くのポリマーとの高い相溶性を呈し、しかもその保存安定性に悪影響を及ぼさないの、特定の、触媒が分離したり移行したりする傾向を示さないとくに低放散性かつ低臭気性の製品を配合することが可能である。

【0101】

したがって、本発明はまた、硬化性組成物中、より特定的にはシラン基を含有する組成物中での触媒としての、アミジン基またはグアニジン基を含有する式(I)で示されるシランまたはその反応生成物の使用に関し、この場合、それは組成物の架橋および/または硬化を加速する。

【0102】

硬化性組成物として好ましいのは、以下でより詳細に説明されるように、少なくとも1個のシラン基を含有するポリマー(このポリマーは、より特定的には末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンからなる群から選択される)とシラン基を含有する有機ポリマーを含む組成物である。

【0103】

末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンは、硬化状態でとくに耐水性かつ光安定性でありしかもとくに軟弾性を可能にするという利点を有する。

【0104】

シラン基を含有する有機ポリマーは、複数の基材上へのとくに良好な接着性を呈ししかもとくに費用効果的であるという利点を有する。

【0105】

この使用では、式(I)で示されるシランは、好ましくは硬化性組成物とは独立して調製されるので、式(III)で示されるヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンから組成物中で*in situ*で生成されない。この場合、エステル交換の過程でアルコキシシランまたはケトキシマトシランから放出されたアルコールまたはケトキシムは、好ましくは、式(I)で示されるシランを硬化性組成物と接触させる前に除去される。この類の組成物は、湿分との接触時にとくに少量の揮発性有機化合物を放出するという利点を有する。さらに、この方法は、式(I)で示されるシランが式(III)で示される親のヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンよりもある特定の組成物中とくに低極性の組成物中への高い相溶性があるという利点を有する。さらに、組成物と接触させる前に式(I)で示されるシランをシリコン油と縮合して反応生成物を形成可能であり、このため、とくに末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンの含む組成物の場合、さらに良好な相溶性であることからおそらく有利であろう。

【 0 1 0 6 】

したがって、本発明のさらなる主題は、アミジン基またはグアニジン基を含有する式 (I) で示される少なくとも 1 種のシランおよび / または少なくとも 1 種のその反応生成物と、シラン基を含有する少なくとも 1 種のポリマーと、を含む組成物である。

【 0 1 0 7 】

この類の組成物は、典型的には、分離する傾向を伴うことなく良好な保存性を有し、式 (I) で示されるシランの低毒性かつ低揮発性の観点から低有害分類を可能にし、しかも迅速硬化により機械的に高品質かつロバストな材料を形成する低放散性かつ低臭気性の製品の可能性を切り開く。この場合、とくに有利なのは、この材料が、たとえば DBU や TMG などの先行技術に係る触媒を含む組成物とは対照的に、滲出や基材汚れなどの移行関連欠陥の傾向を実質上示さない状況である。かかる先行技術の触媒を含む組成物は、移行効果の傾向があり、このことは、硬化前の分離により、ならびに硬化後のスティッキー表面および / またはグリーシー表面および / または基材ファウリング例により明らかにされる。とくに後者の効果はきわめて望ましくない。なぜなら、スティッキー表面およびグリーシー表面は急速に汚れ、かつ塗装が困難であり、しかも基材汚染例は永久変色をもたらしうるからである。

10

【 0 1 0 8 】

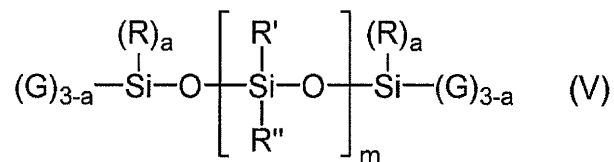
好ましい一実施形態では、シラン基を含有するポリマーは末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンである。

【 0 1 0 9 】

末端シラン基を有する好ましいポリオルガノシロキサンの 1 つは、式 (V)

20

【 化 1 2 】



(式中、

R、R'、および R'' は、それぞれ互いに独立して、1 ~ 12 個の C 原子を有する 1 価炭化水素基であり、

30

G は、ヒドロキシル基であるかまたは 1 ~ 13 個の C 原子を有するアルコキシ基、アセトキシ基、ケトキシマト基、アミド基、もしくはエノキシ基であり、

a は、0、1、または 2 であり、かつ

m は、50 ~ 約 2500 の範囲内の整数である) を有する。

【 0 1 1 0 】

R は、好ましくはメチル、ビニル、またはフェニルである。

【 0 1 1 1 】

R' および R'' は、好ましくは、互いに独立して、いずれの場合も、1 ~ 5 個、好ましくは 1 ~ 3 個の C 原子を有するアルキル基であり、より特定のにはメチルである。

40

【 0 1 1 2 】

G は、好ましくはヒドロキシル基であるかまたは 1 ~ 6 個の C 原子を有するアルコキシ基もしくはケトキシマト基であり、より特定のにはヒドロキシル基、メトキシ基、エトキシ基、メチルエチルケトキシマト基、もしくはメチルイソブチルケトキシマト基である。

【 0 1 1 3 】

より特定のには G はヒドロキシル基である。

【 0 1 1 4 】

好ましくは a は 0 または 1 であり、より特定のには 0 である。

【 0 1 1 5 】

50

さらに、 m は、好ましくは、式(V)で示されるポリオルガノシロキサンが室温で100～500000mPa・s、より特定的には1000～100000mPa・sの範囲内の粘度を有するように選択される。

【0116】

式(V)で示されるポリオルガノシロキサンは良好な取扱い性を有し、湿分および/またはシラン架橋剤で架橋されて弾性を有する固体シリコンポリマーを形成する。

【0117】

式(V)で示される好適な市販のポリオルガノシロキサンは、たとえば、Wacker、Momentive Performance Material、GE Advanced Materials、Dow Corning、Bayer、または信越化学工業株式会社から入手可能である。

10

【0118】

末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンに関してさらに、組成物は、好ましくはシラン架橋剤、より特定的には式(VI)



(式中、

R'' は、1～12個のC原子を有する1価炭化水素基であり、

G' は、ヒドロキシ基であるかまたは1～13個のC原子を有するアルコキシ基、アセトキシ基、ケトキシマト基、アミド基、もしくはエノキシ基であり、かつ

q は、0、1、または2、より特定的には0または1の値を有する)

20

で示されるシラン架橋剤を含む。

【0119】

とくに好適な式(VI)で示されるシラン架橋剤は、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリス(メチルエチルケトキシマト)シラン、ビニルトリス(メチルエチルケトキシマト)シラン、およびメチルトリス(イソブチルケトキシマト)シランである。

【0120】

さらなる好ましい実施形態では、シラン基を含有するポリマーは、シラン基を含有する有機ポリマー、より特定的にはいずれの場合も1個または好ましくは2個以上のシラン基を有するポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリ(メタ)アクリレート、もしくはポリエーテル、またはこれらのポリマーのハイブリッド形である。シラン基は、鎖中または末端の側方に位置しうるとともにC原子を介して有機ポリマーに結合される。とくに好ましくは、シラン基を含有する有機ポリマーは、シラン基を含有するポリオレフィン、もしくはシラン基を含有するポリエステル、もしくはシラン基を含有するポリ(メタ)アクリレート、もしくはシラン基を含有するポリエーテル、またはこれらのポリマーのハイブリッド形である。

30

【0121】

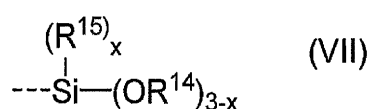
最も好ましくは、シラン基を含有する有機ポリマーはシラン基を含有するポリエーテルである。

40

【0122】

シラン基を含有する有機ポリマーのシラン基は、好ましくはアルコキシシラン基、より特定的には式(VII)

【化13】



50

(式中、

R^{14} は、1～5個のC原子を有する線状または分岐状の1価炭化水素基であり、より特定のにはメチルであるかまたはエチルであるかまたはイソプロピルであり、

R^{15} は、1～8個のC原子を有する線状または分岐状の1価炭化水素基であり、より特定のにはメチルであるかまたはエチルであり、かつ

xは、0または1または2、好ましくは0または1、より特定のには0の値を有する)で示されるアルコキシシラン基である。

【0123】

より好ましくは、 R^{14} はメチルであるかまたはエチルである。

【0124】

ある特定の用途では、基 R^{14} は好ましくはエチル基である。なぜなら、その場合、環境的にも毒性学的にも無害であるエタノールが組成物の硬化時に放出されるからである。

【0125】

とくに好ましいのは、トリメトキシシラン基、ジメトキシメチルシラン基、またはトリエトキシシラン基である。

【0126】

この場合、メトキシシラン基は、とくに反応性であるという利点を有し、そしてエトキシシラン基は、毒性学的に有利であり、とくに保存安定性であるという利点を有する。

【0127】

シラン基を含有する有機ポリマーは、1分子当たり平均で好ましくは1.3～4個、より特定のには1.5～3個、より好ましくは1.7～2.8個のシラン基を有する。シラン基は好ましくは末端にある。

【0128】

シラン基を含有する有機ポリマーは、ポリスチレン標準を基準にしてGPCにより決定したとき、好ましくは1000～30000 g/mol、より特定のには2000～20000 g/molの範囲内の平均分子量を有する。シラン基を含有する有機ポリマーは、好ましくは300～25000 g/eq、より特定のには500～15000 g/eqのシラン当量を有する。

【0129】

シラン基を含有する有機ポリマーは、室温で固体または液体でありうる。好ましくは室温で液体である。

【0130】

最も好ましくは、シラン基を含有する有機ポリマーは、室温で液体であるシラン基を含有するポリエーテルであり、この場合、シラン基は、より特定のにはジアルコキシシラン基および/またはトリアルコキシシラン基、より好ましくはトリメトキシシラン基またはトリエトキシシラン基である。

【0131】

シラン基を含有するポリエーテルの調製プロセスは当業者に公知である。

【0132】

好ましいプロセスの1つでは、シラン基を含有するポリエーテルは、任意選択でたとえばジイソシアネートを用いて鎖延長を行って、アリル基を含有するポリエーテルとヒドロシランとの反応から得られる。

【0133】

他の好ましいプロセスでは、シラン基を含有するポリエーテルは、任意選択でたとえばジイソシアネートを用いて鎖延長を行って、アルキレンオキシドとエポキシシランとの共重合から得られる。

【0134】

さらなる好ましいプロセスでは、シラン基を含有するポリエーテルは、任意選択でジイソシアネートを用いて鎖延長を行って、ポリエーテルポリオールとイソシアナトシランとの反応から得られる。

10

20

30

40

50

【0135】

さらなる好ましいプロセスでは、シラン基を含有するポリエーテルは、イソシアネート基を含有するポリエーテル、より特定的にはポリエーテルポリオールと化学量論量超のポリイソシアネートとの反応からのNCO末端ウレタンポリエーテルと、アミノシラン、ヒドロキシシラン、またはメルカプトシランと、の反応から得られる。このプロセスからのシラン基を含有するポリエーテルはとくに好ましい。このプロセスでは、市販品として容易に入手可能な多数の安価な出発材料を使用できるので、さまざまなポリマー品質、たとえば、高延長性、高強度、低弾性率、低ガラス転移点、高耐候性などが得られる。

【0136】

とくに好ましくは、シラン基を含有するポリエーテルは、NCO末端ウレタンポリエーテルとアミノシランまたはヒドロキシシランとの反応から得られる。好適なNCO末端ウレタンポリエーテルは、ポリエーテルポリオール、より特定的には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、好ましくはポリオキシプロピレンジオールまたはポリオキシプロピレントリオールと、化学量論量超のポリイソシアネート、より特定的にはジイソシアネートと、の反応から得られる。

【0137】

ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとの反応は、好ましくは、湿分の不在下で50 ~ 160 の温度で任意選択で好適な触媒の存在下で行われ、ポリイソシアネートは、そのイソシアネート基がポリオールのヒドロキシル基を基準にして化学量論量過剰で存在するように計量される。より特定的には、得られるウレタンポリエーテル中の遊離イソシアネート基の量が、すべてのヒドロキシル基の反応後、全ポリマーを基準にして0.1 ~ 5重量%、好ましくは0.2 ~ 4の重量%、より好ましくは0.3 ~ 3重量%に維持されるように、過剰のポリイソシアネートが選択される。

【0138】

好ましい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(HDI)、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(すなわち、イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体(TDI)の任意の所望の混合物、ならびに4,4'-、2,4'-、および2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびこれらの異性体(MDI)の任意の所望の混合物からなる群から選択される。とくに好ましいのはIPDIまたはTDIである。最も好ましいのはIPDIである。このようにして、とくに良好な光堅牢性を有するシラン基を含有するポリエーテルが得られる。

【0139】

ポリエーテルポリオールとしてとくに好適なのは、0.02 meq/g未満、より特定的には0.01 meq/g未満の不飽和度と、400 ~ 25000 g/mol、より特定的には000 ~ 20000 g/molの範囲内の平均分子量と、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である。

【0140】

ポリエーテルポリオールのほかに、他のポリオール、とくにポリアクリレートポリオール、さらには低分子質量のジオールまたはトリオールを比例的に使用することも可能である。

【0141】

NCO末端ウレタンポリエーテルとの反応に好適なアミノシランは第1級および第2級アミノシランである。好ましいのは、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、4-アミノブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-メチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、第1級アミノシラン、たとえば、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、または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と、マイケル受容体、たとえば

、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、マレイン酸もしくはフマル酸のジエステル、シトラコン酸ジエステル、またはイタコン酸ジエステルと、の付加物、とくにジメチルまたはジエチルN-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノスクシネートである。同様に好適なのは、ケイ素上のメトキシ基の代わりにエトキシ基またはイソプロポキシ基を有する明記されたアミノシランの類似体である。

【0142】

NC O末端ウレタンポリエーテルとの反応に好適なヒドロキシシランは、特定的には、ラクトンへのまたは環状カーボネートへのまたはラクチドへのアミノシランの付加から得られる。

【0143】

この目的に好適なアミノシランは、特定的には、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、4-アミノブチルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3-メチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-メチルブチルトリエトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、2-アミノエチルトリメトキシシラン、または2-アミノエチルトリエトキシシランである。とくに好ましいのは、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、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、または4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリエトキシシランである。

【0144】

好適なラクトンは、特定的には、-バレロラクトン、-オクタラクトン、-デカラクトン、および-デカラクトン、より特定的には、-バレロラクトンである。

【0145】

好適な環状カーボネートは、特定的には、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、または4-(フェノキシメチル)-1,3-ジオキソラン-2-オンである。

【0146】

好適なラクチドは、特定的には、1,4-ジオキササン-2,5-ジオン(2-ヒドロキシ酢酸のラクチド、「グリコリド」とも呼ばれる)、3,6-ジメチル-1,4-ジオキササン-2,5-ジオン(乳酸のラクチド、「ラクチド」とも呼ばれる)、および3,6-ジフェニル-1,4-ジオキササン-2,5-ジオン(マンデル酸のラクチド)である。

【0147】

こうして得られる好ましいヒドロキシシランは、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシプロパンアミド、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシプロパンアミド、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシペンタンアミド、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4-ヒドロキシオクタンアミド、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-5-ヒドロキシデカンアミド、およびN-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシプロピルカルバメートである。

【0148】

さらに、好適なヒドロキシシランは、エポキシドへのアミノシランの付加からまたはエポキシシランへのアミンの付加から得られる。

【0149】

こうして得られる好ましいヒドロキシシランは、2-モルホリノ-4(5)-(2-トリメトキシシリル)シクロヘキサン-1-オール、2-モルホリノ-4(5)-(2-トリエトキシシリルエチル)シクロヘキサン-1-オール、または1-モルホリノ-3-(3-(トリエトキシシリル)プロポキシ)プロパン-2-オールである。

【0150】

シラン基を含有するポリエーテルとして同様に好適なのは、市販の製品、より特定の

10

20

30

40

50

は次のもの、すなわち、MSポリマー（商標）（株式会社カネカ製、とくに製品S203H、S303H、S227、S810、MA903、S943）、MSポリマー（商標）またはサイリル（商標）（株式会社カネカ製、とくに製品SAT010、SAT030、SAT200、SAX350、SAX400、SAX725、MAX450、MAX951）、エクセスター（登録商標）（旭硝子株式会社製、とくに製品S2410、S2420、S3430、S3630）、SPUR+*（Momentive Performance Materials製、とくに製品1010LM、1015LM、1050MM）、Vorasil（商標）（Dow Chemical Co.製、とくに製品602および604）、Desmoseal（登録商標）（Bayer Material Science AG製、とくに、製品SXP2458、SXP2636、SXP2749、SXP2774、およびSXP2821）、TEGOPAC（登録商標）（Evonik Industries AG製、とくに製品Seal100、Bond150、Bond250）、Polymer ST（Hanse Chemie AG/Evonik Industries AG製、とくに製品47、48、61、61LV、77、80、81）、Geniosil（登録商標）STP（Wacker Chemie AG製、とくに製品E10、E15、E30、E35）である。

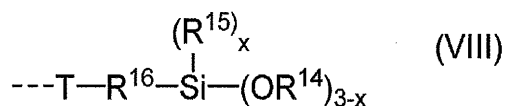
10

【0151】

シラン基を含有するとくに好ましい有機ポリマーは、式(VIII)

【化14】

20



（式中、

R¹⁶は、任意選択で環式部分および/または芳香族部分を有しかつ任意選択で1個以上のヘテロ原子、より特定的には1個以上の窒素原子を有する、1～12個のC原子を有する線状または分岐状の2価炭化水素基であり、

Tは、-O-、-S-、-N(R¹⁷)-、-O-CO-N(R¹⁷)-、-N(R¹⁷)-CO-O-、および-N(R¹⁷)-CO-N(R¹⁷)-（ここで、R¹⁷は、水素基であるか、または任意選択で環式部分を有しかつ任意選択でアルコキシシラン基、エーテル基、もしくはカルボン酸エステル基を有する、1～20個のC原子を有する線状または分岐状の炭化水素基である）から選択される2価基であり、かつ

30

R¹⁴、R¹⁵、およびxはすでに明記された定義を有する）

で示される末端基を有する。

【0152】

好ましくはR¹⁶は1,3-プロピレンであるかまたは1,4-ブチレンであり、ブチレンは1または2個のメチル基により置換可能である。

【0153】

より好ましくはR¹⁶は1,3-プロピレンである。

40

【0154】

式(I)で示されるシランは、好ましくは、式(I)で示されるシランのアミジン基またはグアニジン基の濃度が架橋性ポリマーの量を基準にして0.1～20mmol/100gポリマー、好ましくは0.1～15mmol/100gポリマー、より特定的には0.1～10mmol/100gの範囲内の量であるように、組成物中に存在する。

【0155】

かかる組成物は高保存性および迅速硬化性を呈する。

【0156】

アミジン基またはグアニジン基を含有する式(I)で示される以上に記載のシランおよび/またはその反応生成物に関してさらに、組成物は、とくにシラン基の架橋のためにさ

50

らなる触媒を含みうる。好適なさらなる触媒は、特定的には、金属化合物および/または塩基性窒素化合物またはリン化合物である。

【0157】

好適な金属化合物は、特定的にはスズ、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、または亜鉛の化合物、たとえばとくにジオルガノスズ(IV)化合物、特定的にはジブチルスズ(IV)ジアセテート、ジブチルスズ(IV)ジラウレート、ジブチルスズ(IV)ジネオデカノエート、ジブチルスズ(IV)ビス(アセチルアセトネート)、ジオクチルスズ(IV)ジラウレート、さらにはチタン(IV)錯体またはジルコニウム(IV)錯体またはアルミニウム(III)錯体または亜鉛(II)錯体、特定的にはアルコキシ配位子、カルボキシレート配位子、1,3-ジケトネート配位子、1,3-ケトエステレート配位子、または1,3-ケトアミデート配位子を有するものである。

10

【0158】

好適な塩基性窒素化合物またはリン化合物は、特定的にはイミダゾール、ピリジン、ホスファゼン塩基、または好ましくはアミン、ヘキサヒドロトリアジン、ピグアニド、さらにはさらなるアミジンまたはグアニジンである。

【0159】

好適なアミンは、特定的にはアルキルアミン、シクロアルキルアミン、またはアラルキルアミン、たとえば、トリエチルアミン、トリイソプロピルアミン、1-ブチルアミン、2-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、3-メチル-1-ブチルアミン、3-メチル-2-ブチルアミン、ジブチルアミン、トリブチルアミン、ヘキシルアミン、ジヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、ジ-(2-エチルヘキシル)アミン、ラウリルアミン、N,N-ジメチルラウリルアミン、ステアリルアミン、N,N-ジメチルステアリルアミン、天然脂肪酸混合物から誘導される脂肪アミン、たとえば特定的にはココアルキルアミン、N,N-ジメチルココアルキルアミン、C₁₆₋₂₂-アルキルアミン、N,N-ジメチル-C₁₆₋₂₂-アルキルアミン、ソヤアルキルアミン、N,N-ジメチルソヤアルキルアミン、オレイルアミン、N,N-ジメチルオレイルアミン、タロウアルキルアミン、またはN,N-ジメチルタロウアルキルアミン、たとえば、Armeen(登録商標)(Akzo Nobel製)またはRofamin(登録商標)(Ecogreen Oleochemicals製)という商品名で入手可能なもの、脂肪族ジアミン、環式脂肪族ジアミン、または芳香脂肪族ジアミン、たとえば、エチレンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ドデカンジアミン、ネオペンタンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン(MPMD)、2,2(4),4-トリメチルヘキサメチレンジアミン(TMD)、イソホロンジアミン(IPD)、2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン(NBDA)、1,3-キシリレンジアミン(MXDA)、N,N'-ジ(tert-ブチル)エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピルアミン、3-(メチルアミノ)プロピルアミン、3-(シクロヘキシルアミノ)プロピルアミン、ピペラジン、N-メチルピペラジン、N,N'-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザピシクロ[2.2.2]オクタン、脂肪ポリアミン、たとえば、N-ココアルキル-1,3-プロパンジアミン、N-オレイル-1,3-プロパンジアミン、N-ソヤアルキル-1,3-プロパンジアミン、N-タロウアルキル-1,3-プロパンジアミン、またはN-(C₁₆₋₂₂-アルキル)-1,3-プロパンジアミン、たとえば、Duomeen(登録商標)(Akzo Nobel製)という商品名で入手可能なもの、ポリアルキレンアミン、たとえば、ジエチレントリアミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン(TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタメチレンヘキサミン(PEHA)、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルアミン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N-(3-アミノプロピル)-N-メチ

20

30

40

50

ルプロパンジアミン、ビス(3-ジメチルアミノプロピル)アミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-1,3-プロピレンジアミン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン(N-AEP)、N-(2-アミノプロピル)ピペラジン、N,N'-ジ-(2-アミノエチル)ピペラジン、1-メチル-4-(2-ジメチルアミノエチル)ピペラジン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、ポリエチレンイミン、たとえば、Lupasol(登録商標)(BASF製)およびEpomin(登録商標)(株式会社日本触媒製)という商品名で入手可能なもの、エーテルアミン、たとえば特定のには2-メトキシエチルアミン、2-エトキシエチルアミン、3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-(2-メトキシエトキシ)プロピルアミン、2(4)-メトキシフェニルエチルアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、2-アミノエチルモルホリン、ビス(2-アミノエチル)エーテル、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(ジモルホリノエチル)エーテル、N,N,N'-トリメチル-N'-ヒドロキシエチルビス(2-アミノエチル)エーテル、3,6-ジオキサオクタン-1,8-ジアミン、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン、4,7-ジオキサデカン-2,9-ジアミン、4,9-ジオキサドデカン-1,12-ジアミン、5,8-ジオキサドデカン-3,10-ジアミン、4,7,10-トリオキサトリデカン-1,13-ジアミン、または2-アミノプロピル末端グリコール、たとえば、Jeffamin(登録商標)(Huntsman製)という商品名で入手可能な類のもの、アミノアルコール、たとえば特定のにはエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、Nブチルエタノールアミン、ジグリコールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、Nメチルジイソプロピルアミン、N,N,N'-トリメチルアミノエチルエタノールアミン、N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N,N-ジイソプロパノールアミン、N,N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロパノールアミン、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノールアミン、またはモノアミンおよびポリアミンとエポキシドまたはジエポキシドとの付加物、フェノール基を含有するアミン、たとえば特定のにはフェノールとアルデヒドとアミンとの縮合生成物(いわゆるマンニッヒ塩基およびフェナルカミン)、たとえば特定のには2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4,6-トリ

10

20

30

40

【0160】

好適なヘキサヒドロトリアジンは、特定のには1,3,5-ヘキサヒドロトリアジンまたは1,3,5-トリス(3-(ジメチルアミノ)プロピル)ヘキサヒドロトリアジンである。

【0161】

好適なビグアニドは、特定のにはビグアニド、1-ブチルビグアニド、1,1-ジメチ

50

ルビグアニド、1 - ブチルビグアニド、1 - フェニルビグアニド、または1 - (o - トリル) ビグアニド (OTBG) である。

【0162】

好適なさらなるアミジンは、特定的には1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク - 7 - エン(DBU)、1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノン - 5 - エン(DBN)、6 - ジブチルアミノ - 1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク - 7 - エン、6 - ジブチルアミノ - 1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク - 7 - エン、N, N' - ジ - n - ヘキシルアセトアミジン(DHA)、2 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、1, 2 - ジメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、2, 5, 5 - トリメチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン、N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾール、またはN - (3 - トリエトキシシリルプロピル) - 4, 5 - ジヒドロイミダゾールである。

10

【0163】

好適なさらなるグアニジンは、特定的には1 - ブチルグアニジン、1, 1 - ジメチルグアニジン、1, 3 - ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン(TMG)、2 - (3 - (トリメトキシシリル)プロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、2 - (3 - (メチルジメトキシシリル)プロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、2 - (3 - (トリエトキシシリル)プロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルグアニジン、1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デク - 5 - エン(TBD)、7 - メチル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デク - 5 - エン、7 - シクロヘキシル - 1, 5, 7 - トリアザビシクロ[4.4.0]デク - 5 - エン、1 - フェニルグアニジン、1 - (o - トリル) グアニジン(OTG)、1, 3 - ジフェニルグアニジン、1, 3 - ジ(o - トリル) グアニジン、または2 - グアニジノベンズイミダゾールである。

20

【0164】

組成物は、共触媒として酸、より特定的にはカルボン酸をさらに含む。好ましいのは、脂肪族カルボン酸、たとえば、ギ酸、ラウリン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、2 - エチル - 2, 5 - ジメチルカプロン酸、2 - エチルヘキサン酸、またはネオデカン酸、天然の脂肪または油の加水分解からの脂肪酸混合物、またはジカルボン酸およびポリカルボン酸、とくにポリ(メタ)アクリル酸である。

30

【0165】

好ましい一実施形態では、組成物はオルガノスズ化合物を実質的に含まない。オルガノスズフリーの組成物は健康保護および環境保護に関して有利である。より特定的には、硬化性組成物のスズ含有量は0.1 wt %未満、より特定的には0.05 wt %未満である。

【0166】

他の好ましい実施形態では、組成物は、アミジン基またはグアニジン基を含有する少なくとも式(I)で示されるシランおよび/またはその反応生成物と、少なくとも1種のオルガノスズ化合物、より特定的にはジオルガノスズ(IV)化合物、たとえば以上に述べたものと、の組合せを含む。この類の組成物は、低いスズ含有量でさえも高い硬化速度を有するので、毒性学および環境的な見地から有利である。

40

【0167】

本発明の一実施形態では、組成物は少なくとも1種のオルガノチタネートを含む。アミジン基またはグアニジン基を含有する式(I)で示されるシランおよび/またはその反応生成物とオルガノチタネートとの組合せは、とくに高い触媒活性を呈する。結果として、比較的少量のオルガノチタネートを利用して、この類の組成物を迅速に硬化させることが可能である。

【0168】

好適なオルガノチタネートは、特定的にはチタン(IV)錯体化合物を含む。

【0169】

50

好ましいオルガノチタネートは、より特定的には

- ・ 2 個の 1, 3 - ジケトネート配位子、より特定的には 2, 4 - ペンタンジオネート (= アセチルアセトネート) と 2 個のアルコキシド配位子とを有するチタン (IV) 錯体化合物、

- ・ 2 個の 1, 3 - ケトエステレート配位子、より特定的にはエチルアセトアセテートと 2 個のアルコキシド配位子とを有するチタン (IV) 錯体化合物、

- ・ 1 個以上のアミノアルコキシド配位子、より特定的にはトリエタノールアミンまたは 2 - ((2 - アミノエチル) アミノ) エタノールと、1 個以上のアルコキシド配位子と、を有するチタン (IV) 錯体化合物、

- ・ 4 個のアルコキシド配位子を有するチタン (IV) 錯体化合物、

- ・ さらにはより高い縮合度を有するオルガノチタネート、とくにポリブチルチタネートとも称されるオリゴマーチタン (IV) テトラブトキシド、

から選択され、好適なアルコキシド配位子は、特定的にはイソブトキシ、n - ブトキシ、イソプロポキシ、エトキシ、および 2 - エチルヘキサオキシである。

【0170】

とくに好適なのは、市販品 Tyzor (登録商標) AA、GBA、GBO、AA - 75、AA - 65、AA - 105、DC、BEAT、BTP、TE、TnBT、KTM、TOT、TPT、または IBAY (Dorf Ketal 製のすべて)、Tytan PBT、TET、X85、TAA、ET、S2、S4、または S6 (Borica Company Ltd. 製のすべて)、および Ken - React (登録商標) KR (登録商標) TTS、7、9QS、12、26S、33DS、38S、39DS、44、134S、138S、133DS、158FS、または LICA (登録商標) 44 (Kenrich Petrochemicals 製のすべて) である。

【0171】

とくに好適なオルガノチタネートは、ビス (エチルアセトアセタト) ジイソブトキシチタン (IV) (たとえば、Dorf Ketal から Tyzor (登録商標) IBAY として、市販されている)、ビス (エチルアセトアセタト) ジイソプロポキシチタン (IV) (たとえば、Dorf Ketal から Tyzor (登録商標) DC として市販されている)、ビス (アセチルアセトナト) ジイソプロポキシチタン (IV)、ビス (アセチルアセトナト) ジイソブトキシチタン (IV)、トリス (オキシエチル) アミンイソプロポキシチタン (IV)、ビス [トリス (オキシエチル) アミン] ジイソプロポキシチタン (IV)、ビス (2 - エチルヘキサン - 1, 3 - ジオキシ) チタン (IV)、トリス [2 - ((2 - アミノエチル) アミノ) エトキシ] エトキシチタン (IV)、ビス (ネオペンチル (ジアリル) オキシ) ジエトキシチタン (IV)、チタン (IV) テトラブトキシド、テトラ (2 - エチルヘキシルオキシ) チタネート、テトラ (イソプロポキシ) チタネート、およびポリブチルチタネートから選択される。

【0172】

最も好ましいのは、ビス (エチルアセトアセタト) ジイソブトキシチタン (IV) またはビス (エチルアセトアセタト) ジイソプロポキシチタン (IV) である。

【0173】

アミジン基またはグアニジン基を含有する式 (I) で示されるシランおよび/またはその反応生成物に関してさらに、組成物は、さらなる成分、とくに以下の助剤および補助剤を含みうる。

- ・ 接着促進剤および/または架橋剤、より特定的にはアミノシラン、たとえば特定的には 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 - アミノプロピルジメトキシメチルシラン、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、またはメトキシ基ではなくエトキシ基を有するそれらの類似体、さらには N - フェニル - 、N - シクロヘキシル - 、または N - アルキルアミノシラン、メルカプトシラン、エポキシシラン、(メタ)

10

20

30

40

50

アクリロシラン、アンヒドリドシラン、カルバマトシラン、アルキルシラン、またはイミノシラン、これらのシランのオリゴマー形、第1級アミノシランとエポキシシランまたは(メタ)アクリロシランまたはアンヒドリドシランとの付加物、アミノ官能性アルキルシルセスキオキサン、より特定のにはアミノ官能性メチルシルセスキオキサンまたはアミノ官能性プロピルシルセスキオキサン。とくに好適なのは、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-(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-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、または3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、またはこれらのシランのオリゴマー形である。

10

・乾燥剤、より特定のにはテトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、またはシラン基の 位に官能基を有するオルガノアルコキシシラン、より特定のには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、酸化カルシウム、またはモレキュラーシーブ、より特定のにはビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシラン。

・可塑剤、より特定のにはトリアルキルシリル末端ポリジアルキルシロキサン、好ましくはトリメチルシリル末端ポリジメチルシロキサン、より特定のには10~1000 mPa・sの範囲内の粘度を有するもの、またはメチル基のいくつかを他の有機基、より特定のにはフェニル基、ビニル基、またはトリフルオロプロピル基で置き換えた対応する化合物、いわゆる単官能形の反応性可塑剤、すなわち、片側反応性ポリシロキサン、カルボン酸エステル、たとえばフタレート、より特定のにはジオクチルフタレート、ビス(2-エチルヘキシル)フタレート、ビス(3-プロピルヘプチル)フタレート、ジイソノニルフタレート、またはジイソデシルフタレート、オルトシクロヘキサジカルボン酸のジエステル、とくにジイソノニル1,2-シクロヘキサジカルボキシレート、アジペート、とくにジオクチルアジペート、ビス(2-エチルヘキシル)アジペート、アゼレート、とくにビス(2-エチルヘキシル)アゼレート、セバケート、とくにビス(2-エチルヘキシル)セバケートまたはジイソノニルセバケート、ポリオール、とくにポリオキシアルキレンポリオールまた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、有機リン酸またはスルホン酸エステル、スルホンアミド、ポリブテン、または「バイオディーゼル」とも呼ばれる天然の脂肪または油から誘導される脂肪酸メチルまたはエチルエステル、この場合、シロキサン基を含有する可塑剤は、ポリオルガノシロキサン形でシラン基を含有するポリマーにとくに好適である。

20

30

・溶媒。

・無機または有機の充填剤、より特定のには天然の粉碎炭酸カルシウムまたは沈降炭酸カルシウム、任意選択で脂肪酸とくにステアリン酸のコーティングを有するもの、またはバライト(重晶石)、タルク、微粉碎石英、ケイ砂、ドロマイト、ウォラストナイト、カオリン、仮焼カオリン、雲母(カリウムケイ酸アルミニウム)、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細化シリカを含めてシリカ、工業生産されたカーボンブラック、グラファイト、金属粉末、たとえば、アルミニウム、銅、鉄、銀、または鋼、PVC粉末、または中空ビーズ。

40

・繊維、より特定のにはガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、または高分子繊維、たとえばポリアミド繊維またはポリエチレン繊維。

・染料。

・顔料、とくに二酸化チタンまたは酸化鉄。

・レオロジー調整剤、とくに増粘剤、より特定のにはフィロシリケート、たとえば、ベントナイト、ヒマシ油の誘導體、水素化ヒマシ油、ポリアミド、ポリウレタン、ウレア化合物、パイロジェニックシリカ、セルロースエーテル、または疎水変性ポリオキシエチレン。

・酸化、熱、光、またはUV線に対する安定剤。

50

・天然の樹脂、脂肪、または油、たとえば、ロジン、シェラック、アマニ油、ヒマシ油、またはダイズ油。

・非反応性ポリマー、たとえば特定のには不飽和モノマー、より特定のにはエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、イソプレン、ビニルアセテート、またはアルキル（メタ）アクリレートを含む群から選択されるもののホモポリマーまたはコポリマー、より特定のにはポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリイソブチレン、エチレン-ビニルアセテートコポリマー（EVA）、またはアタクチックポリ- - オレフィン（APO）。

・遅炎剤、とくに上述の充填剤の水酸化アルミニウムおよび水酸化マグネシウム、または特定のには有機リン酸エステル、たとえば特定のにはトリエチルホスフェート、トリクレシルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、トリス（1,3-ジクロロ-2-プロピル）ホスフェート、トリス（2-クロルエチル）ホスフェート、トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリス（クロロイソプロピル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、イソプロピル化トリフェニルホスフェート、さまざまなイソプロピル化度を有するモノ-、ビス-、またはトリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、レソルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノール-Aビス（ジフェニルホスフェート）、またはポリリン酸アンモニウム。

・界面活性物質、とくに湿潤剤、流動制御剤、脱気剤、または消泡剤。

・殺生物剤、とくに殺藻剤、殺菌剤、または菌類成長阻害剤。

さらには硬化性組成物で慣用されるさらなる物質。組成物中に混合導入する前にある特定の成分の化学的または物理的乾燥を行うことが推奨されうる。

【0174】

好ましい一実施形態では、組成物は、少なくとも1種の乾燥剤と少なくとも1種の接着促進剤および/または架橋剤とを含む。

【0175】

好ましい一実施形態では、組成物はフタレート可塑剤を含有しない。かかる組成物は毒性学的に有利であり、移行効果に関連する問題がより少ない。

【0176】

組成物中のシラン基を含有するポリマーの部分は、組成物の全重量を基準にして慣例的には10~80wt%、より特定のには15~60wt%、好ましくは15~50wt%である。

【0177】

組成物は、好ましくは湿分の不在下で生産され保存される。それは、湿分を排除した好適なパッケージまたは施設において、たとえば特定のにはボトル、缶、パウチ、ペール、ドラム、またはカートリッジにおいて典型的には保存安定性である。

【0178】

組成物は、ワンパック組成物またはマルチパック組成物、より特定のにはツーパック組成物の形態をとる。

【0179】

「ワンパック」組成物とは、本文書では、組成物のすべての成分が同一の容器内に混合形態で保存された湿分で硬化可能なもののことである。

【0180】

「ツーパック」組成物とは、本文書では、容器内に互いに分離されて保存された2つの異なるコンポーネント内に組成物の成分が存在するものを意味する。2つの成分は、組成物の適用直前または適用時になって初めて、任意選択で湿分に曝露して混合組成物が硬化する点で互いに混合される。

【0181】

組成物が末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンを含む場合、RTV-1とも称されるワンパック組成物およびRTV-2とも称されるツーパック組成物は両方とも好ま

10

20

30

40

50

しい。RTV-2組成物の場合、末端シラン基を有するポリオルガノシロキサンは、好ましくは第1のコンポーネントの成分であり、かつシラン架橋剤、より特定的には式(VI)で示されるシラン架橋剤は、好ましくは第2のコンポーネントの成分である。この場合、式(I)で示されるシランは、第1および/または第2のコンポーネント内に存在する。

【0182】

組成物がシラン基を含有する有機ポリマーを含む場合、組成物は好ましくはワンパック組成物である。

【0183】

第2のコンポーネントまたは任意選択でさらなるコンポーネントは、より特定的にはスタティックミキサーまたはダイナミックミキサーにより適用前または適用時に第1のコンポーネントと混合される。

【0184】

組成物は、特定的には周囲温度で、好ましくは0 ~ 45、より特定的には5 ~ 35温度範囲で適用され、さらにはこれらの条件下で硬化する。

【0185】

シラン基の架橋反応は、適用次第、任意選択で湿分の影響下で開始される。存在するシラン基は、存在するシラノール基との縮合を起こしてシロキサン基(Si-O-Si基)を形成する。湿分との接触時、存在するシラン基はまた、加水分解を起こしてシラノール基(Si-OH基)を形成しうるとともに、後続の縮合反応によりシロキサン基(Si-O-Si基)を形成しうる。最終的には、これらの反応の結果として組成物は硬化する。式(I)で示されるシランはこの硬化を加速する。

【0186】

硬化に水が必要な場合、それは空気(大気湿度)に由来しうるか、さもなければ、たとえば平滑剤を用いて展延被覆することによりまたはたとえばスプレーすることにより組成物を水含有コンポーネントに接触させうるか、または適用次第、たとえば水を含有するかまたは水を放出する液体またはペーストの形態で組成物を水または水含有コンポーネントと混合しうる。ペーストは、組成物自体がペーストの形態である場合、とくに好適である。

【0187】

大気中湿分により硬化させる場合、組成物は、外側から内側に貫通硬化を行い、まず最初に組成物の表面上にスキンを形成する。いわゆるスキン形成時間は、組成物の硬化速度の尺度を表す。この場合、硬化速度は、一般に、たとえば水利用能、温度などの種々の因子により決定される。

【0188】

組成物は、多数の用途に、とくに、塗料、ワニス、またはプライマーとして、繊維複合材料生産用の樹脂として、リジッドフォーム、フレキシブルフォーム、モールディング、エラストマー、ファイバー、フィルム、またはメンブレンとして、建設用途および産業用途の封止材、シーラント、接着剤、カバリング、コーティング、または塗料として、たとえば、シームシール、キャピティーシール、電気絶縁コンパウンド、充填コンパウンド、ジョイントシーラント、溶接シームシーラントまたはクリンプシームシーラント、アセンプリー接着剤、ボディーワーク接着剤、グレージング接着剤、サンドイッチエレメント接着剤、ラミネーティング接着剤、ラミネート接着剤、パッケージング接着剤、木材接着剤、木質フローリング接着剤、アンカーリング接着剤、フロアカバリング、フロアコーティング、バルコニーコーティング、ルーフコーティング、コンクリート保護コーティング、ガレージコーティング、シーリング、パイプコーティング、防食コーティング、テキスタイルコーティング、ダンピングエレメント、シーリングエレメント、または充填コンパウンドとして好適である。

【0189】

組成物は、接着剤および/またはシーラントとして、とくに建設用途および産業用途で

10

20

30

40

50

ジョイントのシーリング用としておよび弾性接着ボンド用として、さらにはクラックブリッジング性を有する弾性コーティングとして、より特定のにはたとえば、屋根、床、バルコニー、パーキングレベル、またはコンクリートパイプの保護用および/またはシーリング用として、とくに好適である。

【0190】

したがって、好ましくは、組成物は接着剤またはシーラントまたはコーティングになる。

【0191】

この類の組成物は、典型的には、可塑剤、充填剤、接着促進剤、および/または架橋剤と、乾燥剤と、任意選択でさらなる補助剤および添加剤と、を含む。

10

【0192】

接着剤またはシーラントとしての用途では、組成物は、好ましくは擬塑性を伴うペースト状粘稠性を有する。この類のペースト状のシーラントまたは接着剤は、特定のには、手動でまたは圧縮空気もしくは電池により操作される市販のカートリッジから適用されるか、あるいは搬送ポンプまたは押出し機により、任意選択で適用口ボットにより、ドラムまたはホボックから基材に適用される。

【0193】

コーティングとしての用途では、組成物は、好ましくは、室温で自己モデリング性を伴う流体粘稠性を有する。任意選択で、それはわずかにチキソトロピー性であるので、ただちに流れ去ることなく傾斜表面または垂直表面に適用可能である。それは、特定のには、ローラーもしくはブラシにより、またはたとえばローラー、スクレーパー、もしくは歯状トロウエルを用いて注加および展延により、適用される。

20

【0194】

適用時、組成物は、好ましくは少なくとも1種の基材に適用される。

【0195】

好適な基材は、特定のには以下のものである。

- ・ガラス、ガラスセラミック、コンクリート、モルタル、煉瓦、タイル、プラスター、または天然石、たとえば、石灰石、花崗岩、または大理石。

- ・金属および合金、たとえば、アルミニウム、鉄、鋼、または非鉄金属、さらには表面処理された金属または合金、たとえば、亜鉛メッキまたはクロムメッキされた金属。

30

- ・皮革、テキスタイル、紙、木材、樹脂、たとえば、フェノール系樹脂、メラミン樹脂、またはエポキシ樹脂を用いて結合されたウッドベース材料、樹脂テキスタイル複合材料、および他のいわゆるポリマー複合材。

- ・プラスチック、たとえば、ポリビニルクロリド(リジッドおよびフレキシブルPVC)、アクリロニトリルブタジエン-スチレンコポリマー(ABS)、ポリカーボネート(PC)、ポリアミド(PA)、ポリエステル、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)、エポキシ樹脂、ポリウレタン(PU)、ポリオキシメチレン(POM)、ポリオレフィン(PO)、ポリエチレン(PE)、またはポリプロピレン(PP)、エチレン/プロピレンコポリマー(EPM)またはエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー(EPPM)、または繊維強化プラスチック、たとえば、炭素繊維強化プラスチック(CRP)、ガラス繊維強化プラスチック(GRP)、またはシートモールディングコンパウンド(SMC)。プラスチックは、好ましくはプラスマ、コロナ、またはフレイムによりを表面処理したものでありうる。

40

- ・被覆基材、たとえば、粉末被覆された金属または合金。

- ・インクまたは塗料、とくに自動車用トップコート材料。

【0196】

必要な場合に限り、組成物の適用前に基材を前処理してもよく、かかる前処理は、特定のには、物理的および/もしくは化学的洗浄方法によりまたは接着促進剤、接着促進剤溶液、もしくはプライマーの適用により適用される。

【0197】

50

組成物は、物質の移行による、特定的には変色または斑点の形成による妨害をとくに受けやすい基材に接触させるのにとくに好適である。特定の基材は、微細細孔基材、たとえば、大理石、石灰石、または他の天然石、石膏、セメントモルタル、またはコンクリート、さらにはプラスチックである。PVCではとくに、たとえばDBUやTMGなどの触媒の存在下で激しい変色が観測され、洗浄除去することができない。かかる効果は、式(Ⅰ)で示されるシランでは観測されない。

【0198】

接着ボンディングまたは接着シーリングは、2つの同一の基材または2つの異なる基材、より特定的には以上に規定された基材に適用可能である。

【0199】

水、特定的には大気中湿分の形態のものによりおよび/または少なくとも1種の好適な架橋剤により組成物を硬化した後、硬化組成物が得られる。

【0200】

組成物を使用した結果として、特定的には組成物で結合、シール、または被覆された物品が得られる。より特定的には、物品は、構築構造物、より特定的には建設もしくは土木工学の構築構造物、または産業製造品もしくは消費者用品、より特定的には窓、家庭用器具、もしくは輸送手段、たとえば特定的には自動車、バス、トラック、軌条車両、船舶、航空機、もしくはヘリコプターであるか、あるいは物品は、それらの設置可能なコンポーネントでありうる。

【実施例】

【0201】

以下に明記されているのは、記載の本発明を例示することが意図された実施例である。本発明は、当然ながら記載のこれらの実施例に限定されるものではない。

【0202】

「標準条件」とは、 23 ± 1 の温度および $50 \pm 5\%$ の相対大気湿度を意味する。

【0203】

「EEW」はエポキシド当量を表す。

【0204】

^1H -NMRスペクトルは、Bruker Ascend 400分光計を用いて400.14 MHzで測定した。化学シフトは、テトラメチルシラン(TMS)を基準にしてppm単位で報告する。カップリング定数(J)はHz単位で報告する。真のカップリングパターンと偽のカップリングパターンとの識別は行わなかった。

【0205】

赤外スペクトル(FT-IR)は、ダイヤモンド結晶を用いた水平ATR測定ユニットを備えたThermo Scientific製のNicolet iS5 FT-IR装置を用いて測定した。液体サンプルはフィルムの形態でニートで適用し、固体サンプルは CH_2Cl_2 に溶解させた。吸収バンドは波数(cm^{-1})単位で報告する(測定ウィンドウ: $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$)。

【0206】

ガスクロマトグラム(GC)は、 $60 \sim 320$ の温度範囲で 15 /分の加熱速度および 320 で10分間の滞留時間で測定した。インジェクター温度は 250 であった。Zebron ZB-5カラムを 1.5 mL /分のガス流量で使用した($L = 30 \text{ m}$ 、 $ID = 0.25 \text{ mm}$ 、 $d_j = 0.5 \mu\text{m}$)。フレームイオン化(FID)により検出を行い、面積パーセント法によりシグナルを評価した。

【0207】

スキン形成時間(SFT)は、カードボードに約 2 mm の層厚さで数グラムの組成物を適用してから、組成物の表面をLDPE製のピペットと穏やかに接触させた最初の時間にピペット上に残留物がもはや残らなくなるまでに要する時間を標準条件下で測定することにより決定した。

【0208】

10

20

30

40

50

表面の性質は触覚手段により検査した。

【0209】

引張り強度、破断点伸び、および弾性率（0～5%および0～50%の伸長）の機械的性質は、200mm/分の引張り速度でDIN EN 53504に準拠して測定した。

【0210】

粘度は、サーモスタット付きRheotec RC30コーン/プレート粘度計（コーン直径50mm、コーン角1°、コーン先端/プレート距離0.05mm、剪断速度10 s⁻¹）を用いて測定した。

【0211】

ヒドロキシアミジンまたはヒドロキシグアニジンの調製：

グアニジンH1：1-（2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル）-2,3-ジイソプロピルグアニジン

丸底フラスコ中で23.14gの2-（2-アミノエトキシ）エタノール（Huntsman製のDiglycolamine（登録商標）剤）と25.24gのN,N'-ジイソプロピルカルボジイミド（Sigma-Aldrich製）とを混合し、混合物を攪拌しながら120℃に加熱した。規則的間隔で反応混合物をFT-IR分光法により分析した。2時間後、約2120 cm⁻¹のカルボジイミドバンドは完全に消失した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去した。これにより56.50gの低臭気性淡黄色油を得た。

FT-IR：3354（O-H），2963，2921，2865，1616（C=N），1524，1465，1362，1337，1178，1121，1066，884，829，715。

【0212】

アミジンH2：1-（2-ヒドロキシエチル）-2-メチル-1,4,5,6-テトラヒドロピリミジン

丸底フラスコ中で11.91gのN-（3-アミノプロピル）-2-アミノエタノールと15.94gのトリメチルオルトアセテートと0.32gのランタン（III）トリフルオロメタンスルホネートとを24時間にわたり攪拌しながら120℃に加熱した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去し、残留物を減圧蒸留した。これにより0.1mbarで130～135℃の沸騰温度を有する14.44gの無色の低臭気性油を得た。これはGCスペクトルによれば98%の含有率のアミジンA1を有し、室温で放置すると結晶化して白色固体を形成する。

¹H-NMR（CDCl₃）：1.83（五重項，2H，J=5.6，NCH₂CH₂CH₂N），2.02（s，3H，CH₃），3.24（t，2H，J=5.8，NCH₂CH₂OH），3.31（m，4H，NCH₂CH₂CH₂N），3.69（t，2H，J=5.7，NCH₂CH₂OH）。

FT-IR：3214，3177，2996，2925，2843，1630，1542，1475，1438，1380，1360，1322，1294，1273，1204，1191，1139，1114，1095，1035，1009，977，915，875，839，731。

【0213】

使用したアルコキシシラン：

AMMO 3-アミノプロピルトリメトキシシラン（Silquest（登録商標）A-1110、Momentive製）

VTMO ビニルトリメトキシシラン（Silquest（登録商標）A-171、Momentive製）

VTEO ビニルトリエトキシシラン（Silquest（登録商標）A-151、Momentive製）

TEOS テトラエトキシシラン（=テトラエチルオルトシリケート）（Sigma-Aldrich）

【0214】

式(IVa)で示されるシランの調製:

シランW1: 3-アミノプロピルジメトキシ-2-(2-アミノエトキシ)エトキシシラン

丸底フラスコ中で31.00gの2-(2-アミノエトキシ)エタノール(Diglycolamine(登録商標)剤、Huntsman製)と50.25gのAMMOとを混合し、混合物を100で20時間加熱し、そしてメタノールを100mbarで留去した。その時点でロータリーエバポレーターを用いて2時間にわたり反応混合物を120かつ10mbarで濃縮した。これにより65.17gの低臭気性無色油を得た。

FT-IR: 3370, 3289, 2928, 2860, 2840, 1663, 1597, 1457, 1411, 1352, 1294, 1243, 1190, 1074, 958, 908, 858, 802, 696.

10

【0215】

式(I)で示されるシランの調製:

シランK1: 1-(2-(2-(3-アミノプロピルジメトキシシリルオキシ)エトキシ)エチル)-2,3-ジイソプロピルグアニジン

丸底フラスコ中で2.31gの以上で調製したグアニジンH1と1.79gのAMMOとを混合し、混合物を15時間にわたり窒素雰囲気下90で加熱した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去した。これにより高純度(NMR分析による)でシランK1を含有する3.79gの低粘度の淡黄色無臭油を得た。

20

¹H-NMR(CDCl₃): 0.66(m, 2H, CH₂Si), 1.13(d, J = 6.4, 12H, NCH(CH₃)₂), 1.55(m, 2H, CH₂CH₂Si), 2.66(m, 2H, CH₂NH₂), 3.27(m, 2H, NCH(CH₃)₂), 3.49-3.66(m, 12H, SiOCH₃およびCH₂OCH₂CH₂N), 3.89(m, 2H, CH₂-CH₂OSi).

FT-IR: 2961, 2929, 2866, 2840, 1633(C=N), 1516, 1465, 1455, 1361, 1339, 1328, 1183, 1099, 963, 809, 715.

【0216】

シランK2: 1-(2-(2-(ビニルジメトキシシリルオキシ)エトキシ)エチル)-2,3-ジイソプロピルグアニジン

30

丸底フラスコ中で1.25gの以上で調製したグアニジンH1と1.51gのVTMO(ビニルトリメトキシシラン)とを混合し、混合物24時間にわたり窒素雰囲気下120で加熱した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去した。これによりシランK2と未反応ヒドロキシグアニジンH1とを約80:20(NMR分析による)の比で含有する1.54gの低粘度の淡黄色無臭油を得た。

¹H-NMR(CDCl₃)(シランK2の信号のみ): 1.08-1.18(s, 12H, NCHMe₂), 3.27(m, 2H, NCHMe₂), 3.47-3.74(m, 12H, SiOMeおよびCH₂OCH₂CH₂N), 3.90(m, 2H, CH₂OSi), 5.83-6.17(m, 3H, CH₂=CHSi).

40

FT-IR: 3347, 2965, 2927, 2867, 1618(C=N), 1526, 1465, 1407, 1364, 1338, 1282, 1117, 1066, 1031, 962, 885, 752.

【0217】

シランK3: 1-(2-(2-(ビニルジエトキシシリルオキシ)エトキシ)エチル)-2,3-ジイソプロピルグアニジン

丸底フラスコ中で1.81gの以上で調製したグアニジンH1と2.98gのVTEO(ビニルトリエトキシシラン)とを混合し、混合物を48時間にわたり窒素雰囲気下120で加熱した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去した。これによりシランK3と未反応ヒドロキシグアニジンH1とを約80:20(NMR分析による)の

50

比で含有する 2.77 g の低粘度の淡黄色無臭油を得た。

^1H -NMR (CDCl₃) (シラン K3 の信号のみ): 1.08 - 1.18 (s, 12H, NCHMe₂), 1.30 (m, 6H, CH₃CH₂OSi), 3.27 (m, 2H, NCHMe₂), 3.55 - 3.74 (m, 6H, CH₂OCH₂CH₂N), 3.79 - 3.93 (m, 6H, CH₃CH₂OSi), 5.83 - 6.17 (m, 3H, CH₂=CHSi).

FT-IR: 3366, 2966, 2927, 2882, 1638 (C=N), 1505, 1455, 1406, 1383, 1362, 1328, 1296, 1075, 1010, 961, 782, 759, 716.

【0218】

シラン K4: 1 - (2 - (2 - (トリエトキシシリルオキシ)エトキシ)エチル) - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン

丸底フラスコ中で 1.24 g の以上で調製したグアニジン H1 と 1.74 g の TEOS (テトラエトキシシラン) とを混合し、混合物を 24 時間にわたり窒素雰囲気下 120 で加熱した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去した。これによりシラン K4 と未反応ヒドロキシグアニジン H1 とを約 80:20 (NMR 分析による) の比で含有する 2.16 g の低粘度の淡黄色無臭油を得た。

^1H -NMR (CDCl₃) (シラン K4 の信号のみ): 1.08 - 1.18 (s, 12H, NCHMe₂), 1.30 (m, 9H, CH₃CH₂OSi), 3.27 (m, 2H, NCHMe₂), 3.55 - 3.74 (m, CH₂CH₂OCH₂CH₂N の 6H), 3.79 - 3.93 (m, 8H, CH₃CH₂OSi および CH₂CH₂OCH₂CH₂N の 2H).

FT-IR: 3363, 2966, 2928, 2887, 1634 (C=N), 1514, 1465, 1383, 1363, 1338, 1298, 1250, 1073, 967, 792, 712.

【0219】

シラン K5: 1 - (2 - (3 - アミノプロピルジメトキシシリルオキシ)エチル) - 2 - メチル - 1, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン

丸底フラスコ中で 3.59 g の以上で調製したアミジン H2 と 4.43 g の AMMO とを混合し、混合物を 100 で 5 時間加熱し、そしてメタノールを 100 mbar で留去した。その時点でロータリーエバポレーターを用いて 2 時間にわたり反応混合物を 120 かつ 10 mbar で濃縮した。これにより 6.63 g の黄色無臭油を得た。

^1H -NMR (CDCl₃): 0.67 (m, 2H, CH₂Si), 1.05 (s, 2H, NH₂), 1.55 (s, 2H, CH₂CH₂Si), 1.77 - 1.85 (m, 2H, N-CH₂-CH₂-CH₂-N), 2.0 (s, 3H, CH₃-C), 2.68 (s, 2H, SiCH₂CH₂CH₂NH₂), 3.20 - 3.37 (m, 6H, CH₂N), 3.57 (m, 6H, OCH₃), 3.84 (m, 2H, SiOCH₂).

FT-IR: 3269, 2924, 2838, 1617 (C=N), 1481, 1420, 1376, 1352, 1317, 1292, 1247, 1189, 1079, 1064, 1014, 942, 922, 784, 694.

【0220】

シラン K6: 1 - (3 - (2 - (2 - (2, 3 - ジイソプロピルグアニジノ)エトキシ)エトキシ)ジメトキシシリル)プロピル - 2, 3 - ジイソプロピルグアニジン

丸底フラスコ中で 8.24 g の以上で調製したシラン W1 と 11.13 g の N, N' - ジイソプロピルカルボジイミド とを混合し、混合物を攪拌しながら 120 に加熱した。規則的間隔で反応混合物を FT-IR 分光法により分析した。11 時間後、約 2120 cm⁻¹ のカルボジイミドバンドは完全に消失した。その時点で反応混合物から揮発性成分を減圧下で除去した。これにより 15.69 g の低臭気性無色油を得た。

^1H -NMR (CDCl₃): 0.7 (m, 2H, CH₂Si), 1.12 (d, 24H, J = 6.1 Hz, CH₃-CHN), 1.64 (s, 2H, CH₂CH₂Si), 2

10

20

30

40

50

． 9 9 (m , 2 H , S i C H ₂ C H ₂ C H ₂ N H) , 3 . 2 6 (m , 2 H , O C H ₂ C H ₂ N H) , 3 . 4 8 - 3 . 6 5 (m , 1 2 H , O C H ₃ および O C H ₂) , 3 . 6 5 - 3 . 8 (m , 4 H , C H ₃ C H) , 3 . 8 9 (m , 2 H , S i O C H ₂) .
 F T - I R : 3 3 6 8 , 2 9 6 1 , 2 9 3 0 , 2 8 6 8 , 2 8 4 0 , 1 6 3 3 (C = N) , 1 5 0 5 , 1 4 6 5 , 1 3 6 0 , 1 3 2 8 , 1 1 8 1 , 1 0 8 1 , 9 6 4 , 8 1 1 , 7 1 2 .

【 0 2 2 1 】

シラン基を含有するポリエーテルの調製：

ポリマー S T P - 1：

湿分の不在下で 1 0 0 0 g の A c c l a i m (登録商標) 1 2 2 0 0 ポリオール (低不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオール、Bayer 製、OH 価 1 1 . 0 m g K O H / g) と、4 3 . 6 g のイソホロンジイソシアネート (I P D I、V e s t a n a t (登録商標) I P D I、E v o n i k 製) と、1 2 6 . 4 g のジイソデシルフタレート (D I D P) と、0 . 1 g のビスマストリス (ネオデカノエート) (D I D P 中 1 0 w t %) と、を連続撹拌しながら 9 0 に加熱し、滴定分析により決定される遊離イソシアネート基の量が 0 . 6 3 w t % の安定レベルに達するまで、その温度で放置した。次いで、6 3 . 0 g のジエチル N - (3 - トリメトキシシリルプロピル) アミノスクシネート (3 - アミノプロピルトリメトキシシランとジエチルマレエートとの付加物、米国特許第 5 , 3 6 4 , 9 5 5 号明細書の詳細に従って調製) を混合導入し、F T - I R 分光法により遊離イソシアネートがもはや検出されなくなるまで混合物を 9 0 で撹拌した。トリメトキシシラン基を含有しかつ約 6 8 8 0 g / e q (初期量から計算) のシラン当量を有する得られたポリエーテルは、室温に冷却して湿分の不在下で保存した。

【 0 2 2 2 】

ポリマー S T P - 2：

湿分の不在下で 1 0 0 0 g の A c c l a i m (登録商標) 1 2 2 0 0 ポリオール (低不飽和度を有するポリオキシプロピレンジオール、Bayer 製、OH 価 1 1 . 0 m g K O H / g) と、4 3 . 6 g のイソホロンジイソシアネート (I P D I、V e s t a n a t (登録商標) I P D I、E v o n i k 製) と、1 2 6 . 4 g のジイソデシルフタレート (D I D P) と、0 . 1 g のビスマストリス (ネオデカノエート) (D I D P 中 1 0 w t %) と、を連続撹拌しながら 9 0 に加熱し、滴定分析により決定される遊離イソシアネート基の量が 0 . 6 4 w t % の安定段階に達するまで、その温度で放置した。次いで、7 0 . 6 g のジエチル N - (3 - トリエトキシシリルプロピル) アミノスクシネート (3 - アミノプロピルトリエトキシシランとジエチルマレエートとの付加物) を混合導入し、F T - I R 分光法により遊離イソシアネートがもはや検出されなくなるまで混合物を 9 0 で撹拌した。トリエトキシシラン基を含有しかつ約 6 9 2 0 g / e q (初期量から計算) のシラン当量を有する得られたポリエーテルは、室温に冷却して湿分の不在下で保存した。

【 0 2 2 3 】

使用した市販の触媒およびそれらの略号：

D B U 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデク - 7 - エン (L u p r a g e n (登録商標) N 7 0 0、B A S F 製)

T M G 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルグアニジン (S i g m a - A l d r i c h 製)
 I B A Y ビス (エチルアセトアセタト) ジイソブトキシチタン (I V) (T y z o r (登録商標) I B A Y、D o r f K e t a l 製)

【 0 2 2 4 】

シラン基を含有するポリマーに基づく組成物：

表 1 ~ 6 で「 (R e f) 」と記された比較例は顕著である。

【 0 2 2 5 】

組成物 Z 1 ~ Z 9：

9 6 . 5 g のポリマー S T P - 1 と 0 . 5 g のビニルトリメトキシシランと 3 . 0 g の 3 - アミノプロピルトリメトキシシランとの組成物を表 1 に従って明記された量で種々の

10

20

30

40

50

触媒と組み合わせ、保存前および保存後に標準条件下で混合物の粘度およびスキン形成時間（SFT）を試験した。この場合、スキン形成時間は、シラン基の架橋反応に対する触媒の活性すなわち架橋速度の尺度として機能し、保存後の粘度およびスキン形成時間の変化は、保存安定性の尺度である。さらに、表面が要求通り乾燥しているかもしくはグリーシーな膜を形成したか（これは硬化プラスチックとの相溶性が不十分なことによる触媒の滲出の指標である）かつ/または表面がタッキーであるか（これは不完全硬化の指標である）を確認するために、標準条件下で24時間後の適用混合物を試験した。さらに、混合物から2mmの膜を生成し、標準条件下で7日間放置して硬化させ、そして機械的性質を試験した。結果は表1および2に再現されている。「Comp」は組成物の略語である。

【0226】

10

【表1】

表1:

Comp.	触媒	量	濃度 ¹	粘度 [Pa·s]			SFT	
				開始時	保存後 ²	増加	開始時	保存後 ²
Z1	シラン K1	0.69 g	1.9	21.3	28.2	32%	13'	21'
Z2	シラン K2	0.59 g	1.9	28.8	35.5	23%	15'	12'
Z3	シラン K3	0.63 g	1.9	26.7	34.9	31%	16'	15'
Z4	シラン K4	0.66 g	1.9	27.8	36.1	30%	14'	11'
Z5	シラン K5	0.53 g	1.9	22.4	24.7	10%	25'	24'
Z6	シラン K6	0.46 g	1.9	21.8	36.7	68%	13'	13'
Z7 (Ref)	DBU	0.28 g	1.9	27.2	36.9	36%	25'	29'
Z8 (Ref)	TMG	0.21 g	1.9	22.3	24.6	10%	65'	75'
Z9 (Ref)	アミジン H2	0.26 g	1.9	22.2	25.0	13%	79'	62'

¹ シラン基を含有するポリエーテル 100g 当たりのアミジン基またはグアニジン基の mmol。

² 60°Cの密閉容器内で7日間。

20

【0227】

30

【表2】

表2:

Comp.	表面 24時間後	引張り強度	破断点 伸び	弾性率	
				0-5%	0-50%
Z1	乾燥	0.75 MPa	99%	0.99 MPa	0.77 MPa
Z2	乾燥	0.66 MPa	84%	1.26 MPa	0.81 MPa
Z3	乾燥	0.72 MPa	107%	0.87 MPa	0.77 MPa
Z4	乾燥	0.67 MPa	82%	1.30 MPa	0.83 MPa
Z5	乾燥	0.77 MPa	118%	1.21 MPa	0.80 MPa
Z6	乾燥	0.73 MPa	103%	1.21 MPa	0.82 MPa
Z7 (Ref)	グリーシー	0.58 MPa	72%	1.16 MPa	0.77 MPa
Z8 (Ref)	スティッキー	0.62 MPa	90%	1.19 MPa	0.75 MPa
Z9 (Ref)	乾燥	0.67 MPa	90%	1.19 MPa	0.80 MPa

40

【0228】

組成物 Z10 ~ Z14 :

50

95.9 g のポリマー S T P - 2 と 0.4 g のビニルトリエトキシシランと 3.7 g の N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシランとの組成物を表 3 に従って明記された量で種々の触媒と組み合わせ、組成物 Z 1 に対して記載したように、混合物の粘度、スキン形成時間 (S F T)、表面の性質、および機械的性質を試験した。結果は表 3 および 4 に再現されている。「C o m p」は組成物の略語である。

【 0 2 2 9 】

【表 3】

表 3:

Comp.	触媒	量	濃度 ¹	粘度 [Pa·s]			SFT	
				開始時	保存後 ²	増加	開始時	保存後 ²
Z10	シラン K1	1.38 g	3.8	28.1	33.2	18%	1h 47'	1h 15'
Z11	シラン K3	1.25 g	3.8	28.9	34.4	19%	1h 20'	1h 8'
Z12	シラン K4	1.31 g	3.8	28.9	34.6	20%	2h 25'	1h 10'
Z13 (Ref)	DBU	0.55 g	3.8	48.8	58.1	19%	2h 7'	2h 35'
Z14 (Ref)	TMG	0.42 g	3.8	44.5	53.4	20%	>12h	>12h

¹ シラン基を含有するポリエーテル 100g 当たりのアミジン基またはグアニジン基の mmol。

² 60°C の密閉容器内で 7 日間。

【 0 2 3 0 】

【表 4】

Table 4:

Comp.	表面 24 時間後	引張り 強度	破断点 伸び	弾性率	
				0-5%	0-50%
Z10	わずかに タッキー	0.65 MPa	139%	0.73 MPa	0.56 MPa
Z11	わずかに タッキー	0.65 MPa	139%	0.51 MPa	0.55 MPa
Z12	わずかに タッキー	0.62 MPa	123%	0.63 MPa	0.58 MPa
Z13 (Ref)	グリーシー、 かなり スティッキー	0.43 MPa	157%	0.28 MPa	0.28 MPa
Z14 (Ref)	きわめて スティッキー	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.= 測定せずまたは測定不可。

【 0 2 3 1 】

組成物 Z 1 5 ~ Z 1 8 :

プラネタリーミキサー中で 36.2 g のポリマー S T P - 1 と、60.2 g の粉碎チョーク (O m y a c a r b (登録商標) 5 G U、O m y a 製) と、以下に記載されるように作製した 1.2 g のチキソトロピーペーストと、1.2 g のビニルトリメトキシシランと、1.2 g の 3 - アミノプロピルトリメトキシシランと、種々の触媒と、を表 5 に従って明記された量で組み合わせ、組成物 Z 1 に対して記載したように、混合物のスキン形成時間 (S F T)、表面の性質、および機械的性質を試験した。結果は表 5 に再現されている。「C o m p」は組成物の略語である。

【 0 2 3 2 】

チキソトロピーペーストは、300 gのジイソデシルフタレート（Palatino 1（登録商標）Z、BASF製）と48 gの4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート（Desmodur（登録商標）44MCL、Bayer製）とを真空ミキサーに仕込んで、初期仕込み物を穏やかに加熱し、続いて激しく攪拌しながら27 gのn-ブチルアミンを徐々に滴下することにより作製した。得られたペーストを減圧下で冷却しながらさらに1時間攪拌した。

【 0 2 3 3 】

【表5】

表 5:

Comp.	触媒	量	濃度 ¹	SFT	表面 24時間後	引張り 強度	破断点 伸び	弾性率 [MPa] 0-5% 0-100%	
Z15	シラン K1	0.15 g	0.4	25'	乾燥	3.0 MPa	106%	5.9	2.8
Z16	シラン K3	0.27 g	0.8	11'	乾燥	2.9 MPa	116%	5.3	2.6
Z17	シラン K4	0.29 g	0.8	17'	乾燥	3.1 MPa	103%	5.3	3.0
Z18 (Ref)	DBU	0.12 g	0.8	25'	わずかに グリーシー	2.5 MPa	103%	6.1	2.8

¹ 組成物 100g 当たりのアミジン基またはグアニジン基の mmol。

【 0 2 3 4 】

組成物 Z 1 9 ~ Z 2 2 :

プラネタリーミキサー中で36.2 gのポリマーSTP-2と、60.2 gの粉碎チョーク（Omyacarb（登録商標）5GU、Omya製）と、組成物Z15に対して記載したように作製した1.2 gのチキソトロピーペーストと、1.2 gのビニルトリエトキシシランと、1.2 gの3-アミノプロピルトリエトキシシランと、種々の触媒と、を表6に従って明記された量で組み合わせ、組成物Z1に対して記載したように、混合物のスキン形成時間（SFT）、表面の性質、および機械的性質を試験した。結果は表6に再現されている。「Comp」は組成物の略語である。

【 0 2 3 5 】

【表6】

表 6:

Comp.	触媒	量	濃度 ¹	SFT	表面 24時間後	引張り 強度	破断点 伸び	弾性率 [MPa] 0-5% 0-100%	
Z19	シラン K1	0.98 g	2.6	118'	わずかに タツキー	2.6 MPa	137%	5.6	2.3
Z19	シラン K3	0.89 g	2.6	85'	ほとんど 乾燥	3.1 MPa	181%	5.2	2.4
Z20	シラン K4	0.93 g	2.6	100'	ほとんど 乾燥	4.3 MPa	156%	5.2	3.1
Z22 (Ref)	DBU	0.40 g	2.6	83'	わずかに グリーシー	2.5 MPa	155%	4.0	2.0

¹ シラン基を含有するポリエーテル 100g 当たりのアミジン基またはグアニジン基の mmol。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

C 0 9 J 183/04

(72)発明者 リタ・カンナス

スイス・CH - 8 6 0 0 ・デューベンドルフ・ラングハーグヴェーク・2

審査官 阿久津 江梨子

(56)参考文献 中国特許出願公開第1 0 1 0 9 6 3 5 9 (C N , A)

特開2 0 0 2 - 2 0 8 4 3 3 (J P , A)

REGISTRY(STN)[online], 2014.10.21[検索日 2018.11.21]CAS登録番号 1629473-62-6Selected Organic Reactions Database

Koech, Phillip K.; Zhang, Jian; Kutnyakov, Igor V.; Cosimbescu, Lelia; , Low viscosity alkanolguanidine and alkanolamidine liquids for CO2 capture, RSC Advances , 2 0 1 3 年 , 3(2) , 566-572

Koech, Phillip K.; Heldebrant, David J.; Lee, Suh-Jane; , Synthesis, characterization and application of alkanolamidines and alkanolguanidines in CO2 capture, Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry , 2 0 1 1 年 , 5 6(1) , 222-223

Heldebrant, David J.; Koech, Phillip K.; Ang, M. Trisha C.; Liang, Chen; , Reversible zwitterionic liquids, the reaction of alkanol guanidines, alkanol amidines, and diamines with CO2, Green Chemistry , 2 0 1 0 年 , 12(4) , 713-721

Arnold, Polly L.; Casely, Ian J.; Turner, Zoe R.; Bellabarba, Ronan; , Magnesium and zinc complexes of functionalised, saturated N-heterocyclic carbene ligands: carbene lability and functionalisation, and lactide polymerisation catalysis, Dalton Transactions , 2 0 0 9 年 , (35) , 7236-7247

Meng, Tao; Su, Hao-ran; Binkert, Christoph; Fischli, Walter; Zhou, Ling; , Identification of non-peptidic neuromedin U receptor modulators by a robust homogeneous screening assay, Acta Pharmacologica Sinica , 2 0 0 8 年 , 29(4) , 517-527

Clavier, Herve; Coutable, Ludovic; Toupet, Loic; Guillemin, Jean-Claude; , Design and synthesis of new bidentate alkoxy-NHC ligands for enantioselective copper-catalyzed conjugate addition, Journal of Organometallic Chemistry , 2 0 0 5 年 , 690(23) , 5237-5254

Isobe, Toshio; Fukuda, Keiko; Yamaguchi, Kentaro; Seki, Hiroko; , Modified Guanidines as Potential Chiral Superbases. 3. Preparation of 1,4,6-Triazabicyclooctene Systems and 1,4-Disubstituted 2-Iminoimidazolidines by the 2-Chloro-1,3-dimethylimidazolium Chloride-Induced Cyclization of Guanidines with a Hydroxyethyl Substituent, Journal of Organic Chemistry , 2 0 0 0 年 , 65(23) , 7779-7785

Albert, Joan; Davies, Stephen G. , Stereoselective α -methylation of N-methyl benzylamine via a combination of chromium tricarbonyl and chiral formamidine methodologies, Tetrahedron Letters , 1 9 8 9 年 , 30(43) , 5945-8Meyers, A. I.; Fuentes, Lelia M.; Kubota, Yoshikazu , Enantioselective alkylation of α -amino carbanions. The synthesis of (S)-1-alkyl-1,2,3,4 tetrahydroisoquinolines, Tetrahedron , 1 9 8 4 年 , 40(8) , 1361-70

Zhang, Yan; Kee, Choon Wee; Lee, Richmond; Fu, Xiao; , Guanidine-catalyzed enantioselective desymmetrization of meso-aziridines, Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom) , 2 0 1 1 年 , 47(13) , 3897-3899

Stefanska, Barbara; Falkowski, Leonard , Reaction of N,N-dimethylformamide dimethyl ace

tal with amino sugars, Polish Journal of Chemistry, 1982年, 56(4-5-6), 855-7

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07F 7/18

C08K 5/29

C08L 83/04

C09D 183/04

C09J 183/04

CAplus/REGISTRY(STN)