

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5771048号
(P5771048)

(45) 発行日 平成27年8月26日(2015.8.26)

(24) 登録日 平成27年7月3日(2015.7.3)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G	18/10	(2006.01)	CO8G 18/10
CO8G	18/22	(2006.01)	CO8G 18/22
CO8G	18/83	(2006.01)	CO8G 18/83

請求項の数 3 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2011-84016 (P2011-84016)	(73) 特許権者	000105648 コニシ株式会社
(22) 出願日	平成23年4月5日(2011.4.5)		大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
(65) 公開番号	特開2012-219128 (P2012-219128A)	(72) 発明者	野村 幸弘 埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内
(43) 公開日	平成24年11月12日(2012.11.12)	(72) 発明者	乾 純 埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35 コニシ株式会社基礎研究所内
審査請求日	平成26年3月25日(2014.3.25)	(72) 発明者	佐藤 慎一 埼玉県さいたま市桜区西堀5-3-35 コニシ株式会社基礎研究所内
		審査官	山村 周平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリル化ウレタン系樹脂及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程 X 及び工程 Y を順に備えることを特徴とする、硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法。

工程 X : 1 分子内に平均 1.3 ~ 3.0 個の水酸基を有するポリオール化合物 (A) と、1 分子内に平均 1.3 ~ 3.0 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物 (B) とを、インジウム系化合物 (C) であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムを触媒として用いて反応させることによって、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂 (1) を合成する工程。

工程 Y : 上記工程 X で得られた、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂 (1) に対して、当該イソシアネート基と反応し得る活性水素基を分子内に有する架橋性シラン化合物 (D) を反応させることによって、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成する工程。

【請求項2】

上記架橋性シラン化合物 (D) が有する活性水素基が、第 2 級アミノ基又はメルカプト基であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法。

【請求項3】

上記ポリオール化合物 (A) が、ポリオキシアルキレンポリオールであることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、架橋性シリル基が水（水分、湿気）により縮合することによって硬化する硬化性シリル化ウレタン系樹脂及びその製造方法に関し、具体的には、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色が少ない硬化性シリル化ウレタン系樹脂及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

主鎖が有機重合体であり、その分子内にウレタン基及び架橋性シリル基を有する樹脂は、一般的にシリル化ウレタン系樹脂と総称され、例えば、特許文献1～6に見られるように、シーリング材、接着剤、粘着剤、塗料等のベースポリマー又はその原料として幅広く利用されている。該シリル化ウレタン系樹脂は、原料となるポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、アミノシラン化合物又はメルカプトシラン化合物を種々組み替えることが可能であり、それによって様々な性能を付与できることから、非常に有用な機能性樹脂である。

10

【0003】

上記のようなシリル化ウレタン系樹脂を製造する際、その中間体として、ポリオール化合物及びポリイソシアネート化合物を反応させる（以下、ウレタン化反応と呼ぶことがある）ことで得られるイソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを経由したのち、アミノシラン化合物又はメルカプトシラン化合物等の活性水素基含有アルコキシシラン化合物を反応させる（以下、シリル化反応と呼ぶことがある）のが一般的である。このようなウレタン化反応及びシリル化反応の各工程においては、反応触媒として有機スズ化合物が一般的に用いられる。有機スズ化合物を触媒として用いると上記反応が非常にスムーズに進行するうえ、着色の少ないシリル化ウレタン系樹脂が得られる。

20

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特公昭46-030711号

【特許文献2】特開平11-100427号公報

【特許文献3】再表98/058007号公報

【特許文献4】特開2000-169544号公報

【特許文献5】特開2000-119368号公報

【特許文献6】特表2003-503564号公報

30

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

しかしながら、従来触媒として用いられてきた有機スズ化合物については、近年その毒性が問題となっているものがある。特に、ジブチルスズ化合物には副生成物として生体毒性の懸念のあるトリブチルスズ化合物が極微量ではあるが含有される可能性があり、その使用は近年制限され始めた。そこで、有機スズ化合物としては、トリブチルスズ化合物を含有しないジオクチルスズ化合物が使用されるようになってきたが、該ジオクチルスズ化合物にもトリオクチルスズ化合物が極微量含有され、該トリオクチルスズ化合物も毒性の懸念がある可能性があることが認識され始めた。そのため、有機スズ化合物を反応触媒として使用しないシリル化ウレタン系樹脂の開発が望まれていた。特に、着色の少ないシリル化ウレタン系樹脂の開発が望まれていた。

40

【0006】

すなわち、本発明が解決しようとする課題は、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色が少ない硬化性シリル化ウレタン系樹脂及びその製造方法を得ることである。

【課題を解決するための手段】

50

【 0 0 0 7 】

このような問題を解決するために、本発明者らは、鋭意研究の結果、インジウム系化合物（C）であるトリス（アセチルアセトナト）インジウムを触媒として用いた場合、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色の少ないシリル化ウレタン系樹脂が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明は次の第 1 ~ 3 の発明から構成される。

【 0 0 1 2 】

第 1 の発明は、以下の工程 X 及び工程 Y を順に備えることを特徴とする、硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法に関するものである。

工程 X : 1 分子内に平均 1 . 3 ~ 3 . 0 個の水酸基を有するポリオール化合物（A）と、1 分子内に平均 1 . 3 ~ 3 . 0 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物（B）とを、インジウム系化合物（C）であるトリス（アセチルアセトナト）インジウムを触媒として用いて反応させることによって、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂（1）を合成する工程。

工程 Y : 上記工程 X で得られた、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂（1）に対して、当該イソシアネート基と反応し得る活性水素基を分子内に有する架橋性シラン化合物（D）を反応させることによって、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成する工程。

ウレタン化反応及びシリル化反応の触媒として、インジウム系化合物（C）であるトリス（アセチルアセトナト）インジウムを用い、上記の造方法を採用することで、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色が少ない硬化性シリル化ウレタン系樹脂を容易に得ることができる。

【 0 0 1 3 】

第 2 の発明は、上記架橋性シラン化合物（D）が有する活性水素基が、第 2 級アミノ基又はメルカプト基であることを特徴とする、第 1 の発明に係る硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法に関するものである。

架橋性シラン化合物が有する活性水素基が上記のものであると、特に粘度が低いシリル化ウレタン系樹脂を得ることができる。

【 0 0 1 4 】

第 3 の発明は、上記ポリオール化合物（A）が、ポリオキシアルキレンポリオールであることを特徴とする、第 1 又は第 2 の発明に係る硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法に関するものである。

ポリオール化合物が上記のものであると、特に硬化後の皮膜物性に優れたシリル化ウレタン系樹脂を得ることができる。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明は、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色の少ない、架橋性シリル基が水（水分、湿気）により縮合することによって硬化する硬化性シリル化ウレタン系樹脂及びその効果的な製造方法である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を実施するための形態を、詳細に説明する。なお、本発明はこれらの例示にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々の変更を加え得ることは勿論である。

以下、本発明の硬化性シリル化ウレタン系樹脂を得るための各原料成分について説明した後、その製造方法について説明する。

【 0 0 1 8 】

[硬化性シリル化ウレタン系樹脂について]

本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、分子内にウレタン基及び架橋性シリル基を有する樹脂である。この硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、1分子内に特定個数の水酸基を有するポリオール化合物(A)と、1分子内に特定個数のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(B)とを、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムを触媒として用いて反応させることによって合成された、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂(1)に対して、次いで、上記ウレタン系樹脂(1)が有するイソシアネート基に対して、当該イソシアネート基と反応し得る活性水素基を分子内に有する架橋性シラン化合物(D)を反応させることによって合成される。

10

ここで、上記ウレタン基は、ポリオール化合物(A)が有する水酸基と、イソシアネート化合物(B)が有するイソシアネート基との反応により生成する結合基である。また、上記架橋性シリル基は上記架橋性シラン化合物(D)がその分子内に有している架橋性シリル基が樹脂の分子内に導入されたものである。

【0019】

[ポリオール化合物(A)について]

本発明におけるポリオール化合物(A)は、1分子内に平均1.3~3.0個の水酸基を有する化合物である。当該水酸基は後述するポリイソシアネート化合物(B)が有するイソシアネート基と反応して、本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂中のウレタン基を形成する。該ポリオール化合物(A)には、一般的にウレタン系樹脂の原料として用いられるポリオール化合物が利用できる。

20

なお、本発明における「1分子内の水酸基の平均個数」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)等により測定される数平均分子量と、水酸基価(試料1g中の水酸基と当量の水酸化カリウムのミリグラム数(JIS K 1557-1)、単位:mg KOH/g)から、下式によって算出した値である。

$$[\text{水酸基の平均個数}] = \{ [\text{数平均分子量}] \times [\text{水酸基価}] \} \div 56100$$

【0020】

上記ポリオール化合物(A)の具体例としては、ポリエーテル骨格、ポリエステル骨格、ポリカーボネート骨格、ポリオレフィン骨格、ポリビニル骨格、ポリアクリル骨格、ポリブタジエン骨格、ポリイソブレン骨格等の従来公知の主鎖構造を1種又は2種以上有するポリオール化合物が例示される。その他、ポリシロキサン骨格を有するポリオールや、フッ素原子、珪素原子、硫黄原子又はロジン骨格を有する有機基を含有するポリオール化合物が挙げられ、使用目的や求める性能に応じて、適宜ポリオール化合物を単独あるいは複数混合して用いればよい。これらの中では、その汎用性からポリエーテルポリオールが、高耐候性・耐熱性の観点からアクリルポリオールが好適に用いられ、低粘度なシリル化ウレタン系樹脂を調製できることから、ポリエーテルポリオールが最も好適に用いられる。

30

【0021】

ポリオール化合物(A)の分子量としては、数平均分子量500~500,000のものが好ましく、1,000~100,000のものがより好ましく、2,000~20,000のものが特に好ましい。分子量が500を下回ると主鎖骨格による効果が十分発現されない場合があり、分子量が500,000を上回ると粘度が高くなり過ぎることがあり溶剤等で希釈するなどの処置が必要となる場合がある。本発明におけるポリオール化合物(A)の分子1個あたりの平均水酸基数は、平均1.3~3.0個有するものであるが、より好ましくは平均1.5~2.5個であり、特に好ましくは平均1.7~2.3個であり、最も好ましくは1.8~2.1個である。平均1.3個を下回ると接着剤、シーリング材等に用いた際の硬化物に十分な強度が発現しない場合があり、平均3.0個を上回ると合成時に粘度が高くなり過ぎる場合がある。

40

【0022】

上記ポリオール化合物(A)に含まれる水酸基としては、第1級水酸基(水酸基に隣接す

50

る炭素原子が第1級炭素)、第2級水酸基(水酸基に隣接する炭素原子が第2級炭素)、3級水酸基(水酸基に隣接する炭素原子が3級炭素)が全て含まれる。これらのなかでは、第2級水酸基又は3級水酸基は、低粘度な硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成する際に好適に用いられ、第1級水酸基は反応性が高いことから、硬化性シリル化ウレタン系樹脂の合成時間を短くしたい場合に好適に用いられる。これらの水酸基は、求められる性能に応じて、使用する上記ポリオール化合物(A)中に単独あるいは複数種含まれていてもよいし、第1級水酸基、第2級水酸基又は第3級水酸基を含有するポリオール化合物(A)を単独あるいは複数混合して使用してもよい。

【0023】

[ポリイソシアネート化合物(B)について]

本発明におけるポリイソシアネート化合物(B)は、1分子内に平均1.3~3.0個のイソシアネート基を有する化合物である。当該イソシアネート基は、前述のポリオール化合物(A)が有する水酸基と反応して本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂中のウレタン基を形成するとともに、後述する架橋性シラン化合物(D)が有する活性水素基と反応して本発明の硬化性シリル化ウレタン系樹脂の分子内に架橋性シリル基を導入するため反応基となる。該ポリイソシアネート化合物(B)には、一般的にウレタン系樹脂の原料として用いられるポリイソシアネート化合物(Ba)が利用できる。また、ポリイソシアネート化合物(Ba)とモノイソシアネート化合物(Bb)を併用してもよい。

【0024】

上記ポリイソシアネート化合物(Ba)は、1分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、ジイソシアネート化合物及びそれ以外のポリイソシアネート化合物等である。上記ポリイソシアネート化合物としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-又は2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、1,3,5-トリイソシアネートシクロヘキサン等の脂環式ポリイソシアネート化合物、1,3-若しくは1,4-キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物等の芳香脂肪族ポリイソシアネート化合物、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物、フェニルジイソチオシアネート等硫黄原子を含むポリイソシアネート化合物等が利用できるが、これらに限定されるわけではない。これらのなかでは、耐光性・耐候性が求められる場合には、脂肪族ポリイソシアネート化合物あるいは脂環式ポリイソシアネート化合物が好適に用いられる。また、硬化性シリル化ウレタン系樹脂の合成時間を短縮したい場合は、反応性の高い芳香族ポリイソシアネート化合物が好適に用いられる。

【0025】

上記モノイソシアネート化合物(Bb)は、1分子内に1個のイソシアネート基を有するモノイソシアネート化合物である。上記ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族のジイソシアネート化合物等が挙げられ、より具体的には、オクチルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルメチルイソシアネート、フェニルイソシアネート、p-トルエンシルホニルイソシアネート等が利用できるが、これらに限定されるわけではない。

【0026】

上記ポリイソシアネート化合物(Ba)及び/又はモノイソシアネート化合物(Bb)は使用目的や求める性能に応じて、適宜単独あるいは複数混合して用いられればよい。その際には、好ましくは1分子内にイソシアネート基を平均1.1個以上、より好ましくは平均1.3個以上、特に好ましくは平均1.5個以上となるように併用すればよい。

【0027】

上記ポリイソシアネート化合物(B)に含まれるイソシアネート基としては、第1級イソ

10

20

30

40

50

シアネート基（イソシアネート基に隣接する炭素原子が第1級炭素）、第2級イソシアネート基（イソシアネート基に隣接する炭素原子が第2級炭素）、第3級イソシアネート基（イソシアネート基に隣接する炭素原子が第3級炭素）が全て含まれる。これらのイソシアネート基は、求められる性能に応じて、単独あるいは複数混合されていてもよい。

【0028】

[インジウム系化合物(C)について]

本発明におけるインジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムは、上記ポリオール化合物(A)中の水酸基と上記ポリイソシアネート化合物(B)中のイソシアネート基とを付加反応させてウレタン基を生成させる反応(ウレタン化反応)、及び、該ウレタン化反応で得られるウレタンプレポリマーが有するイソシアネート基と後述する架橋性シラン化合物(D)が有する活性水素基との反応(シリル化反応)を促進する化合物であり、分子内にインジウム原子を含む化合物である。本発明では触媒活性の観点から、トリス(アセチルアセトナト)インジウムが用いられる。尚、本明細書には、本発明の他にインジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムに代えて、酢酸インジウム(III)、2-エチルヘキサン酸インジウム(III)、ナフテン酸インジウム(III)等のインジウム錯体化合物を使用することについても記載する。

10

【0029】

インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムの添加量としては、特に限定されないが、ポリオール化合物(A)とポリイソシアネート化合物(B)との総計に対して、インジウム金属原子として0.10~2,000ppmが好ましく、1.0~1,000ppmがより好ましく、5.0~100ppmが特に好ましい。0.10ppmを下回ると、触媒効果が十分でない場合があり、2,000ppmを上回ると得られるウレタンプレポリマーの粘度が高くなりすぎる場合がある。

20

【0030】

[分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂(1)について]

本発明における分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂(1)(以下、単にウレタン系樹脂(1)と表記することがある)は、上記ポリオール化合物(A)と上記ポリイソシアネート化合物(B)とを、上記インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムを触媒として反応させることによって得られる。

30

この反応にあたっては、上記ポリオール化合物(A)が有する水酸基のモル数に対して、上記ポリイソシアネート化合物(B)が有するイソシアネート基のモル数が過剰となるように反応させることで、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂(1)を得ることができる。具体的には、上記ポリオール化合物(A)が有する水酸基のモル数に対する、上記ポリイソシアネート化合物(B)が有するイソシアネート基のモル数を「NCO/OH」で表すならば、NCO/OH=1.2~5.0が好ましく、NCO/OH=1.5~3.0がより好ましく、NCO/OH=1.8~2.5が特に好ましい。NCO/OHが1.2を下回ると得られるウレタン系樹脂(1)の粘度が高くなる。また、NCO/OHが5.0を上回ると得られるウレタン系樹脂(1)の粘度は低くなるものの、余剰のポリイソシアネート化合物(B)が多量に存在することになり、シリル化反応後に得られる硬化性シリル化ウレタン系樹脂を硬化させたときの物性が硬くなりすぎ、接着性及び接着強さのバランスが悪くなる場合がある。

40

上記ウレタン化反応においては、従来公知の反応条件を用いればよく、特に限定されない。一般的な反応条件としては、0~120の雰囲気下、30分~数日間反応させればよい。温度が高ければ反応時間は短くてよく、温度が低ければ反応時間を長くとりなど、反応温度及び反応時間は、必要に応じて便宜調整すればよい。さらに、必要に応じて反応溶媒を使用してもよい。

【0031】

50

〔架橋性シラン化合物(D)について〕

本発明における架橋性シラン化合物(D)は、イソシアネート基と反応し得る活性水素基と架橋性シリル基の双方を分子内に有する化合物である。

架橋性シラン化合物(D)が有するイソシアネート基に付加反応しうる基としては、第1級アミノ基、第2級アミノ基、メルカプト基、水酸基、カルボキシ基、又はエポキシ基等が挙げられる。架橋性シラン化合物(D)が有する活性水素基は、上記ウレタン系樹脂(1)が有するイソシアネート基と反応し、架橋性シリル基を硬化性シリル化ウレタン系樹脂に導入する際(シリル化反応)の反応基となる。本発明においては、その反応性の容易さや、入手の容易さ、及び、得られる硬化性シリル化ウレタン系樹脂が低粘度に設計できることなどから、第2級アミノ基又はメルカプト基が好適に用いられる。該架橋性シラン化合物(D)中の第2級アミノ基又はメルカプト基が、上記ポリオール化合物(A)と上記ポリイソシアネート化合物(B)とをインジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムを触媒として用いて反応させることによって合成されたウレタン系樹脂中のイソシアネート基に反応することで、硬化性シリル化ウレタン系樹脂が生成する。該架橋性シラン化合物(D)を使用する際には、単一構造の化合物を用いてもよいし、構造の異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。

10

【0032】

上記架橋性シラン化合物(D)中には、架橋性シリル基が存在する。本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂が有する架橋性シリル基は、架橋性シラン化合物(D)が分子内に有する架橋性シリル基が硬化性シリル化ウレタン系樹脂の分子内に導入されたものである。該架橋性シリル基は水(水分、湿気)により縮合することができ、この縮合反応によって、硬化性シリル化ウレタン系樹脂は硬化する。

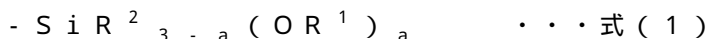
20

該架橋性シリル基は、珪素原子に、主鎖へとつながる結合手以外に、加水分解性基が1~3個結合する官能基である。珪素原子に結合している加水分解性基としては、ヒドロキシ基や、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、フェノキシ基等のアルコキシ基が一般的に用いられる。その他、ハロゲン基、メルカプト基、アセトキシ基、アシルオキシ基、アルケニルオキシ、イミノキシ基、アミノ基、アミド基等の従来公知の加水分解性基も用いることができる。これらのなかでは、合成の容易さや、硬化性と安定性のバランスの良さから、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基が最も好適に用いられる。珪素原子の残りの結合手に結合している官能基としては、メチル基、エチル基、フェニル基等の炭化水素基が一般的に用いられる。これらのなかでは、合成の容易さや、硬化性と安定性のバランスの良さから、メチル基が最も好適に用いられる。

30

【0033】

ここで、上記架橋性シラン化合物(D)中の架橋性シリル基について、加水分解性基がアルコキシ基であるアルコキシシリル基を代表例として、詳細に説明する。本発明において、好適に用いられるアルコキシシリル基は、下記一般式(1)で表される。



(但し、R¹はメチル基、エチル基、ヘキシル基、フェニル基、2-メトキシエトキシ基等の炭素数1~6の有機基を、R²は炭素数1~6の炭化水素基を、aは1、2又は3を、それぞれ示す)

40

【0034】

また、上記架橋性シリル基中の加水分解性基の数は、求められる性能によって、適宜比率を調整すればよく、例えば、速硬化性や高モジュラス性を付与したい場合には、トリアルコキシ(a=3)やジアルコキシ(a=2)が好適に用いられ、長い可使用時間や低モジュラス性を付与したい場合には、ジアルコキシ(a=2)やモノアルコキシ(a=1)が好適に用いられる。これらのなかでは、ジアルコキシ(a=2)が、入手が容易であること、及び、硬化性と硬化物モジュラスのバランスが優れているため好ましく、トリアルコキシ(a=3)及びジアルコキシ(a=2)を併用することが、硬化性と硬化物モジュラスのバランスをさらに取りやすいため、特に好ましい。

50

【 0 0 3 5 】

[分子内に第 2 級アミノ基を有する架橋性シラン化合物について]

上記架橋性シラン化合物 (D) には、分子内に 1 個以上の第 2 級アミノ基と 1 個以上の架橋性シリル基を有する化合物 (以下、アミノシラン化合物 (D N) と表す場合がある) が含まれる。該アミノシラン化合物 (D N) を使用する際には、単一構造の化合物を用いてもよいし、構造の異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。該アミノシラン化合物 (D N) としては、N - フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - フェニルアミノメチルトリメトキシシラン、N - フェニルアミノメチルメチルジメトキシシラン、N - ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、ビス (トリメトキシシリルプロピル) アミンの他、特開 2 0 0 0 - 1 6 9 5 4 4 号公報、特開 2 0 0 5 - 0 5 4 1 7 4 号公報等で提案されているような、第 1 級アミノシラン化合物 (D N - 1) と、不飽和カルボニル化合物 (D N - 2) とを共役付加反応させて得られる化合物 (D N a) 等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。なかでも、反応性の容易さ、及び、硬化性シリル化ウレタン系樹脂をより低粘度に調整できることから、N - ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N - エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが好適に用いられ、また、種々の機能性を付与しやすいこと、及び、硬化性シリル化ウレタン系樹脂をより低粘度に調整できることから、化合物 (D N a) が好適に用いられる。

10

【 0 0 3 6 】

さらに、分子内に第 2 級アミノ基を有する架橋性シラン化合物が、下記一般式 (2) で表される架橋性シリル基を有すると、誘導される硬化性シリル化ウレタン系樹脂の硬化性が非常に高いため好ましい。その理由としては、珪素原子に隣接する炭素原子に結合する窒素原子が、その高い求核性のため近接する珪素原子に相互作用することにより、該珪素原子の反応性が高まることが要因であると推察される。このような硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、硬化性が非常に高いのが特徴であるが、逆に接着剤やシーリング材等に利用した場合、その硬化性の高さから貯蔵安定性が悪くなる場合がある。そのため、本発明にかかる硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、その粘度を低く抑えることができるため、貯蔵中に多少の増粘が起こっても十分作業性が維持できることから、非常に有用である。

20



(但し、R¹、R² 及び a は上記と同義である)

30

【 0 0 3 7 】

上記化合物 (D N a) の合成においては、第 1 級アミノシラン化合物 (D N - 1) 中の第 1 級アミノ基が、不飽和カルボニル化合物 (D N - 2) 中の不飽和基に共役付加することにより、第 2 級アミノ基が生成する。該第 1 級アミノシラン化合物 (D N - 1) としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、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、N - (2 - アミノエチル) - 3 - プロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - プロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - プロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - プロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノメチルトリエトキシシラン、3 - アミノメチルメチルジメトキシシラン、N - フェニル - 3 - アミノメチルメチルジメトキシシラン、4 - アミノ - 3 - ジメチルブチルトリメトキシシラン、4 - アミノ - 3 - ジメチルブチルメチルジメトキシシラン、4 - アミノ - 3 - ジメチルブチルトリエトキシシラン、4 - アミノ - 3 - ジメチルブチルメチルジエトキシシラン、[2 - アミノエチル - (2 - アミノエチル)] - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。なかでも、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 - プロピルトリメトキシシラン、又は、N - (2 - アミノエチル) - 3 - プロピルメチルジメトキシシランを用いることが、入手が容易であるという観点から好ましい。

40

【 0 0 3 8 】

上記不飽和カルボニル化合物 (D N - 2) としては、分子内に不飽和カ

50

ルボニル基を有する化合物であれば特に限定されないが、アクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、マレイン酸エステル化合物等が好適に用いられる。該、 α -不飽和カルボニル化合物(DN-2)の具体例としては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート(以下、アクリレート及びメタクリレートをメタ(アクリレート)と総称することがある)、エチルメタ(アクリレート)、ブチルメタ(アクリレート)、2-エチルヘキシルメタ(アクリレート)、n-オクチルメタ(アクリレート)、イソオクチルメタ(アクリレート)、ドデシルメタ(アクリレート)、ステアシルメタ(アクリレート)、イソステアシルメタ(アクリレート)、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジ2-エチルヘキシル、アクリルアミド、メタクリルアミド(以下、アクリルアミド及びメタクリルアミドを総称して(メタ)アクリルアミドと表記する)、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-t-オクチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ダイアセトン(メタ)アクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル](メタ)アクリルアミド、モルホリノアクリレート、アクリロニトリル化合物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

10

【0039】

上記アミノシラン化合物(DN)を合成するために、上記第1級アミノシラン化合物(DN-1)及び上記、 α -不飽和カルボニル化合物(DN-2)を用いる際には、それぞれ単一構造の化合物を用いてもよいし、構造の異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。これらのなかでは、入手が容易であるうえに、硬化性シリル化ウレタン系樹脂をより低粘度に調整できることから、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3-アミノプロピルメチルジアルコキシシラン1モルと、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ドデシルアクリレート及びイソステアシルアクリレートから選ばれる一種以上の化合物1モルとの反応物、又は、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又はN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジアルコキシシラン1モルと、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートから選ばれる一種以上の化合物2モルとの反応物が好ましく、反応が容易であることから、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3-アミノプロピルメチルジアルコキシシラン1モルと、メチルアクリレート1モルとの反応物、又は、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又はN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジアルコキシシラン1モルと、メチルアクリレート2モルとの反応物が特に好ましい。

20

30

また、 α -不飽和カルボニル化合物には属さないアクリロニトリル化合物も、上記第1級アミノシラン化合物(DN-1)と反応して第2級アミノシラン化合物を生成することが知られていることから、本発明においては、該アクリロニトリル化合物も、上記、 α -不飽和カルボニル化合物の代わりに使用することができる。

【0040】

[分子内にメルカプト基を有する架橋性シラン化合物について]

上記架橋性シラン化合物(D)には、分子内に1個以上のメルカプト基と1個以上の架橋性シリル基を有する化合物(以下、メルカプトシラン化合物(DS)と表す場合がある)が含まれる。該メルカプトシラン化合物(DS)を使用する際には、単一構造の化合物を用いてもよいし、構造の異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。該メルカプトシラン化合物(DS)としては、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メチルジメトキシシラン、3-メルカプトメチルトリエトキシシラン、3-メルカプトメチルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。

40

【0041】

[分子内に水酸基を有する架橋性シラン化合物について]

50

上記架橋性シラン化合物(D)には、分子内に1個以上の水酸基と1個以上の架橋性シリル基を有する化合物(以下、ヒドロキシシラン化合物(DH)と表す場合がある)が含まれる。該ヒドロキシシラン化合物(DH)を使用する際には、単一構造の化合物を用いてもよいし、構造の異なる複数の化合物を混合して用いてもよい。該ヒドロキシシラン化合物(DH)は、上記アミノシラン化合物(DN-1)、上記アミノシラン化合物(DN)及び上記メルカプトシラン化合物(DS)から選ばれる一種以上の化合物と、エポキシ基含有化合物を反応させることにより得ることもできる。該エポキシ基含有化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、アルキルフェノールモノグリシジルエーテル等の従来公知のエポキシ樹脂、あるいは、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メチルジメトキシシラン等のエポキシシラン化合物等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。また、該ヒドロキシシラン化合物(DH)は、分子内にエポキシ基を有する架橋性シラン化合物と、分子内に第1級アミノ基、第2級アミノ基又はメルカプト基を有する化合物とを反応させることにより得ることもできる。

10

【0042】

上記架橋性シラン化合物(D)としては、より低粘度効果が高いことから、上記アミノシラン化合物(DN)、上記メルカプトシラン化合物(DS)、上記ヒドロキシシラン化合物(DH)が好ましく、入手のしやすさ、合成のしやすさ及び反応のさせやすさから、上記アミノシラン化合物(DN)、上記メルカプトシラン化合物(DS)が特に好ましい。上記アミノシラン化合物(DN)のなかでは、反応工程の観点では、N-ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが好ましく、種々の機能性を付与したい場合には、原料の選択により機能化が容易な上記化合物(DNa)が好ましい。

20

【0043】

上記分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂(1)に対して、上記架橋性シラン化合物(D)を反応させる際の添加量としては、該ウレタン系樹脂(1)中のイソシアネート基1モルに対して、上記架橋性シラン化合物(D)中のイソシアネート基と反応し得る活性水素基が、0.5モル~5.0モルとなるように添加するのが好ましく、0.75~2.5モルがより好ましく、0.95~1.25モルが特に好ましい。添加量が0.5モルを下回ると、得られる硬化性シリル化ウレタン系樹脂の安定性が悪くなる場合があり、添加量が5.0モルを上回ると、硬化物の物理特性をコントロールしにくくなる場合がある。

30

【0044】

従来、硬化性シリル化ウレタン系樹脂の合成触媒としては、有機スズ化合物が一般的に使用されているが、毒性に関する懸念があった。一方、本発明においては、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムを利用することによって、その毒性の懸念もなく、さらに着色の少ないシリル化ウレタン系樹脂を得ることができる。

【0045】

また、分子内に水酸基を有するポリオール化合物(A)と、分子内にイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物(B)とを、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムを触媒として用いて反応させる際に、NCO/OH比を1以下にして、分子内に水酸基を有するウレタン系樹脂を得たうえで、分子内にイソシアネート基を有する架橋性シラン化合物を反応させることによって、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成できる。このような合成経路を選択してもよいが、末端構造を決定する架橋性シラン化合物の選択範囲が狭いため、本発明にかかる合成経路のほうが有用性が高いといえる。

40

【0046】

[硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法について]

50

本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂の製造方法は、以下の工程 X 及び工程 Y を順に備えるものである。

工程 X : 1 分子内に平均 1.3 ~ 3.0 個の水酸基を有するポリオール化合物 (A) と、1 分子内に平均 1.3 ~ 3.0 個のイソシアネート基を有するポリイソシアネートポリイソシアネート化合物 (B) とを、インジウム系化合物 (C) であるトリス (アセチルアセトナト) インジウムを触媒として用いて反応させることによって、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂 (1) を合成する工程。

工程 Y : 上記工程 X で得られた、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂 (1) に対して、当該イソシアネート基と反応し得る活性水素基を分子内に有する架橋性シラン化合物 (D) を反応させることによって、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成する工程。

10

ウレタン化反応及びシリル化反応の触媒として、インジウム系化合物 (C) であるトリス (アセチルアセトナト) インジウムを用い、上記の製造方法を採用することで、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色が少ない硬化性シリル化ウレタン系樹脂を容易に得ることができる。

ここで用いられる各原料成分は上述のとおりであるので、以下では製造方法の各工程について説明する。

【0047】

[工程 X について]

20

本発明における工程 X (ウレタン化反応工程とも表記している) は、上記ポリオール化合物 (A) と上記ポリイソシアネート化合物 (B) とを、上記インジウム系化合物 (C) であるトリス (アセチルアセトナト) インジウムを触媒として用いて反応させ、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂 (1) を得る工程である。

工程 X においては、上記ポリオール化合物 (A) が有する水酸基のモル数に対して、上記ポリイソシアネート化合物 (B) が有するイソシアネート基のモル数が過剰となるように反応させる。具体的には、上記ポリオール化合物 (A) が有する水酸基のモル数に対する、上記ポリイソシアネート化合物 (B) が有するイソシアネート基のモル数を「 NCO / OH 」で表すならば、 $\text{NCO} / \text{OH} = 1.2 \sim 5.0$ が好ましく、 $\text{NCO} / \text{OH} = 1.5 \sim 3.0$ がより好ましく、 $\text{NCO} / \text{OH} = 1.8 \sim 2.5$ が特に好ましい。 NCO / OH が 1.2 を下回ると得られるウレタン系樹脂 (1) の粘度が高くなる。また、 NCO / OH が 5.0 を上回ると得られるウレタン系樹脂 (1) の粘度は低くなるものの、余剰のポリイソシアネート化合物 (B) が多量に存在することになる。

30

上記反応においては、従来公知の反応条件を用いればよく、特に限定されない。一般的な反応条件としては、0 ~ 120 の雰囲気下、30 分 ~ 数日間反応させればよい。温度が高ければ反応時間は短くてよく、温度が低ければ反応時間を長くとるなど、反応温度及び反応時間は、必要に応じて便宜調整すればよい。さらに、必要に応じて、反応溶媒を使用してもよい。

【0048】

[工程 Y について]

40

本発明における工程 Y (シリル化反応工程とも表記している) は、上記工程 X で得られた、分子内にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂 (1) に対して、上記架橋性シラン化合物 (D) を反応させることによって、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成する工程である。

工程 Y は、工程 X の終了後直ちに同一の反応容器に上記架橋性シラン化合物 (D) を添加してもよいし、予め別の反応容器で工程 X によってウレタン系樹脂 (1) を製造しておき、再度別の反応容器にウレタン系樹脂 (1) と架橋性シラン化合物 (D) とを仕込んで反応させてもよい。製造工程の簡略化・省力化の観点から、同一の反応容器で工程 X を行い、その後引き続き工程 Y を行うのが好ましい。

50

工程 Y においては、上記ウレタン系樹脂 (1) 中のイソシアネート基 1 モルに対して、上記架橋性シラン化合物 (D) 中の活性水素基が、0.5 モル ~ 5.0 モルとなるように反応させる (0.75 ~ 2.5 モルがより好ましく、0.95 ~ 1.25 モルが特に好ましい)。添加量が 0.5 モルを下回ると、得られる硬化性シリル化ウレタン系樹脂の安定性が悪くなる場合があり、添加量が 5.0 モルを上回ると、硬化物の物理特性をコントロールしにくくなる場合がある。

上記反応においては、従来公知の反応条件を用いればよく、特に限定されない。一般的な反応条件としては、0 ~ 120 の雰囲気下、30 分 ~ 数日間反応させればよい。温度が高ければ反応時間は短くてよく、温度が低ければ反応時間を長く取るなど、反応温度及び反応時間は、必要に応じて便宜調整すればよい。さらに、必要に応じて、反応溶媒を使用してもよい。

【 0049 】

本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、たとえば、接着剤、粘着剤、シーリング材、塗料、コーティング材、目止め材、注型材、被覆材等に用いることができる。その際、その他の成分として従来公知の任意の化合物乃至物質を配合することができる。たとえば、本発明で用いる硬化性シリル化ウレタン系樹脂以外の各種硬化性樹脂 (例えば、硬化性シリル化ウレタン系樹脂以外の変成シリコーン等に代表される湿気硬化性シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、オキセタン系樹脂、環状カーボネート系樹脂) 及び非硬化性の樹脂 (アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂等)、各種硬化促進剤、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 - 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メトキシシラン、3 - メルカプト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等のシランカップリング剤、炭酸カルシウム粉体、クレイ粉体、親水性又は疎水性シリカ粉体、酸化チタン粉体、カーボンブラック粉体等の無機系フィラー、ポリアクリル粉体、ポリスチレン粉体、ポリウレタン粉体等の有機系フィラー、フェノール樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油系樹脂、ロジン系樹脂等の粘着付与剤、アマイドワックス等の揺変剤、酸化カルシウム等の脱水剤、希釈剤、可塑剤、難燃剤、各種液状機能性オリゴマー、老化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤、乾性油等を配合することができる。また、本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂中で従来公知の各種アクリレート (あるい

【 0050 】

メタクリレート) 等のビニル重合性モノマー及び架橋性シリル基を有するビニル重合性モノマーを共重合することにより、接着性、硬化物の耐熱性・強靱性等を向上させることができる。

本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、従来の硬化性シリコーン系樹脂が適用されていた全ての用途に用いることができる。たとえば、接着剤、シーリング材、粘着剤、塗料、コーティング材、目止め材、注型材、被覆材等として用いることができる。

本発明における硬化性シリル化ウレタン系樹脂は、水分の存在下で、架橋性シリル基同士が架橋することによって硬化するものである。したがって、1 液性の組成物として使用する場合、保管乃至搬送中は、空気中の水分と接触しないよう、気密に密封した状態で取り扱われる。そして、使用時には開封して任意の箇所に適用すれば、空気中の水分と接触して硬化性シリル化ウレタン系樹脂が硬化するのである。

【 0051 】

また、粘着剤前駆体組成物として使用する場合には、上記の硬化性シリル化ウレタン系樹脂に対して、必要に応じて粘着付与樹脂を配合し均一に混合して粘着剤前駆体組成物を得る。なお、硬化性シリル化ウレタン系樹脂と粘着付与樹脂とを均一に混合する場合、たとえば両者の相溶性が不十分な場合などにおいては、有機溶剤を使用してもよい。有機溶剤としては、エタノール等のアルコール類、酢酸エチル、トルエン、メチルシクロヘキサン等が用いられる。また、硬化性シリル化ウレタン系樹脂と粘着付与樹脂の相溶性が良好な場合や、有機溶媒が好まれない用途などには、有機溶剤を使用しなくてもよい。このよう

10

20

30

40

50

にして得られた粘着剤前駆体組成物を、従来公知のテープ基材又はシート基材の表面（片面又は両面）に塗布し、これを硬化させることで粘着剤層を形成することができ、粘着テープ又は粘着シートが得られる。

【実施例】

【0052】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例に用いた商品名の成分については、下記の通りである。また、各表中の反応時間の表記について、hは時間、dは日間、wは週間を示す。

[ポリオール化合物(A)]

・「PMLS4015」：旭硝子株式会社製商品名、ポリオキシプロピレン、数平均分子量15,000、1分子内に平均2.0個の水酸基を有するポリオール化合物。 10

・「PMLS4012」：旭硝子株式会社製商品名、ポリオキシプロピレン、数平均分子量10,000、1分子内に平均2.0個の水酸基を有するポリオール化合物。

・「PR-5007」：株式会社ADEKA製商品名、ポリ-オキシプロピレン-オキシエチレン（ランダム共重合体）、数平均分子量5,000、1分子内に平均2.0個の水酸基を有するポリオール化合物。

【0053】

[ポリイソシアネート化合物(B)]

・「デスモジュールI」：住化バイエルウレタン株式会社製商品名、イソホロンジイソシアネート（1分子内に平均2.0個のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物）、以下IPDIと表す場合がある。 20

【0054】

[インジウム系化合物(C)]

・「ナーセムインジウム」：日本化学産業株式会社製商品名、トリス(アセチルアセトナト)インジウム。以下、ナーセムInと記載する場合がある。

【0055】

[本発明では用いない従来公知の合成触媒]

・「ネオスタンU-830」：日東化成株式会社製商品名、ジオクチルスズジパーサテート。 30

・「ネオスタンU-220H」：日東化成株式会社製商品名、ジブチルスズジアセチルアセトナート。

・「ネオスタンU-600」：日東化成株式会社製商品名、ビスマスートリス(2-エチルヘキサノエート)。

・「サニーキャットT-100」：日東化成株式会社製商品名、ジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)チタン。

・「ナーセム銅」：日本化学産業株式会社製商品名、ビス(アセチルアセトナト)銅。以下、ナーセムCuと記載する場合がある。

・「ナーセム第二鉄」：日本化学産業株式会社製商品名、トリス(アセチルアセトナト)鉄。以下、ナーセムFeと記載する場合がある。 40

【0056】

[架橋性シラン化合物(D)の準備]

(架橋性シラン化合物D-1の準備)

反応容器内で、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(222.4質量部)を窒素雰囲気下室温で攪拌しながら、アクリル酸メチル(172.2質量部、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に対して2モル当量)を1時間かけて滴下し、さらに50℃で7日間反応させることで分子内にトリメトキシシリル基及び第二級アミノ基を有する架橋性シラン化合物D-1を得た。

【0057】

(架橋性シラン化合物D-2の準備)

反応容器内で、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラ 50

ン(206.4質量部)を窒素雰囲気下室温で攪拌しながら、アクリル酸メチル(172.2質量部、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランに対して2モル当量)を1時間かけて滴下し、さらに50℃で7日間反応させることで分子内にメチルジメトキシシリル基及び第二級アミノ基を有する架橋性シラン化合物D-2を得た。

【0058】

(架橋性シラン化合物D-3の準備)

反応容器内で、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(179.3質量部)を窒素雰囲気下室温で攪拌しながら、アクリル酸ラウリル(240.4質量部、3-アミノプロピルトリメトキシシランに対して1モル当量)を1時間かけて滴下し、さらに50℃で7日間反応させることで分子内にトリメトキシシリル基及び第二級アミノ基を有する架橋性シラン化合物D-3を得た。

10

【0059】

架橋性シラン化合物(D)として、分子内にトリメトキシシリル基及び第二級アミノ基を有するDyna-sylan 1189(デグサ社製商品名、N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン)、及び、分子内にメルカプト基及びトリメトキシシリル基を有する3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを準備した。

【0060】

[硬化性シリル化ウレタン系樹脂の合成]

表1~表3に示す処方で、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成した。ウレタンプレポリマーの合成条件は各表に示す通りであるが、特に記述のない場合は、NCO/OH比は2.0、反応温度は85℃である。

20

【0061】

(参考例1~5、実施例1~5、比較例1~5)

表1に示す配合割合で、ポリオール化合物(A)、ポリイソシアネート化合物(B)及び触媒を反応容器に投入し、85℃で5時間反応させることで、末端にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂を得た。その際、電位差滴定により、イソシアネート含有率が理論値以下に下がっていることを確認した。さらに、表1に示す各架橋性シラン化合物(D)を投入し、85℃で3時間反応させることで、硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成した。得られた硬化性シリル化ウレタン系樹脂の外観及び粘度(B型粘度計、10回転、23℃)を表1~3に示す。なお、各触媒の添加量は、メチルエチルケトン(MEK)で5%で希釈した溶液の添加量である。

30

【0062】

【表 1】

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5
ポリオール化合物(A)	PML S 4015	100	-	-	-	-
	PML S 4012	-	100	-	100	100
	PR-5007	-	-	100	-	-
ポリイソシアネート化合物(B)	IPDI	3.14	4.62	8.93	4.62	4.62
触媒	ネオスタンU-830 5%MEK溶液	0.1	0.1	0.1	1.0	-
	ネオスタンU-220H 5%MEK溶液	-	-	-	-	0.1
架橋性シラン化合物(D)	D-1	6.89	6.89	-	-	-
	D-2	-	-	-	9.75	9.75
	Dynasylan 1189	-	-	10.1	-	-
外観		無色透明	無色透明	薄黄色透明	無色透明	薄黄色透明
粘度(mPa·s)		284,000	67,800	42,700	60,700	96,000
金属種		スズ	スズ	スズ	スズ	スズ

10

【0063】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
ポリオール化合物(A)	PML S 4015	100	-	-	-	-
	PML S 4012	-	100	100	-	100
	PR-5007	-	-	-	100	-
ポリイソシアネート化合物(B)	IPDI	3.14	4.62	4.62	8.93	4.62
触媒	ナーセムIn 5%MEK溶液	0.1	0.1	1.0	0.1	1.0
架橋性シラン化合物(D)	D-1	6.89	6.89	-	-	-
	D-2	-	-	9.75	-	-
	Dynasylan 1189	-	-	-	10.1	-
	KBM-803*1	-	-	-	-	4.15
外観		無色やや白濁	無色透明	薄黄色白濁	薄黄色透明	無色白濁
粘度(mPa·s)		338,400	90,200	96,000	46,000	83,000
金属種		インジウム	インジウム	インジウム	インジウム	インジウム

*1: 追加反応触媒として、トリエチルアミン(ポリオール化合物に対して0.5wt%)を添加

20

30

【0064】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ポリオール化合物(A)	PML S 4015	100	-	-	-	-
	PML S 4012	-	100	100	-	100
	PR-5007	-	-	-	100	-
ポリイソシアネート化合物(B)	IPDI	3.14	4.62	4.62	8.93	4.62
触媒	ナーセムCu 5%MEK溶液	0.1	-	-	-	-
	ナーセムFe 5%MEK溶液	-	0.1	-	0.1	-
	サニーキャットT-100 5%MEK溶液	-	-	1.0	-	-
	ネオスタンU-600 5%MEK溶液	-	-	-	-	1.0
架橋性シラン化合物(D)	D-1	6.89	6.89	-	-	-
	D-2	-	-	9.75	-	-
	Dynasylan 1189	-	-	-	10.1	-
	KBM-803*1	-	-	-	-	4.15
外観		黄緑色透明	橙色透明	黄色透明	橙色透明	黄色透明
粘度(mPa・s)		200万以上	85,900	56,200	48,300	105,200
金属種		銅	鉄	チタン	鉄	ビスマス

*1: 追加反応触媒として、トリエチルアミン(ポリオール化合物に対して0.5wt%)を添加

【0065】

表1～3に示されるように、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウム(実施例1～5)を触媒として用いると、有機スズ化合物(参考例1～5)の場合と同様に、着色がない硬化性シリル化ウレタン系樹脂を得ることができる。一方、銅、鉄、チタン、ビスマス等を金属種とする触媒(比較例1～5)を用いると、硬化性シリル化ウレタン系樹脂の合成は可能であるが、大きく着色したり極めて粘度が高くなることから分かる。ナーセムCuによる高い粘度は、得られる硬化性シリル化ウレタン系樹脂の分子構造が他の触媒と異なるためであると考えられる。さらに、ナーセムCu、ナーセムFe、サニーキャットT-100による着色は、これらの金属化合物由来の色だけでなく、これらの金属化合物と架橋性シラン化合物(D)との相互作用による発色であると推察される。以上のことから、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムは、従来汎用的に硬化性シリル化ウレタン系樹脂の合成触媒として用いられてきた有機スズ化合物に代わる、有用な硬化性シリル化ウレタン系樹脂合成触媒であると言える。

【0066】

(実施例6、比較例6、参考例6)

ポリオール化合物(A)としてPMLS4012を100質量部、ポリイソシアネート化合物(B)としてIPDIを4.62質量部、及び、触媒としてネオスタンU-830(参考例6)、ナーセムIn(実施例6)、ネオスタンU-600(比較例6)を5%MEK溶液として1.0質量部を反応容器に投入し、85℃で3時間反応させることで、末端にイソシアネート基を有するウレタン系樹脂を得た。その際、電位差滴定により、イソシアネート含有率が理論値以下に下がっていることを確認した。さらに、架橋性シラン化合物D-3を投入し、85℃で1時間反応させることで、各硬化性シリル化ウレタン系樹脂を合成した。その後、メタクリル酸メチル(57.5質量部)、アクリル酸メチル(11.5質量部)、メタクリル酸ラウリル(17.2質量部)、3-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン(2.3質量部)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(

10

20

30

40

50

9.2質量部)、および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(0.65質量部)を混合したモノマー混合液を30分かけて滴下し、ビニル重合反応を行った。さらに、80℃で30分反応させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.22質量部とメチルエチルケトン10質量部の混合溶液を滴下し、重合反応を行った。次いで、80℃で30分反応させた後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.11質量部とメチルエチルケトン10質量部の混合溶液を滴下し、重合反応を行った。さらに、80℃で3時間反応させた後、メチルエチルケトンを減圧留去することで、硬化性シリル化ウレタン系樹脂と分子内に架橋性シリル基を有するビニル重合体の混合物を得た。得られた混合物の外観及び粘度(B型粘度計、10回転、23℃)を表4に示す。

10

【0067】

【表4】

	参考例6	実施例6	比較例6
外観	薄黄色透明	薄黄色透明	褐色透明
粘度(mPa·s)	360,000	414,000	442,000
金属種	スズ	インジウム	ビスマス

20

【0068】

表4に示されるように、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウム(実施例6)を触媒として用いると、有機スズ化合物(参考例6)の場合と同様に、着色がない硬化性シリル化ウレタン系樹脂と分子内に架橋性シリル基を有するビニル重合体の混合物を得ることができる。一方、ビスマス系化合物(比較例6)を用いると、ビニル重合を行うことで大きく着色してしまうことが分かる。この着色は、ビスマス系化合物であるネオスタンU-600と、ビニル重合に連鎖移動剤として用いた3-メルカプトプロピルトリメトキシシランとの相互作用による発色であると推察される。以上のことから、インジウム系化合物(C)であるトリス(アセチルアセトナト)インジウムは、硬化性シリル化ウレタン系樹脂中でビニル重合を行う系においても、有機スズ化合物に代わる、有用な硬化性シリル化ウレタン系樹脂合成触媒であると言える。

30

【0069】

[接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物の調製]

実施例2又は参考例2で得られた硬化性シリル化ウレタン系樹脂(100質量部)及び炭酸カルシウムフィラーとしてスーパーS(丸尾カルシウム株式会社製商品名、80質量部)を混合容器に投入し、100~120℃で1時間減圧混合を行った。その後、室温まで冷却し、接着性付与剤として3-アミノプロピルトリメトキシシラン(10質量部)及び硬化触媒として三フッ化ホウ素モノエチルアミン錯体(0.05質量部)の混合液を混合容器に投入し、減圧下で10分混練することで、接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物を得た。得られた接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物を密閉容器に充填し、50℃で1週間静置した。50℃1週間静置後でも容器内でのゲル化は起こっていないことから、貯蔵安定性が高いことが分かった。その後、該接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物を用いて、接着強さを測定した。被着材には、木材(5mm×25mm×100mm)、ステンレス鋼(1.6mm×25mm×100mm)、ABS樹脂(3mm×25mm×100mm)を準備した。各接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物を150±25g/m²の塗布量で木材に塗布し、12.5mm×25mmの面積で、各被着材をはり合わせた。各はり合わせ試験体を23±2%相対湿度50±5%の条件下で7日間養生した後、引張速度

40

50

5 mm / 分で引張せん断接着強さを測定した。それぞれの皮張り時間及び接着強さを表 5 に示す。

【 0 0 7 0 】

【表 5】

		実施例2の硬化性シリル化ウレタン系樹脂を用いた組成物	参考例2の硬化性シリル化ウレタン系樹脂を用いた組成物
接着強さ [N/mm ²]	木材同士	1.79	1.81
	ステンレス鋼同士	2.11	2.29
	ABS同士	1.57	1.43

10

【 0 0 7 1 】

表 5 に示されるように、インジウム系化合物 (C) であるトリス (アセチルアセトナト) インジウム を触媒として用いて合成した硬化性シリル化ウレタン系樹脂を配合した接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物は、一般的に合成触媒として利用されている有機スズ化合物で合成した硬化性シリル化ウレタン系樹脂を配合した接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物と、同等の引張せん断接着強さが得られることがわかる。以上のことから、本発明にかかる接着性シリル化ウレタン系樹脂組成物は、従来の硬化性シリル化ウレタン系樹脂と同様に、種々な用途、例えば、接着剤、粘着剤、シーリング材、塗料、コーティング材などに利用することが可能である。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 7 2 】

本発明にかかる硬化性樹脂組成物は、特に従来一液型又は二液型の硬化性樹脂組成物が用いられてきた全ての用途に使用できる。たとえば、接着剤、粘着剤、シーリング材、塗料、コーティング材、目止め材、注型材、被覆材等として用いることができる。

【 0 0 7 3 】

本発明は、環境負荷が低減され安全性を確保しつつ着色の少ない、架橋性シリル基が水 (水分、湿気) により縮合することによって硬化する硬化性シリル化ウレタン系樹脂に関するものであり、また、その効果的な製造方法を提供するものであり、産業上極めて有用である。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-054174(JP,A)
特表2009-508985(JP,A)
特開平08-053528(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
CAplus/REGISTRY(STN)