(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5384939号
(P5384939)

(45)発行日　平成26年1月8日(2014.1.8)　(24)登録日　平成25年10月11日(2013.10.11)

(51)Int.Cl.		F I		
C08G 18/77	(2006.01)	C08G	18/77	Z
C08G 77/458	(2006.01)	C08G	77/458	
C08G 18/48	(2006.01)	C08G	18/48	Z
C09J 175/08	(2006.01)	C08G	18/77	W
C09D 175/08	(2006.01)	C09J	175/08	

請求項の数 39　(全 12 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2008-537796 (P2008-537796)
(86)(22)出願日　平成18年10月18日 (2006.10.18)
(65)公表番号　特表2009-513780 (P2009-513780A)
(43)公表日　平成21年4月2日 (2009.4.2)
(86)国際出願番号　PCT/US2006/040884
(87)国際公開番号　WO2007/050426
(87)国際公開日　平成19年5月3日 (2007.5.3)
審査請求日　平成21年9月30日 (2009.9.30)
(31)優先権主張番号　11/260,598
(32)優先日　平成17年10月27日 (2005.10.27)
(33)優先権主張国　米国 (US)

(73)特許権者　506390498
モーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・インク
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１２１８８　ウォーターフォード　ハドソン　リバー　ロード　２６０
(74)代理人　100116872
弁理士　藤田　和子
(74)代理人　100131705
弁理士　新山　雄一
(72)発明者　ホワン　ミスティ
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　ニューシティ　ベロウズ　レーン　１１７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水分硬化性シリル化樹脂組成物の製造方法、それにより得られる組成物及び当該組成物を含有する水分硬化性製品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法であって、触媒の存在下若しくは非存在下において、
少なくとも１つのポリエーテルポリオール（ｉ）と（但し、前記ポリオールは、１グラム当たり０．００３～０．０１０ミリ当量の不飽和レベルを有するポリプロピレンエーテルジオールである。）、
少なくとも１つのジイソシアネート（ｉｉ）と、
少なくとも１つのイソシアナトシランとを、
任意の組合せ及び／又は順序で添加して反応させる工程であって、
但し、ジイソシアネート（ｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が０．１～０．９であり、イソシアナトシラン（ｉｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が０．９～０．１であり、ポリオール（ｉ）及びポリイソシアネート（ｉｉ）が反応して、水酸基末端ポリウレタンプレポリマーを形成し、前記ポリウレタンプレポリマー形成反応の完了前に、イソシアナトシランを反応溶媒に添加してシリル化ポリウレタンを調製することを特徴とする工程を含んでなる方法。
【請求項２】
ポリオール（ｉ）、ジイソシアネート（ｉｉ）及びイソシアナトシラン（ｉｉｉ）を同時に反応させる、請求項１記載の方法。
【請求項３】

ポリオール（ｉ）をジイソシアネート（ｉｉ）の一部と反応させ、その後、ジイソシアネート（ｉｉ）の残りの一部及びイソシアナトシラン（ｉｉｉ）の全てと反応させる、請求項１記載の方法。

【請求項４】

ポリオール（ｉ）をイソシアナトシラン（ｉｉｉ）の一部と反応させ、その後、イソシアナトシラン（ｉｉｉ）の残りの一部及びジイソシアネート（ｉｉ）の全てと反応させる、請求項１記載の方法。

【請求項５】

ジイソシアネート（ｉｉ）及びイソシアナトシラン（ｉｉｉ）と、ポリプロピレンエーテルジオール（ｉ）とのＮＣＯ／ＯＨ比率が０．１～０．９である、請求項１記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項６】

ジイソシアネート（ｉｉ）及びイソシアナトシラン（ｉｉｉ）と、ポリプロピレンエーテルジオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が０．４～０．７５である、請求項５記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項７】

前記イソシアナトシラン（ｉｉｉ）が１つのイソシアネート基を有する、請求項１記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項８】

前記ポリオールが２，０００～２０，０００の数平均分子量を有するポリプロピレンエーテルジオールである、請求項１記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項９】

前記ポリプロピレンエーテルジオールが、少なくとも４，０００の数平均分子量を有する、請求項８に記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項１０】

前記ポリプロピレンエーテルジオールが、少なくとも８，０００の数平均分子量を有する、請求項９に記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項１１】

前記ジイソシアネートが、エチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン－１、４－ジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トルエンジイソシアネート、２，６－トルエンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、重合ジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項１記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項１２】

前記イソシアナトシラン（ｉｉｉ）が以下の一般式：

$OCN-R^1-Si(R^2)_n(OR^3)_{3-n}$

（式中、R^1は１～１０個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R^2及びR^3は各々１～１０個の炭素原子を有する、同じ若しくは異なるアルキル基であり、ｎは０、１又は２である）

で表される、請求項７記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項１３】

前記イソシアナトシランが、３－イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、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及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項１２記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法。

【請求項１４】

請求項１記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項１５】
請求項２記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項１６】
請求項３記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項１７】
請求項４記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項１８】
請求項５記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項１９】
請求項６記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２０】
請求項７記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２１】
請求項８記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２２】
請求項９記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２３】
請求項１０記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２４】
請求項１１記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２５】
請求項１２記載の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物。
【請求項２６】
請求項１４記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項２７】
請求項１５記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項２８】
請求項１６記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項２９】
請求項１７記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項３０】
請求項１８記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項３１】
請求項１９記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、

ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項３２】
請求項２０記載の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに可塑剤、他の樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、付着促進剤、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、チキソトロピー剤及び溶媒からなる群から選択される少なくとも１つの追加的成分を含有する水分硬化性製品。
【請求項３３】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項２６記載の水分硬化性製品。
【請求項３４】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項２７記載の水分硬化性製品。
【請求項３５】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項２８記載の水分硬化性製品。
【請求項３６】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項２９記載の水分硬化性製品。
【請求項３７】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項３０記載の水分硬化性製品。
【請求項３８】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項３１記載の水分硬化性製品。
【請求項３９】
シーラント、コーティング又は接着剤である、請求項３２記載の水分硬化性製品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法、水分硬化性シリル化樹脂組成物及びそれを含有する水分硬化性製品に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来のウレタンポリマーは、イソシアネート反応性基の一部又は全部を様々な有機シランでエンドキャッピング修飾して、イソシアネート反応基を最小限含むか若しくは含まない、機能改変されたシランエンドキャッピングされたウレタンポリマーとして調製していた。
【０００３】
１つ以上の加水分解性アルコキシシラン基を有する有機シランと、ポリウレタンプレポリマーとの反応によるイソシアナト末端ポリウレタンポリマーの調製は、従来技術において公知である。使用するポリウレタンプレポリマーは、末端に活性水素を有する必要がある。これらの末端水素としては、例えば水酸基、メルカプト基又は第１級若しくは第２級アミノ基に存在する水素が挙げられる。これらの活性水素原子は、有機シラン化合物に存在するイソシアネート基と反応する。ヒドロキシ基を含有する化合物がポリイソシアネートに対してモル過剰で用いられることにより、得られる試薬が水酸基端末を有するようになる。
【０００４】
これらのポリマーの調製に用いられるエンドキャッピング工程は連続的な反応メカニズムで行われ、言い換えれば、エンドキャッピング用のシランを、ＮＣＯ％が０又は限りなく０に近い段階で添加することにより、所望の粘性及び特性を有するシラン－末端ポリウレタンプレポリマー（ＳＰＵＲ）を充分な収率で得る作業が必要となる。例えば、シラン末端ポリウレタンの調製に用いる従来の方法は、最初にポリマージオールをイソシアネートと反応させ、ＮＣＯ％が０又は限りなく０に近くなった時点で官能性シランを添加することを特徴とする。シランエンドキャッピング剤を早期に添加した場合（すなわちＮＣＯ

％が０又は限りなく０に近くなる前に添加した場合）、得られるポリマーの特性は大きく異なるものとなる。実際、各バッチ処理ごとに一定の特性が維持される態様で、ＳＰＵＲプレポリマーをキャッピングすることは、熟練した当業者であっても非常に難しい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

以上より、シランエンドキャッピング剤の添加が反応中の任意のタイミングででき、かつ、にも関わらず得られるシリル化樹脂組成物の特性にはほとんど影響しない、水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法に対するニーズが存在する。かかる工程により、バッチ処理ごとのＳＰＵＲプレポリマーの特性の変化が少なくなる。換言すれば、シランエンドキャッピング剤を反応系に添加する順序に関係なく、得られるプレポリマー樹脂組成物が同様の粘度及び他の特性を有する。本願明細書に記載の方法及び特許請求された方法から調製される生成物は、従来技術における課題を解決するものである。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の一実施形態は、以下の工程を含んでなる水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法の提供に関する。触媒の存在下若しくは非存在下において、少なくとも１つのポリエーテルポリオール（ｉ）と、少なくとも１つのポリイソシアネート（ｉｉ）と、少なくとも１つのイソシアナトシランを、任意の組合せ及び／又は順序で添加して反応させる工程。当該工程では、ポリイソシアネート（ｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．１～約０．９であり、イソシアナトシラン（ｉｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．９～約０．１であり、但し、ポリオール（ｉ）及びポリイソシアネート（ｉｉ）が、ポリウレタンプレポリマー形成反応の完了前に反応して、水酸基末端ポリウレタンプレポリマーが形成されたとき、イソシアナトシランを反応溶媒に添加してシリル化ポリウレタンを調製する。

【０００７】

本発明の方法により、シランエンドキャッピング剤を反応混合物に添加するタイミングに関係なく、バッチ処理ごとの特性変化がほとんど生じない、シリル化水分硬化性樹脂組成物の調製が可能となる。このことは、最初にポリエーテルジオールをイソシアネートと反応させ、次に、ＮＣＯ％がゼロになった後で官能性シランを添加してその末端をキャッピングすることを必要とする、従来のシラン末端ポリウレタンの調製方法に対する大きな進歩である。従来の方法では、シラン末端キャッピング剤を早期に添加した場合（すなわちＮＣＯ％が０になる理論的なキャッピングポイントの前に添加した場合）、得られるポリマーの特性は大きく異なるものとなる。実際、ＮＣＯ％がゼロになり、官能性シランを混合物に添加してＳＰＵＲプレポリマーをキャッピングしてもよいタイミングを見極めることは、熟練した当業者にとっても難しいことであり、それができなければ、得られる組成物のバッチ間の特性の変動をなくすことは困難である。本発明の方法を用いることにより、ＮＣＯ％がゼロになるタイミングを考慮する必要がなくなり、ゆえに、これまで困難とされていた、得られるシリル化水分硬化性樹脂組成物の特性を、バッチ処理ごとに一定にするための処理工程の設定が不要となる。

【０００８】

本発明の別の実施形態は、以下の工程を含んでなる水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物の提供に関する。触媒の存在下若しくは非存在下において、少なくとも１つのポリエーテルポリオール（ｉ）と、少なくとも１つのポリイソシアネート（ｉｉ）と、少なくとも１つのイソシアナトシランを、任意の組合せ及び／又は順序で添加して反応させる工程。当該工程では、ポリイソシアネート（ｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．１～約０．９であり、イソシアナトシラン（ｉｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．９～約０．１であり、但し、ポリオール（ｉ）及びポリイソシアネート（ｉｉ）が、ポリウレタンプレポリマー形成反応の完了前に反応して、水酸基末端ポリウレタンプレポリマーが形成される場

合、イソシアナトシランを反応溶媒に添加してシリル化ポリウレタンを調製する。

【０００９】

本発明では、用語「ポリイソシアネート」とは、２つ以上のイソシアネート反応性基を有する有機化合物及びその混合物を意味する。本発明では、用語「ポリオール」とは、化合物上に２つ以上のヒドロキシ基を有する化合物、及びその混合物を意味する。

【００１０】

本願明細書に特に明記しない限り、「アルキル」基とは直鎖状、分岐状又は環状であってよく、「アリール」基は例えばアルカリル基（例えばトリル基）及びアラルキル基（例えばベンジル基）などが挙げられ、「アルキレン」基は、直鎖状、分岐又は環状であってもよく、あるいはペンダント若しくは内部のアリール基を有するアルキレン基（例えば１，４－ジエチレンフェニレン基）であってもよい。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

本発明の一実施形態は、以下の工程を含んでなる水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法の提供に関する。触媒の存在下若しくは非存在下において、少なくとも１つのポリエーテルポリオール（ｉ）と、少なくとも１つのポリイソシアネート（ｉｉ）と、少なくとも１つのイソシアナトシランを、任意の組合せ及び／又は順序で添加して反応させる工程。当該工程では、ポリイソシアネート（ｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．１～約０．９であり、イソシアナトシラン（ｉｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．９～約０．１であり、但し、ポリオール（ｉ）及びポリイソシアネート（ｉｉ）が、ポリウレタンプレポリマー形成反応の完了前に反応して、水酸基末端ポリウレタンプレポリマーが形成される場合、イソシアナトシランを反応溶媒に添加してシリル化ポリウレタンを調製する。

【００１２】

従来の、水分硬化性シリル化樹脂組成物の調製方法とは異なり、本発明の方法では、ＮＣＯ／ＯＨ％がゼロ（理論的なキャッピングポイント）となる前に、イソシアナトシランを添加する。換言すれば、少なくとも１つのポリオール（ｉ）、少なくとも１つのポリイソシアネート（ｉｉ）、及び少なくとも１つのイソシアナトシラン（ｉｉｉ）を、いかなる組合せ及び／又は順序で添加しても、反応を良好に実施させることができる。本願明細書に記載の方法を用いて得られる水分硬化性樹脂組成物は、シランエンドキャッピング剤を反応系に添加するタイミングとは無関係に、実質的に一定の粘性及び他の特性を有する。

【００１３】

上記のシリル化樹脂組成物の調製方法では、脂肪族、脂環式アラル脂肪族又は芳香族のポリイソシアネートなど、任意のポリイソシアネートを使用してもよい。使用するポリイソシアネートは、以下からなる群から選択してもよい：エチレンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン－１、４－ジイソシアネート、４，４’－ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トルエンジイソシアネート、２，６－トルエンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ポリマーのジフェニルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート及びそのフェニレンジイソシアネート。

【００１４】

上記の方法で使用するイソシアナトシランは、以下の式で表される：

$OCN-R^{1}-Si(R^{2})_{n}(OR^{3})_{3-n}$

式中、R^{1}は１～１０個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R^{2}及びR^{3}は各々１～１０個の炭素原子を有する、同じ若しくは異なるアルキル基であり、ｎは０、１又は２である。

【００１５】

本発明において有用な具体的なイソシアナトシランは、３－イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、３－イソシアナトプロピルトリメトキシシラン及び３－イソシアナトプロピルトリエトキシシランからなる群から選択されるイソシアナトシランである。

【００１６】

本発明の一実施形態は、上記のシリル化水分硬化性樹脂組成物の調製方法に関し、当該方法は、ポリプロピレンエーテルジオール（ＰＰＯ）、ジイソシアネート及びイソシアナトシランが用いられ、当該方法で使用するＰＰＯが約２，０００～約２０，０００の数平均分子量を有することを特徴とする。好ましくは、当該方法で使用するＰＰＯは約４０００以上、より好ましくは約８０００以上の数平均分子量を有する。使用するジイソシアネートは脂肪族化合物若しくは芳香族化合物であってもよく、好ましくはイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）であってもよい。反応は、触媒の有無にかかわらず、約５０℃～約１２０℃の温度範囲で実施することができる。

【００１７】

使用する触媒は、重金属（例えばスズ、ビスマス又はジルコニウム）であってもよい。別の好適な触媒としては、有機金属化合物触媒、アミン触媒などが挙げられるが、これらに限定されない。特に、シラン末端ポリウレタンプレポリマーとポリオールとの反応用触媒としては、有機ジブチルスズ、二重金属シアン化物（ＤＭＣ触媒）、ジルコニウム錯体、アルミニウムキレート、チタンキレート、有機亜鉛、有機コバルト、有機鉄、有機ニッケル及び有機ビスマス及びそれらの混合物からなる群から選択される。当該アミン触媒は、第１級アミン、第２級アミン、第３級アミン及びアミノシラン、並びにそれらの混合物からなる群から選択されてもよい。シラン末端ポリウレタンプレポリマーとポリオールとの反応用触媒として、有機金属化合物触媒とアミン触媒の混合物を使用してもよい。

【００１８】

不定比性の亜鉛ヘキサシアノコバルト酸塩　グリム錯体などの二重金属シアン化物錯体触媒（ＤＭＣ触媒）が、低モノオール含量のポリエーテルポリオールの調製に有用であり、それにより、０．００３ｍｑ／ｇ以下から約０．０１０ｍｑ／ｇの不飽和レベルが実現される。換言すれば、ポリエーテルポリオールの調製へのこれらのＤＭＣ触媒の使用により、アルカリ触媒（例えばアルカリ金属水酸化物）によるポリエーテルポリオールの調製と比較して、末端二重結合（いわゆる「モノオール」）を有する単官能性ポリエーテルの含有量が減少する。更に、これらのポリオールの多分散性は非常に低い。ＤＭＣ触媒によって調製されるポリエーテルポリオールは、高品質のポリウレタン（例えばエラストマー、フォーム及びコーティング）の調製に用いることができる。ＤＭＣ触媒は通常、有機錯体リガンド（例えばエーテル）の存在下で、金属塩の水溶液を金属シアン化物塩の水溶液と反応させることによって得られる。典型的なＤＭＣ触媒の調製においては、塩化亜鉛（過剰量）及びヘキサシアノコバルト酸カリウムの水溶液を混合して分散液を調製する。次にジメトキシエタン（グリム）を当該分散液に添加する。濾過し、水溶性グリム溶液で分散物を洗浄した後、活性触媒を得る。

【００１９】

本発明の更に別の実施形態は、上記の方法によって調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物の提供に関する。換言すれば、以下の工程により得られる水分硬化性シリル化樹脂組成物の提供に関する。触媒の存在下若しくは非存在下において、少なくとも１つのポリエーテルポリオール（ｉ）と、少なくとも１つのポリイソシアネート（ｉｉ）と、少なくとも１つのイソシアナトシランを、任意の組合せ及び／又は順序で添加して反応させる工程。当該工程では、ポリイソシアネート（ｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．１～約０．９であり、イソシアナトシラン（ｉｉｉ）とポリオール（ｉ）のＮＣＯ／ＯＨ比率が約０．９～約０．１であり、但し、ポリオール（ｉ）及びポリイソシアネート（ｉｉ）が、ポリウレタンプレポリマー形成反応の完了前に反応して、水酸基末端ポリウレタンプレポリマーが形成される場合、イソシアナトシランを反応溶媒に添加してシリル化ポリウレタンを調製する。

【００２０】

好ましくは、本発明の水分硬化性シリル化樹脂組成物は、ポリプロピレンエーテルジオール（ＰＰＯ）を、ジイソシアネート及びイソシアナトシランと反応させる工程により調製される。当該工程では、ＮＣＯ／ＯＨモル比は約０．１～約０．９、好ましくは約０．４～０．７５であり、使用するＰＰＯは約２，０００～約２０，０００の平均分子量を有する。好ましくは、当該工程で使用するＰＰＯは約４０００以上、好ましくは約８０００以上の数平均分子量を有する。使用するジイソシアネートは、脂肪族化合物若しくは芳香族化合物、好ましくはイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）であってもよい。これらの樹脂組成物は、触媒の有無にかかわらず、約５０℃～約１２０℃の温度範囲で反応を実施することにより調製することができる。使用する触媒は、重金属（例えばスズ、ビスマス又はジルコニウム）であってもよい。

【００２１】

本発明の別の態様は、上記の方法により調製される水分硬化性シリル化樹脂組成物に関する。使用するイソシアナトシランは、以下の式で表される：

$OCN-R^1-Si(R^2)_n(OR^3)_{3-n}$

式中、R^1は１～１０個の炭素原子を有するアルキレン基であり、R^2及びR^3は各々１～１０個の炭素原子を有する同じ若しくは異なるアルキル基であり、ｎは０、１又は２である。

【００２２】

１個のイソシアナト基を有するポリエーテルジオール（好ましくはポリプロピレンエーテルジオール）、ジイソシアネート及びイソシアナトシランを反応させることによって調製される水分硬化性樹脂組成物もまた、本発明に包含される。

【００２３】

本発明の更に別の実施形態は、少なくとも１つの本発明の水分硬化性シリル化樹脂組成物、並びに、可塑剤、樹脂、消泡剤、ＵＶ安定化剤、粘性コントローラ、香り、染料、充填材、防腐剤、酸化防止剤、カーボンブラック、チタン酸化物、粘土、炭酸カルシウム、表層処置されたシリカ及びそれらの混合物からなる群から選択される、少なくとも１つの更なる成分を含有する水分硬化性製品に関する。上記のリストは包括的なものではなく、飽くまで例示である。

【００２４】

ポリマー又はその溶液に酸化防止剤を添加してもよく、それにより酸化による化学変化が防止できる。ポリマー又はその溶液に防腐剤を添加してもよく、それにより微生物による水溶液の汚染が防止できる。かかる添加物の使用量は広い範囲内で変化させることができ、すなわちポリウレタン溶液に対して０．０１～１００重量％であってもよいが、より好適には０．０１～３０重量％である。

【００２５】

当該水分硬化性製品は、接着剤、シーラント、コーティング及びシーラント添加材（例えば充填材、強化材など）として使用できる。シーラント組成物を調製する場合、本発明のシリル化樹脂組成物を、可塑性組成物に通常用いられる、従来公知の充填材及び添加物と混合する。かかる材料の添加により、物理的性質（例えば粘性、流速、ｓａｇなど）を変化させることができる。組成物中の水分硬化性基の加水分解を防止するため、充填材は混合前に完全に乾燥させる必要がある。

【００２６】

水分硬化性シリル化樹脂組成物の水分（例えば大気の水分）曝露によりシラン基が加水分解し、おそらくはシロキサン結合（－Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ－）による中間が形成され、当該材料の硬化及び基材（例えばガラス、木、金属など）への結合に至るものと考えられる。

【００２７】

本発明の様々な実施形態を例示するため、以下に実施例を記載する。

【実施例】

【００２８】

＜実施例１＞

本実施例では、ＩＰＤＩとＡｃｃｌａｉｍ　８２００（バイエル社製のポリオキシプロピレンジオール）の反応及びイソシアナトシランによるキャッピングを記載する。ＳＰＵＲプレポリマーは「別添プロセス」（シランエンドキャッピング剤を、イソシアネート濃度が０．１％未満となる時点で添加する。従って、比較例である。）、及び「共添プロセス」（シランエンドキャッピング剤を反応の開始時点でＩＰＤＩと共に添加する。従って、本発明の実施例である。）に従って合成した。

【００２９】

実施例１のＳＰＵＲプレポリマーは、以下の組成である：

【００３０】

【表１】

材料	組成
Acclaim 8200	150g
IPDI	2.1g
A-Link35 (イソシアナトプロピルトリメトキシシラン)	3.84g
SUL-4 (DBTDL)：	ポリオールに対して10～30ppm

詳細なプロセスは、以下の通りである：

【００３１】

別添プロセス：

１５０ｇのＡｃｃｌａｉｍ　８２００をケトルに添加した（水分濃度はカールフィッシャー滴定における２００ｐｐｍ未満に維持する）。窒素ガスの供給下、水分濃度が２００ｐｐｍ以下に減少するまで、撹拌しながらケトルを８０℃（又は１２０℃）に加熱した。Ｃｒｏｍｐｔｏｎ社製の触媒Ｆｏｍｒｅｚ　ＳＵＬ－４を、ＧＣシリンジを使用して１０～３０ｐｐｍ（ポリオール量に対する量）でケトルに添加した。触媒をケトル中で充分混合した後、２．１ｇのＩＰＤＩを添加した。イソシアネート（ＮＣＯ）の濃度を滴定によってモニターした。イソシアネート（ＮＣＯ）濃度が理論的なシランキャッピングポイント（例えば０％のＮＣＯ）に到達したとき、シランキャッピング剤Ａ－Ｌｉｎｋ　３５を添加し、フリーのＮＣＯが検出されなくなるまで反応を６５℃で継続させた。

【００３２】

共添プロセス：

１５０ｇのＡｃｃｌａｉｍ　８２００をケトルに添加した（水分濃度はカールフィッシャー滴定における２００ｐｐｍ未満に維持する）。撹拌し、窒素ガスを供給しながら、ケトルを８０℃（又は１２０℃）に加熱した。Ｃｒｏｍｐｔｏｎ社製の触媒Ｆｏｍｒｅｚ　ＳＵＬ－４を、ＧＣシリンジを使用して１０～３０ｐｐｍ（ポリオール量に対する量）でケトルに添加した。触媒をケトル中で充分混合した後、２．１ｇのＩＰＤＩ及び３．８４ｇのシランキャッピング剤Ａ－Ｌｉｎｋ　３５を添加した。イソシアネート（ＮＣＯ）の濃度を滴定によってモニターした。フリーのＮＣＯが検出されなくなるまで反応を６５℃で継続させた。「共添プロセス」及び「別添プロセス」を採用してシランエンドキャッピング剤を添加した際の実験結果を下表に記載する。

【００３３】

【表２】

温度 (℃)	DBTBL (ppm)	添加の順	反応時間 (分)	2日後の粘性 (cps)	引張強度 (psi)	伸長度 %
120	20	別添*	34	71,000	94	153
120	20	共添**	22	63,000	70	121
80	30	別添	120	63,000	95	159
80	30	共添	80	40,000	90	163

共添＊＊：シランエンドキャッピング剤をＩＰＤＩと共に添加した。
別添＊：シランエンドキャッピング剤をキャッピングポイントで添加した。

【００３４】
＜実施例２＞

本実施例は、Ａｃｃｌａｉｍ１２２００とＩＰＤＩの反応、更にキャッピングポイントに到達した後の、イソシアナトシランによるキャッピングを記載する。４００ｇの酸化ポリプロピレン（ＭＷ１２０００、バイエル社製、Ａｃｃｌａｉｍ１２２００）をＩＬ樹脂ケトルに添加した。６０℃で窒素をケトルに供給し、水分濃度が２００ｐｐｍ以下に減少するまで撹拌し、３．７０ｇのイソホロンジイソシアネート（バイエル社製、Ｄｅｓｍｏｎｄｕｒ　ＩＤ２３０）（０．９０重量％）を７．５ｐｐｍのジブチルスズジラウレート（Ｃｒｏｍｐｔｏｎ社製の触媒Ｆｏｍｒｅｚ　ＳＵＬ－４）と共にケトルに添加した。７５℃で反応を実施した。８ｇ（１．９７重量％）のイソシアナトプロピル　トリメトキシシランを、計算上のキャッピングポイント（ＮＣＯ％＝０）で（従って、比較例である。）、又はそのキャッピングポイントに至る前（例えば０．０３又は０．０６％のＮＣＯ）に（従って、本発明の実施例である。）ケトルに添加した。滴定によりＮＣＯ％が０に達するまで、反応を７５℃で継続させた。そのプロセス中の異なる時点でシランエンドキャッピング剤を添加した際の実験結果を下表に示す。

【００３５】
【表３】

ブック#	反応温度 (℃)	Cap @ NCO%	最終的な粘性 cP	引張強度 (psi)	ヤング率 (psi)	伸長度 %
TT-92-53	75	0.00	37,140	58.4	53.2	323.2
TT-92-58	75	0.06	38,112	53.5	33.4	385.5
TT-92-66	75	0.03	46,347	56.2	42.7	327.6

この組成の場合の従来的な、若しくは理論的なキャッピングポイントは、ＮＣＯ％＝０でなければならないが、この反応系では、ＮＣＯ％＝０～０．０６の範囲の、異なる時点でキャッピングを行った。これらの反応から得られたプレポリマーは全て、シランによるエンドキャッピングがなされるタイミングに関係なく、各々が実質的に異ならない特性を有していた。

【００３６】
＜実施例３＞

本実施例は、Ａｃｃｌａｉｍ１２２００とＩＰＤＩの反応、更にイソシアナトシランによるキャッピングを記載する。シランエンドキャッピング剤は、ＩＰＤＩと別個に、並びに共に添加した。更に得られるプレポリマーの特性を比較した。

【００３７】
別添加（３６００－１４４）：

５００ｇの９７．３２重量％のＡｃｃｌａｉｍ１２２００ポリオールを１Ｌ反応器に添加した。Ａｃｃｌａｉｍ　１２２００を撹拌し、水分濃度が２００ｐｐｍ以下に減少するまで窒素供給し、８５℃で加熱した。８５℃で、４．６１ｇ（０．９０重量％）を添加し、５分間混合した。Ｐｒｏｇｌｙｄｅ　ＤＭＭの１０重量％溶液０．２７ｇ、ＳＵＬ－４触媒０．０５重量％を添加した。反応器から定期的にサンプリングし、粘性及びイソシア

ネート濃度を分析した。イソシアネート濃度が０．０８％に低下したとき、１．７３重量％のＡ－Ｌｉｎｋ　３５を８．８９ｇを添加し、混合し、更に８５℃で反応させた。反応器から定期的にサンプリングし、粘性及びイソシアネート濃度を分析した。反応を完全に行わせ、生成物を冷却し、反応器から取り出した。

【００３８】

共添加（３６１８－４）：

５００ｇの９７．２１重量％のＡｃｃｌａｉｍ１２２００ポリオールを１Ｌ反応器に添加した。Ａｃｃｌａｉｍ　１２２００を撹拌し、窒素供給し、８５℃で一晩加熱した。８５℃で、０．９０重量％のイソホロンジイソシアネート４．６１ｇ、及び１．８４重量％のＡ－Ｌｉｎｋ　３５　９．４５ｇを添加し、５分間混合した。Ｐｒｏｇｌｙｄｅ　ＤＭＭの１０重量％溶液０．２７ｇ、ＳＵＬ－４触媒０．０５重量％を添加した。反応器から定期的にサンプリングし、粘性及びイソシアネート濃度を分析した。反応を完全に行わせ、生成物を冷却し、反応器から取り出した。結果を下表に示す。

【００３９】

【表４】

参照	温度 (℃)	DBTBL (ppm)	添加の順	反応時間 (分)	反応後の粘性 (cps)	引張強度 (psi)	伸長度 (%)
3600-144	85	10	初期キャップ*	330	55,000	64.2	251
3618-4	85	10	共添**	240	45,000	59.2	303
3586-121	85	10	初期キャップ	395	53,000	61.4	325
3586-122	85	10	初期キャップ	372	46,000	63.4	326
3586-127	85	10	共添	348	63,500	97.1	271
3586-130	85	10	共添	400	56,000	67.9	321

共添＊＊：シランエンドキャッピング剤をＩＰＤＩと共に添加した。

別添＊：シランエンドキャッピング剤をキャッピングポイントで添加した。

【００４０】

本発明のプロセスを、具体的な実施態様に関して記載したが、当業者であれば、本発明の範囲内においてそれらを様々に変化させ、その構成要素を均等物で適宜置換することができるであろう。更に、多くの修飾を行ない、その基本的な範囲から逸脱することなく、具体的な条件又は材料を、本発明の教示に適応させることも可能である。したがって、本発明は、本発明のプロセスの実施にとり最良の形態として開示される具体例に限定されるものではなく、本願明細書に添付の特許請求の範囲に包含される全ての実施態様が含まれることが意図されている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI	
C09J 183/08	*(2006.01)*	C09D 175/08	
C09D 183/08	*(2006.01)*	C09J 183/08	
C09K 3/10	*(2006.01)*	C09D 183/08	
		C09K 3/10	D
		C09K 3/10	G

(72)発明者 メディシノ フランク ディ.
アメリカ合衆国 オハイオ州 マリエッタ ハイス ドライブ １１１
(72)発明者 ユアン ユラン
中華人民共和国 シャンハイ プドン チャンチアン ハイーテク パーク カイラン ロード １８００
(72)発明者 ネシャイワット ジェリーズ アイ.
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 ヨンカース ノース ブロードウェイ ８４４
(72)発明者 オキーフ ブレンダン ジェイ.
アメリカ合衆国 ウエストバージニア州 パーカースバーグ ウィンダム ノブ １

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開昭６１－２００１１６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ １８／７７
Ｃ０８Ｇ １８／４８
Ｃ０８Ｇ ７７／４５８
Ｃ０９Ｄ １７５／０８
Ｃ０９Ｄ １８３／０８
Ｃ０９Ｊ １７５／０８
Ｃ０９Ｊ １８３／０８
Ｃ０９Ｋ ３／１０