

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6474400号
(P6474400)

(45) 発行日 平成31年2月27日(2019.2.27)

(24) 登録日 平成31年2月8日(2019.2.8)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 85/00	(2006.01)	C08G 85/00
C08G 18/83	(2006.01)	C08G 18/83
C09J 175/04	(2006.01)	C09J 175/04

O 7 O

請求項の数 15 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2016-530448 (P2016-530448)
(86) (22) 出願日	平成26年7月24日 (2014.7.24)
(65) 公表番号	特表2016-525618 (P2016-525618A)
(43) 公表日	平成28年8月25日 (2016.8.25)
(86) 國際出願番号	PCT/EP2014/065983
(87) 國際公開番号	W02015/014725
(87) 國際公開日	平成27年2月5日 (2015.2.5)
審査請求日	平成29年7月21日 (2017.7.21)
(31) 優先権主張番号	13178562.8
(32) 優先日	平成25年7月30日 (2013.7.30)
(33) 優先権主張国	歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者	504274505 シーカ・テクノロジー・アーグー スイス・CH-6340・バール・ツーゲ ルシュトラッセ・50
(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(72) 発明者	クレーマー アンドreas スイス国 シーエイチ-8006 チュ リッヒ メールリッシュトーレ 90
(72) 発明者	ブルクハルト ウルス スイス国 シーエイチ-8049 チュ リッヒ アッカーシュタインシュトーレ 207

最終頁に続く

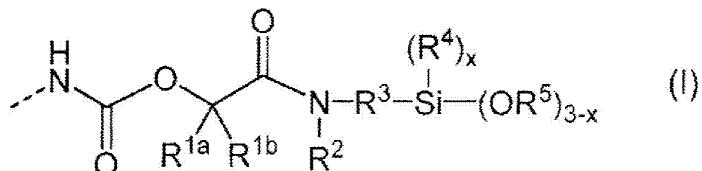
(54) 【発明の名称】シラン基を含有するポリマー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式(I)の末端基を有するポリマー：

【化 1】



(式中、

10

R^{1a}は炭素数1～12の一価ヒドロカルビルラジカルであり、R^{1b}は水素原子、若しくは炭素数1～12の一価ヒドロカルビルラジカルであり、R²は水素原子、又は炭素数1～12であり、任意にエーテル基、エステル基、ニトリル基、アミノ基若しくはシラン基を含有する一価ヒドロカルビルラジカルであり、R³は炭素数1～20であり、任意に芳香族部分を有し、任意に1つ又は複数のヘテロ原子を有する直鎖又は分岐アルキレン又はシクロアルキレンラジカルであり、R⁴は炭素数1～8のアルキルラジカルであり、R⁵は炭素数1～10であり、任意にエーテル基を含有するアルキルラジカルであり、

xは0、1又は2である)。

【請求項 2】

20

R^{1a} がメチルラジカルであり、R^{1b} が水素原子であることを特徴とする、請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】

R² が水素原子又はアルキルラジカル又はシクロアルキルラジカル又はアルコキシリルアルキルラジカルであることを特徴とする、請求項1又は2に記載のポリマー。

【請求項4】

R³ が1,3-プロピレン、2-メチル-1,3-プロピレン、1,4-ブチレン、3-メチル-1,4-ブチレン及び3,3-ジメチル-1,4-ブ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1～3のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項5】

R⁵ がメチルラジカル又はエチルラジカルであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項6】

x が1又は0、特に0であ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ポリマー。

【請求項7】

前記式(I)の末端基に基づく1～4の範囲の官能価を有する、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項8】

1000g/mol～30000g/molの範囲の数平均分子量(M_n)を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項9】

23で液体であり、ポリオキシアルキレン単位を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項10】

23で固体であり、ポリエステル単位及び/又はポリカーボネート単位を有する、請求項1～8のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項11】

少なくとも1種のポリオールと、

少なくとも1種のジイソシアネートと、

少なくとも1種の式(I I)のラクチド又は少なくとも1種の式(I I I)のヒドロキシエステルと、

少なくとも1種の式(I V)のアミノシランと、

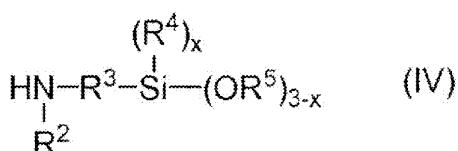
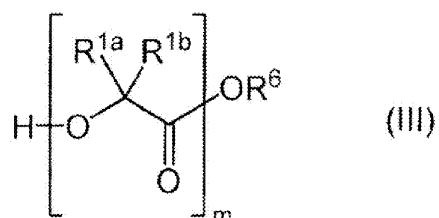
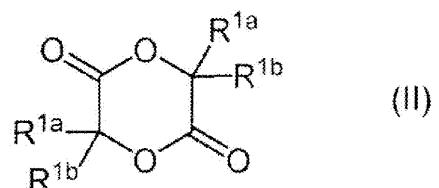
を互いに反応させることを含む、請求項1～10のいずれか一項に記載のポリマーを作製する方法：

10

20

30

【化2】



(式中、

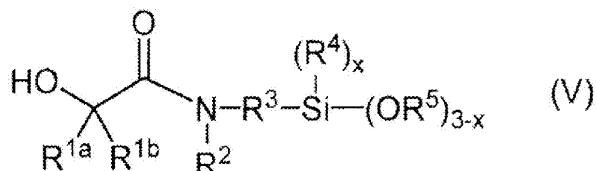
m は 1 ~ 1 0 0 の整数であり、

R^6 は炭素数 1 ~ 1 2 の一価ヒドロカルビルラジカルである)。

【請求項12】

式 (V) のヒドロキシシランを中間体として行われる、請求項 1 1 に記載の方法：

【化3】



【請求項13】

前記式 (V) のヒドロキシシランが前記式 (II) のラクチドを用いて調製されることを特徴とする、請求項 1 2 に記載の方法。

【請求項14】

少なくとも 1 種の更なる構成要素を含む硬化性組成物の構成要素としての請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載のポリマーの使用。

【請求項15】

前記硬化性組成物が、室温で塗布可能な湿気硬化型組成物又はシラン基を含有するホットメルト接着剤であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はシラン基を含有するポリマー、並びに特に建造物及び工業製品の接合、シーリング及び塗工に使用可能な湿気硬化型組成物の構成要素としてのその使用に関する。

【背景技術】

【0002】

「シラン官能性ポリマー」又は「シラン変性ポリマー」(Silane-Modified Polymers; S M P) 又は「シラン末端ポリマー」(Silane-Terminated Polymers; S T P) とも称されるシラン基を含有するポリマーは、以前から特に建設業及び製造業における弹性接着剤、シーラント及びコーティング剤として利用される湿気硬化型組成物中にバインダー (binder: 結合剤) 系として首尾よく使用されている。

【0003】

広く利用可能な原材料に由来し、ひいては商業的に魅力のあるシラン基を含有するポリマーを得る容易に実行可能な経路は、アミノシランとイソシアネート基を含有するポリウレタンポリマーとの反応によって行われ、シラン基は最終的に尿素基を介してポリマーに結合する。しかしながら、このようにして入手可能なシラン基を含有するポリマーは、良好な加工性を有する組成物の配合をより困難なものにする高い粘度を有するか、又は硬化後の熱安定性が限られる。

【 0 0 0 4 】

粘度及び熱安定性に関して関心の持たれる特性は、シラン基が尿素基ではなくウレタン基を介してポリマーに結合したシラン基を含有するポリマーに保有される。かかるシラン基を含有するポリマーは、ポリオールとイソシアナトシランとの反応生成物として知られている。しかしながら、この経路はイソシアナトシランが高価であり、保存性が低く、毒性が高いため関心が限られている。

10

[0 0 0 5]

より魅力的な代替手段は、イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマーとヒドロキシシランとの反応であり得る。しかしながら、従来技術では僅かなヒドロキシシランしか開示されていない。その取扱いはヒドロキシル基とシラン基との急速な反応に起因して自己縮合する傾向のために複雑であり、したがってヒドロキシシランは純度が極めて低く及び／又は低い保存安定性を有することが多い。

[0 0 0 6]

特許文献1はヒドロキシカルバモイルシランを開示している。しかしながら、記載のヒドロキシシランは、純度が過度に低いことからシラン官能性ポリマーの調製に関する実際の関心は持たれておらず、そのヒドロキシリ基の反応性はあまり高くない。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】米国特許第5 587 502号明細書

【発明の概要】

【発明の概要】

【 0 0 0 8 】

したがって、本発明の目的は低い粘度を有し、湿気によって急速に架橋し、硬化して弾性の非粘着性材料をもたらす湿気硬化型組成物中のバインダーとして好適であるシラン基を含有するポリマーを提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

驚くべきことに、この目的が請求項 1 に記載のポリマーによって達成されることが見出されている。このポリマーは低い粘度及び優れた保存安定性を有し、湿気によって驚くほど急速に硬化して、良好な強度及び伸展性を有する弾性材料をもたらす。このポリマーは、単純なプロセスにおいて商業的入手性の良好な原材料から高純度で調製可能である。

[0 0 1 0]

本発明の更なる態様は、更なる独立項の主題である。本発明の特に好ましい実施形態は、従属項の主題である。

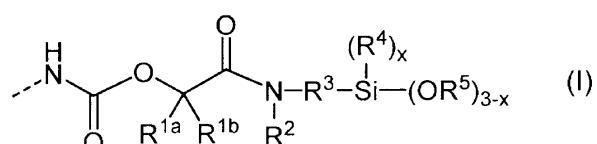
40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

本発明は、式(1)の末端基を有するポリマー：

【化 1】



(式中、

R^1^a 及び R^1^b は各々独立して水素原子、若しくは炭素数 1 ~ 12 の一価ヒドロカルビルラジカルであるか、又は結合して炭素数 2 ~ 6 のアルキレンラジカルとなり、

R^2 は水素原子、又は炭素数 1 ~ 12 であり、任意にエーテル基、エステル基、ニトリル基、アミノ基若しくはシラン基を含有する一価ヒドロカルビルラジカルであり、

R^3 は炭素数 1 ~ 20 であり、任意に芳香族部分を有し、任意に 1 つ又は複数のヘテロ原子、特に窒素原子を有する直鎖又は分岐アルキレン又はシクロアルキレンラジカルであり、

R^4 は炭素数 1 ~ 8 のアルキルラジカルであり、

R^5 は炭素数 1 ~ 10 であり、任意にエーテル基を含有するアルキルラジカルであり、
x は 0、1 又は 2 である) を提供する。 10

【0012】

本明細書において、「アルコキシシラン基」又は略して「シラン基」という用語は、有機ラジカルに結合し、ケイ素原子上に 1 つ ~ 3 つ、特に 2 つ又は 3 つの加水分解性アルコキシラジカルを有するシリル基を指す。

【0013】

これに対応して、「アルコキシシラン」又は略して「シラン」という用語は、少なくとも 1 つのシラン基を有する有機化合物を指す。「ヒドロキシシラン」、「イソシアナトシラン」、「アミノシラン」及び「メルカプトシラン」はそれぞれ、有機ラジカル上にシラン基に加えて 1 つ又は複数のヒドロキシル基、イソシアナト基、アミノ基及びメルカプト基を有するシランを指す。 20

【0014】

ポリオール又はポリイソシアネート等の「ポリ」で始まる物質名は、1 つの分子当たりそれらの名称にある官能基を 2 以上形式的に含有する物質を指す。

【0015】

「ポリウレタンポリマー」という用語は、いわゆるジイソシアネート重付加プロセスによって調製される全てのポリマーを指す。「ポリウレタンポリマー」という用語は、ポリオールと、過剰なポリイソシアネートとの反応によって入手可能なイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーも包含し、これらのポリウレタンポリマーはポリイソシアネート自体であり、プレポリマーと呼ばれることも多い。 30

【0016】

本明細書では、「分子量」は、分子のモル質量(1 モル当たりのグラム数)を指す。「平均分子量」は、典型的には標準としてのポリスチレンに対してゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を用いて求められる、分子のオリゴマー混合物又はポリマー混合物の数平均 M_n を指す。

【0017】

本明細書では、式中の点線は各場合において置換基と分子の対応する残部との間の結合を表す。

【0018】

物質又は組成物は好適な容器内で長期間、通常数週間から最大 6 ヶ月以上にわたって、その使用にとって関連する程度まで保存に起因するその塗布性又は使用性の任意の変化なしに室温で維持することができる場合に「保存安定性がある」と称される。 40

【0019】

「室温」は約 23 の温度を指す。

【0020】

R^1^a 及び R^1^b が異なる置換基である式(I)の末端基を有するポリマーは、異性体的に純粋な形態で又は異性体混合物として存在し得るキラル化合物である。

【0021】

式(I)の末端基はシラン基である。シラン基は湿気と接触して加水分解する特性を有する。これによりシラノール基(Si-OH 基)が形成され、その後の縮合反応によって 50

シロキサン基 (S i - O - S i 基) が形成される。

【0022】

R¹^a も R¹^b も例えば t e r t - プチル等の第三級アルキルラジカルではないのが好み。第三級アルキルラジカルは、ポリマーの調製及び熱安定性にとって不利益となり得る重度の立体障害を引き起こす。

【0023】

R¹^a は好ましくは水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 であり、第三級炭素原子を介して付着していない一価ヒドロカルビルラジカル、特に水素、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、ブチル、sec - ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリ又はフェニルである。かかるポリマーは非常に良好な調製可能性を有する。

10

【0024】

R¹^a はより好ましくは水素原子、又は炭素数 1 ~ 6 であり、第一級炭素原子を介して結合した一価ヒドロカルビルラジカル、特に水素、メチル、エチル、n - プロピル、ブチル又は sec - ブチルである。かかるポリマーは特に良好な調製可能性及び良好な機械的特性を有する。

【0025】

R¹^a は特に水素原子又はメチルラジカル、最も好ましくはメチルラジカルである。

【0026】

メチルの形態の R¹^a 置換基は、かかるポリマーが特に良好な入手可能性及び特に良好な機械的特性を有するという利点を有する。

20

【0027】

水素の形態の R¹^a 置換基は、かかるポリマーが特に良好な調製可能性を有するという利点を有する。

【0028】

R¹^b はより好ましくは水素原子又はメチルラジカル、特に水素原子である。

【0029】

より好ましくは、R¹^a 及び R¹^b は各々独立して水素原子又はメチルラジカルである。かかるポリマーは容易に入手可能であり、良好な調製可能性及び良好な機械的特性を有する。

【0030】

30

最も好ましくは、R¹^a はメチルラジカルであり、R¹^b は水素原子である。かかるポリマーは特に良好な入手可能性、特に良好な調製可能性及び特に良好な機械的特性を有する。

【0031】

R² は好ましくは水素原子又はアルキルラジカル又はシクロアルキルラジカル又はアルコキシリルアルキルラジカルである。かかるポリマーは特に容易に入手可能である。

【0032】

R² はより好ましくは水素原子である。かかるポリマーは特に容易に調製可能である。

【0033】

R³ は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖又は分岐のアルキレンラジカルであるのが好ましい。

40

【0034】

より好ましくは、R³ ラジカルは 1 , 3 - プロピレン、2 - メチル - 1 , 3 - プロピレン、1 , 4 - ブチレン、3 - メチル - 1 , 4 - ブチレン及び 3 , 3 - ジメチル - 1 , 4 - ブチレンからなる群から選択される。これらの中でも、1 , 3 - プロピレン及び 3 , 3 - ジメチル - 1 , 4 - ブチレン、特に 1 , 3 - プロピレンが特に選好される。

【0035】

かかるポリマーは特に良好な入手可能性を有する。

【0036】

R³ ラジカルにおける置換基の位置はケイ素原子から始めてナンバリングされる。

【0037】

50

R⁴は好ましくはメチルラジカルである。

【0038】

R⁵は好ましくはメチルラジカル又はエチルラジカル、最も好ましくはエチルラジカルである。

【0039】

メトキシシラン基を有するポリマーは、湿気によって特に急速に架橋するという利点を有する。

【0040】

エトキシシラン基を有するポリマーは、特に保存安定性があり、加水分解時に比較的無毒性のエタノールを放出するという利点を有する。

10

【0041】

xは好ましくは0又は1、特に0である。かかるポリマーは特に反応性シラン基を有する。

【0042】

最も好ましくは、R¹^aはメチルであり、R¹^bは水素であり、R²は水素であり、R⁵はエチルであり、xは0である。かかるポリマーは硬化後に非常に良好な熱安定性を有する。

【0043】

式(I)の末端基を有するポリマーは式(I)の末端基に基づく1~4、より好ましくは1~3、特に2又は3、最も好ましくは2という範囲の官能価を有するのが好ましい。かかるポリマーは良好な機械的特性、特に高い伸展性を可能にする。

20

【0044】

式(I)の末端基を有するポリマーは1000g/mol~3000g/mol、好ましくは2000g/mol~2500g/mol、より好ましくは3000g/mol~2000g/mol、特に4000g/mol~15000g/molの範囲の平均分子量を有するのが好ましい。かかるポリマーは良好な機械的特性を可能にする。

【0045】

式(I)の末端基を有する好ましいポリマーは室温で液体であり、多数のポリオキシアリキレン単位、特にポリオキシプロピレン単位を有する。その式(I)の末端基の大部分はイソホロンジイソシアネートに由来する脂環式又は芳香族ラジカル、特に脂環式ラジカルに結合する。かかるポリマーは低い粘度を有し、良好な弾性特性を可能にする。このポリマーは室温で塗布可能な弹性コーティング剤及び弹性シーラント、及び/又は接着剤の構成要素として特に好適である。脂環式ラジカルに結合した式(I)の末端基を有することで、更に特に保存安定性となる。かかるポリマーはイソシアネート基を含まないのが好ましい。

30

【0046】

式(I)の末端基を有する更に好ましいポリマーは多数のポリエステル単位及び/又はポリカーボネート単位、特にポリエステル単位を有し、室温で固体である。その式(I)の末端基の大部分は、特にジフェニルメタン4,4'-、2,4'-及び/又は2,2'-(ジイソシアネート並びにこれらの異性体の任意の所望の混合物(MDI))に由来する脂環式又は芳香族ラジカル、好ましくは芳香族ラジカルに結合する。かかるポリマーは、ホットメルト接着剤と呼ばれる加熱塗布可能な(hot-applicable)接着剤の構成要素として特に好適である。かかるポリマーは、式(I)の末端基に加えてイソシアネート基も含有し得る。

40

【0047】

本発明は、

少なくとも1種のポリオールと、

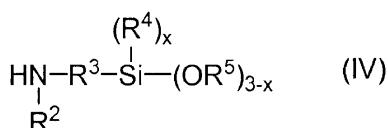
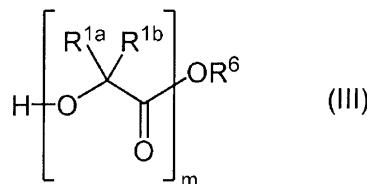
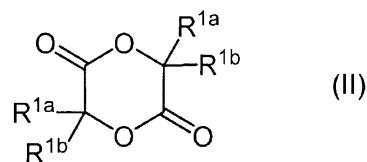
少なくとも1種のジイソシアネートと、

少なくとも1種の式(II)のラクチド又は少なくとも1種の式(III)のヒドロキシエステルと、

50

少なくとも 1 種の式 (IV) のアミノシランと、
を反応させることにより、式 (I) の末端基を有するポリマーを作製する方法を更に提供
する。

【化 2】



【0048】

式 (II)、(III)、及び (IV)において、
mは 1 ~ 100 の整数であり、

R⁶ は炭素数 1 ~ 12 の一価ヒドロカルビルラジカルであり、
R^{1a}、R^{1b}、R²、R³、R⁴、R⁵ 及び x は各々既に規定した通りである。

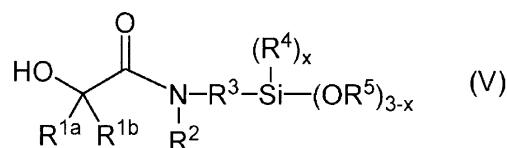
【0049】

この方法は、化合物 a)、b)、c) 及び d) を異なる順序及び幾つかの工程で反応させ、式 (I) の末端基を有するポリマーを得る様々な実施形態で行うことができる。

【0050】

以下でプロセス V 1 とも呼ばれる一実施形態では、第 1 の工程においてポリオール及びジイソシアネートを、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマーへと変換する。第 2 の工程において、式 (II) のラクチド又は式 (III) のヒドロキシエステルを式 (IV) のアミノシランと反応させ、式 (V) のヒドロキシシランを得る。第 3 の工程において、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマー及び式 (V) のヒドロキシシランを、式 (I) の末端基を有するポリマーへと変換する。

【化 3】



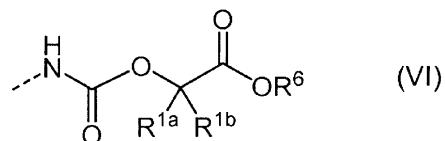
【0051】

式 (V)において、R^{1a}、R^{1b}、R²、R³、R⁴、R⁵ 及び x は各々既に規定した通りである。

【0052】

以下でプロセス V 2 とも呼ばれる更なる実施形態では、第 1 の工程においてポリオール及びジイソシアネートを、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマーへと変換する。このポリウレタンポリマーを、第 2 の工程において m が 1 である式 (III) のヒドロキシエステルと反応させ、式 (VI) のエステル基を有するポリマーを得て、これを第 3 の工程において式 (IV) のアミノシランと反応させ、式 (I) の末端基を有するポリマーを得る。

【化4】



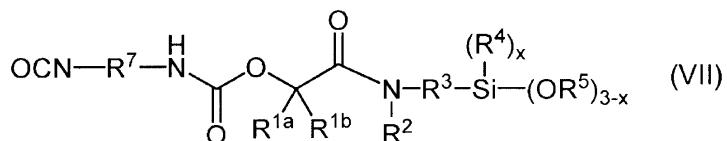
【0053】

式(VI)において、R^{1a}、R^{1b}及びR⁶は各々既に規定した通りである。

【0054】

以下でプロセスV3とも呼ばれる更なる実施形態では、第1の工程において式(I1)のラクチド又は式(I1I)のヒドロキシエステルを式(IV)のアミノシランと反応させ、式(V)のヒドロキシシランを得る。式(V)のヒドロキシシランを第2の工程においてジイソシアネートと反応させ、式(VII)のイソシアナトシランを得て、これを第3の工程においてポリオールと反応させ、式(I)の末端基を有するポリマーを得る。
10

【化5】



20

【0055】

式(VII)において、R⁷は炭素数4～16の二価ヒドロカルビルラジカルであり、R^{1a}、R^{1b}、R²、R³、R⁴、R⁵及びxは各々の既に規定した通りである。

【0056】

R⁷は1,6-ヘキシレン、2,2,4-及び/又は2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキシレン、1,3-及び/又は1,4-シクロヘキシレン、1,3-及び/又は1,4-キシリレン、1,3-及び/又は1,4-テトラメチルキシリレン、4,4'-及び/又は2,4'-置換ジフェニルメタン、2,4-及び/又は2,6-置換トルエン、又は2つのイソシアネート基を除去したIPDI、特に2つのイソシアネート基を除去したIPDIであるのが好ましい。これらのイソシアナトシランは、入手可能性の良好な保存安定性物質である。
30

【0057】

特に好ましい式(VII)のイソシアナトシランは、1-オキソ-1-((3-(トリエトキシシリル)プロピル)アミノ)-2-プロピル((5-イソシアナト-1,3,3-トリメチルシクロヘキシル)メチル)カルバメート；1-オキソ-1-((3-(トリエトキシシリル)プロピル)アミノ)-2-プロピル3,5,5-トリメチル-3-(イソシアナトメチル)-シクロヘキシルカルバメート；1-オキソ-1-((3-(トリエトキシシリル)プロピル)アミノ)-2-プロピル4-メチル-3-イソシアナトフェニルカルバメート；1-オキソ-1-((3-(トリエトキシシリル)プロピル)アミノ)-2-プロピル2-メチル-3-イソシアナトフェニルカルバメート；及びトリメトキシリル基を有する対応する化合物又はジメトキシメチルシリル基を有する対応する化合物からなる群から選択される。
40

【0058】

これらの中でもエトキシシリル基を有する化合物が特に選好される。この化合物は特に保存安定性であり、毒性学的に有利である。

【0059】

これらの中でも脂環式化合物が更に特に選好される。この脂環式化合物は特に保存安定性である。

【0060】

上記の方法の実施形態を以下で詳細に説明する。

50

【0061】

プロセスV1では、第1の工程においてポリオールをジイソシアネートと反応させ、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマーを得る。

【0062】

この反応は好ましくは50～160の温度、任意に好適な触媒の存在下で防湿して行われ、ジイソシアネートをそのイソシアネート基がポリオール中のヒドロキシル基に対して化学量論的に過剰に存在するように計量添加する。より特には、過剰なポリイソシアネートは、得られるポリウレタンポリマーにおいて全てのヒドロキシル基の変換後に、全ポリマーをベースとして0.1重量%～5重量%、好ましくは0.2重量%～4重量%、より好ましくは0.3重量%～3重量%という含量の遊離イソシアネート基が残るように選ばれる。ポリウレタンポリマーは任意に可塑剤を更に使用して調製することができ、この場合に使用する可塑剤はイソシアネートに対して反応性の任意の基を含まない。10

【0063】

プロセスV1では、第2の工程において式(I I)のラクチド又は式(I I I)のヒドロキエステルを式(I V)のアミノシランと反応させ、式(V)のヒドロキシシランを得る。

【0064】

式(I I)のラクチドの場合、この反応は好ましくは15～120、特に20～90の範囲の温度で任意に触媒、及び/又はより特にはビニルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン又は分子篩等の乾燥剤の存在下で防湿して行われる。ラクチド1モル当たり約2モルのアミノシランを使用するのが好ましい。より特には、1.8～2.2の範囲のアミノシラン/ラクチド比が用いられる。変換は溶媒なしに又は好適な溶媒中で達成することができる。反応の後、存在する任意の揮発性化合物、特に溶媒、未反応の反応物又は放出されたアルコールを蒸留によって反応生成物から除去することができる。20

【0065】

式(I I I)のヒドロキエステルの場合、この反応は好ましくは40～150の範囲の温度で、任意により特にはビニルトリエトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン又は分子篩等の乾燥剤の存在下で防湿して行われる。触媒、特に金属化合物、特にチタン酸塩、スズ酸塩又はアルミニン酸塩を使用するのが選好される。好ましくはヒドロキエステルのエステル基1つ当たり約1モルの式(I V)のアミノシランを使用する。このため、mが1である式(I I I)のヒドロキエステルは好ましくは約1:1のアミノシランとのモル比で使用される。したがって、例えばmが10であるポリマーヒドロキエステルは好ましくは約1:10のアミノシランとのモル比で使用される。(0.8～1.2)mの範囲のアミノシラン/ヒドロキエステル比で作業するのが選好される。変換は溶媒なしに又は好適な溶媒中で達成することができる。反応の後、放出されるアルコールを存在する任意の更なる揮発性化合物、特に溶媒又は未反応の反応物と共に反応生成物から蒸留によって除去するのが好ましい。30

【0066】

式(I)のヒドロキシシランは、ヒドロキシル基との分子内又は分子間自己縮合によるものを含むシラン基の加水分解及び/又は縮合による変換生成物を含有し得る。好ましい式(V)のヒドロキシシランは、かかる変換生成物を僅かな量でしか含有しない。40

【0067】

プロセスV1では、第3の工程においてイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーを式(V)のヒドロキシシランと反応させ、式(I)の末端基を有するポリマーを得る。50

【0068】

この反応は好ましくは20～160の範囲の温度で防湿して行われる。任意に触媒、特に第三級アミン又は金属化合物、特にビスマス(I I I)、亜鉛(I I)、ジルコニアム(I V)若しくはスズ(I I)化合物、若しくは有機スズ(I V)化合物を使用する

。式(Ⅰ)の末端基を有し、イソシアネート基を含まないポリマーが得られるように、式(Ⅴ)のヒドロキシシランをイソシアネート基に対して過化学量論比又は化学量論比で使用するのが好ましい。より特には1~1.25の範囲のOH/NCO比が用いられる。反応は、例えばIR分光法を用いて得られるポリマーのイソシアネート含量を測定することによって有利にモニタリングされる。

【0069】

式(Ⅴ)のヒドロキシシランを準化学量論量で使用した場合、得られるポリマーは式(Ⅰ)の末端基だけでなくイソシアネート基を更に含有する。かかるポリマーは0.1~0.9、より好ましくは0.2~0.8、特に0.3~0.7の範囲のOH/NCO比を用いることによって調製するのが好ましい。得られるポリマーは、モノマージイソシアネートの含量が、使用されるイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーと比較して明らかに低減しており、これは毒性学的理由で有利である。10

【0070】

プロセスV2では、プロセスV1の第1の工程と同様にして、第1の工程においてポリオール及びジイソシアネートを、イソシアネート基を有するポリウレタンポリマーへと変換する。

【0071】

プロセスV2では、第2の工程においてイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーを、mが1である式(ⅡI)のヒドロキシエステルと反応させ、式(ⅤI)のエステル基を有するポリマーを得る。この反応は好ましくは20~160の範囲の温度で、任意に触媒、特にビスマス(ⅢI)、亜鉛(ⅡI)、ジルコニウム(ⅣV)若しくはスズ(ⅡI)化合物、又は有機スズ(ⅣV)化合物の存在下で防湿して行われる。ヒドロキシエステル及びイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーは、ヒドロキシル基及びイソシアネート基をベースとしてほぼ化学量論的な量、特に1~1.2の範囲のOH/NCO比で使用するのが好ましい。20

【0072】

プロセスV2では、第3の工程において式(ⅤI)のエステル基を有するポリマーを式(ⅣV)のアミノシランと反応させ、式(Ⅰ)の末端基を有するポリマーを得る。この反応は好ましくは40~160の範囲の温度で防湿して行われる。触媒、特に金属化合物、特にチタン酸塩、スズ酸塩又はアルミニン酸塩を使用するのが選好される。式(ⅣV)のアミノシランは好ましくは、式(ⅤI)のエステル基をベースとして化学量論量又は僅かに過化学量論的な量で使用される。反応の後、放出されるアルコールを存在する任意の更なる揮発性化合物、特に溶媒又は未変換反応物と共に反応生成物から蒸留によって除去するのが好ましい。30

【0073】

プロセスV3では、プロセスV1の第2の工程と同様にして、第1の工程において式(ⅡI)のラクチド又は式(ⅡI)のヒドロキシエステルを式(ⅣV)のアミノシランと反応させ、式(Ⅴ)のヒドロキシシランを得る。

【0074】

プロセスV3では、第2の工程において式(Ⅴ)のヒドロキシシランをジイソシアネートと反応させ、式(ⅤI)のイソシアナトシランを得る。この反応は好ましくは20~120の範囲の温度で防湿して行われる。任意に触媒、特に第三級アミン又は金属化合物、特にビスマス(ⅢI)、亜鉛(ⅡI)、ジルコニウム(ⅣV)若しくはスズ(ⅡI)化合物、又は有機スズ(ⅣV)化合物を使用する。ここで、ジイソシアネート1モル当たり約1モルのヒドロキシシランを使用するのが選好される。より特には、1.8~2.2の範囲のNCO/OH比が用いられる。40

【0075】

プロセスV3では、第3の工程において式(ⅤI)のイソシアナトシランをポリオールと反応させ、式(Ⅰ)の末端基を有するポリマーを得る。この反応は好ましくは50~160の範囲の温度で防湿して行われる。任意に触媒、特に第三級アミン又は金属化50

合物、特にビスマス(II)、亜鉛(II)、ジルコニウム(IV)若しくはスズ(II)化合物、又は有機スズ(IV)化合物を使用する。1.8~2.2の範囲のNCO/OH比を用いるのが好ましい。

【0076】

式(I)の末端基を有するポリマーを作製する方法は、式(V)のヒドロキシシランを中心体として、すなわちプロセスV1又はV3に従って行われるのが好ましい。この作製は特に単純な方法で実行可能であり、特に良好な機械的特性を有する式(I)の末端基を有するポリマーを可能にする。

【0077】

好ましくは、本明細書において、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-ヒドロキシアセトアミド、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシアセトアミド、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)-2-ヒドロキシアセトアミド、N-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-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)-2-ヒドロキシプロパンアミド、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)-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)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミド、N-(3-トリメトキシメチルシリルプロピル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミド、N-(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミド及びN-(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミドからなる群から選択される。これらのヒドロキシシランは容易入手可能であり、そのヒドロキシリル基は非常に高反応性である。

【0078】

これらの中でも、トリアルコキシシラン、特にトリエトキシシランが選好される。

【0079】

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及び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が特に選好される。

【0080】

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が最も好ましい。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は特に保存安定性であり、その加水分解時に毒性学的理由で有利なエタノールが放出される。加えて、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は硬化後に特に良好な熱安定性を有する式(I)の末端基を有するポリマーを可能にする。

【0081】

式(V)のヒドロキシシランの調製については、式(II)のラクチドを使用するのが好ましい。この調製により、特に緩和な条件下で高純度のヒドロキシシランが入手可能であり、これにより非常に特に良好な機械的特性を有する式(I)の末端基を有するポリマーが可能となる。

【0082】

式(II)のラクチドを式(V)のアミノシランと反応させ、式(V)のヒドロキシシランを得て、これを続いてポリオールとジイソシアネートとの反応によるイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーと反応させる、式(I)の末端基を有するポリマーを作製する方法が最も好ましい。

【0083】

式(I)の末端基を有するポリマーを作製する方法では、少なくとも1種のポリオールが使用される。好適なポリオールは、特に下記の市販のポリオール又はそれらの任意の所望の混合物である：

可能であれば2つ以上の活性な水素原子を有する出発分子、例えば水、アンモニア又は複数のOH若しくはNH基を有する化合物、例えばエタン-1,2-ジオール、プロパ

10

20

30

40

50

ン - 1 , 2 - 及び - 1 , 3 - ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体のジプロピレングリコール及びトリプロピレングリコール、異性体のブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、シクロヘキサン - 1 , 3 - 及び - 1 , 4 - ジメタノール、ビスフェノール A、水素化ビスフェノール A、1 , 1 , 1 - トリメチロールエタン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、グリセロール、アニリン並びに上記化合物の混合物の補助により重合させた、エチレンオキシド、1 , 2 - プロピレンオキシド、1 , 2 - 若しくは2 , 3 - ブチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフラン又はそれらの混合物の重合生成物である、ポリエーテルポリオール又はオリゴエーテロール (oligoetherols) とも呼ばれる、ポリオキシアルキレンポリオール。例えば、複合金屬シアン化物錯体触媒 (D M C 触媒) の補助により調製される低不飽和度 (A S T M D - 2 8 4 9 - 6 9 に従って計測され、ポリオール 1 グラム当たりの不飽和のミリ当量 (m e q / g) で報告される) のポリオキシアルキレンポリオールが選好される。
10

【 0 0 8 4 】

特に好適なものはポリオキシアルキレンジオール又はポリオキシアルキレントリオール、特にポリオキシエチレングリオール及びトリオール並びにポリオキシプロピレングリオール及びトリオールである。

【 0 0 8 5 】

いわゆるエチレンオキシド末端 (E O でエンドキャップされた) ポリオキシプロピレンポリオールも更に特に好適である。E O でエンドキャップされたポリオキシプロピレンポリオールは、例えば、ポリプロポキシ化反応の終了においてポリオキシプロピレンポリオールをエチレンオキシドにより更にアルコキシ化することにより得られ、結果として第一級ヒドロキシル基を有するポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレンコポリオールである。
20

ステレン - アクリロニトリル - 又はアクリロニトリル - メタクリル酸メチルグラフトポリエーテルポリオール。

既知のプロセス、特にヒドロキシカルボン酸の重縮合又は脂肪族及び / 又は芳香族ポリカルボン酸と二価若しくは多価アルコールとの重縮合により調製されるオリゴエステロールとも呼ばれるポリエステルポリオール。
30

【 0 0 8 6 】

特に好適なポリエステルポリオールは、二価又は三価アルコール、特に二価アルコール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ペンタン - 1 , 5 - ジオール、3 - メチルヘキサン - 1 , 5 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、オクタン - 1 , 8 - ジオール、デカン - 1 , 1 0 - ジオール、ドデカン - 1 , 1 2 - ジオール、1 , 1 2 - ヒドロキシステアリルアルコール、シクロヘキサン - 1 , 4 - ジメタノール、二量体脂肪酸ジオール (ダイマージオール (dimer diol)) 、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレート、グリセロール、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン又は上記アルコールの混合物と有機ジ - 又はトリカルボン酸、特に、ジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ダイマー脂肪酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸及び無水トリメリット酸、又は上記酸の混合物とから調製されるもの、並びにまたラクトン、例えば、 - カプロラクトンと、開始分子、例えば上述の二価又は三価のアルコールとから形成されるポリエステルポリオールである。
40

【 0 0 8 7 】

特に好適なポリエステルポリオールは、ポリエステルジオールである。

例えば、上記のポリエステルポリオールを形成するのに用いたアルコールとジアルキ
50

ルカーボネート、ジアリールカーボネート又はホスゲンとの反応により入手可能なポリカーボネートポリオール。

少なくとも2つのヒドロキシル基を伴い、上記のタイプのポリエーテル、ポリエステル及び／又はポリカーボネートの構造を有する少なくとも2つの異なるブロックを有するブロックコポリマー、特にポリエーテルポリエステルポリオール。

ポリアクリレートポリオール及びポリメタクリレートポリオール。

ポリヒドロキシ官能性油脂、例えば、天然油脂、特にはヒマシ油、又は天然油脂の化学修飾によって得られるいわゆる油脂化学ポリオール、例えば、不飽和油のエポキシ化及びカルボン酸若しくはアルコールによる後の開環により得られるエポキシポリエステル若しくはエポキシポリエーテル、又は不飽和油のヒドロホルミル化及び水素化によって得られるポリオール、又はアルコール分解若しくはオゾン分解等の分解プロセス、及び、例えばそのように得られた分解産物若しくはその誘導体のエステル交換又は二量体化による後の化学結合によって天然油脂から得られるポリオール。天然油脂の好適な分解産物は、特には、脂肪酸及び脂肪アルコール及びまた脂肪酸エステル、特には、例えば、ヒドロキシ脂肪酸エステルを与えるヒドロホルミル化及び水素化により誘導体化され得るメチルエステル（FAME）である。

オリゴヒドロカルボノール (oligohydrocarbons) とも呼ばれるポリ炭化水素ポリオール、例えばポリヒドロキシ官能性ポリオレフィン、ポリイソブチレン、ポリイソブレン；例えばKraton Polymersによって製造されたポリヒドロキシ官能性エチレン-プロピレンコポリマー、エチレン-ブチレンコポリマー又はエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー；特にアニオン重合によっても調製することができるジエン、特に1，3-ブタジエンのポリヒドロキシ官能性ポリマー；ジエン、例えば1，3-ブタジエン又はジエン混合物と、ビニルモノマー、例えばスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、イソブチレン及びイソブレンとのポリヒドロキシ官能性コポリマー、例えば、ポリヒドロキシ官能性アクリロニトリル／ブタジエンコポリマー、例えばエポキシド又はアミノアルコールとカルボキシル末端アクリロニトリル／ブタジエンコポリマーとから生成することができるもの（例えば、Nanoresins AG, Germany又はEmerald Performance Materials LLC製のヒプロ（H y p r o）（登録商標）（旧ハイカー（H y c a r）（登録商標））CTBN及びCTBNX及びETBNの名前で市販されている）；並びにジエンの水素化ポリヒドロキシ官能性ポリマー又はコポリマー。

【0088】

好ましいポリオールはポリオキシアルキレンポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリアクリレートポリオールである。

【0089】

第1に室温で液体のポリオキシプロピレンポリオール及びポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンコポリオール、特に1000g/mol～20000g/mol、好ましくは2000g/mol～20000g/molの範囲の平均分子量を有するポリオキシプロピレンジオールが特に選好される。

【0090】

さらに、室温で固体、非晶質又は半結晶性又は結晶性のポリオール、特にポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオール、特に1500g/mol～15000g/mol、好ましくは1500g/mol～8000g/mol、特に2000g/mol～5500g/molの範囲の平均分子量を有するポリエステルジオールが特に選好される。結晶性又は半結晶性のアジピン酸／ヘキサンジオールポリエステル及びドデカンジカルボン酸／ヘキサンジオールポリエステルが特に好適である。

【0091】

式(I)の末端基を有するポリマーを作製する方法では、少なくとも1種のジイソシアネートが使用される。好適なジイソシアネートは特に市販の脂肪族、脂環式、アリール脂肪族(arylaliphatic)及び芳香族、好ましくは脂環式及び芳香族のジイソシアネートである。

10

20

30

40

50

【0092】

好ましいジイソシアネートはヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート (H D I) 、 2 , 2 , 4 - 及び 2 , 4 , 4 - トリメチルヘキサメチレン 1 , 6 - ジイソシアネート (T M D I) 、 シクロヘキサン 1 , 3 - 及び 1 , 4 - ジイソシアネート、並びにこれらの異性体の任意の所望の混合物、 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 (= イソホロンジイソシアネート又は I P D I) 、 ペルヒドロジフェニルメタン 2 , 4 ' - 及び 4 , 4 ' - ジイソシアネート (H M D I) 、 m - 及び p - キシリレンジイソシアネート (m - 及び p - X D I) 、 m - 及び p - テトラメチルキシリレン 1 , 3 - 及び 1 , 4 - ジイソシアネート (m - 及び p - T M X D I) 、 トリレン 2 , 4 - 及び 2 , 6 - ジイソシアネート (T D I) 、 並びにこれらの異性体の任意の所望の混合物、ジフェニルメタン 4 , 4 ' - 、 2 , 4 ' - 及び 2 , 2 ' - ジイソシアネート、並びにこれらの異性体の任意の所望の混合物 (M D I) である。 10

【0093】

より好ましくは、ジイソシアネートは H D I 、 I P D I 、 M D I 及び T D I からなる群から選択される。これらのジイソシアネートは特に容易に入手可能である。

【0094】

室温で固体のポリオールとの反応については、 M D I が最も好ましい。これにより特に有利な特性を有するホットメルト接着剤を特に入手可能である。

【0095】

室温で液体のポリオール又は式 (V) のヒドロキシランとの反応については、 I P D I 及び T D I が最も好ましい。これにより比較的低粘度の反応生成物が得られる。 I P D I が最も好ましい。これにより特に耐光性のポリマーが入手可能である。 20

【0096】

式 (I) の末端基を有するポリマーを作製する方法では、少なくとも 1 種の式 (I I) のラクチドを使用することが可能である。

【0097】

好適な式 (I I) のラクチドは、特に 1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオン (「グリコリド」とも呼ばれる 2 - ヒドロキシ酢酸から形成されるラクチド) 、 3 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオン (「ラクチド」とも呼ばれる乳酸から形成されるラクチド) 及び 3 , 6 - ジフェニル - 1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオン (マンデル酸から形成されるラクチド) である。これらのラクチドは特に容易に入手可能である。 30

【0098】

1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオン及び 3 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオンが選好される。これらのラクチドから、非常に良好な保存安定性を有し、非常に反応性のヒドロキシル基を有するヒドロキシラン入手可能である。

【0099】

3 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオンが特に選好される。このラクチドから、特に良好な保存安定性を有し、非常に反応性のヒドロキシル基を有するヒドロキシラン入手可能である。特に、 L - ラクチド又は (3 S , 6 S) - 3 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - ジオキサン - 2 , 5 - ジオンとも呼ばれる L - 乳酸から形成されるラクチドは特に容易に入手可能であり、再生可能な原材料である。 40

【0100】

式 (I) の末端基を有するポリマーを作製する方法では、少なくとも 1 種の式 (I I I) のヒドロキシエステルを使用することが可能である。

【0101】

好適な式 (I I I) のヒドロキシエステルは特に 2 - ヒドロキシ酢酸、 2 - ヒドロキシプロピオン酸 (乳酸) 、 2 - ヒドロキシ酪酸、 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸 (2 - ヒドロキシイソ酪酸) 、 2 - ヒドロキシベンタン酸、 2 - ヒドロキシ - 3 - メチル酪酸、 2 - ヒドロキシヘキサン酸、 2 - ヒドロキシ - 4 - メチルベンタン酸、 2 - ヒドロキシ - 2 - シクロヘキシル酢酸 (ヘキサヒドロマンデル酸) 、 2 - ヒドロキシ - 2 - フェ 50

ニル酢酸(マンデル酸)、2-ヒドロキシ-2-シクロペンチル酢酸及び2-ヒドロキシ-2-シクロヘキシリ酢酸のメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、tert-ブチルエステル、n-ブチルエステル及びsec-ブチルエステル、並びにこれらのヒドロキシエステルのオリゴマー形態、すなわち $m > 1$ である式(III)の化合物である。

【0102】

2-ヒドロキシ酢酸、乳酸、2-ヒドロキシイソ酪酸のメチルエステル及びエチルエステル、並びにこれらのヒドロキシエステルのオリゴマー形態が選好される。ここで、メトキシ基を有するアミノシランとの反応についてはメチルエステル、エトキシ基を有するアミノシランとの反応についてはエチルエステルが選好される。10

【0103】

乳酸メチル及び乳酸エチル並びにこれらのオリゴマー形態、特にL-乳酸メチル及びL-乳酸エチルが選好される。L-乳酸エステルは再生可能な原材料である。L-乳酸エチルが最も好ましい。

【0104】

式(I)の末端基を有するポリマーを作製する方法では、少なくとも1種の式(IV)のアミノシランが更に使用される。

【0105】

好適な式(IV)のアミノシランは、特に第一級アミノ基を有するアミノシラン、特に3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、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-アミノブチルジエトキシメチルシラン、4-アミノブチルジメトキシメチルシラン、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-メチルブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3-メチルブチルジエトキシメチルシラン、4-アミノ-3-メチルブチルジメトキシメチルシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリエトキシシラン、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-ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、アミノメチルトリエトキシシラン、アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルジエトキシメチルシラン及びアミノメチルジメトキシメチルシランである。20

【0106】

これらの中でも、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメトキシメチルシラン、4-アミノ-3,3-ジ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-ジメチルブチルジメトキシメチルシラン及び4-アミノ-3,3-ジメチルブチルジメトキシメチルシランが選好される。

【0107】

3-アミノプロピルトリエトキシシラン及び3-アミノプロピルトリメトキシシラン、特に3-アミノプロピルトリエトキシシランが特に選好される。40

【0108】

更に好適な式(IV)のアミノシランは、第二級アミノ基を有するアミノシラン、特にビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)アミン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミノコハク酸ジエチル、N-(3-トリエトキシシリルプロピル)アミノコハク酸ジエチル、N-シクロヘキシリルアミノメチルトリエトキシシラン及びN-シクロヘキシリルアミノメチルトリメトキ50

シシランである。

【0109】

式(I)の末端基を有するポリマーの作製では、ポリオールに加えて更なるアルコール、特に低分子量の一価若しくは多価アルコール又は高分子モノオールを使用することも可能である。この種のアルコールは例えば存在するイソシアネート基と反応させるために、記載の作製方法においてポリオールに加えて使用するか、又はこの方法を行った後に添加することができる。例えばイソシアネート基を変換するために、式(I)の末端基を有し、イソシアネート基を更に含有するポリマーをエタノールと混ぜ合わせることが特に有利であり得る。続いて、過剰なエタノールを蒸留によって除去することができる。

【0110】

式(I)の末端基を有するポリマーは防湿により良好な保存安定性を有する。湿気と接触すると式(I)の末端基が加水分解する。これによりシラノール基(Si-OH基)が形成され、その後の縮合反応によってシロキサン基(Si-O-Si基)が形成される。

【0111】

存在する任意の更なる湿気反応性基、特にイソシアネート基は同様に存在する湿気と反応する。これらの反応の結果としてポリマーが硬化し、架橋プラスチックが得られる。硬化のための水は空気(空中湿分(air humidity))に由来するものであってもよく、又はポリマーを例えば散布、噴霧若しくは混入によって含水成分と接触させてもよい。硬化時にシラノール基は例えばポリマーを塗布した基材中のヒドロキシル基と縮合し、その結果として架橋過程での基材への接着の更なる改善が可能となる。

【0112】

式(I)の末端基を有するポリマーは有利な特性を有する。このポリマーは、その硬化性組成物としての更なる加工に有利な低い粘度を有する。このポリマーは非常に保存安定性であり、長いオープンタイムと相まって湿気によって驚くほど急速に硬化するため、良好な接着性を有する架橋材料が得られる。式(I)の末端基を有する室温で液体のポリマーは室温で湿気によって硬化し、高い強度、高い伸展性及び非常に良好な熱安定性を有する弾性非粘着性材料をもたらす。90 又は100 等の高温では、この硬化ポリマーは長期の曝露後であっても弾性を保つが、従来技術によるシラン基を含有する多くのポリマーは僅か数日後に強度を失うか、又は更には潮解する。

【0113】

式(I)の末端基を有する室温で固体のポリマーは未架橋状態で良好な熱安定性を有し、これは粘度の任意の顕著な増大又はゲル化を生じることなく加熱溶融状態でしばらくの間放置することができることを意味する。このポリマーは湿気によって架橋し、再加熱しても再び溶融することのない接合強度の高い材料をもたらす。

【0114】

式(I)の末端基を有するポリマーは、少なくとも1種の更なる構成要素を含む硬化性組成物の構成要素としての使用に特に好適である。

【0115】

硬化性組成物は、室温で塗布可能な湿気硬化型組成物又はシラン基を含有するホットメルト接着剤であるのが好ましい。

【0116】

室温で塗布可能な湿気硬化型組成物は、式(I)の末端基を有する室温で液体のポリマー及び少なくとも1種の更なる構成要素を含む。かかる組成物は、特に弾性接着剤及び/又は弾性シーラント又は弾性コーティング剤として使用することができる。

【0117】

かかる湿気硬化型組成物は、5重量%~90重量%、特に10重量%~60重量%の式(I)の末端基を有するポリマーの含有量を有するのが好ましい。好適な更なる構成要素は、特に触媒、架橋剤、可塑剤、フィラー、顔料、溶媒、接着促進剤、乾燥剤、レオロジーアシスト剤(rheology aids)、及び安定剤である。

【0118】

10

20

30

40

50

かかる湿気硬化型組成物は、シラン基含有ポリマーの架橋を促進する少なくとも1種の触媒を含むのが好ましい。この目的に特に適した触媒は、金属触媒及び/又は窒素化合物である。

【0119】

好適な金属触媒はチタン、ジルコニウム、アルミニウム及びスズの化合物、特に有機スズ化合物、有機チタネート、有機ジルコネート及び有機アルミネートであり、ここで、これらの金属触媒は、特にアルコキシ基、アミノアルコキシ基、スルホネート基、カルボキシル基、1,3-ジケトネート基、1,3-ケトエステレート(esterate)基、ジアルキルホスフェート基及びジアルキルピロホスフェート基を有する。

【0120】

10

特に好適な有機スズ化合物は、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズジクロリド、ジアルキルスズジカルボキシレート及びジアルキルスズジケトネート、特にジブチルスズオキシド、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジオクチルスズオキシド、ジオクチルスズジクロリド、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート及びジオクチルスズジアセチルアセトネート並びに更にはアルキルスズチオエステルである。

【0121】

特に好適な有機チタネートは以下の通りである：

2つの1,3-ジケトネート配位子、特に2,4-ペンタンジオネート(=アセチルアセトネート)と、2つのアルコキシド配位子とを有するチタン(IV)錯体；

20

2つの1,3-ケトエステレート配位子、特にエチルアセトアセテートと、2つのアルコキシド配位子とを有するチタン(IV)錯体；

1つ又は複数のアミノアルコキシド配位子、特にトリエタノールアミン又は2-(2-アミノエチル)アミノ)エタノールと、1つ又は複数のアルコキシド配位子とを有するチタン(IV)錯体；

4つのアルコキシド配位子を有するチタン(IV)錯体；及び、

より高度に縮合した有機チタネート、特にポリブチルチタネートとも呼ばれる、オリゴマー型チタン(IV)テトラブトキシド；

ここで、好適なアルコキシド配位子は特にイソブトキシ、n-ブトキシ、イソプロポキシ、エトキシ及び2-エチルヘキソキシである。

30

【0122】

とりわけ特に好適な有機チタネートは、ビス(エチルアセトアセタト)ジイソブトキシチタン(IV)、ビス(エチルアセトアセタト)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)アミンイソブロポキシチタン(IV)、ビス[トリス(オキシエチル)アミン]ジイソブロポキシチタン(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(イソブロポキシ)チタネート及びポリブチルチタネートである。

40

【0123】

特に好適なものは以下の市販品である：Tyzor(商標)AA、GBA、GBO、AA-75、AA-65、AA-105、DC、BEAT、BTP、TE、TnBT、KTM、TOT、TPT又はIBAY(全てDorf Ketal製)；Tytan PBT、TET、X85、TAA、ET、S2、S4又はS6(全てBorica Company Ltd.製)及びケンリーアクト(Ken-React)(登録商標)KR(商標)TTS、7、9QS、12、26S、33DS、38S、39DS、44、134S、138S、133DS、158FS又はLICA(商標)44(全てKenrich Petrochemicals製)。

【0124】

50

特に好適な有機ジルコネートは以下の市販品である：ケンリアクト（Ken-React）（登録商標）NZ（商標）38J、KZ（商標）TPPJ、KZ（商標）TPP、NZ（商標）01、09、12、38、44又は97（全てKenrich Petrochemicals製）及びSnapcure（商標）3020、3030、1020（全てJohnson Matthey & Brandenberger製）。

【0125】

特に好適な有機アルミネートは市販品のK-Kat 5218（King Industries製）である。

【0126】

触媒として好適な窒素化合物は特に以下のものである：アミン、例えば、特には、N-エチルジイソプロピルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルアルキレンジアミン、ポリオキシアルキレンアミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン；アミノシラン、例えば、特には、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)-N'-[3-(トリメトキシシリル)-プロピル]エチレンジアミン及びケイ素上にメトキシ基の代わりにエトキシ又はイソプロポキシを有するそれらの類似体；アミジン、例えば、特には、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(DBN)、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン；グアニジン、例えば、特には、テトラメチルグアニジン、2-グアニジノベンズイミダゾール、アセチルアセティングアニジン、1,3-ジ-0-トリルグアニジン、2-tert-ブチル-1,1,3,3-テトラメチルグアニジン；並びに、イミダゾール、例えば、特には、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及び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。

【0127】

また、様々な触媒の組合せ、特に少なくとも1種の金属触媒と少なくとも1種の窒素化合物との組合せが特に好適である。好ましい触媒は、有機スズ化合物、有機チタネート、アミン、アミジン、グアニジン、及びイミダゾールである。有機チタネート及びアミジンが特に選好される。

【0128】

かかる湿気硬化型組成物の更に好適な構成要素は、特に以下の助剤及び添加剤である：接着促進剤及び/又は架橋剤、特に触媒として既に言及されるアミノシラン、第二級アミノ基を有するアミノシラン、特にN-フェニル-、N-シクロヘキシル-及びN-アルキル-アミノシラン等、更にメルカプトシラン、エポキシシラン、(メタ)アクリロイルシラン、無水物シラン(anhydridosilanes)、カルバマトシラン、アルキルシラン及びイミノシラン等のシラン、並びにオリゴマー形態のこれらのシラン、並びにエポキシシラン又は(メタ)アクリロイルシラン又は無水物シランにより第一級アミノシランから形成される付加物。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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メトキシシラン、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、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、及びメトキシ基に代えてエトキシ基を有する対応するシラン、並びにオリゴマー形態のこれらのシランが特に好適である；

可塑剤、特にカルボン酸エステル、例えばフタレート、特にジオクチルフタレート、ジイソノニルフタレート又はジイソデシルフタレート、アジペート、特にジオクチルアジペート、アゼレート、セバケート、ポリオール、特にポリオキシアルキレンポリオール又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、有機リン酸エステル及び有機スルホン酸エステル、ポリブテン、又は「バイオディーゼル」とも呼ばれる天然油脂由来の脂肪酸メチル又はエチルエステル；

10

20

30

40

50

溶媒；

無機フィラー及び有機フィラー、特に任意に脂肪酸、特にステアリン酸で被覆された天然の重質炭酸カルシウム若しくは軽質炭酸カルシウム、バライト(重晶石)、タルク、石英粉、石英砂、ドロマイト、ウォラストナイト、カオリン、仮焼カオリン、マイカ(ケイ酸カリウムアルミニウム)、分子篩、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、熱分解処理による微粉シリカを含むシリカ、工業生産されたカーボンブラック、グラファイト、アルミニウム、銅、鉄、銀、若しくは鋼等の金属粉、PVC粉末又は中空ビーズ；

纖維、特にガラス纖維、炭素纖維、金属纖維、セラミック纖維、又はポリマー纖維、例えばポリアミド纖維若しくはポリエチレン纖維；

染料；

顔料、特に二酸化チタン又は酸化鉄；

乾燥剤、特にテトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン又はビニルトリエトキシシラン、及びシラン基に対して一位に官能基を有するオルガノアルコキシシラン、特に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、(メタクリロイルオキシメチル)シラン、メトキシメチルシラン、オルトギ酸エステル、及びまた酸化カルシウム又は分子篩；

レオロジー調整剤、特に増粘剤、特にペントナイト等の層状ケイ酸塩、ヒマシ油の誘導体、水添ヒマシ油、ポリアミド、ポリウレタン、尿素化合物、フュームドシリカ、セルロースエーテル、及び疎水性修飾ポリオキシエチレン；

酸化、熱、光、及び紫外線に対する安定剤；

天然の樹脂、油脂、例えばロジン、シェラック、アマニ油、ヒマシ油、及びダイズ油；

非反応性ポリマー、特には、特にエチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、イソブレン、酢酸ビニル、及びアルキル(メタ)アクリレートを含む群からの不飽和モノマーのホモポリマー又はコポリマー、特にポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー(EVA)、及びアタクチックポリ- -オレфин(APAO)等；

難燃物質、特に既に言及される水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムのフィラー、また特に有機リン酸エステル、特にトリエチルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、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-クロロエチル)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、種々のイソプロピル化レベルのモノ-、ビス-及びトリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、レゾルシノールビス(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)、並びにポリリン酸アンモニウム等；

界面活性物質、特に湿润剤、レベリング剤、脱気剤(deaerators)、又は消泡剤；

殺生物剤、特に殺藻剤、殺菌剤、又は真菌の増殖を阻害する物質；並びに、

湿気硬化型組成物に通常使用される更なる物質。それらを湿気硬化型組成物へと混合する前に化学的又は物理的に幾つかの構成要素を乾燥することが望ましい場合がある。

【0129】

室温で塗布可能な湿気硬化型組成物は、式(I)の末端基を有するポリマーの他に、シラン基含有オリゴマー又はポリマーを更に含んでもよい。

【0130】

好ましい実施形態では、上記湿気硬化型組成物は有機スズ化合物を含まない。これは、環境上の及び/又は毒性学的な理由で有利な場合がある。

【0131】

好ましい実施形態では、上記湿気硬化型組成物は、その硬化中にメタノールを全く放出しない。これは、環境上の及び/又は毒性学的な理由で有利な場合がある。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 2 】

室温で塗布可能な湿気硬化型組成物は防湿して作製し、保持するのが好ましい。通例、組成物は、より特にはドラム、ポーチ又はカートリッジ等の好適なパッケージ又は設備内で防湿して保存安定性である。

【 0 1 3 3 】

室温で塗布可能な上記湿気硬化型組成物は、一剤型組成物又は二剤型組成物の形態をとつてもよい。

【 0 1 3 4 】

本明細書で「一剤型」組成物は、該組成物の全ての構成要素が同じ容器の混合物中に保存され、湿気により硬化可能な組成物を指す。

10

【 0 1 3 5 】

本明細書で「二剤型」組成物は、該組成物の構成要素が別々の容器で保存される2つの別々の成分で存在する組成物を指す。上記組成物の塗布の直前になってから又はその間に、2つの成分が互いに混合されて、そしてその混合組成物が硬化し、湿気の作用によってのみ硬化が進行するか、又は完了される。

【 0 1 3 6 】

少なくとも1種の固形物又は物品への組成物の塗布の際には、存在するシラン基及び存在する任意の更なる湿気反応性基が湿気と接触し、組成物の硬化が生じる。硬化は温度、接触の性質、湿気の量及び任意の触媒の存在に応じて異なる速度で進行する。空中湿分による硬化の場合には、初めに皮膜が組成物の表面に形成される。いわゆるスキニング時間が硬化速度の指標となる。

20

【 0 1 3 7 】

室温で塗布可能な湿気硬化型組成物は硬化状態で顕著な弾性特性、特に高い強度及び高い伸展性、良好な熱安定性、並びに様々な基材への良好な接着性を有する。結果として、この組成物は、特に建築用途及び工業用途の纖維複合材、ポッティング化合物、シーラント、接着剤、被覆剤、コーティング剤又は塗料、例えば電気絶縁化合物、スパックリング(spackling)化合物、目地材、溶接シーラント又はフランジシームシーラント、パークット接着剤、二次接着剤、車体接着剤、グレージング接着剤、サンドイッチエレメント接着剤、床仕上げ材、床コーティング剤、バルコニーコーティング剤、屋根コーティング剤、コンクリート保護コーティング剤、駐車場コーティング剤、並びに防食塗料、シール材、塗料、ワニス及び下塗り剤(primer:プライマー)としての多くの使用に好適である。

30

【 0 1 3 8 】

組成物は、特に目地シーリング並びに建築用途及び工業用途における弾性接着接合用の接着剤及び/又はシーラントとして特に好適である。

【 0 1 3 9 】

接着剤又はシーラントとしての使用については、組成物は構造粘性特性とともに粘稠性(pasty consistency)を有するのが好ましい。かかる粘稠性シーラント又は接着剤は、特に手動で若しくは圧縮空気を用いて操作される市販のカートリッジから、又は搬送ポンプ若しくは押出機を用い、任意に塗布ロボットを用いてドラム若しくはバケツから基材に塗布される。

40

【 0 1 4 0 】

2つの同一の又は2つの異なる基材を接合又はシーリングすることが可能である。

【 0 1 4 1 】

好適な基材は特に、

ガラス、ガラスセラミック、コンクリート、モルタル、レンガ、タイル、石膏及び天然岩、例えば、御影石又は大理石；

金属及び合金、例えば、アルミニウム、鉄、鉄鋼及び非鉄金属、及びまた、表面仕上げされた金属及び合金、例えば、亜鉛メッキ処理金属又はクロムメッキ処理金属；

皮革、織物、紙、木材、樹脂、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂又はエポキシ樹脂によって結合された木質系材料、樹脂織物複合材及び更にポリマーコンポジット；

50

プラスチック、例えば、ポリ塩化ビニル（硬質及び軟質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（メタクリル酸メチル）（PMMA）、エポキシ樹脂、ポリウレタン（PUR）、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）又はポリプロピレン（PP）、エチレン/プロピレンコポリマー（EPM）及びエチレン/プロピレン/ジエンターポリマー（EPDM）、及びまた繊維強化プラスチック、例えば、カーボンファイバー強化プラスチック（CFP）、グラスファイバー強化プラスチック（GFP）及びシート成形コンパウンド（SMC）、この場合、プラスチックは好ましくはプラズマ、コロナ又はフレームを用いて表面処理されていてもよく；
被覆基材、例えば、粉末被覆金属又は合金；
塗料及びラッカー、特に自動車上塗り剤である。

【0142】

基材は必要に応じて接着剤又はシーラントの塗布前に特に物理洗浄方法及び/又は化学洗浄方法によって、又は接着促進剤、接着促進剤溶液若しくは下塗り剤の塗布によって前処理してもよい。

【0143】

2つの基材の接合又はシーリングにより、接合又はシーリングされた物品が得られる。かかる物品は組立構造、特に建築工学若しくは土木工学の組立構造であっても、又は工業製品若しくは消費財、特に窓、家庭電化製品、若しくはより特には自動車、バス、トラック、鉄道車両、船、航空機若しくはヘリコプター等の輸送手段であっても、又はその実装可能なコンポーネントであってもよい。

【0144】

室温で塗布可能な湿気硬化型組成物は良好な保存安定性及び加工性を有し、湿気により非常に迅速に架橋して強度及び伸展性の高い弾性材料をもたらし、硬化状態で特に良好な熱安定性を有する。

【0145】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は、特に式（I）の末端基を有する室温で固体のポリマー及び少なくとも1種の更なる構成要素を含む。更に好適な構成要素は、特に以下の助剤及び添加剤：

更なる架橋型ポリマー、特にシラン基を有するポリマー及び/又はイソシアネート基を有するポリマー；

非反応性熱可塑性ポリマー、特に、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、イソブレン、酢酸ビニル、及び（メタ）アクリル酸アルキル、特にポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニルコポリマー（EVA）、及びアタクチックポリ- -オレフィン（PAO）を含む群由来の不飽和モノマーのホモポリマー又はコポリマー；更にポリエステル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン、ポリウレタン、ポリスチレン、及びそれらの組合せ、特にポリエーテルアミドコポリマー、スチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー、スチレン-イソブレン-スチレンコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンコポリマー；及びまた更にブチルゴム、ポリイソブチレン、及びそれらの組合せ、及びまたアスファルト、歴青、生ゴム、フッ化ゴム、及びセルロース樹脂；

粘着付与樹脂、特に、炭化水素樹脂、例えば、より特には、クマロン-インデン樹脂、テルペン樹脂、フェノール改変テルペン樹脂、天然の、場合により改変された樹脂、例えば、より特には、ロジン、キリ油樹脂（tung resin）又はトール油樹脂、及びまた - メチルスチレン樹脂及び乳酸ポリマー；

可塑剤、特に、カルボン酸エステル、例えば、フタル酸エステル又はアジピン酸エステル、ポリオール、有機リン酸エステル及びスルホン酸エステル又はポリブテン；

架橋反応用触媒、特に、金属触媒及び/又は窒素含有化合物、より特には、有機スズ化

10

20

30

40

50

合物、有機チタネート、アミン、アミジン、グアニジン、及びイミダゾール；

酸化、熱、加水分解、光及び紫外線、殺生物剤、殺菌剤、及び難燃剤に対する安定剤；

乾燥剤、特に、シラン基に対して 位に官能基を有する、テトラエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン又はビニルトリエトキシシラン、及びオルガノアルコキシシラン、より特には、N - (メチルジメトキシリルメチル) - O - メチルカルバメート、(メタクリロイルオキシメチル)シラン、メトキシメチルシラン、オルトギ酸エステル、及びまた酸化カルシウム又は分子篩；

接着促進剤及び／又は架橋剤、特にシラン、例えば、アミノシラン、メルカプトシラン、エポキシシラン、(メタ)アクリロイルシラン、無水物シラン、カルバマトシラン、アルキルシラン、及びイミノシラン；

無機フィラー及び有機フィラー、特に鉱物フィラー、分子篩、熱分解処理による微粉シリカを含むシリカ、工業生産されたカーボンブラック、グラファイト、金属粉、PVC粉末、又は中空ビーズ；

染料；並びにまた、

反応性ホットメルト接着剤に通常使用される更なる物質である。

【0146】

幾つかの構成要素を添加前に化学的又は物理的に乾燥させることが望ましい場合もある。

【0147】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は、好ましくは式(I)の末端基を有する室温で固体のポリウレタンポリマーの含量が5重量%～100重量%、特に15重量%～95重量%、より好ましくは30重量%～90重量%、最も好ましくは50重量%～80重量%の範囲である。

【0148】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は、非反応性の熱可塑性ポリマー及び粘着付与樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の更なるポリマーを含むのが好ましい。

【0149】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は、好ましくはシラン基を含有する室温で固体のポリウレタンポリマーを含むポリマーの含量が70重量%～100重量%、より好ましくは80重量%～100重量%、特に90重量%～100重量%の範囲である。

【0150】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は、好ましい実施形態では有機スズ化合物を含まない。これは環境上及び／又は毒性学的理由で有利であり得る。

【0151】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は、好適なパッケージ又は設備内で防湿して保存安定性である。

【0152】

湿気と接触するとシラン基は加水分解し、最終的に接着剤の架橋をもたらす。ホットメルト接着剤がシラン基だけでなくイソシアネート基も含有する場合、これらは同様に湿気と反応し、更に接着剤の架橋に寄与する。

【0153】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は液体状態で使用する場合、少なくとも1つの基材に塗布される。この目的で、接着剤を少なくとも液体形態となる程度まで予め加熱する。接着剤は通例、80～200、特に100～180の範囲の温度で塗布される。

【0154】

加工時に未架橋接着剤は良好な熱安定性を有する。これは接着剤を、その粘度の過剰な上昇、特にゲル化なしに、臭気発生 (odor immissions) が生じることなく適切な塗布に十分な期間、特に最大で数時間にわたって熱い液体の状態で放置することができることによって示される。

10

20

30

40

50

【0155】

塗布された接着剤は有利に第2の基材と合わせることで、冷却の結果として過剰に固化する前に接合をもたらす。

【0156】

冷却の結果としての接着剤の固化は、非常に急速な強度の増大及び高い初期接合強度をもたらす。この接着剤の物理的硬化に加えて、固化後であっても上記のように湿気の結果としてシラン基及び任意のイソシアネート基を介した架橋が接着剤中に生じる。この化学的架橋は、塗布温度まで再加熱しても再度溶融することのない最終的に硬化した架橋接着剤をもたらす。

【0157】

10

シラン基を含有するホットメルト接着剤を用いて接合することができる好適な基材は、特に既に述べた基材である。好ましい基材はプラスチック、織物、皮革、木材、木質系材料、ポリマー複合材、紙、金属、塗料及びラッカーである。

【0158】

基材は接着剤の塗布前に例えば物理洗浄操作及び／又は化学洗浄操作、又は接着促進剤、接着促進剤溶液若しくは下塗り剤の塗布によって前処理したものであってもよい。

【0159】

2つの同一の基材又は2つの異なる基材を接合することが可能である。接着剤を2つの基材の一方に塗布し、他方と合わせることで接合しても、又は両方の基材に塗布して接合してもよい。

20

【0160】

2つの異なる基材の接合が選好される。

【0161】

シラン基を含有するホットメルト接着剤は特に、建築用途及び工業用途で特に積層用接着剤、ラミネート用接着剤、包装用接着剤、織物用接着剤又は木材用接着剤として使用することができる。このホットメルト接着剤は接合部位が目に見える接合、特に例えば自動車及び窓構造中のガラスの接合、並びに透明包装の接合に特に好適である。

【0162】

シラン基を含有するホットメルト接着剤の使用によって物品が得られる。

【0163】

30

好ましい物品はより特には天井張り、サンスクリーン、ダッシュボード、ドア側部、リヤシェルフ等の自動車内装部品、シャワー及び浴室部門の木質纖維材料、装飾家具用フィルム、より特には綿等の織物を含むメンブレンフィルム、衣料品部門のポリエステルフィルム、自動車仕上げ用の織物及び発泡体から作製される複合材、並びに透明包装である。

【0164】

式(I)の末端基を有する室温で固体のポリマーを含むシラン基を含有するホットメルト接着剤は多数の利点を有する。このホットメルト接着剤は、用いられる化学量論によるとモノマーイソシアネートの含量が低いか又はゼロであるため、低い危険分類を可能にする。このホットメルト接着剤は好適な包装内で保存安定性である。このホットメルト接着剤は80～200、特に100～180の範囲の温度まで加熱しても塗布可能性が良好な粘度を有し、熱い液体の状態で良好な安定性を有する。この接着剤は室温でも湿気の影響下で架橋し、プロセス中に気泡を形成せず、環境への影響に関して優れた接着及び良好な安定性を有する視覚的及び機械的に高品質な接着接合をもたらす。

40

【実施例】

【0165】

詳細に説明された本発明を解説する意図で以下に実施例を詳述する。本発明は、これらの記載される実施例に限定されないことが理解されよう。

【0166】

「標準的な気候条件」は、温度23±1、及び相対空気湿度50±5%を意味すると理解される。「SCC」は、標準的な気候条件を表す。

50

【0167】

¹H NMRスペクトルはBruker Ascend 400分光計で400.14 MHz、CDCl₃中で測定した。化学シフトはテトラメチルシラン(TMS)に対するppmで報告する。結合定数JはHzで報告する。

【0168】

赤外線スペクトル(FT-IR)は、Thermo Scientific製のダイヤモンド結晶を有する水平ATR測定ユニットを備えるNicolet iS5 FT-IRシステムで未希釈フィルムとして測定した。吸収バンドは波数(cm⁻¹)で報告する(測定窓:4000cm⁻¹~650cm⁻¹)。「sh」の付加はショルダーとして現れるバンドを示す。

10

【0169】

ガスクロマトグラム(GC)は60~320の温度範囲、30/分の加熱速度、及び320で15分間の滞留時間で測定した。インジェクター温度は200とした。検出は水素炎イオン化(FID)を用いて達成し、シグナルを面積百分率法によって評価した。

【0170】

20での粘度は、サーモスタット制御されたRheotec RC30コーンプレート粘度計(コーン直径50mm、コーン角1度、コーンチップ-プレート距離0.05mm、剪断速度10s⁻¹)で測定した。

【0171】

20

160での粘度は、サーモスタット制御されたRheotec RC30プレート-プレート粘度計(プレート直径25mm、距離1mm、剪断速度10s⁻¹)で測定した。

【0172】

1. ヒドロキシシランの調製

ヒドロキシシランHS-1a: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

丸底フラスコ内で36.00g(162.6mmol)の3-アミノプロピルトリエトキシシラン、12.07g(83.7mmol)のL-ラクチド及び0.15gのビニルトリエトキシシランを窒素雰囲気下、80で3時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を60及び約10mbarで15分間後処理した。理論OH当量が293.4g/eqの液体生成物が得られた。

30

FT-IR: 3406 sh(O-H)、3322(N-Hアミド)、2974、2928、2885、2736、1741(C=Oエステル)、1651(C=Oアミド)、1535(C=Oアミド)、1482、1444、1411、1390、1365、1279、1192、1165、1100、1073、996、954、886、863、775、678。

¹H NMR: 6.69(s, 1H, O=C-NH)、4.21(q, 1H, (R)₃CH, J=6.8)、3.82(q, 6H, Si-O-CH₂-CH₃, J=7.0)、3.28(m, 2H, NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si)、1.65(m, 2H, NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si)、1.42(d, 3H, CH₃-CH(R)₂, J=6.8)、1.23(t, 9H, Si-O-CH₂-CH₃, J=7.0)、0.65(t, 2H, NH-CH₂-CH₂-CH₂-Si, J=8.1)。

40

GC(調製3日後): 96.2%の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、1.7%の3-アミノプロピルトリエトキシシラン及び2.1%の乳酸エチル。

GC(調製6週間後): 95.8%の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、1.3%の3-アミノプロピルトリエトキシシラン及び2.9%の乳酸エチル。

【0173】

50

ヒドロキシシランHS-1b : 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

丸底フラスコ内で14.01g(118.6mmol)の乳酸エチル、10.00gのエタノール及び0.15gのビニルトリエトキシシリルを窒素雰囲気下、60で10分間攪拌した。次いで、25.00g(112.9mmol)の3-アミノプロピルトリエトキシシリル及び0.20gのTytan(商標) TAA(チタンアセチルアセトネート; Borica Company Ltd製)を添加し、混合物を還流、100で5時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を80及び約10mbarで30分間後処理した。理論OH当量が293.4g/eqの液体生成物が得られた。

GC(調製3日後)：80.4%の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、19.6%の3-アミノプロピルトリエトキシシリル及び0.1%未満の乳酸エチル。

【0174】

ヒドロキシシランHS-2a : 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

丸底フラスコ内で16.21g(90.4mmol)の3-アミノプロピルトリメトキシシリラン、6.20g(43.05mmol)のL-ラクチド及び0.10gのビニルトリメトキシシリランを窒素雰囲気下、60で数分間、全ての固体が溶解するまで攪拌した。次いで、混合物を窒素下、23で48時間静置した。IR分光法によると反応は完了した。理論OH当量が251.4g/eqの液体生成物が得られた。

FT-IR: 3410sh(O-H)、3349(N-Hアミド)、2969、2940、2841、1746(C=Oエステル)、1651(C=Oアミド)、1532(C=Oアミド)、1446、1412、1367、1347、1311、1279、1191、1080、1038、963、884、864、808、776sh、677。

【0175】

ヒドロキシシランHS-2b : 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

丸底フラスコ内で12.34g(118.6mmol)のL-乳酸メチル、10.00gのメタノール及び0.15gのビニルトリメトキシシリランを窒素雰囲気下、60で10分間攪拌した。次いで、20.25g(112.9mmol)の3-アミノプロピルトリメトキシシリラン及び0.20gのTytan(商標) TAAを添加し、混合物を還流、90で6時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を60及び約30mbarで30分間後処理した。理論OH当量が251.4g/eqの液体生成物が得られた。

【0176】

ヒドロキシシランHS-3 : N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシアセトアミド

丸底フラスコ内で21.29g(96.2mmol)の3-アミノプロピルトリエトキシシリラン、5.47g(47.1mmol)の1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及び0.10gのビニルトリエトキシシリランを窒素雰囲気下、100で2時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を40及び約30mbarで10分間後処理した。理論OH当量が279.4g/eqの液体生成物が得られた。

FT-IR: 3418sh(O-H)、3326(N-Hアミド)、2973、2927、2885、2735、1756(C=Oエステル)、1655(C=Oアミド)、1536(C=Oアミド)、1482、1443、1411、1390、1366、1350、1293、1192、1165、1100、1072、953、880、849、772、680。

【0177】

10

20

30

40

50

ヒドロキシシランHS-4:N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシアセトアミド

丸底フラスコ内で16.21g(90.4mmol)の3-アミノプロピルトリメトキシシラン、5.14g(44.3mmol)の1,4-ジオキサン-2,5-ジオン及び0.10gのビニルトリメトキシシランを100、窒素雰囲気下で2時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を40及び約50mbarで10分間後処理した。理論OH当量が237.3g/eqの液体生成物が得られた。

FT-IR: 3414sh(O-H)、3308(N-Hアミド)、2941、2841、1757(C=Oエステル)、1652(C=Oアミド)、1533(C=Oアミド)、1444、1412、1350、1281、1191、1076、892、808、771、679。
10

【0178】

ヒドロキシシランHS-5:N-(3-トリエトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミド

丸底フラスコ内で15.67g(118.6mmol)のエチル2-ヒドロキシイソブチレート及び0.15gのビニルトリエトキシシランを窒素雰囲気下、60で10分間攪拌した。次いで、25.00g(112.9mmol)の3-アミノプロピルトリエトキシシラン及び0.20gのTytan(商標) TAAを添加し、混合物を130で6時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を80及び約10mbarで30分間後処理した。理論OH当量が307.5g/eqの液体生成物が得られた。

FT-IR: 3414sh(O-H)、3349(N-Hアミド)、2973、2926、2881、2735sh、1727(C=Oエステル)、1649(C=Oアミド)、1605sh、1533(C=Oアミド)、1465、1446、1390、1359、1344、1280、1240、1163、1101、1077、993、953、842、777、679。
20

【0179】

ヒドロキシシランHS-6:N-(3-トリメトキシシリルプロピル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパンアミド
30

丸底フラスコ内で14.00g(118.6mmol)のメチル2-ヒドロキシイソブチレート及び0.15gのビニルトリメトキシシランを窒素雰囲気下、60で10分間攪拌した。次いで、20.25g(112.9mmol)の3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び0.20gのTytan(商標) TAAを添加し、混合物を110で5時間、IR分光法により反応がそれ以上進行しないことが見出されるまで攪拌した。粗生成物を60及び約30mbarで30分間後処理した。理論OH当量が265.4g/eqの液体生成物が得られた。

FT-IR: 3410sh(O-H)、3353(N-Hアミド)、2969、2940、2840、1746(C=Oエステル)、1650(C=Oアミド)、1609sh、1531(C=Oアミド)、1464、1411、1368、1280、1188、1078、1019、969、936、909、854、804、678。
40

【0180】

2. イソシアネート基を有するポリウレタンポリマーの調製

ポリマーNCO-1:

防湿しながら、1000gのアクレーム(Accleam)(登録商標)12200ポリオール(Bayer製の低不飽和度のポリオキシプロピレンジオール、OH価11.0mgKOH/g)、43.6gのイソホロンジイソシアネート(ベスタナット(Vestanat)(登録商標)IPDI、Evonik製)、126.4gのフタル酸ジイソデシル(DIDP)及び0.1gのビスマストリス(ネオデカノエート)(DIDP中、10重量%)を絶えず攪拌しながら90で加熱し、滴定法により求められる遊離イソシアネート基

の含量が 0 . 6 3 重量 % と安定した値に達するまでこの温度のまま放置した。生成物を室温まで冷却し、防湿して保存した。調製の翌日に、この生成物の粘度は 2 0 で 3 1 P a · s であった。

【 0 1 8 1 】

ポリマー N C O - 2 :

防湿しながら、1 0 0 0 g のアクリーム (A c c l a i m) (登録商標) 1 2 2 0 0 ポリオール (Bayer 製の低不飽和度のポリオキシプロピレンジオール、OH 値 1 1 . 0 mg KOH / g) 、3 4 . 2 g のトリレン 2 , 4 - ジイソシアネート (デスマダル (D e s m o d u r) (登録商標) T - 1 0 0 、Bayer 製) 、1 2 6 . 4 g のフタル酸ジイソデシル (D I D P) 及び 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 重量 %) を絶えず攪拌しながら 9 0 度加熱し、滴定法により求められる遊離イソシアネート基の含量が 0 . 6 5 重量 % と安定した値に達するまでこの温度のまま放置した。生成物を室温まで冷却し、防湿して保存した。調製の翌日に、この生成物の粘度は 2 0 で 3 5 P a · s であった。

【 0 1 8 2 】

ポリマー N C O - 3 :

1 2 0 0 . 0 g の室温で固体の非晶質ポリエステルジオール (ダイナコル (D y n a c o 1 1) (登録商標) 7 1 5 0 、Evonik 製 ; OH 値 4 3 mg KOH / g) と 1 2 0 0 . 0 g のポリエステルジオール (ダイナコル (D y n a c o 1 1) (登録商標) 7 2 5 0 、Evonik 製 ; OH 値 2 2 mg KOH / g)との混合物を 1 2 0 、減圧下で 2 時間乾燥させ、脱気した後、3 4 8 . 4 g のジフェニルメタン 4 , 4 ' - ジイソシアネート (デスマダル (D e s m o d u r) (登録商標) 4 4 M C L 、Bayer 製) を添加し、混合物を 1 3 0 、減圧下で 2 時間攪拌した後、冷却し、防湿して保存した。得られるポリウレタンポリマーは室温で固体であり、滴定法により求められる遊離イソシアネート基の含量は 2 . 1 5 重量 % であった。

【 0 1 8 3 】

3 . イソシアナトシランの調製

イソシアナトシラン I S - 1 :

丸底フラスコ内で 8 . 0 0 g (2 7 . 3 mm o l) のヒドロキシシラン H S - 1 a 、6 . 0 6 g (2 7 . 3 mm o l) のイソホロンジイソシアネート (ベスタナット (V e s t a n a t) (登録商標) I P D I 、Evonik 製) 及び 0 . 0 3 g のビスマストリス (ネオデカノエート) (D I D P 中、1 0 重量 %) を窒素雰囲気下、8 0 度で 4 時間攪拌した後、室温で 4 日間防湿して保存した。滴定法により求められる遊離イソシアネート基の含量が 8 . 2 重量 % の高粘度生成物が得られた。

F T - I R : 3 4 3 6 s h 、3 3 1 2 (N - H アミド) 、3 0 9 0 、2 9 7 3 、2 9 2 7 、2 8 9 4 、2 2 5 4 (N = C = O) 、1 7 0 4 (C = O ウレタン) 、1 6 6 1 (C = O アミド) 、1 5 3 2 (C = O アミド) 、1 4 6 2 、1 4 4 5 、1 4 1 1 、1 3 8 8 、1 3 6 5 、1 3 0 3 、1 2 3 7 、1 1 9 4 、1 1 6 4 、1 1 0 2 、1 0 7 5 、9 5 5 、9 0 4 、8 5 7 、7 7 3 。

【 0 1 8 4 】

イソシアナトシラン I S - 2 :

丸底フラスコ内で 8 . 0 0 g (2 7 . 3 mm o l) のヒドロキシシラン H S - 1 a 、4 . 7 4 g (2 7 . 3 mm o l) のトリレン 2 , 4 - ジイソシアネート (デスマダル (D e s m o d u r) (登録商標) T - 1 0 0 、Bayer 製) を窒素雰囲気下、8 0 度で 4 時間攪拌した後、室温で 4 日間防湿して保存した。滴定法により求められる遊離イソシアネート基の含量が 6 . 5 重量 % の非常に高粘度の生成物が得られた。

F T - I R : 3 4 2 7 s h 、3 2 9 5 (N - H アミド) 、3 0 9 9 、2 9 7 4 、2 9 2 7 、2 8 8 5 、2 2 6 7 (N = C = O) 、1 7 3 2 (C = O ウレタン) 、1 6 5 8 (C = O アミド) 、1 6 1 7 、1 5 9 6 、1 5 3 7 (C = O アミド) 、1 4 4 5 、1 4 1 3 、1 3 8 7 、1 3 6 7 、1 3 0 6 、1 2 7 6 、1 2 2 1 、1 1 6 5 、1 0 9 9 、1 0 7 4 、9 9 50

5、953、874、767、703、677。

【0185】

4. 式(I)の末端基を有するポリマーの調製

ポリマーSP-1～SP-8(室温で液体)

各々のポリマーについて、100重量部のポリマーネコ-1を表1に指定のヒドロキシシランと指定の量(OH/NCO=1.10)で混合した。混合物を窒素雰囲気下、70でIR分光法によりイソシアネート基がそれ以上検出されなくなるまで攪拌した(約2時間)。続いて反応混合物を冷却し、防湿して保存した。いずれの場合にも粘度を調製の翌日に20の温度で測定した。得られるポリマーの特性を表1に報告する。

【0186】

【表1】

ポリマー	SP-1	SP-2	SP-3	SP-4	SP-5	SP-6	SP-7	SP-8
ポリマーNCO-1	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
ヒドロキシシラン	HS-1a, 4.84	HS-1b, 4.84	HS-3, 4.61	HS-5, 5.07	HS-2a, 4.15	HS-2b, 4.15	HS-4, 3.92	HS-6, 4.38
粘度[Pa·s]	63	125	120	85	128	179	114	295

表1：シラン基を含有するポリマーSP-1～SP-8の組成及び特性

10

20

【0187】

ポリマーSP-9：(室温で液体)

100.00gのポリマーネコ-2を、4.99gのヒドロキシシランHS-1aと混合した。この混合物を窒素雰囲気下、60でIR分光法によりイソシアネート基がそれ以上検出されなくなるまで攪拌した(約2時間)。続いて反応混合物を冷却し、防湿して保存した。

【0188】

調製の翌日に粘度は20で106Pa·sであった。

30

【0189】

ポリマーSP-10：(室温で液体)

100.0g(20mmolOH)のアクレーム(Accleim)(登録商標)12200ポリオール(低不飽和度のポリオキシプロピレンジオール、Bayer製；OH価11.0mgKOH/g)と12.25gのフタル酸ジイソデシルとの予め乾燥させた混合物に、10.83gのイソシアナトシランIS-1及び0.15gのビスマストリス(ネオデカノエート)(DIDP中、10重量%)を添加した。この混合物を窒素雰囲気下、80でIR分光法によりイソシアネートバンドの更なる変化が検出されなくなるまで攪拌した(約2時間)。次いで、0.30gの無水エタノールを添加し、混合物を70で5分間攪拌し、80、減圧下で15分間脱気した。その後、IR分光法によりイソシアネート基はそれ以上検出されなかった。

40

【0190】

調製の翌日に粘度は20で128Pa·sであった。

【0191】

ポリマーSP-11：(室温で液体)

ポリマーSP-11は、イソシアナトシランIS-1ではなく9.82gのイソシアナトシランIS-2を使用した以外はポリマーSP-10と同様に調製した。

【0192】

調製の翌日に粘度は20で46Pa·sであった。

【0193】

50

ポリマー S P - 1 2 (室温で固体)

100.0 g の溶融ポリマー N C O - 3 に、 17.28 g のヒドロキシシラン H S - 1 a を添加した。この混合物を窒素雰囲気下、 120° で I R 分光法によりイソシアネート基がそれ以上検出されなくなるまで攪拌した (約 2 時間) 。続いて反応混合物を冷却し、防湿して保存した。

【 0 1 9 4 】

調製の翌日に粘度は 160 で 35 Pa · s であった。

【 0 1 9 5 】

5. 室温で塗布可能な湿気硬化型組成物の作製

組成物 Z - 1 ~ Z - 1 2

10

各々の組成物について、指定の量 (重量部) の表 2 又は表 3 に指定の成分を真空ミキサー内、 50° で防湿して 30 分間加工し、均一なペーストを得て、保存した。各組成物を以下の通り試験した :

スキニング時間を求めるため、数グラムの上記組成物を約 2 mm の層厚さで厚紙に塗布し、標準的な気候条件下で上記組成物の表面を L D P E 製のピペットで優しく叩いた場合にピペットに最初に残留物がなくなるまでの時間を求めた。

【 0 1 9 6 】

機械的特性を求めるため、上記組成物を P T F E 被覆フィルムにキャストして 2 mm の厚さのフィルムを得て、これを標準的な気候条件下で 2 週間保存し、バーの長さ 30 mm 及びバーの幅 4 mm を有する長さ 75 mm の幾つかのダンベルを該フィルムから打ち抜き、これらを引張強度 (破断力) 、破断伸び及び弾性率 (0.5% ~ 50% 伸長における弾性率) について引張速度 200 mm / 分で D I N E N 53504 に従って試験した。

20

【 0 1 9 7 】

標準的な気候条件下で 14 日間に亘って硬化した試験片について D I N 53505 に従いショア A 硬度を求めた。

【 0 1 9 8 】

これらの結果には 「 S C C : 」 を付する。

【 0 1 9 9 】

熱安定性の基準として、標準的な気候条件下で 2 週間後、幾つかのダンベル及びショア A の試験片を 100° で 4 週間に亘り空気循環式オープンで更に保存した後、引張強度、破断伸び及び弾性率、又はショア A 硬度について同じ方法で試験した。これらの結果には 「 100 : 」 を付する。

30

【 0 2 0 0 】

上記結果を表 2 及び表 3 に報告する。

【 0 2 0 1 】

チキソトロピーペーストを、初めに真空ミキサーに 300 g のフタル酸ジイソデシル及び 48 g のジフェニルメタン 4 , 4' - ディイソシアネート (デスマダル (D e s m o d u r) (登録商標) 44 M C L ; Bayer 製) を充填し、穏やかに加熱した後、 27 g のモノブチルアミンを激しく攪拌しながらゆっくりと滴加することによって作製した。得られたペーストを減圧下で攪拌し続け、 1 時間冷却した。

40

【 0 2 0 2 】

【表2】

組成物	Z-1	Z-2	Z-3	Z-4	Z-5
ポリマー	SP-1, 15.00	SP-2, 15.00	SP-3, 15.00	SP-4, 15.00	SP-5, 15.00
フタル酸ジイソデシル	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
チキソトロピーペースト	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ビニルトリエトキシラン	1.00	1.00	1.00	1.00	-
ビニルトリメトキシラン	-	-	-	-	1.00
ソーカル (Socal) (登録商標) U1 S2 ¹	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
オムヤカルブ (Omyacarb) (登録商標) 5 GU ²	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Tyzor (商標) IBAY ³	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
スキニング時間[分]	55	35	30	60	15
SCC: ショアA	38	32	29	27	32
	1.50	1.02	0.96	0.90	1.03
	150	135	110	125	125
	1.19	0.81	0.83	0.74	0.83
100°C: ショアA	28	17	14	17	18
	0.94	0.63	0.51	0.54	0.61
	125	105	100	135	110
	0.77	0.59	0.50	0.45	0.55

表2：組成物Z-1～Z-5の組成及び特性。

¹ 軽質炭酸カルシウム (Solvay製)² 重質炭酸カルシウム (Omya製)³ ビス (エチルアセトアセタト) ジイソブトキシチタン (IV) (Dorf Ketal製)

【0203】

10

20

30

【表3】

組成物	Z-6	Z-7	Z-8	Z-9	Z-10	Z-11
ポリマー	SP-6 15.00	SP-7 15.00	SP-8, 15.00	SP-9, 15.00	SP-10, 15.00	SP-11, 15.00
フタル酸ジイソデシル	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
チキソトロピーペースト	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
ビニルトリエトキシラン	-	-	-	1.00	1.00	1.00
ビニルトリメトキシラン	1.00	1.00	1.00	-	-	-
ソーカル (Socal) (登録商標) U1 S2 ¹	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
オムヤカルブ (Omyacarb) (登録商標) 5 GU ²	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00	50.00
Tyzor (商標) IBAY ³	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25	1.25
スキニング時間[分]	30	20	5	40	85	85
SCC: ショアA	15	16	19	39	25	21
引張強度[MPa]	0.45	0.42	0.55	1.37	0.85	0.62
破断伸び[%]	85	65	95	145	120	83
弾性率[MPa]	0.48	0.53	0.57	1.12	0.66	0.64

表3：組成物Z-6～Z-11の組成及び特性。

¹軽質炭酸カルシウム (Solvay製)²重質炭酸カルシウム (Omya製)³ビス (エチルアセトアセタト) ジイソブトキシチタン (I V) (Dorf Ketal製)

【0204】

30

6. ホットメルト接着剤の作製

ホットメルト接着剤K-1：

140で溶融した100.00gのポリマーSP-12に、0.02gのジブチルスズジラウレートを添加した。得られたホットメルト接着剤を防湿して保存した。

【0205】

40

機械的特性を決定するために、ホットメルト接着剤を加熱可能なプレスにおいて2つのPTFE被覆フィルム間でプレスして厚さ1mmのフィルムを得て、冷却し、PTFE被覆フィルムを取り出し、フィルムをSCC下で10日間保存した。その後、長さ75mm、バー長30mm、バー幅4mmのダンベル状試験片をフィルムから打ち抜き、DIN EN 53504に従う200mm/分の引張速度での引張強度(破断力)、破断伸び及び弾性率(指定の伸長範囲内)の決定に用いた。結果を表4に報告する。

【0206】

【表4】

ホットメルト接着剤K-1	
引張強度[MPa]	0.20
破断伸び[%]	500
引張強度(0.5-5%)[MPa]	1.22
引張強度(0.5-25%)[MPa]	0.39
引張強度(0.5-50%)[MPa]	0.16
外観	透明、気泡なし

表4：ホットメルト接着剤K-1の機械的特性。

フロントページの続き

(72)発明者 スタデルマン ウルスラ
スイス国 シーエイチ - 8046 チューリッヒ イン ベーデン 49

審査官 小森 勇

(56)参考文献 米国特許出願公開第2011/0034627(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/83
C09J 175/04