

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4032016号  
(P4032016)

(45) 発行日 平成20年1月16日(2008.1.16)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C08L</b>	<b>75/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08L</b>	<b>75/04</b>
<b>C08K</b>	<b>5/205</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08K</b>	<b>5/205</b>
<b>C08K</b>	<b>5/21</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C08K</b>	<b>5/21</b>
<b>C09K</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C09K</b>	<b>3/00</b>

103N

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-309842 (P2003-309842)  
 (22) 出願日 平成15年9月2日 (2003.9.2)  
 (65) 公開番号 特開2004-99890 (P2004-99890A)  
 (43) 公開日 平成16年4月2日 (2004.4.2)  
 審査請求日 平成15年9月2日 (2003.9.2)  
 (31) 優先権主張番号 10241148.4  
 (32) 優先日 平成14年9月5日 (2002.9.5)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 390008969  
 ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ  
 フト  
 Wacker Chemie AG  
 ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンス-  
 ザイデループラッツ 4  
 Hanns-Seidel-Platz  
 4, D-81737 Muenchen  
 , Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100094798  
 弁理士 山崎 利臣  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シリコーン油含有ペーストおよびその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

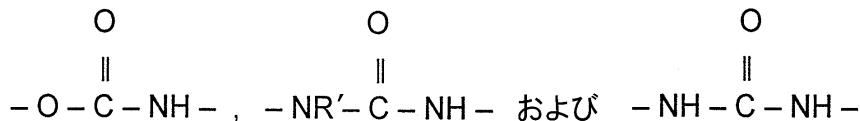
(1) 25 で液状であり、かつ  $500 \sim 5000000$  ダルトンの分子量 ( $M_n$ ) を有するシロキサンコポリマーとして、

(a) ジイソシアネートを化学量論を下回る量で使用して得られた、末端位で Si - C 結合したヒドロキシル基またはアミノ基を有するポリジオルガノシロキサンと、ジイソシアネートとの反応生成物である、末端位で Si - C 結合したヒドロキシル基またはアミノ基を有するウレタン - シロキサン - コポリマーまたは尿素 - シロキサン - コポリマーまたは

(b) ジイソシアネートを化学量論を上回る量で使用して得られた、末端位で Si - C 結合したヒドロキシル基またはアミノ基を有するポリジオルガノシロキサンと、ジイソシアネートとの反応生成物である、末端位で Si - C 結合したイソシアネート基を有するウレタン - シロキサン - コポリマーまたは尿素 - シロキサン - コポリマーおよび

(2) 25 で固体であり、かつ  $1000$  ダルトンまでの分子量 ( $M_n$ ) を有する有機化合物として、シロキサンコポリマー(1)中に分散しており、

## 【化1】



[式中、Rは、1~18個の炭素原子を有するアルキル基である]の群からの活性中心を分子あたり1~8個有する化合物

を含有し、シロキサンコポリマー(1)中のウレタン結合または尿素結合と有機化合物(2)中の上記活性中心との間で水素結合による架橋を形成していることを特徴とするペースト。10

## 【請求項2】

有機化合物(2)がシロキサンコポリマー(1)と有機化合物(2)との合計質量に対して0.02~20質量%の量でペースト中に含有されている、請求項1記載のペースト。。

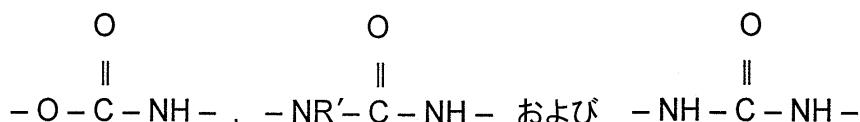
## 【請求項3】

請求項1または2記載のペーストを製造する方法において、  
(1)25で液状であり、かつ500~500000ダルトンの分子量( $M_n$ )を有するシロキサンコポリマーとして、20

(a)ジイソシアネートを化学量論を下回る量で使用して得られた、末端位でSi-C結合したヒドロキシリル基またはアミノ基を有するポリジオルガノシロキサンと、ジイソシアネートとの反応生成物である、末端位でSi-C結合したヒドロキシリル基またはアミノ基を有するウレタン-シロキサン-コポリマーまたは尿素-シロキサン-コポリマーまたは  
(b)ジイソシアネートを化学量論を上回る量で使用して得られた、末端位でSi-C結合したヒドロキシリル基またはアミノ基を有するポリジオルガノシロキサンと、ジイソシアネートとの反応生成物である、末端位でSi-C結合したイソシアネート基を有するウレタン-シロキサン-コポリマーまたは尿素-シロキサン-コポリマーおよび

(2)25で固体であり、かつ1000ダルトンまでの分子量( $M_n$ )を有する有機化合物として、シロキサンコポリマー(1)中に分散しており、30

## 【化2】



[式中、Rは、1~18個の炭素原子を有するアルキル基である]の群からの活性中心を分子あたり1~8個有する化合物

を含有する混合物を、均質な油状物が得られる温度まで加熱し、かつこうして得られた油状物を引き続き、ペーストが得られる温度まで冷却することにより、シロキサンコポリマー(1)中のウレタン結合または尿素結合と有機化合物(2)中の上記活性中心との間で水素結合による架橋を形成させることを特徴とする、請求項1または2記載のペーストの製造方法。40

## 【請求項4】

有機化合物(2)を加熱したシロキサンコポリマー(1)に添加し、その際、加熱したシロキサンコポリマー(1)の温度は有機化合物(2)の融点を上回り、かつ得られる均質な油状物を引き続き冷却し、その際、ペーストが得られる、請求項3記載の方法。

## 【請求項5】

有機化合物(2)を現場で、加熱されるシロキサンコポリマー(1)の存在下に形成し50

、その際、加熱されるシロキサンコポリマー(1)の温度は現場で形成される有機化合物(2)の融点を上回り、かつ得られる均質な油状物を引き続き冷却し、その際、ペーストが得られる、請求項3記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明はシリコーン油を含有するペーストに関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

WO 97 / 40103 には、シリケート樹脂が 30 %まで添加されるシリコーン - 尿素 - コポリマーを含有するシリコーン油からなる混合物が記載されている。該コポリマーは交互にジオルガノシロキサンブロックとオリゴ尿素ブロックとから構成されている。該混合物は接着剤およびシーラントとして使用することができるチキソトロープ組成物を形成する。

**【0003】**

シリコーン樹脂を 30 質量 %まで含有しているポリウレタンおよびポリウレタン尿素が E P - A 1 9 3 8 0 8 に記載されている。該調製物は、皮革および繊維織物を被覆するために使用される多相の混合物を形成する。

**【特許文献1】 WO 97 / 40103**

**【特許文献2】 E P - A 1 9 3 8 0 8**

20

**【発明の開示】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0004】**

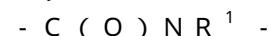
本発明の課題は新規のシリコーン油含有ペーストおよびその製造方法を提供することである。

**【課題を解決するための手段】**

**【0005】**

前記課題は本発明により、

**(1) 一般式**



30

[式中、R<sup>1</sup>は水素原子または 1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基、有利には水素原子を表す] の基を分子あたり少なくとも 2 つ、共有結合して有するシロキサンコポリマーおよび

(2) シロキサンコポリマー(1)中に分散しており、かつ(1)中の - C(O)NR<sup>1</sup> - 基と水素架橋を形成するために供与体および / または受容体として作用する基を分子あたり少なくとも 1 つ有する、0 を上回る融点を有する有機化合物を含有するペーストにより解決される。

**【0006】**

シロキサンコポリマー(1)は有利には室温(25)で液状であり、かつ有利には 25 で 0.2 Pa · s ~ 500 Pa · s、好ましくは 25 で 1 Pa · s ~ 50 Pa · s の粘度を有し、かつ有利には 1000 ~ 1000000 ダルトン、好ましくは 5000 ~ 100000 ダルトンの分子量(Mn)を有する。

40

**【0007】**

有機化合物(2)は、有利には室温(25)で固体であり、かつ有利には少なくとも 30 、好ましくは少なくとも 50 の融点を有する。

**【0008】**

シロキサンコポリマー(1)および有機化合物(2)からなる混合物は、0 を越える特定の温度範囲を超えると、25 で有利に 0.2 Pa · s ~ 500000 Pa · s、好ましくは 25 で 1 Pa · s ~ 500 Pa · s の粘度を有する均質な油相を形成し、かつこの温度範囲より低いと、その中で有機化合物(2)が固体としてシロキサンコポリマー

50

(1) 中に分散しているペースト状の組成物として存在することを特徴とする。

【0009】

本発明によるペースト中で、有機化合物(2)は、シロキサンコポリマー(1)に対して物理的な架橋剤として作用する。シロキサンコポリマー(1)と有機化合物(2)との間で多数の弱い水素架橋が形成されることにより物理的な網目構造を生じる。この構造は加熱により可逆的に破壊される、つまりシリコーンコポリマー(1)は容易な方法で熱的に可逆的に架橋することができる。

【0010】

本発明の対象はさらに、本発明によるペーストを製造する方法であり、この場合、

(1) 一般式



の基を分子あたり少なくとも2つ、共有結合して有するシロキサンコポリマーおよび(2)シロキサンコポリマー(1)中の-C(O)NR<sup>1</sup>-基と水素架橋を形成するために供与体および/または受容体として作用する基を分子あたり少なくとも1つ有する、0を上回る融点を有する有機化合物

を含有する混合物を、均質な油状物が得られる温度まで加熱し、かつこうして得られた油状物を引き続き、ペーストが得られる温度まで冷却することを特徴とする。

【0011】

有機化合物(2)は、本発明によるペースト中で、シロキサンコポリマー(1)および有機化合物(2)の合計質量に対して有利には0.02~20質量%、好ましくは0.5~3質量%の量である。従って主成分はシロキサンコポリマー(1)である。

【0012】

シロキサンコポリマー(1)中のシロキサンセグメントもしくはシロキサンブロックは有利には一般式

【0013】

【化1】



[式中、Rは基あたり1~18個の炭素原子を有する1価の炭化水素基を表し、かつaは0、1、2または3、有利には2である]のシロキサン単位を有する。シロキサンコポリマー(1)は、有利には少なくとも50質量%のジオルガノシロキサン単位、好ましくは少なくとも90質量%のジオルガノシロキサン単位を含有する。

【0014】

基Rのための例はアルキル基、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソ-プロピル基、1-n-ブチル基、2-n-ブチル基、イソ-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソ-ペンチル基、ネオ-ペンチル基、t-ペンチル基、ヘキシル基、たとえば、n-ヘキシル基、ヘプチル基、たとえばn-ヘプチル基、オクチル基、たとえばn-オクチル基およびイソ-オクチル基、たとえば2,2,4-トリメチルペンチル基、ノニル基、たとえばn-ノニル基、デシル基、たとえばn-デシル基、ドデシル基、たとえばn-ドデシル基、およびオクタデシル基、たとえばn-オクタデシル基；シクロアルキル基、たとえばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基およびメチルシクロヘキシル基；アルケニル基、たとえばビニル基、5-ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、1-プロペニル基、アリル基、3-ブテニル基および4-ペンテニル基；アルキニル基、たとえばエチニル基、プロパルギル基および1-プロピニル基；アリール基、たとえばフェニル基、ナフチル基、アントリル基およびフェナントリル基；アルカリール基、たとえばo-、m-、p-トリル基、キシリル基およびエチルフェニル基；およびアラルキル基、たとえばベンジル基、-および-フェニルエチル基である。

【0015】

アルキル基R<sup>1</sup>のための例は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソ-プロピル

10

40

50

基、1-n-ブチル基、2-n-ブチル基、イソ-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、イソ-ペンチル基、ネオ-ペンチル基、t-ペンチル基、およびヘキシル基、たとえばn-ヘキシル基である。

#### 【0016】

シロキサンコポリマー(1)は-C(O)NR<sup>1</sup>-基を任意の順序および配置で含有していてもよい。-C(O)NR<sup>1</sup>-基は、有利にはSi-C結合を介してシロキサンセグメントと結合している。-C(O)NR<sup>1</sup>-基は散在して、ブロック状で、または連続して、主鎖に沿って存在しても側鎖中に存在してもよい。シロキサンコポリマー(1)は直鎖状、分枝鎖状または環状の構造を有するか、またはこのような構造の混合物を有していてよい。

10

#### 【0017】

-C(O)NR<sup>1</sup>-基は有利にはケイ素原子に直接結合している。該基は両側でC原子と結合していてもよく、このことにより該基はアミド基C-C(O)NR<sup>1</sup>-Cの意味を有する。本発明によるもう1つの実施態様では-C(O)NR<sup>1</sup>-基は片側でヘテロ原子と結合していてもよく、このことにより次のタイプの構造が生じる：

O - C (O) N R <sup>1</sup> - C	ウレタン、
N - C (O) N R <sup>1</sup> - C	尿素、
O - C (O) N R <sup>1</sup> - C (O) N R <sup>1</sup> - C	アロファン、
N R <sup>1</sup> - C (O) N R <sup>1</sup> - C (O) N R <sup>1</sup> - C	ビウレット

および高級縮合物。

20

#### 【0018】

-C(O)NR<sup>1</sup>-基のこのような、より複雑な形は直鎖状に構成されているか、または分枝鎖および/または環系の一部であってもよい。これらは単なる例であり、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0019】

シロキサンコポリマー(1)は、-C(O)NR<sup>1</sup>-基を1種または該基を複数有していてもよい。従ってたとえばウレタン基と尿素基とが同時に存在していてもよい。

#### 【0020】

シロキサンコポリマー(1)は少なくともシロキサンブロックを1つ有しており、たとえば鎖末端にモノ官能性基を有する直鎖状のポリシロキサンの場合、該コポリマーは少なくとも1つの-C(O)NR<sup>1</sup>-基を有する。特にこれらの基を平均的な分子中に複数有するシロキサンコポリマー(1)が有利である。

30

#### 【0021】

シロキサンコポリマー(1)の例およびその製造は次のものに記載されている：

E P - B 2 5 0 2 4 8、  
W O 1 9 9 6 / 0 3 4 0 3 0、  
E P - B 8 2 2 9 5 0、  
U S - A 5 2 2 1 7 2 4、  
U S - A 5 0 0 1 2 1 0、  
U S - A 6 1 6 6 0 9 3。

40

#### 【0022】

たとえばシロキサンコポリマー(1)は、末端のSi-C結合したヒドロキシル基またはアミノ基を有するポリオルガノシロキサン、有利には末端のSi-C結合したヒドロキシル基またはアミノ基を有する、直鎖状のポリジオルガノシロキサンと、モノ-、ジ-もしくはトリイソシアネット、有利にはジイソシアネットとの反応により製造される。この場合、ウレタン-シロキサン-コポリマーまたは尿素-シロキサン-コポリマーが得られる。

#### 【0023】

従ってシロキサンコポリマー(1)として、一般式

-S i R<sub>2</sub> O (S i R<sub>2</sub> O)<sub>n</sub> [R<sub>2</sub> S i - R<sup>3</sup> - O - C (O) - NH - R<sup>2</sup> - NH - C

50

(O) - O - R<sup>3</sup> - SiR<sub>2</sub>O(SiR<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sub>x</sub>R<sub>2</sub>Si -

または

- SiR<sub>2</sub>O(SiR<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>[R<sub>2</sub>Si - R<sup>3</sup> - NH - C(O) - NH - R<sup>2</sup> - NH - C(O) - NH - R<sup>3</sup> - SiR<sub>2</sub>O(SiR<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sub>x</sub>R<sub>2</sub>Si -

[式中、Rはこのために上で記載したものを表し、その際、R<sup>2</sup>は2~36個の炭素原子を有する2価の炭化水素基、有利にはアルキレン基を表し、R<sup>3</sup>は、1つ、もしくは複数のヘテロ原子、たとえば1つもしくは複数の、相互に分かれた酸素原子または窒素原子を有していてもよい2価の炭化水素基、有利には1~12個の炭素原子を有するアルキレン基を表し、nは0または1~1000の整数を表し、かつxは1~100の整数を表す]の構造単位を有するコポリマーが有利である。

10

#### 【0024】

たとえばシロキサンコポリマー(1)を製造する際に、モノイソシアネート、ジイソシアネートまたはトリイソシアネートを化学量論を下回る量で使用する場合、シロキサンコポリマー(1)は、有利には末端基としてSi-C結合したヒドロキシリル基またはアミノ基、有利には式

- R<sup>3</sup> - OHまたは-R<sup>3</sup> - NH<sub>2</sub>

[式中、R<sup>3</sup>はこのために上で記載したものを表す]の基を有するシロキサン単位を有する。

#### 【0025】

たとえばシロキサンコポリマー(1)を製造する際に、モノイソシアネート、ジイソシアネートまたはトリイソシアネートを化学量論を上回る量で使用する場合、シロキサンコポリマー(1)は有利には末端基としてSi-C結合したイソシアナト基、有利には式

- R<sup>3</sup> - O - C(O) - NH - R<sup>2</sup> - N = C = Oまたは-R<sup>3</sup> - NH - C(O) - NH - R<sup>2</sup> - N = C = O

[式中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はこのために上で記載したものを表す]の基を有するシロキサン単位を有する。

20

#### 【0026】

従って有利には-C(O)NR<sup>1</sup>-基は一般式

- O - C(O) - NH - R<sup>2</sup> - NH - C(O) - O - または - NH - C(O) - NH - R<sup>2</sup> - NH - C(O) - NH - および / または - R<sup>3</sup> - O - C(O) - NH - R<sup>2</sup> - N = C = O

30

= Oまたは - R<sup>3</sup> - NH - C(O)NH - R<sup>2</sup> - N = C = O

[式中、R<sup>2</sup>はこのために上で記載したものを表す]の構造単位中に含有されている。

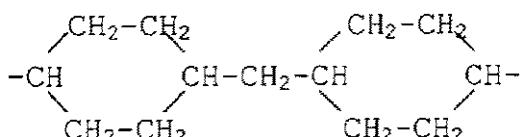
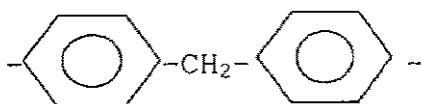
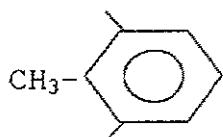
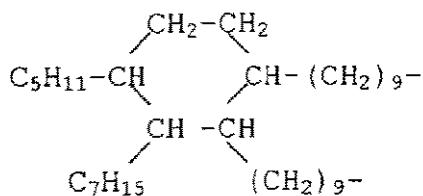
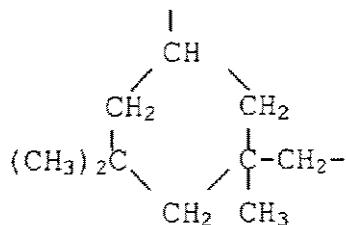
#### 【0027】

基R<sup>2</sup>のための例は次のものである：

- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> - ,
- (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> - ,
- (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub> - ,
- (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub> - ,

#### 【0028】

## 【化2】



## 【0029】

基R<sup>3</sup>のための例は次のものである：

- (CH<sub>2</sub>) -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> -、 - CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> -、  
 - (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O  
 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>4</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>10</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(C<sub>2</sub>  
 H<sub>4</sub>O)<sub>20</sub>(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>10</sub> -、 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(=O)(CH<sub>2</sub>)O -。

## 【0030】

本発明によるペーストはシロキサンコポリマー(1)を1種類、またはシロキサンコポリマー(1)を数種類含有していてもよい。

## 【0031】

化合物(2)は有利には、シロキサンコポリマー(1)よりも実質的にモル質量の小さい有機分子である。該化合物は有利には良好に結晶化し、かつ分子あたり1~8個の活性中心、有利には1~4個、特に有利には1個または2個の活性中心を有する離散した(diskret)化合物である。本発明に関して活性中心とは一般に、受容体(2a)として、または供与体(2b)として機能するか、または同時に供与体および受容体(2c)として機能することにより水素架橋を形成することができる部分構造(Substruktur)である。

## 【0032】

有利には、自由に利用することができる電子対を有する原子を有する基が受容体基(2a)として作用する。このための例は次のものである：

10

20

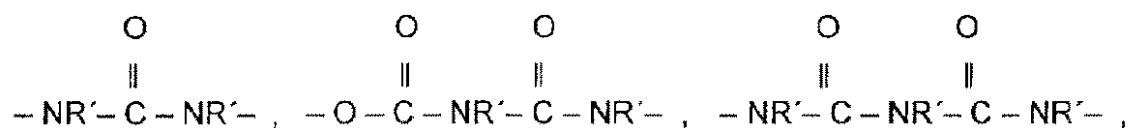
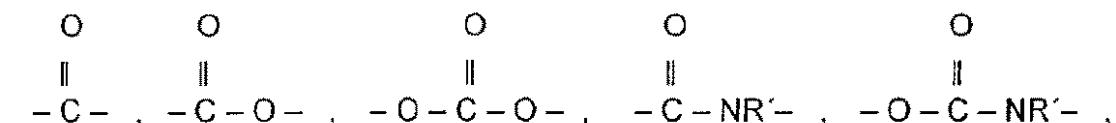
30

40

50

【0033】

【化3】



10



[式中、R'は1~18個の炭素原子を有するアルキル基である]。

【0034】

ヘテロ原子に結合した水素を有する基、たとえばN-H、O-HまたはS-H基が、供与体基(2b)として作用する。従ってその例は第一および第二アミン、アルコール、フェノールまたはメルカプタンである。

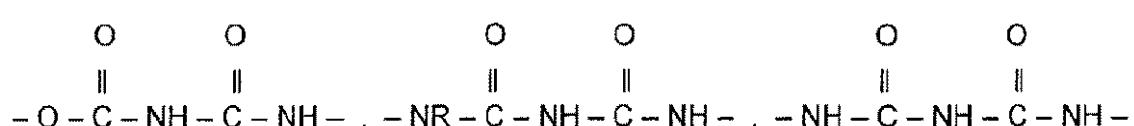
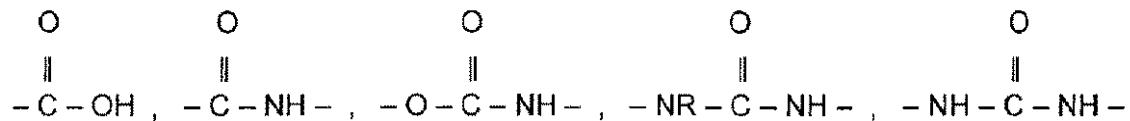
【0035】

20

受容体および供与体基(2c)の組合せが特に有利である。このための例は次のものである:

【0036】

【化4】



30

【0037】

0°を下回る融点を有する化合物(2)は0°を越えるとペーストを生じずに、流動性の粘性油状物を生じるのみである。ペーストを生じるためには化合物(2)の融点は、(1)および(2)を含有する混合物がペースト状の形で存在すべき温度範囲以上でなくてはならない。実用的な理由から温度差は有利には5°以上、好ましくは10°以上が有利である。たとえば熱中で均質な油状物として存在する本発明による(1)と(2)との混合物は、50°以下でペーストとして存在すべき場合には、化合物(2)の融点が少なくとも60°もしくはそれ以上であると有利である。

40

【0038】

化合物(2)は有利には1000ダルトンまで、好ましくは500ダルトンまでの分子量を有する。

【0039】

有利な化合物(2)のための例は、ジウレタン、たとえばヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネートとアルコール、たとえばメタノール(105°)、エタノール(75°)、n-ブタノール(90°)、n-アミルアルコール(92°)、n-ヘキサノール(95°)およびn-ドデカノール(113°)との反応生成物、ならびにジ尿素、たとえば

50

ヘキサメチレン - 1 , 6 - ジイソシアネートとアミン、たとえば n - オクチルアミン ( 180 ) および t - オクチルアミン ( 75 ) との反応生成物である。カッコの中にはそのつど、相応する化合物 ( 2 ) の融点が記載されている。

#### 【 0 0 4 0 】

別の有利な化合物 ( 2 ) は、その他のジウレタン、たとえばステアリルイソシアネートとジオール、たとえば 1 , 3 - プロパンジオール ( 105 ) 、 1 , 3 - ブタンジオール ( 86 ) または 1 , 4 - ブタンジオール ( 114 ) との反応生成物、ならびにその他のジ尿素、たとえばステアリルイソシアネートとジアミン、たとえば 1 , 3 - ジアミノネオペンタン ( 77 ) との反応生成物である。カッコの中にはそのつど、相応する化合物 ( 2 ) の融点が記載されている。

10

#### 【 0 0 4 1 】

意外にも、化合物 ( 2 ) が分子あたり活性中心を 1 つだけ有する場合に化合物 ( 2 ) によってもペーストが得られる。これらの物質は物理的な網目構造を形成するためには本来、不適切である：融点 101 を有する N - ステアリル尿素 ( ステアリルイソシアネートとアンモニアとから製造される ) はこのための一例である。

#### 【 0 0 4 2 】

本発明によるペーストは化合物 ( 2 ) を 1 種または化合物 ( 2 ) の数種を含有していてもよい。

#### 【 0 0 4 3 】

本発明によるペーストを製造するため特に簡単な方法は、化合物 ( 2 ) を加熱したシロキサンコポリマー ( 1 ) に添加することであり、その際、加熱したシロキサンコポリマー ( 1 ) の温度は化合物 ( 2 ) の融点よりも高いために、( 1 ) 中の ( 2 ) の均質な「溶液」が生じる。次いで本発明によるペーストは冷却の際に得られる。

20

#### 【 0 0 4 4 】

有利にはシロキサンコポリマー ( 1 ) および化合物 ( 2 ) からなる混合物を 50 ~ 200 、好ましくは 80 ~ 200 に加熱する。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明によるペーストは、組成物を有利には 40 より低く、好ましくは 60 より低く冷却する際に得られる。

#### 【 0 0 4 6 】

30

本発明によるペーストは有利には 25 で安定 (standfest) している。

#### 【 0 0 4 7 】

ペーストが安定している、とは、ドクターナイフ、ブラシを用いて、または噴霧により塗り厚 1 mm で垂直な平坦な支持体上に該ペーストを塗布し、かつ該ペーストが塗布後に 0.1 cm 以上、下へ流れない場合のことをいう。

#### 【 0 0 4 8 】

もう 1 種類の実施態様は、シロキサンコポリマー ( 1 ) を製造している間またはその直後に化合物 ( 2 ) を製造することである。

#### 【 0 0 4 9 】

この場合、有機化合物 ( 2 ) は、加熱されるシロキサンコポリマー ( 1 ) の存在下に現場で形成され、その際、加熱されるシロキサンコポリマー ( 1 ) の温度は現場で形成された有機化合物 ( 2 ) の融点を上回り、かつ得られる均質な油状物を引き続き冷却し、その際、ペーストが得られる。シロキサンコポリマー ( 1 ) をたとえば , - ジ ( アミノプロピル ) ポリジメチルシロキサンと、過剰量のジイソシアネートとから製造する場合、過剰のジイソシアネートは、化合物 ( 2 ) を現場でアルコールまたはアミンの添加により生じるために使用されうる。しかしながら、( 1 ) および ( 2 ) を製造するために必要とされる全ての成分を相互に混合し、かつ反応させることもまた可能である。有利には高めた温度で、好ましくは 40 ~ 140 の温度で、特に 70 ~ 120 で反応を最後まで実施する。

40

#### 【 0 0 5 0 】

50

ペーストの製造は通常、希釈しないで行うので、冷却すると直接、ペーストが生じる。しかしポリマー粘度が高いと、製造方法を実施することができるため有機溶剤を使用しなくてはならない必要がありうる。適切な有機溶剤は、特にアルコール、エステルおよびケトン、つまり供与体もしくは受容体として1つの水素架橋が可能であるのみの小さい分子である。2つもしくはそれ以上の水素架橋を形成することができる物質もまた原則として適切であるが、しかし系の粘度を低下させるためにはそれほど効率的ではない。

#### 【0051】

これらの溶剤は任意の量で使用することができる。従って本発明によるペーストは有機溶剤をシロキサンコポリマー(1)および化合物(2)の合計質量に対して、有利には0.01~20質量%の量で含有していてよい。

10

#### 【0052】

溶剤は組成物中に残留していても、あるいはふたたび除去してもよい。特に場合によってはアルコールによりペースト状の構造は生じないが、しかしこれは蒸発後にふたたび生じることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0053】

本発明によるペーストは、極性および非極性の表面を疎水化するために使用することができる。これらは皮革、人工皮革およびその他のプラスチックコーティングの手入れのために使用することができ、かつ多くの支持体上で良好な拡散および付着挙動を示す。

#### 【0054】

本発明によるペーストは化粧品および衛生用品の分野で程度の差はあれ大量の水を含有するクリームを製造するために適切である。

20

例1；シロキサンコポリマー(1)としてのシロキサン-ウレタン-コポリマーの製造

】

#### 【実施例1】

#### 【0055】

平均的な鎖(*t e r t . O H 1 0 4 9*ミリ当量)あたりシロキシ単位50の重合度を有する，-ビス(3,3-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)-ポリジメチルシロキサン2000gをヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート(HDI)75gと混合し、かつジブチルスズジラウレート(DBTL)40mgおよびジアザビシクロオクタン2.1gの添加により触媒反応を行った。130で混合物の粘度は5時間以内に25で85から5270mm<sup>2</sup>/sに上昇した。OH末端のシロキサン-ウレタン-セグメントを有し、M<sub>n</sub>=26300ダルトンの平均モル質量および平均的な分子あたり約12のウレタン基を有するコポリマーが得られた。該ポリマーは清澄で易流動性であり、かつイソシアネートを含有していなかった。

30

#### 【実施例2】

#### 【0056】

例1で得られたシロキサンコポリマー中に110で、モル比2:1でステアリルイソシアネートおよび1,3-プロパンジオールから製造したジウレタン(融点105)2質量%を溶解して清澄な溶液が得られた。冷却の際に該混合物は95で硬化して白っぽいペーストが得られ、これは25で安定していた。

40

#### 【実施例3】

#### 【0057】

モル比1:2でヘキサメチレンジイソシアネートおよびn-ブタノールから製造したジウレタン(融点90)2質量%を用いて例2を繰り返した。冷却の際に約70で清澄な均質な油相は白っぽい、安定したペーストに移行した。ジウレタン量を2倍の4質量%にすることにより、この移行は約80にシフトした：より硬いペーストが生じた。ジウレタンの添加を半分の1質量%にすることにより冷却の際に約60から極めて軟質の、ただしあまだ安定したペーストが形成された。

#### 【実施例4】

50

## 【0058】

モル比1:2のヘキサメチレンジイソシアネートおよびt-オクチルアミンから融点75を有するジ尿素が得られた。該化合物1質量%を100でシロキサン-ウレタン-コポリマー(例1)中に溶解し、かつ清澄な油状物を冷却すると、このわずかな添加剤の量でも25で、やや粘着性の特性を有する安定したペーストが得られた。

## 【実施例5】

## 【0059】

例4に対して今度は、ステアリル尿素2質量%を101でシロキサン-ウレタン-コポリマー(例1)中に溶解することにより、ステアリル尿素(融点101)をモノ尿素、つまり分子あたりH架橋を1つだけ形成する官能基を有する化合物として添加した。それにも関わらず油状の溶液を冷却すると、約90で硬い白色のペーストが得られた。

10

## 【実施例6】

## 【0060】

, - ビス(3,3-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)-ポリジメチルシロキサン500gをヘキサメチレン-ジイソシアネート44gおよびジブチルスズジラウレート10mgと共に3時間、100に加熱し、その際、粘度が著しく上昇した。その後、残りのヘキサメチレン-ジイソシアネートを70でさらに3時間、メタノールと反応させた。冷却の際に、約60で均質な油相から軟質であるが、しかし安定したペーストに移行し、該ペーストはなお過剰のメタノールを含有していた。

## 【実施例7】

20

## 【0061】

例6を繰り返したが、ただし残りのヘキサメチレン-ジイソシアネートを100で3時間、IRスペクトル中でヘキサメチレン-ジイソシアネートが検出できなくなるまでn-ブタノール20gと反応させた点が異なっていた。冷却の際に同様に約60で軟質のペーストが得られ、これは溶剤をもはや含有していなかった。シロキサンコポリマー(1)および化合物(2)をワンポット反応で順次製造した。つまり化合物(2)は最初に純粋な物質として別々に製造する必要はなかった。

## 【実施例8】

## 【0062】

例6と異なり、ヘキサメチレン-ジイソシアネートを33gだけ使用した。つまりより少ないジイソシアネート過剰量でより粘度の高い、, - イソシアナトシロキサン-ウレタン-コポリマーが得られた。100で3時間後、さらにヘキサメチレン-ジイソシアネート11g、次いでn-ブタノール20gを添加した。ジブチルジウレタンの形成ならびにイソシアナト鎖末端のブトキシリ化は直ちに発熱しながら開始された。さらに3時間冷却し、その際、すでに72で白色の硬いペーストが形成された。該ペーストは80に加熱することによりふたたび清澄な油状物に変えることができ、かつ72に冷却することにより再生することができる。

30

## 【実施例9】

## 【0063】

使用されるアルコールの鎖長ひいてはジウレタンの構造が油状物からペーストへの相の移行範囲にどのような影響を与えるかは、例7をn-ブタノール20gの代わりに1-ドデカノール50gを用いて実施すると明らかである。100から冷却する際に、すでに95で白色の硬いペーストが生じた。

40

## 【実施例10】

## 【0064】

例6を繰り返したが、ただし, - ビス(3,3-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル)-ポリジメチルシロキサンの完全な反応後に、メタノールではなくn-オクチルアミン34gを反応混合物に添加する点が異なっていた。次いで温度を120に上昇させ、その際、油相は次第にペースト状の粘稠度に移行した。1時間後に25dに冷却した。極めて硬い、無色のペーストが得られた。

50

**【実施例 11】****【0065】**

例 8 で製造した , - イソシアナトシロキサン - ウレタン - コポリマーの粘度はヘキサメチレンジイソシアネートを 29 g へとイソシアネート過剰を低減することによりさらに高めることができる。100 で 3 時間後にヘキサメチレンジイソシアネートをさらに 1.8 g およびその後、n - オクチルアミン 13.2 g を計量供給した。107 への温度上昇を伴って発熱性反応がペースト状の粘稠度の発生と共に行われた。100 で 1 時間の後に冷却した。それほど硬くない無色の、ほぼ透明なペーストが得られた。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス=ラインハルト

(74)代理人 230100044  
弁護士 ラインハルト・アインゼル

(72)発明者 クリストイアン ヘルツィヒ  
ドイツ連邦共和国 ファイヒテン ルートヴィヒ - フェルバー - シュトラーセ 16  
(72)発明者 ジークフリート ドルマイアー  
ドイツ連邦共和国 シュトゥーベンベルク ツィーゲルシュタードル 10

審査官 前田 孝泰

(56)参考文献 特開平11-209524(JP,A)  
特表2001-512164(JP,A)  
特開平10-338711(JP,A)  
特開2001-081240(JP,A)  
国際公開第95/03355(WO,A1)  
米国特許第5919441(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16  
C08L 75/00 - 75/16  
C09K 3/00  
CA (STN)  
REGISTRY (STN)