

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4121983号
(P4121983)

(45) 発行日 平成20年7月23日(2008.7.23)

(24) 登録日 平成20年5月9日(2008.5.9)

(51) Int.Cl.

C07F 7/18 (2006.01)
C07B 61/00 (2006.01)

F 1

C07F 7/18
C07B 61/00 300

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2004-199530 (P2004-199530)
 (22) 出願日 平成16年7月6日 (2004.7.6)
 (62) 分割の表示 特願2001-520756 (P2001-520756)
 原出願日 平成12年8月15日 (2000.8.15)
 (65) 公開番号 特開2005-2115 (P2005-2115A)
 (43) 公開日 平成17年1月6日 (2005.1.6)
 審査請求日 平成16年7月14日 (2004.7.14)
 (31) 優先権主張番号 09/377,802
 (32) 優先日 平成11年8月20日 (1999.8.20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 390041542
 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
 GENERAL ELECTRIC COMPANY
 アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
 クタディ、リバーロード、1番
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100117569
 弁理士 亀岡 幹生
 (74) 代理人 100107504
 弁理士 安藤 克則

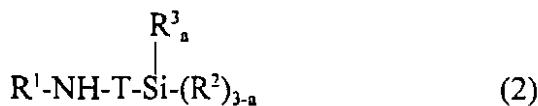
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】シランを末端キャップした湿分硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式



(上記式中、R¹は1-10個の炭素原子を有するアルキル基または1-10個の炭素原子を有するアルキル基に1個以上のエーテル酸素原子が割込んだ基であり、R²はC₁-C₆アルコキシ基またはC₆-C₈アリールオキシ基であり、R³はアルキル基またはアリール基であり、Tは4-10個の炭素原子を有する分岐状または環状アルキレン基あるいは4-10個の炭素原子を有するアルキレン基中に内部アリール基を有する基において、前記アルキレン基あるいは前記内部アリール基を有する基は1個以上のエーテル酸素原子が割込んだまたは割込んでいない構造を有し、aは0、1または2である)のシランを調製する方法であって、相当する第二アミノ分岐または環状アルケンをアルコキシドリドシランまたはアリールオキシドリドシランによってヒドロシリル化することを含む上記方法。

【請求項 2】

R³が1-6個の炭素原子を有するアルキル基、または6-8個の炭素原子を有するアリール基

10

20

である、請求項1記載の方法。

【請求項3】

R^1 がメチル、エチル、プロポキシエチル、プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、第二ブチル、第三ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、エトキシメチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、エトキシプロピルまたはエトキシエトキシプロピルであり； R^2 がメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、 n -プロポキシ、フェノキシまたはトリルオキシ； R^3 がメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、フェニル、トリル、ジメチルフェニルまたはエチルフェニルであり； T がイソブチレン、2,2-ジメチルエチレン、1-メチルプロピレン、3-メチルプロピレン、2,2-ジメチルプロピレン、3-メチルブチレン、3,3-ジメチルブチレン、2-エチルヘキシレン、イソプロポキシプロピレンまたはイソプロポキシイソブチレン；及び a が0または1である、請求項1記載の方法。

【請求項4】

アルコキシヒドリドシランがトリアルコキシヒドリドシランである、請求項1記載の方法。

【請求項5】

トリアルコキシヒドリドシランがトリメトキシシランまたはジエトキシメチルシランであり、相当する第二アミノ分岐アルケンがN-エチルメタリルアミンであり、さらに白金を用いることを含む、請求項4記載の方法。

【請求項6】

白金が30～50重量ppmの量で存在し、トリアルコキシヒドリドシランのN-エチルメタリルアミンに対するモル比が1.0～1.5の範囲内である、請求項5記載の方法。

【請求項7】

ヒドロシリル化工程は50～150 の範囲内の高められた温度で、かつ大気圧で行われる、請求項6記載の方法。

【請求項8】

前記の高められた温度が60～120 の範囲内であり、トリアルコキシヒドリドシランのN-エチルメタリルアミンに対するモル比が1.0～1.2の範囲内である、請求項7記載の方法。

【請求項9】

白金触媒がトリス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)二白金(0)である、請求項5記載の方法。

【請求項10】

N-エチルメタリルアミンが高められた温度でトリアルコキシヒドリドシランを含む混合物へ加えられる、請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

(発明の詳細な説明)

(発明の背景)

ウレタンプレポリマーは、従来はイソシアネート基の幾つかまたは総てを様々な有機官能性シランで末端キャップすることによりその塩基特性を改良しまたは加える目的で修飾されてきた。これらの方法の中で、米国特許第3,632,557号明細書には、第一および第二脂肪族アミノシランによる通常のポリウレタンプレポリマーの完全な末端キャッピングが記載されている。米国特許第3,979,344号明細書には、シーラントの硬化速度を改良する目的で3-(N-2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシランを少量含んでなる室温硬化性ケイ素末端有機シーラント組成物が詳細に記載されている。米国特許第4,222,925号明細書には、米国特許第3,979,344号明細書に挙げたのと同じであるが補強用カーボンブラック充填剤をも配合している組成物が記載されている。米国特許第4,645,816号明細書において、少なくとも1個のジアルコキシ基および少なくとも1個の活性水素原子を有する

10

20

30

40

50

有機官能基を有するシランモノマーから得られるシランで末端キャップしたポリウレタンポリマーを用いて、伸びおよび柔軟性が改良されたシーラントが調製されていた。

【0002】

しかしながら、第一アミノ官能性シランで末端キャップしたポリウレタンプレポリマーは、イソシアネート末端基と更に反応することができる活性水素原子を含む。この反応性により、ポリマーおよびシーラント組成物はいずれも望ましくない不安定性を生じる可能性がある。幾つかの方法では、第二アミノ官能性シラン末端キャッパーが用いられる。例えば、米国特許第4,374,237号明細書には、末端イソシアネート基の少なくとも一部が2個のトリアルコキシシラン基を有するシランモノマーを含む第二アミンと反応してしまっている硬化性イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーが記載されている。米国特許第4,474,933号明細書には、様々な第一および第二官能価アミノシラン末端キャッパーでキャッピングした架橋性ポリウレタン樹脂混合物が記載されている。シラン末端キャップしたウレタンプレポリマーおよびシーラントに関する目的とする他の文献は、米国特許第3,627,722号明細書、米国特許第4,067,844号明細書、米国特許第4,625,012号明細書、米国特許第4,345,053号明細書、米国特許第4,645,816号明細書、および米国特許第5,354,880号明細書である。

【0003】

欧洲特許第676 403 A1号明細書には、イソシアネートポリマーの末端キャッパーとして有用なアリールアミノイソブチルアルキルジアルコキシシランが記載されている。

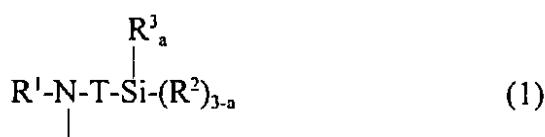
【0004】

本発明の目的は、例えば、ある種のN-アルキル-アミノアルキルシランで末端キャップしたウレタンプレポリマーを基剤とするシーラント、コーティングなどとして有用な新規なシラン組成物を提供することである。

【0005】

(発明の簡単な概要)

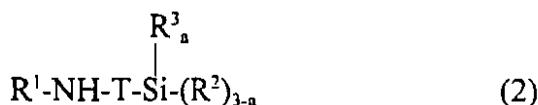
本発明の一態様は、



(上記式中、 R^1 は1-10個の炭素原子を有し、場合によっては1個以上のエーテル酸素原子が割込んでいるアルキル基であり、最も好ましくはエチル基であり、 R^2 は $\text{C}_1\text{-C}_6$ アルコキシ基または $\text{C}_6\text{-C}_8$ アリールオキシ基であり、 R^3 はアルキル、好ましくは1-6個の炭素原子を有するアルキル、またはアリール基、好ましくは6-8個の炭素原子を有するアリール基であり、 T は4-10個の炭素を有し、場合によっては1個以上のエーテル酸素原子が割込んでいることがある分岐状または環状アルキレン基であり、 a は0、1または2である)の複数の末端または側鎖基を有する湿分硬化性ポリマーであるものの組成物である。

【0006】

本発明のもう一つの態様は、(A)少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物と、(B)式(2)



(上記式中、 T 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および a は上記で定義した通りである)のシランとの反応生成物であるものの組成物である。イソシアネート官能化合物は、ポリオール成分を過剰の

10

20

30

40

50

二官能価または多官能価イソシアネートと反応させて上記プレポリマーが未反応イソシアネート基を含むようにすることによって調製したプレポリマー化合物であることができる。

【0007】

本発明の更にもう一つの態様は、上記の組成物を、硬化触媒、および1種類以上の充填剤、可塑剤、チキソトローブ剤、紫外線安定剤、および接着促進剤からなる群から選択される通常の官能性アジュバントと共に含むシーラントなどとして有用な硬化性処方物である。

【0008】

本発明の更にもう一つの態様は、硬化時に改良された熱安定性、伸び、引張強さ、および引裂抵抗を示すものの組成物の製造方法であって、上記プレポリマー(A)を上式(2)のシランと反応させることを含んでなる製造方法である。

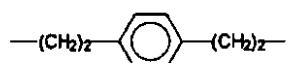
【0009】

(発明の開示)

総ての米国特許明細書および他の公表文献、および本明細書のどこかに記載されている総ての同時係属米国特許出願明細書の全内容は、その開示の一部として本明細書に引用される。

【0010】

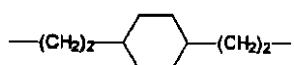
本明細書で特に断らない限り、「アルキル」は線状、分岐状または環状でよく、「アリール」としてはトリルのようなアルカリール基、およびベンジルのようなアラルキル基が挙げられ、「アルキレン」は線状、分岐状または環状でよく、1,4-ジエチレンフェニレン：



または3-フェニル-1,3-プロピレンのような側鎖基または内部アリール基を有するアルキレン基が挙げられる。

【0011】

上記の式(1)および(2)については、Tとしては、イソブチレン(すなわち、2-メチルプロピレン： $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)、2,2-ジメチルエチレン(すなわち、ケイ素原子から遠位に分岐を有する)、1-メチルプロピレン、3-メチルプロピレン、2,2-ジメチルプロピレン、3-メチルブチレン、3,3-ジメチルブチレン、2-エチルヘキシレン、イソプロポキシプロピレン(すなわち、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$)、イソプロポキシイソブチレン(すなわち、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$)などが挙げられる。分岐は、好ましくは式(1)および(2)中のケイ素原子が結合している炭素原子に対して遠位である。イソブチレンが好ましい。Tは、シクロペンチレン、1,4-シクロヘキシレン、1,4-ジエチレンシクロヘキシレン：



および

1,4-ジエチレンフェニレン：



のような環状炭化水素残基を含んでなるアルキレン基であってもよい。

【0012】

R^1 としては、メチル、エチル、プロポキシエチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル

10

20

30

40

50

、第二ブチル、第三ブチル、ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、エトキシメチル、エトキシエチル、プロポキシエチル、エトキシプロピル、エトキシエトキシプロピルなどが挙げられる。

【0013】

R^2 としては、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、n-プロポキシ、フェノキシ、トリルオキシなどが挙げられる。メトキシとエトキシが好ましい。

【0014】

R^3 としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、エチルフェニルなどが挙げられる。好ましくは、 R^2 は存在しないか($a=0$)またはメチル基である。

10

【0015】

式(2)の典型的なシランとしては、

N-メチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、

N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、

N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジエトキシメチルシラン、

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-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルメチルジメトキシシラン、

N-ブチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、

3-(N-メチル-2-アミノ-1-メチル-1-エトキシ)-プロピルトリメトキシシラン、

N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、および

N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン

20

が挙げられる。

【0016】

式(2)のシランは、相当する第二アミノ分岐または環状アルケンの、アルコキシヒドリドシランまたはアリールオキシヒドリドシランによるヒドロシリル化によって調製することができる。トリアルコキシヒドリドシランが好ましい。適当な反応条件を、下記の例に示す。あるいは、このようなアルケニルアミンをヒドリドクロロシランと反応させた後、生成するアミノアルキルクロロシランをエステル化して相当するアルコキシまたはアリールオキシシランとすることもできる。

30

ポリマーの調製

有機および無機主鎖を有するイソシアネート機能性プレポリマーは、周知である。有機主鎖ポリマー系としては、アクリル酸、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリオレフィンなどが挙げられる。無機主鎖系の典型的例としては、ポリオルガノシロキサンが挙げられる。好ましいポリマーは、有機主鎖、特にポリウレタンまたはポリエーテルを有する。応用によっては、任意のこのようなプレポリマーを、式(2)のシランで末端キャッピングすることによって湿分硬化性のシリル化ポリマーの調製に用いることができる。あるいは、シランをモノシアネートと反応させた後、これを用いてポリマーを調製して側鎖アルコキシシラン官能性化合物を生じることができる。

【0018】

40

典型的なシラン末端ウレタンポリマーであるシリル化ポリウレタンの合成、およびそれから調製した代表的な処方物は、米国特許第3,632,557号、第4,345,053号、および第4,645,816号明細書に記載されている。本発明で用いられるイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーは、過剰量の有機ポリイソシアネートとポリオールまたはポリオールの組合せを通常は触媒の存在下にて反応させることによって調製することができる。本明細書で用いられる「ポリイソシアネート」という用語は、2個以上のイソシアネート基を有する有機化合物を意味し、「ポリオール」とは2個以上のヒドロキシ基を有する化合物を意味する。

【0019】

適当なポリイソシアネートとしては、プレポリマーを形成するためのポリオールとの通

50

常の反応順序によって調製することができるポリウレタンポリマーからの任意のものが含まれる。有用なジイソシアネートとしては、例えば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、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、2,4-および4,4'-異性体及びDesmodurTMNなどの混合物を含む各種の液状ジフェニルメタン-ジイソシアネート、およびそれらの混合物が挙げられる。本発明で用いられる好ましいイソシアネート官能性モノマーは、Bayer社からMondurTMMLの商品名で発売されている2,4-および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの混合物(MDI)である。

【0020】

本発明のイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの製造では、ポリオールを有機ポリイソシアネートと反応させる。それらは、一般的には分子量が250から30,000であり、更に狭い範囲では約300から16,000である。それらは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、または他のポリオール化合物でよい。適当なポリオールとしては、ポリオキシアルキレン(特に、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、およびポリオキシブチレン)ジオール、ポリオキシアルキレントリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトンジオールおよびトリオールなどが挙げられる。テトラオール、ヘキサオール、アルコキシル化ビスフェノールまたはポリフェノールなどの他のポリオール化合物、および各種糖およびその誘導体、例えばペンタエリトリトール、ソルビトール、マンニトールなどを用いることもできる。本発明で用いられる好ましいポリオールは、当量数が約500から10,000であり、更に狭い範囲では約500から8,000のポリプロピレングリコールである。様々な構造、分子量および/または官能価のポリオールの混合物を用いることもできる。

【0021】

触媒を、上記のポリウレタンプレポリマーの調製に用いることができる。適当な触媒は、ジアルキルスズジカルボキシレート、例えばジブチルスズジラウレートおよびジブチルスズアセテート、第三アミン、カルボン酸の第一スズ塩、例えばオクタン酸第一スズおよび酢酸第一スズなどである。本発明で用いられる好ましい触媒は、ジブチルスズジラウレートである。

【0022】

本発明で用いられるイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを調製するには、ヒドロキシル(-OH)相当物(基)に対して少なくとも若干モル過剰量の-NCO相当物(基)を用いて、イソシアネート基を用いてポリマー連鎖を停止させる。NCO対OHの好ましいモル比は約1.2から4.0であり、更に狭い範囲では1.3から2.0である。反応温度は典型的には60°から90°の範囲であり、反応時間は約4から8時間である。

【0023】

式(1)の側鎖基または末端基を有する本発明の硬化性ポリマーは、式(2)の末端キャッパーシランと上記のイソシアネート末端ポリウレタンのようなイソシアネート末端プレポリマーとの反応によって調製することができる。若干過剰量(約3から5%)の有機官能性シラン末端キャッパーを用いて、プレポリマーの総ての末端イソシアネート基を完全に反応させる。反応は、好ましくは湿分の非存在下にて60°から90°の範囲の温度で行う。反応は、イソシアネートの比率(%)が0と測定されるときに、完結する。

【0024】

1個以上の式(1)の構造の末端基または側鎖基を有するポリマー、例えば式(1)(式中、数値aは0である)の少なくとも1個の基および式(1)(式中、数値aは2である)の少なくとも1個の基を有するポリマーは、式(2)の様々なシランの混合物を用いて、またはこれらの様々なシランの逐次反応を用いて本発明に準じて調製することができる。

【0025】

処方物

例えば、上記のシラン末端ポリウレタンポリマーを配合するシーラントとして有用な処方物は、シラン末端ポリウレタンポリマー、硬化触媒、および場合によっては架橋剤、充

10

20

20

30

40

40

50

填剤、可塑剤、チキソトロープ剤、酸化防止剤、UV安定剤、脱水剤および／または(複数の)接着促進剤のような一種類以上の通常の機能性アジュバントを互いに十分に混合することによって調製することができる。効果的混合は、二重遊星形ミキサーを用いて行うことができる。典型的には、シラン末端ポリウレタンポリマー、充填剤、安定剤および可塑剤を、80°で60から90分間混合する。50°まで冷却した後、所望なシラン接着促進剤、脱水剤、および硬化触媒を加え、混合物を典型的には窒素雰囲気下にて更に30分間攪拌する。

【0026】

シーラントの処方物に適當な典型的な充填剤としては、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ガラス纖維、アルミナケイ酸塩、粘土、ゼオライト、および同様の材料のような強化充填剤が挙げられる。本発明で用いられる数種類の市販されている等級のカーボンブラック、例えば製品「Corax」(Degussa製)が入手可能である。粒度が0.07μmから4μmの加工された炭酸カルシウムが好ましい充填剤であり、Specialty Mineralsから「Ultra Pflex」および「Hi Pflex」、Zeneca Resinsから「Winnofil SPM」および「Winnofil SPT」、Huberから「Hubercarb 1Qt」、「Hubercarb 3Qt」および「Hubercarb W」、およびECCから「Kotomite」のような数種類の商品名で発売されている。これらの充填剤は、単独または組合せて用いることができる。充填剤は、一般にシリル化ポリマー100部当たり300部までであり、更に好ましい装填レベルでは80-150部である。

【0027】

シーラントに習慣的に用いられる可塑剤を本発明に用いて、特性を変更し且つより高い充填剤濃度の使用を容易にすることもできる。典型的な可塑剤としては、フタレート、ジプロピレンおよびジエチレングリコールジベンゾエート、およびそれらの混合物、エポキシド化大豆油などが挙げられる。ジオクチルおよびジイソデシルフタレートの有用な供給源としては、Exxon Chemicalから「Jayflex DOP」および「Jayflex DIDP」の商品名で発売されているものが挙げられる。ジベンゾエートは、Velsicol Chemical Corporationから「Benzoflex 9-88」、「Benzoflex 50」および「Benzoflex 400」として発売されている。大豆油は、Union Carbide Corporationから「Flexol EPO」として発売されている。可塑剤は、典型的にはシリル化ポリマー100部当たり100部までであり、100部当たり40から80部が好ましい。

【0028】

シーラント処方物は、様々なチキソトロープ剤または垂れ防止剤を含むことができる。この種類の添加剤は、様々なひまし油ワックス、ヒュームドシリカ、加工粘土、およびポリアミドに代表される。これらの添加剤は、典型的にはシリル化ウレタン成分100部当たり1から10部であり、1から6部が好ましい。有用なチキソトロープ剤としては、Degussaから「Aerosil」、Cabotから「Cab-O-Sil」、CasChemから「Castorwax」、Rhenoxから「Thixatrol」および「Thixcin」、King Industriesから「Disparlon」として発売されているものが挙げられる。

【0029】

UV安定剤および／または酸化防止剤を、シリル化ウレタンポリマー100部当たり0から5部の量で本発明のシーラント処方物に配合することができ、0.5から2部が好ましい。これらの材料は、Great LakesおよびCiba Specialty Chemicalsなどの会社からそれぞれ「Anox 20」および「Uvasil 299 HM/LM」(Great Lakes)、および「Irganox 1010」、「Irganox 1076」、「Tinuvin 770」、「Tinuvin 327」、「Tinuvin 213」および「Tinuvin 622 LD」(Ciba)という商品名で発売されている。

【0030】

様々な有機官能シラン接着促進剤も、別の表面へ接着する能力が所望であるシーラントのような本発明の処方物で用いられる。これらの材料は、典型的にはシリル化ウレタンポリマー100部当たり0.5から5部の濃度で用いられ、ポリマー100部当たり0.8から1.5部が好ましい。適当な接着促進剤としては、SilquestTMA-1110シラン、SilquestTMA-1120シラン

10

20

30

40

50

、SilquestTMA-11012シラン、Silquest A-2120シラン、Silquest A-1170シラン、およびSilquest A-187シランが挙げられ、これらはいずれもWitco Corporation's OSi Specialties Groupから発売されている。用いることができる他の接着促進剤としては、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランおよび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挙げられる。これらのシランのエトキシ、および混合メトキシ/エトキシ体も、同様に用いることができる。

【0031】

適当な硬化触媒は、シリル化ウレタンポリマーの調製の目的で以前に報告されているものと同じである。これらの触媒は、典型的にはシリル化ウレタンポリマー100部当たり0.01から3部であり、ポリマー100部当たり0.01から1.0部が好ましい。

10

【0032】

混合した後、処方物を湿分に暴露することによって硬化させる。例えば、シーラントは典型的には23 および50%相対湿度で3日間硬化させ、37 および95%相対湿度で更に4日間硬化させる。

【0033】

本発明を、下記の非制限的例によって説明する。

【0034】

(実施例)

合成例

例1

20

末端キャッパーA:N-エチルメタリルアミンとトリメトキシシランの反応

1リットルの三つ口丸底フラスコに、磁気攪拌子、標準的加熱マントル、熱伝対、添加漏斗、冷却器、およびN2取り入れ口/バブラーを取付けた。フラスコにトリメトキシシラン220g(1.80モル)を加え、60 に加熱して、この温度でPt[白金として、トリス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)二白金(0)]34ppmを加えた。溶液を更に68 まで加熱した後、N-エチルメタリルアミン150g(1.52モル)を45分間かけて滴加した。添加の後、内容物を90 まで加熱し、この温度で1時間保持した。次に、温度を105 まで上昇させ、4.5時間保持した。反応が完了したならば、混合物を室温まで冷却し、メタノール16g(0.5モル)を加え、緩やかに加熱した後蒸留した。真空蒸留による最終的精製を行い、N-エチル-3-アミノ-イソブチルトリメトキシシラン、すなわちN-エチル-3-トリメトキシシリル-2-メチルプロパンアミン273g(1.24モル)を得た。生成物(沸点98から100 ,12mmHg)は、GC/MSによって特性決定した。単離収率は、82%であった。

30

【0035】

例2

末端キャッパーB:N-エチル-メタリルアミンとジエトキシメチルシランとの反応

冷却器の代わりに蒸留ヘッドを用いることを除き、装置は例1の装置と同じであった。フラスコに、メチルジエトキシシラン381g(2.84モル)とPt[白金として、トリス(ジビニルテトラメチルジシロキサン)二白金(0)]50ppmを加えた。内容物を90 まで加熱し、N-エチルメタリルアミン260g(2.63モル)を添加漏斗により30分間かけて加えた。添加が完了したならば直ちに内容物を110 に加熱し、1時間保持した。生成物を真空蒸留によって単離し、N-エチル-3-アミノ-イソブチルジエトキシメチルシラン、すなわちN-エチル-(3-ジエトキシメチルシリル)-2-メチルプロパンアミン485g(2.08モル)を得た。生成物 (88から90g, 27mmHg) は、GC/MSによって特性決定した。単離収率は、79%であった。

40

【0036】

例3

イソシアネートプレポリマーの調製

機械攪拌機、加熱マントル、温度計、冷却器および乾燥室素取り入れ口を備えた1000ml反応容器に、液状のジフェニルメタンジイソシアネート62.85g(0.251モル)と平均分子量が4000(NCO:OH=1.5)のポリプロピレングリコール(PPG)669.9g(0.167モル)を加えた。反応容器を50 まで加温し、ジブチルスズジラウレート触媒(60ppm Sn)を加えた。反応温度を65

50

から70 ℃まで上昇させた。遊離NCO率(%)が約0.9%と計算されたキャッピング点に到達するまで、反応をこの温度に保持した。遊離NCO率を決定するため、ASTM D 2572試験規格に準じて滴定を行った。

【0037】

例4

シラン末端ポリウレタンポリマーの調製

ポリマー1

例3と同様にして調製したNCO-末端ポリウレタンプレポリマーが反応容器にあるうちに、例1の末端キャッパーA 38.69g(0.175モル)を加え、混合した。反応を65 ℃で2時間継続した後、室温まで冷却し、シラン末端ポリウレタンポリマー1を得た。NCO含量は、ASTM D 2572に準じる滴定によって0.0%と決定した。 10

【0038】

ポリマー2

末端キャッパーAの代わりに末端キャッパーB 40.80gを用いたことを除き、ポリマー1について記載したのと同じ手順を用いて、末端キャップしたポリウレタンプレポリマーを形成した。

【0039】

ポリマー3(比較用)

末端キャッパーAの代わりにN-フェニル-3-アミノイソブチルメチルジメトキシシラン46.78gを用いたことを除き、ポリマー1について記載したのと同じ手順を用いて、末端キャップしたポリウレタンプレポリマーを形成した。 20

【0040】

ポリマー4(比較用)

末端キャッパーAの代わりにN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン44.84gを用いたことを除き、ポリマー1について記載したのと同じ手順を用いて、末端キャップしたポリウレタンプレポリマーを形成した。

【0041】

シーラントの調製

例5

例4のシラン末端ポリウレタンポリマー1 100部、炭酸カルシウム100部、ヒュームドシリカ6部、可塑剤40部、および微量の光安定剤を含んでなるシーラント組成物を調製した。これらの成分を、1クオートのRoss二重遊星ミキサーに加えた。混合物を、真空下にて80 ℃まで2時間加熱した。次に、混合物を35 ℃まで冷却し、接着促進剤1.5部およびジブチルスズジラウレート0.063部を加え、更に1時間混合した。次に、混合物を5mmHgより低い圧力まで排気して、Sealant Lを得た。 30

【0042】

硬化したシーラントの物理特性を、アメリカン・ソサイエティ・フォー・テスティング・アンド・マテリアル(American Society for Testing and Materials; ASTM)の方法D 412およびD 624を用いて引張、引裂、および伸び試験によって測定した。Sealant Lの性能を、表1に示す。 40

【0043】

【表1】

表1 Sealant Lの特性	
引張特性	246psi
ヤング率	210psi
伸び率(%)	165%
引裂抵抗	26 lbs/in
Shore A 硬度	50
接着:	
アルミニウム(WET)	12 lbs/in, 100%凝集破壊
ガラス(湿時)	14 lbs/in, 75%凝集破壊

【0044】

例6

例4に記載したポリマー1-4を、それぞれジブチルスズジラウレート1重量%とブレンドして、23 および50%RHの環境チャンバーで3日間硬化した後、50 の通常のオーブンで4日間硬化した。硬化生成物を、下記のようにして試験した。

【0045】

黄変試験

上記のように硬化した後、ポリマーを80 のオーブンに1週間入れて、加速老化の前後の色の変化をMinolta Chroma Meter C210によって測定した。

【0046】

【表2】

ポリマー	表2 硬化ポリマーの黄変指数 (コントロール指数 1.97)	
	黄変指数	
	老化前	老化後
1	3.33	10.23
2	5.71	16.04
3	4.78	56.86
4	4.02	23.28

【0047】

例7

表3に記載の処方物を、下記のようにして調製した。1クオートの二重遊星ミキサーに、例4に記載のシリル化ポリマーの一つ、SilquestTMA-171 Silane、DIDP、Ultra-pflex、Hi-pflex、Ti-920およびSiO₂を加えた。良好な保存寿命を確保するため、総ての充填物を使用前に120 で少なくとも24時間予備乾燥した。ブレンドを、窒素下にて80 で60分間40r

10

20

30

40

50

pmで混合した。50まで冷却した後、有機シラン成分(すなわち、2-(アセチルチオ)-1-トリメトキシシラン)およびSul 11Aを加え、混合物を完全な真空下にて更に30分間攪拌した。生成したシーラントを取り出し、アルミニウム箔でライニングしたカートリッジに包装した。

【0048】

【表3】

表3 ポリウレタンシーラント処方物	
成分	重量(g)
ポリマー	250
DIDP	100
Silquest TM A-171 シラン	5
Ultra-pflex	150
Hi-pflex	100
Tinuvin TM 213	2.5
Tinuvin TM 622LD	2.5
Ti-920	7.5
SiO ₂	15
オルガノシラン	3.75
Sul 11A	0.5

10

20

30

【0049】

この方法で調製したシーラントを、下記のように命名した。

- シーラント1 ポリマーはポリマー1であった。
 シーラント2 ポリマーはポリマー2であった。
 比較用A ポリマーはポリマー3であった。
 比較用B ポリマーはポリマー4であった。

シーラントを硬化し、接着特性を下記の方法で試験した。試験結果を、表4に示す。

【0050】

接着-剥離試験(Adhesion-in-peel Test)

ガラス基材を、イソプロパノール、洗剤(0.1%溶液)、および脱イオン水 rins を用いて十分にクリーニングした。クリーニングした基材を風乾した後、使用した。

【0051】

接着-剥離試験は、ASTM C 794の手順に準じて行った。実験シーラントを、基材クーポンの2/3に約1/16インチの厚みに塗布した。次に、シーラントを30メッシュのアルミニウムスクリーンで被覆し、これを更に1/16インチのシーラント層で被覆した。標本を、下記の計画に準じて21日間硬化した： 23 および50%RHで7日間;38 および95%RHで7日間;23 および50%RHで7日間。

40

【0052】

硬化した標本を、ガラス基材をUV光線に350時間向けてQUVオープンに入れた。QUVは、高湿度および60にてUV光線を点灯して4時間、次いで熱を切り、UV光線を切って4時間の計画で操作した。

【0053】

50

湿時接着性能を測定するため、次に処理した試料を水に7時間浸漬した後、試験を行った。180°剥離強度を、浸漬期間の後IntronTM試験機で測定した。

【0054】

乾燥接着性能を測定するため、水に浸漬することなく剥離強度を測定した。

【0055】

【表4】

シーラント	ガラスを介するUVによる老化後の処方したシーラントの接着			
	乾燥時接着(lbs/in)		湿時接着(lbs/in)	
	UV 老化前	UV 老化後	UV 老化前	UV 老化後
シーラント1	6	9	14	12
シーラント2	37	36	33	36
比較用A	22	8	14	5
比較用B	*	*	*	*

* 比較用Bシーラントは、38°C、95%RHで3週間後でも完全に硬化させることはできなかった。

【0056】

例8

ポリマー5(比較用)

末端キャッパーAの代わりにN-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン41.32gを用いたことを除き、ポリマー1について例4で用いたのと同じ手順を用いて、末端キャップしたポリウレタンポリマーを調製した。

【0057】

ポリマー6(本発明)

N-ブチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランは、下記のようにして調製した。

磁気攪拌子、加熱マントル、温度計、および冷却器を備えた1リットルの三つ口フラスコに、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン664.1g(3モル)および1-クロロブタン69.4g(0.75モル)を加えた。攪拌しながら、フラスコ内容物を125°Cまで徐々に加熱し、この温度に全部で13時間保持した。この時点でフラスコ内容物の試料のガスクロマトグラフィー分析を行ったところ、クロロブタンは総てアミノ官能シランとの反応で消費されてしまっていた。フラスコを室温まで冷却し、ナトリウムメトキシドをメタノールに溶解した25%溶液162g(0.75モルのナトリウムメトキシド)を添加漏斗によって滴加した。30分間攪拌した後、フラスコ内容物を濾過して、蒸留し、メタノールおよび過剰の4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランを除去した後、N-ブチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン160.7g(沸点90-94°C, 1mmHg; 58%収率)を得た。構造は、GC-質量スペクトル分析法、および¹Hおよび¹³C NMRスペクトル分析法によって確認した。

【0058】

次に、末端キャッパーAの代わりにN-ブチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン49.06gを用いたことを除き、ポリマー1について例4に記載したのと同じ手順を用いて末端キャップしたポリウレタンポリマーを調製した。

【0059】

シーラント

比較用Cシーラントおよびシーラント3を、それぞれポリマー5および6を用いて例7と同

10

20

30

40

50

様の方法で調製した。硬化ポリマーの黄変指数は、例6における方法で測定し、UV老化後のシーラントの接着は例7における方法で測定した。結果を、表6および7に示す。

【0060】

【表5】

表6 硬化ポリマーの黄変指数 (コントロール指数 1.97)		
ポリマー	黄変指数	
	老化前	老化後
5	3.14	7.08
6	2.60	6.12

【0061】

【表6】

表7 ガラスを介するUVによる老化後の処方したシーラントの接着				
シーラント	乾燥時接着(lbs/in)		湿時接着(lbs/in)	
	UV老化前	UV老化後	UV老化前	UV老化後
シーラント3	7.6	11.3	10.5	15.2
比較用C	4.6	8.7	7.3	7.6

【0062】

上記の例は、本発明の処方物をUV老化した後の、改良された低い黄変および更に良好な接着特性を示している。

【0063】

上記の例および開示内容は、例示のためのものであり、網羅したものではない。これらの例および記載内容は、当業者には多くの変更および別態様を示唆するものである。これら総ての別態様および変更は、特許請求の範囲の範囲内に包含されるものである。更に、複数の従属クレームに記載されている、いなしに問わらず、従属クレームに引用される特徴の総ての可能な別態様の従属クレームの組合せは、本発明の範囲内にあると考えるべきである。当業者であれば、本明細書に記載されている具体的な態様と同等な他の態様も特許請求の範囲に包含されるものであることを認めることができる。また、従属クレームに引用された組合せの他に、従属クレームの特徴の総ての他の可能な組合せは、本発明の特定の態様であると考えられることを理解すべきである。

10

20

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ファン、ミステイ、ウェイユ
アメリカ合衆国 ニューヨーク、ニュー シティ、ペロウズ レイン 117

(72)発明者 ウォールドマン、ブルース、エイ
アメリカ合衆国 ニューヨーク、コートラント マナー、ランチョ ドライブ イースト 2

審査官 藤森 知郎

(56)参考文献 特表2003-532734(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 07 F 7/18

C A p l u s (S T N)

R E G I S T R Y (S T N)