

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-71609
(P2023-71609A)

(43)公開日 令和5年5月23日(2023.5.23)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 8 G	18/28 (2006.01)	C 0 8 G	18/28 0 9 0
C 0 8 G	18/34 (2006.01)	C 0 8 G	18/34
C 0 8 G	18/48 (2006.01)	C 0 8 G	18/48
C 0 9 J	175/04 (2006.01)	C 0 9 J	175/04
C 0 9 J	175/08 (2006.01)	C 0 9 J	175/08
審査請求 未請求 請求項の数 15		O L	外国語出願 (全34頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2022-176112(P2022-176112)	(71)出願人	501305888
(22)出願日	令和4年11月2日(2022.11.2)		ボスティク エス アー
(31)優先権主張番号	2111744		フランス国 コロンブ 9 2 7 0 0 リュ
(32)優先日	令和3年11月4日(2021.11.4)		デスティエンヌ ドルブ 4 2 0
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)	(74)代理人	110002077
			園田・小林弁理士法人
		(72)発明者	ギヨット, レジス
			フランス国 6 0 2 8 0 ヴネット, リュ
			デュ シャン カイヨー 1 0 1, ボステ
			イク エスアー
		(72)発明者	コリン, ポリ
			フランス国 6 0 2 8 0 ヴネット, リュ
			デュ シャン カイヨー 1 0 1, ボステ
			イク エスアー

(54)【発明の名称】 改善された弾性を有するシリル化イオン性コポリウレタンを調製する方法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】改善された弾性特性、特により高い破断点伸びを有するシリル化イオン性コポリウレタンの組成物を調製する方法、および前記方法によって得ることができるシリル化イオン性コポリウレタンの組成物を提供する。

【解決手段】2個のウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を含むイオン性シリル化コポリウレタンを調製する方法であって、(i)ポリイソシアネートと、カルボン酸ジオールと、2 5 0 0 g / m o l 以上のM nを有するポリオール及び2 5 0 0 g / m o l未満のM nを有するポリオールを含むポリオール組成物との間の重付加反応を実行することにより、- N C O末端基を有するコポリウレタンの組成物を形成することと、(i i)形成された生成物を第三級アミンで中和することと、(i i i)第二級アミンから誘導されるアミノシランと反応させることと、を含む、方法である。

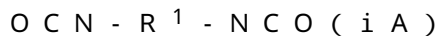
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2つのウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を含むイオン性シリル化コポリウレタンの組成物を調製するための方法であって、前記方法が、

・式 (i A) のポリイソシアネート (A) :



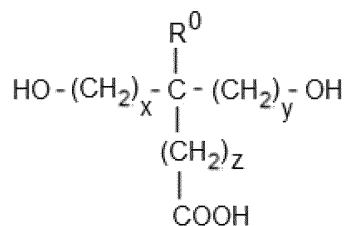
(式中、 R^1 は、5 ~ 45 個の炭素原子を含む二価炭化水素基を表し、芳香族又は脂肪族、直鎖状、分枝状又は環式であってよく、O、S 及び N から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含み得る) ;

・以下を含むポリオール組成物 (B) :

- 2500 g / mol 以上の数平均分子量 (M n) を有する少なくとも1つのポリオール (B 1)、及び

- 2500 g / mol 未満の数平均分子量 (M n) を有する少なくとも1つのポリオール (B 2)、並びに

・式 (i C) のカルボン酸ジオール (C) :



(i C)

(式中、

- R^0 は、水素原子又は1 ~ 18 個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

- x 及び y は、同一であっても異なってもよく、1 ~ 8 の範囲の整数であり、

- z は、0 ~ 8 の範囲の整数である)

の間の重付加反応を実行することにより、- N C O 末端基を有するコポリウレタンの組成物を形成する工程 (i) と、

次いで

工程 (i) で形成されたコポリウレタンの組成物を式 (i i D) のアミン (D) と反応させる工程 (i i) と、

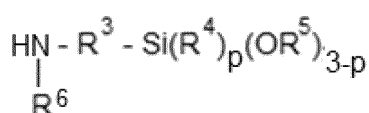


(式中、

- R、R' 及び R'' は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、N、O 及び S から選択されるヘテロ原子を任意に含む、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基を表し、

- R、R' 及び R'' は、さらに、前記第三級アミン (D) が、数平均モル質量 M n が 59 ~ 6000 g / mol の範囲であり、8 より大きい p K a を有する直鎖状、分枝状又は環式アミン又はポリアミンであるようなものである)、次いで

工程 (i i) で形成された - N C O 末端基を有するコポリウレタンの組成物を、式 (i i i E) :



(i i i E)

10

20

30

40

(式中、

- R^3 は、1～6個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の二価アルキレン基を表し、

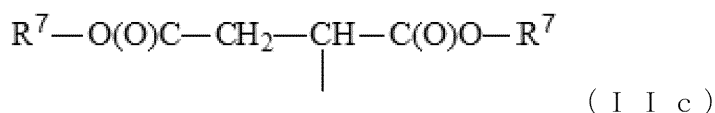
- R^4 は、1～4個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、

- R^5 は、1～4個の炭素原子を含む直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、2～8個の炭素原子を含むアルキルカルボニル基、又は3～8個の炭素原子を含むジアルキルイミノ基を表し、

- p は、0、1又は2に等しい整数であり、

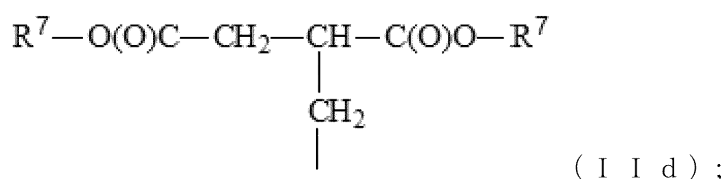
- R^6 は、フェニル基、1～6個の炭素原子を含む直鎖状、分枝状若しくは環式アルキル基、又は以下の基から選択される基を表し、

- 式 (I I c) :



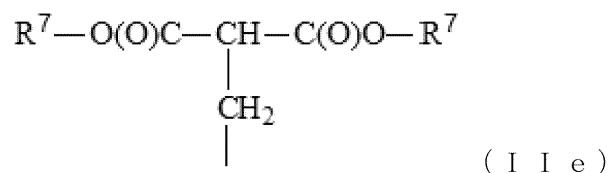
10

- 式 (I I d) :



20

- 式 (I I e) :



30

式中、 R^7 は、以下の1～6個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基であり

式 (I I f) :

- CH_2-COO^- , $HN^+(R)(R')(R'')$ (I I f)、及び

式 (I I g) :

- $CH_2-CH_2-COO^-$, $HN^+(R)(R')(R'')$ (I I g)

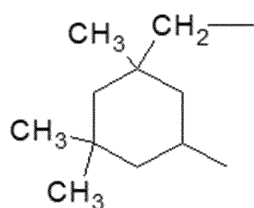
式中、 R 、 R' 及び R'' は、上で定義した通りである)の第二級アミンから誘導されるアミノシラン (E) と反応させる工程 (i i i) と、を連続的に含む、方法。

40

【請求項2】

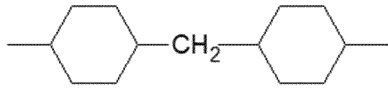
工程 (i) で使用されるポリイソシアネート (A) の基 R^1 が、

・ a) イソホロンジイソシアネート (IPDI) から誘導される二価基 :

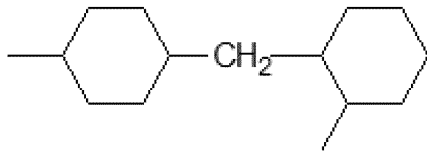


50

・ b) ジシクロヘキシルメタン 4 , 4 ' - 及び 2 , 4 ' - ジイソシアネート (H M D I) から誘導される二価基 :

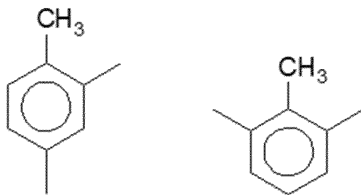


又は



10

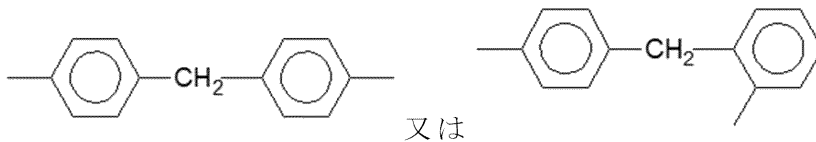
・ c) トルエン 2 , 4 - 及び 2 , 6 - ジイソシアネート (T D I) から誘導される基 :



又は

20

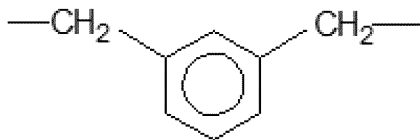
・ d) ジフェニルメタン 4 , 4 ' - 及び 2 , 4 ' - ジイソシアネート (M D I) から誘導される基 :



又は

30

・ e) m - キシリレンジイソシアネート (m - X D I) から誘導される基 :

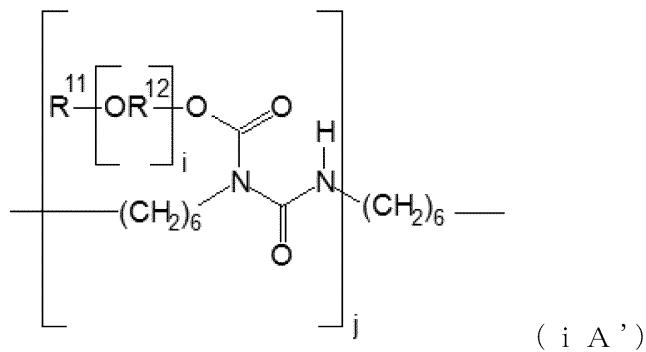


40

・ f) ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) から誘導される基 :

- (C H ₂) ₆ -

・ g) 式 (i A ') のヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) アロファネートから誘導される二価基 :



10

(式中、

- i は、 2 ～ 5 の範囲の整数であり、

- j は、 1 ～ 2 の範囲の整数であり、

- R¹¹ は、 6 ～ 14 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和、環式又は非環式、直鎖状又は分枝状の炭化水素基を表し、

- R¹² は、二価プロピレン基を表し、

- i、j、R¹¹ 及び R¹² は、式 (i A ') に対応するヘキサメチレンジイソシアネートアロファネートが、前記アロファネートの重量に対して 12 重量 % ～ 14 重量 % の範囲のイソシアネート基 NCO 含有量を含むようなものである) から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 3】

工程 (i) で使用される組成物 (B) に含まれるポリオール (B 1) の数平均分子量 M_n が 2500 g / mol ～ 20000 g / mol の範囲内である、及び / 又は工程 (i) で使用される組成物 (B) に含まれるポリオール (B 2) の数平均分子量 M_n が 200 g / mol ～ 2250 g / mol の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の調製方法。

【請求項 4】

ポリオール組成物 (B) が、 10 mol % ～ 35 mol % のポリオール (B 1) 及び 65 mol % ～ 90 mol % のポリオール (B 2) からなり、前記モル百分率が、組成物 (B) 中に存在する (B 1) 及び (B 2) の総モル数に基づいて表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調製方法。

30

【請求項 5】

ポリオール組成物 (B) が、ポリオール (B 1) の他に、

・ 1250 g / mol 以上 2500 g / mol 未満、好ましくは 1250 g / mol ～ 2250 g / mol の数平均分子量 M_n を有する第 1 のポリオール (B 2 - 1)、及び

・ 200 g / mol ～ 1000 g / mol の範囲の数平均分子量 (M_n) を有する第 2 のポリオール (B 2 - 2)

からそれぞれ選択される 2 つのポリオール (B 2) を含むことを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の調製方法。

40

【請求項 6】

組成物 (B) に含まれるポリオールが、 2 に等しいヒドロキシル官能価を有す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調製方法。

【請求項 7】

組成物 (B) に含まれるポリオールが、ポリエーテルジオール、好ましくはポリオキシプロピレンジオールであることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項 8】

工程 (i) で使用されるカルボン酸ジオール (C) が、式 (i C) (式中、

50

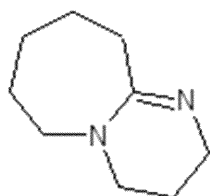
・ R^0 は、1～4個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチル、エチル又は n -プロピル基、さらにより優先的にはメチル基を表し、
 ・ x 及び y は、同一であり、1に等しい、及び/又は
 ・ z は0に等しい)を有することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項9】

工程(i i)で使用される第三級アミン(D)が、

- ・ ポリエチレンイミン、
- ・ ポリプロピレンイミン、
- ・ トリエチルアミン、
- ・ 構造式：

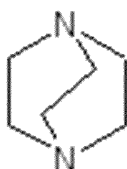
10



を有する1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン(又はDBU)

20

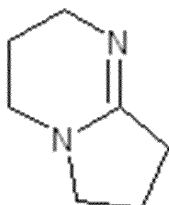
- ・ 構造式：



を有する1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(又はDABCO)、

30

- ・ 構造式：



を有する1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン(又はDBN)、

40

- ・ N,N-ジシクロヘキシルメチルアミン(又はDCHMA)；及び
- ・ トリヘキシルアミン(又はTHA)

から選択されることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項10】

工程(i i i)で使用されるアミノシラン(E)が、式(i i i E)(式中、

- ・ R^3 は、メチレン又は n -プロピレン基を表し、
- ・ R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、それぞれメチル又はエチル基を表し、
- ・ p は、0に等しい、及び/又は
- ・ R^6 は、1～4個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、又は R^7 が1～3個の炭素原子を含むアルキル基である式(I I c)の基を表す)

50

を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項 1 1】

好ましくは工程 (i) で導入される、水ではない可塑剤及び / 又は溶媒の存在下で行われることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項 1 2】

2 個のウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を含むイオン性シリル化コポリウレタンの組成物であって、前記組成物が、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の調製方法によって得ることができる組成物。

【請求項 1 3】

・請求項 1 2 に記載のウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの少なくとも一組成物、及び

・少なくとも 1 つの充填剤

を含む、架橋性接着剤及び / 又はシーラント組成物。

【請求項 1 4】

空気から保護された密閉包装内に、請求項 1 3 に記載の架橋性接着剤及び / 又はシーラント組成物を含む物品。

【請求項 1 5】

2 つの基材を組み立てるための方法であって、

・請求項 1 3 に記載の架橋性接着剤及び / 又はシーラント組成物を、常温で、0 . 2 ~ 5 mm の間の厚さの層の形態で、組み立てられる 2 つの基材の少なくとも一方の上にコーティングすることと、次いで

・2 つの基材を効果的に接触させることと、

を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、改善された弾性特性、特により高い破断点伸びを有するシリル化イオン性コポリウレタンの組成物を調製する方法に関する。本発明の主題はまた、前記方法によって得ることができるシリル化イオン性コポリウレタンの組成物である。最後に、本発明は、前記コポリウレタン組成物を含む接着剤及び / 又はシーラント架橋性組成物、並びに前記組成物を使用して 2 つの基材を組み立てる方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

シリル化ポリウレタンは、鉱物充填剤と組み合わせて、市場で最も人気のあるシーラント組成物に含まれる。前記組成物は、実際に、イソシアネート、特にモノマーイソシアネートを含まないという利点を有する。したがって、これらの組成物は、毒性学的観点から好ましい、イソシアネート末端基を有するポリウレタンに基づく組成物の代替物を構成する。

【0 0 0 3】

前記シリル化ポリウレタンは、一般に末端基であり、シーラントが使用されるときに空気中の水分又は組み立てられる基材からの水と反応するアルコキシシラン反応性基を有するので、「プレポリウレタン」として記載されることが多い。

【0 0 0 4】

したがって、架橋と呼ばれるこの反応は、水分の存在下で、プレポリマーが有するアルコキシシラン基の加水分解、続いてそれらの縮合によってシロキサン結合 (- S i - O - S i -) を形成し、これがプレポリマー鎖を結合して三次元ポリマーネットワークを形成することによって起こる。

【0 0 0 5】

したがって、「架橋時間」と呼ばれる期間の後のこの架橋反応の完了は、組み立てられる基材を一体化し、所望の機械的特性を有する三次元ネットワークを接着シール内に形成

する効果を有する。

【 0 0 0 6 】

これらの特性の中で、このように形成された接着シールは、変形に対する高い耐性によって示される大きな堅牢性を示さなければならない。それはまた、例えば温度の変化によって誘発される寸法変動の影響下で、又はそうでなければその寿命の間に組立が受ける可能性がある機械的応力の影響下で、それが接合する基材の相対運動に適応することを可能にする可撓性（又は弾性）を示さなければならない。

【 0 0 0 7 】

シーラントの変形に対する耐性は、実際には、破断応力（Paで表される）によって定量化されることが多い。後者は、単に、前記シーラントからなる試験片に対する引張試験において、その破損を達成するために前記試験片に加えられる必要がある応力であると定義される。

10

【 0 0 0 8 】

シーラント部分の弾性は、一般に、破断点伸び（%で表される）の測定値によって表され、これは、上述の引張試験において、破断した瞬間に前記試験片について測定された伸びとして定義される。

【 0 0 0 9 】

最もよく知られているシリル化ポリウレタンは、一般に二段階プロセスによって調製される。

【 0 0 1 0 】

20

第1の工程は、ポリエーテルジオール（特にポリ（プロピレングリコール））とポリイソシアネート（好ましくはジイソシアネート）との重付加のための反応を行うことによって、イソシアネート末端基を有するポリウレタンを形成することからなる。

【 0 0 1 1 】

第2の工程は、このようにして得られたプレポリウレタンを、少なくとも1つのアルコキシシラン基を含むアミノシランと反応させて、尿素官能基によって前記鎖にそれぞれ連結された2つのアルコキシシラン末端基を含むポリウレタン主鎖を得ることからなる。

【 0 0 1 2 】

この二段階プロセスによって得られたシリル化ポリウレタンを、以下では「SPUR」と示す。

30

【 0 0 1 3 】

しかしながら、これらのシリル化ポリウレタン、特にこれらのSPURの架橋時間は、使用者のニーズを満たすために加速する必要がある、この目的のために、これらのシリル化ポリウレタン、特にこれらのSPURを含むシーラント組成物に架橋触媒を組み込むことが必須である。

【 0 0 1 4 】

一般に、シリル化ポリマー、特にSPURに基づくシーラント又は接着剤組成物に含まれる架橋触媒は、金属触媒、より具体的には錫系触媒、例えばジブチル錫ジラウレート（DBTDL）、ジブチル錫ジアセテート又はジブチル錫ビス（アセチルアセトネート）又はジオクチル錫ビス（アセチルアセトネート）である。しかしながら、これらの触媒は、それらの毒性又は環境への影響に関する批判の対象であり、特に、組成物が架橋された後にこれらの金属触媒が接着シール内に残っている場合、関係する製造業者にそれらの使用を制限又は回避さえもたらす。

40

【 0 0 1 5 】

1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン（DBUとも呼ばれる）又は1, 5, 7 - トリアザビシクロ [4 . 4 . 0] デカ - 5 - エン（TBDとも呼ばれる）などの窒素含有複素環から誘導された有機架橋触媒が、金属触媒、特に錫系触媒の代替物として使用されている。しかしながら、それらは、接着シールに色の変化、一般的には黄色への変化を引き起こすという欠点を有し、前記シールの表面への移行に起因するものである。

50

【 0 0 1 6 】

2つのウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を含むイオン性シリル化コポリウレタンは、国際公開第 2 0 2 1 / 0 7 9 0 6 3 号パンフレットから公知である。

【 0 0 1 7 】

そのようなコポリウレタンは、上記で想起された S P U R を製造するための方法から誘導される方法によって調製され、第 1 の工程は、ポリ（プロピレングリコール）に加えて、カルボン酸ジオールであるジイソシアネートと反応することによって、イソシアネート末端基を有するコポリウレタンを形成するように修飾される。次いで、このようにして得られたコポリウレタンのペンダントカルボン酸基をアミンで中和した後、S P U R を製造するための方法の第 2 の工程に示すようにアミノシランを使用する。

10

【 0 0 1 8 】

この P C T 出願によって教示されるコポリウレタンは、有利には、触媒の非存在下、特に錫系触媒の非存在下で、先行技術の S P U R と比較して架橋時間が短縮された架橋性シーラント及び / 又は接着剤組成物をもたらす。さらに、前記コポリウレタン及び少なくとも 1 つの鉱物充填剤を含む接着剤及び / 又はシーラント架橋性組成物の水分の存在下での架橋によって形成される接着シールはまた、より良好な機械的特性、特に、それぞれ破断応力及び破断点伸びの増加によって示される変形に対する改善された耐性及び改善された弾性を有する。

【 0 0 1 9 】

しかしながら、この破断点伸びは、一般に 1 0 0 % を超えることはなく、建設分野又は自動車産業における自動車フロントガラスの結合による取り付けなどの特定の産業分野におけるシーラントの予想される性能結果の観点から不十分であることが証明され得る。

20

【 0 0 2 0 】

実際に、例えば建築構造の現代技術では、シーラントは、最も多様な基材、例えば鋼若しくはコンクリート製の基材、又は不均一な表面を有し、透過性で脆い他の多孔質材料の基材を接合（又は組み立て若しくは結合）するために広く使用されている。これらのシーラントは、外部温度又は地面の動きなどの様々な外的要因の影響下で、それらが適用された基材の相対的な動きによって引き起こされる接着シールの動きに柔軟に従従するために、適切な弾性特性を提供しなければならない。

【 発明の概要 】

30

【 0 0 2 1 】

したがって、本発明の目的は、イオン性シリル化コポリウレタンを提供することであり、その架橋は、シーラント組成物中の鉱物充填剤と組み合わせて、より良好な破断点伸び率、特に 1 0 0 % 以上の破断点伸び率を示す接着シールを形成する効果を有すると同時に、他の特徴を許容レベルに維持する。

【 0 0 2 2 】

本発明の別の目的は、先行技術で公知のシリル化ポリウレタンの欠点、特に S P U R の欠点を克服することである。

【 0 0 2 3 】

本発明の別の目的は、架橋が錫系触媒又は窒素含有複素環から誘導される有機触媒を必要としないか、又は実質的に必要としないシリル化ポリウレタンを提案することである。

40

【 0 0 2 4 】

本発明の別の目的は、触媒の非存在下で架橋することができるシリル化ポリウレタンを提案することである。

【 0 0 2 5 】

本発明の別の目的は、触媒を添加せずに、又は実質的に添加せずに、架橋時間を短縮することを可能にするシリル化ポリウレタンに基づくシーラント組成物を提案することである。

【 0 0 2 6 】

本発明の別の目的は、改善された破断応力特性、特に少なくとも 3 M P a の破断応力を

50

有する接着シールを生成するシリル化ポリウレタン系シーラント組成物を提案することである。

【 0 0 2 7 】

これらの目的は、アルコキシシラン末端基を有するシリル化コポリウレタンの組成物によって全体的又は部分的に達成することができ、その調製方法は以下に記載される通りであることが見出された。

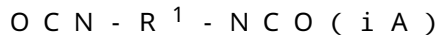
【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

調製方法：

本発明の主題は、まず、2つのウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を含むイオン性シリル化コポリウレタンの組成物を調製するための方法であって、前記方法が、

・式 (i A) のポリイソシアネート (A) ；



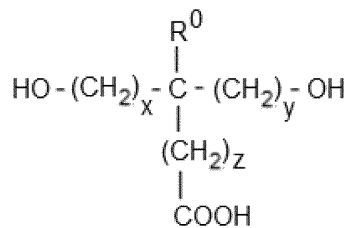
(式中、 R^1 は、5 ~ 45 個の炭素原子を含む二価炭化水素基を表し、芳香族又は脂肪族、直鎖状、分枝状又は環式であってよく、O、S 及び N から選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含み得る) ；

・以下を含むポリオール組成物 (B) ；

- 2500 g / mol 以上の数平均分子量 (Mn) を有する少なくとも1つのポリオール (B 1) 、及び

- 2500 g / mol 未満の数平均分子量 (Mn) を有する少なくとも1つのポリオール (B 2)

・式 (i C) のカルボン酸ジオール (C) ；



(i C)

(式中、

- R^0 は、水素原子又は1 ~ 18 個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

- x 及び y は、同一であっても異なってもよく、1 ~ 8 の範囲の整数であり、

- z は、0 ~ 8 の範囲の整数である)

の間の重付加反応を実行することにより、- N C O 末端基を有するコポリウレタンの組成物を形成する工程 (i) と、

次いで

工程 (i) で形成されたコポリウレタンの組成物を式 (i i D) のアミン (D) と反応させる工程 (i i) と、



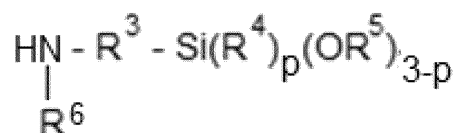
(式中、

- R、R' 及び R'' は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、N、O 及び S から選択されるヘテロ原子を任意に含む、飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基を表し、

- R、R' 及び R'' は、さらに、前記第三級アミン (D) が、数平均モル質量 Mn が 59 ~ 6000 g / mol の範囲であり、8 より大きい p K a を有する直鎖状、分枝状又は環式アミン又はポリアミンであるようなものである) 、次いで

工程 (i i) で形成された - N C O 末端基を有するコポリウレタンの組成物を、式 (i

i i E) :



(i i i E)

(式中、

10

- R^3 は、1 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の二価アルキレン基を表し、

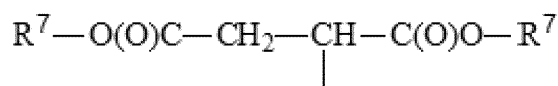
- R^4 は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、

- R^5 は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状若しくは分枝状のアルキル基、2 ~ 8 個の炭素原子を含むアルキルカルボニル基、又は 3 ~ 8 個の炭素原子を含むジアルキルイミノ基を表し、

- p は、0、1 又は 2 に等しい整数であり、

- R^6 は、フェニル基、1 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖状、分枝状若しくは環式アルキル基、又は以下の基から選択される基を表し、

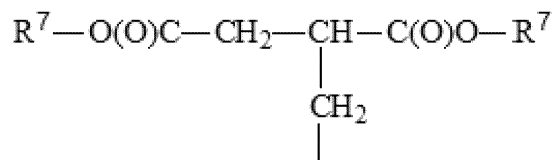
- 式 (I I c) :



(I I c)

20

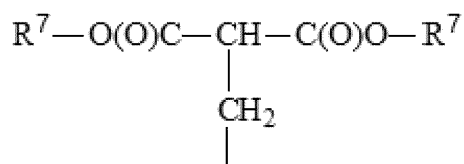
- 式 (I I d) :



(I I d) ;

30

- 式 (I I e) :



(I I e)

40

式中、 R^7 は、以下の 1 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基であり

、
式 (I I f) :

- CH_2-COO^- , $\text{HN}^+(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')$ (I I f)、及び

式 (I I g) :

- $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$, $\text{HN}^+(\text{R})(\text{R}')(\text{R}'')$ (I I g)

式中、 R 、 R' 及び R'' は、上で定義した基である) の第二級アミンから誘導されるアミノシラン (E) と反応させる工程 (i i i) と、を連続的に含む、方法である。

【 0 0 2 9 】

本発明による方法の実施は、組成物の形態である新しいシリル化イオン性コポリウレタ

50

ンの形成をもたらし、この組成物と鋳物充填剤との組み合わせは、触媒の非存在下で、国際公開第2021/079063号によって教示されるシリル化イオン性コポリウレタンの架橋時間に有利に匹敵する架橋時間を有する架橋性シーラント及び／又は接着剤組成物をもたらすことが現在分かっている。さらに、前記組成物の架橋から生じる接着剤シールは、少なくとも3MPaの引張破断応力によって定量化される変形に対する耐性を示し、これは建築産業又は関心のある産業分野における接着シールの予想される堅牢性に対応する。最後に、前記接着シールは、100%以上、さらには150%を超える、200%に近い又はそれを超える値までの範囲の破断点伸びを有し、したがって、国際公開第2021/079063号パンフレットによって教示されるシリル化イオン性コポリウレタンの破断点伸びよりも非常に大きい。

10

【0030】

本明細書では、平均分子量 M_n は、サイズ排除クロマトグラフィー（又はSEC）によって測定され、これは「ゲル浸透クロマトグラフィー」（又はGPC）という用語でも示される。実施される較正は、通常、PEG（ポリエチレングリコール）又はPS（ポリスチレン）、好ましくはPSの較正である。

【0031】

工程(i)：

ポリイソシアネート(A)：

工程(i)は、式(iA)のポリイソシアネート(A)を使用する。

$\text{OCN}-R^1-\text{NCO}(iA)$

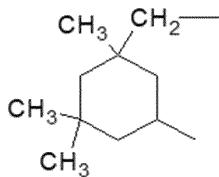
20

(式中、 R^1 は、5～45個の炭素原子を含み、芳香族又は脂肪族、直鎖状、分枝状又は環式であってもよく、O、S及びNから選択される少なくとも1つのヘテロ原子を含んでいてもよい二価炭化水素基を表す)

【0032】

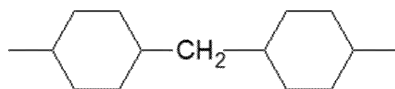
好ましくは、式(iA)のポリイソシアネート(A)は、基 R^1 が以下の二価基の1つから選択されるようなものであり、以下の式は2つの遊離原子価を示す：

- ・ a) イソホロンジイソシアネート(IPDI)から誘導される二価基：



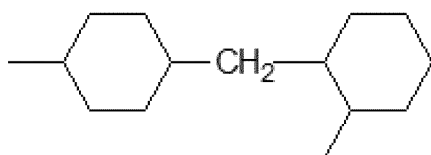
30

- ・ b) ジシクロヘキシルメタン4,4'-及び2,4'-ジイソシアネート(HMDI)から誘導される二価基：



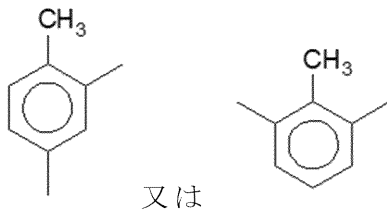
40

又は



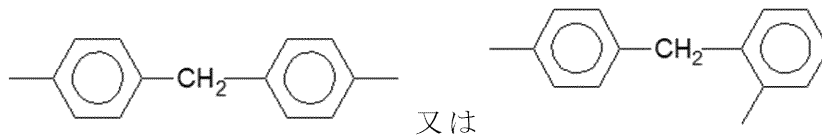
- ・ c) トルエン2,4-及び2,6-ジイソシアネート(TDI)から誘導される基：

50

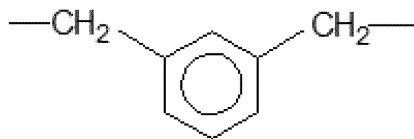


・ d) ジフェニルメタン 4 , 4 ' - 及び 2 , 4 ' - ジイソシアネート (M D I) から誘導される基 :

10



・ e) m - キシリレンジイソシアネート (m - X D I) から誘導される基 :

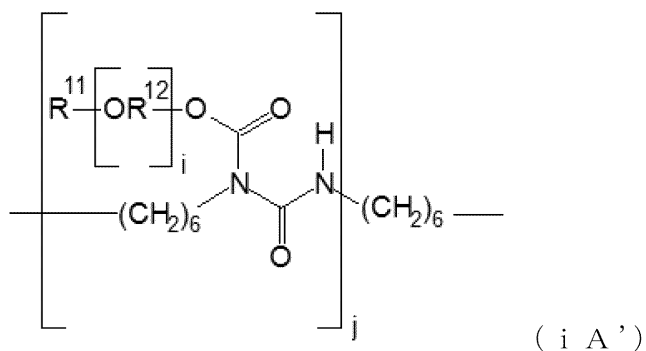


20

・ f) ヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) から誘導される基 :

- (C H ₂) ₆ -

・ g) 式 (i A ') のヘキサメチレンジイソシアネート (H D I) アロファネートから誘導される二価基 :



30

(式中、

- i は、 2 ~ 5 の範囲の整数であり、

- j は、 1 ~ 2 の範囲の整数であり、

- R¹¹ は、 6 ~ 14 個の炭素原子を含む飽和又は不飽和、環式又は非環式、直鎖状又は分枝状の炭化水素基を表し、

- R¹² は、二価プロピレン基を表し、

i、j、R¹¹ 及び R¹² は、式 (i A ') に対応するヘキサメチレンジイソシアネートア - ロファネートが、前記アロファネートの重量に対して 12 重量 % ~ 14 重量 % の範囲のイソシアネート基 N C O 含有量を含むようなものである) 。

【 0 0 3 3 】

40

50

その基 R^1 が上記基 a) ~ f) に対応するポリイソシアネートは、当業者に周知であり、広く市販されている。その基 R^1 が上記二価基 g) に対応するポリイソシアネートは、Vencorex から「トロネート（登録商標）」の名称で、例えば「Tolionate（登録商標）X FLO 100」の名称で販売されている。

【0034】

本発明による方法の特に好ましい変形によれば、ポリイソシアネート (A) はイソホロンジイソシアネート (IPDI) である。

【0035】

ポリオール組成物 (B) :

工程 (i) は、

- ・ 2500 g/mol 以上の数平均分子量 (M_n) を有する少なくとも 1 つのポリオール (B1) と、
- ・ 2500 g/mol 未満の数平均分子量 (M_n) を有する少なくとも 1 つのポリオール (B2) と、を含むポリオール組成物 (B) を使用する。

【0036】

一実施形態によれば、ポリオール組成物 (B) は、前記少なくとも 1 つのポリオール (B1) 及び前記少なくとも 1 つのポリオール (B2) からなる。

【0037】

1 つの好ましい変形によれば、ポリオール (B1) の数平均分子量 (M_n) は、2500 g/mol ~ 20000 g/mol の範囲内、より優先的には 3000 g/mol ~ 15000 g/mol の範囲、特に 3200 g/mol ~ 9000 g/mol の範囲、さらにより優先的には 3000 g/mol ~ 5000 g/mol の範囲、特に 3200 g/mol ~ 5000 g/mol の範囲である。

【0038】

別の好ましい変形によれば、ポリオール (B2) の数平均分子量 M_n は、200 g/mol 以上 2500 g/mol 未満であり、さらにより好ましくは 200 g/mol ~ 2250 g/mol の範囲内である。

【0039】

ポリオール競合物 (B) は、有利には、

- ・ 10 モル% ~ 90 モル% のポリオール (B1) と、
- ・ 10 モル% ~ 90 モル% のポリオール (B2) と、

を含み (又はからなり)、

前記モル百分率は、組成物 (B) 中に存在する (B1) 及び (B2) の総モル数に基づいて表される。

【0040】

ポリオール組成物 (B) がいくつかのポリオール (B1) 及び / 又はいくつかのポリオール (B2) を含む (又はからなる) 場合、先に示されたモルパーセント範囲は、それぞれ、ポリオール (B1) の総モル数及び / 又はポリオール (B2) の総モル数に対して適用されることが理解される。

【0041】

好ましくは、ポリオール組成物 (B) は、有利には、

- ・ 10 モル% ~ 70 モル% のポリオール (B1) と、
- ・ 30 mol% ~ 90 mol% のポリオール (B2) と、

を含み (又はからなり)、

前記モル百分率は、組成物 (B) 中に存在する (B1) 及び (B2) の総モル数に基づいて表される。

【0042】

さらにより好ましい変形によれば、ポリオール組成物 (B) は、10 mol% ~ 35 mol% のポリオール (B1) 及び 65 mol% ~ 90 mol% のポリオール (B2) からなり、さらにより優先的には、15 mol% ~ 30 mol% の (B1) 及び 70 mol%

10

20

30

40

50

～ 85 mol % の (B2) からなる。そのような組成物 (B) に対応する本発明による方法によって形成されたシリル化イオン性コポリウレタンの組成物は、シーラント及び / 又は接着剤組成物中での使用後に、破断点伸びが非常に有利には 200 % を超える接着シール中に生じることが見出された。

【0043】

最も特に好ましい一実施形態によれば、ポリオール組成物 (B) は、上で定義したポリオール (B1) に加えて、

- ・ 1250 g/mol 以上 2500 g/mol 未満、好ましくは 1250 g/mol ～ 2250 g/mol の数平均分子量 M_n を有する第 1 のポリオール (B2-1)、及び
- ・ 200 g/mol ～ 1000 g/mol の範囲、さらにより優先的には 500 g/mol ～ 1000 g/mol の範囲の数平均分子量 M_n を有する第 2 のポリオール (B2-2)

からそれぞれ選択される 2 つのポリオール (B2) を含む (又はこれらからなる)。

【0044】

後者の実施形態によれば、ポリオール組成物 (B) は、次いで、好ましくは、

- ・ 15 mol % ～ 45 mol % のポリオール (B1) と、
 - ・ 10 mol % ～ 25 mol % のポリオール (B2-1) と、
 - ・ 30 mol % ～ 70 mol % のポリオール (B2-2) と、
- を含み (又はからなり)、

前記モル百分率は、組成物 (B) 中に存在する (B1) 及び (B2) の総モル数に基づいて表される。

【0045】

組成物 (B) に含まれるポリオール、特にポリオール (B1) 及び (B2) は、2 ～ 6、好ましくは 2 ～ 4、さらにより優先的には 2 ～ 3 の範囲のヒドロキシル官能価を有することができる。本発明の文脈において、特に言及しない限り、ポリオールのヒドロキシル官能価は、ポリオール 1 モル当たりのヒドロキシル官能価の平均数である。

【0046】

1 つの好ましい変形によれば、前記ポリオールは 2 に等しいヒドロキシル官能価を有する。

【0047】

組成物 (B) に使用することができるポリオール、特にポリオール (B1) 及び (B2) は、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリ (エーテルカーボネート) ポリオールから選択することができる。使用することができるポリオールは、脂肪族ポリオール、アリアル脂肪族ポリオール及び芳香族ポリオールから選択することもできる。

【0048】

ポリエステルポリオールの中でも、例えば以下のものを挙げることができる。

- ・ 天然起源のポリエステルポリオール、例えばヒマシ油；
- ・ 縮合から生じるポリエステルポリオール：
 - 1 つ以上の脂肪族 (直鎖状、分枝状又は環式) 又は芳香族ポリオール、例えば、エタジオール、プロパン - 1, 2 - ジオール、プロパン - 1, 3 - ジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサン - 1, 6 - ジオール、ヘキサン - 1, 2, 6 - トリオール、ブテンジオール、シクロヘキサジメタノール、スクロース、グルコース、ソルビトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、マンニトール、トリエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン及びそれらの混合物、
 - 1 つ以上のポリカルボン酸又はそのエステル若しくは無水物誘導体、例えば 1, 6 - ヘキサジカルボン酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、1, 18 - オクタデカン二酸、フタル酸、コハク酸及びこれらの酸の混合物、不飽和無水物、例えばマレイン酸若しくはフタル酸無水物、又はラクトン、例えばカプロラクトン。

【0049】

上記のポリエステルポリオールは、従来の方法で調製することができ、大部分は市販されている。

【0050】

ポリエステルポリオールの中でも、例えば、2に等しいヒドロキシル官能価を有する以下の生成物を挙げることができる。

- ・約2000g/molの数平均分子量Mn及び約50の融点を有するポリカプロラクトンである、Tone（登録商標）0240（Union Carbideによって販売）、

- ・約3500g/molの数平均分子量Mnを有し、約65の融点を有するDynacoll（登録商標）7381（Evonikから販売）、

- ・アジピン酸とヘキサンジオールの縮合から生じ、約3500g/molの数平均分子量Mn及び約55の融点を有するDynacoll（登録商標）7360（Evonikによって販売）、

- ・約3500g/molの数平均分子量Mnを有し、約85の融点を有するDynacoll（登録商標）7330（Evonikにより販売）、

- ・アジピン酸とヘキサンジオールの縮合から生じ、約5500g/molの数平均分子量Mnと約57の融点を有するDynacoll（登録商標）7363（Evonikにより販売）、

- ・Dynacoll（登録商標）7250（Evonikから販売）：23で180Pa.sの粘度、5500g/molに等しい数平均分子量Mn及び-50に等しいTgを有するポリエステルポリオール、

- ・Kuraray（登録商標）P-6010（Kurarayによって販売）：23で68Pa.sの粘度、6000g/molに等しい数平均分子量及び-64に等しいTgを有するポリエステルポリオール、

- ・Kuraray（登録商標）P-10010（Kurarayから販売）：23で687Pa.sの粘度及び10000g/molに等しい数平均分子量を有するポリエステルポリオール；及び

- ・1000g/mol付近の数平均分子量を有するRealky XTR10140（Cray Valleyにより販売）。

【0051】

組成物（B）に使用することができるポリエーテルポリオール、特にポリオール（B1）及び（B2）は、好ましくは、直鎖状又は分枝状アルキレン部分が1～4個の炭素原子、好ましくは2～3個の炭素原子を含むポリオキシアルキレンポリオールから選択される。

【0052】

より優先的には、本発明に従って使用することができるポリエーテルポリオールは、好ましく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、さらにより好ましくはポリオキシアルキレンジオールから選択され、その直鎖状又は分枝状アルキレン部分は1～4個の炭素原子、好ましくは2～3個の炭素原子を含む。

【0053】

本発明に従って使用することができるポリオキシアルキレンジオール又はトリオールの例として、例えば、以下のものを挙げることができる。

- ・ポリオキシプロピレンジオール又はトリオール（ポリプロピレングリコール（PPG）ジオール又はトリオールとも呼ばれる）、

- ・ポリオキシエチレンジオール又はトリオール（ポリエチレングリコール（PEG）ジオール又はトリオールとも呼ばれる）、

- ・ポリオキシブチレンジオール又はトリオール（ポリブチレングリコール（PBG）ジオール又はトリオールとも呼ばれる）、

- ・PPG/PEG/PBGジオール又はトリオールのコポリマー又はターポリマー、

- ・ポリテトラヒドロフラン（PolyTHF）ジオール又はトリオール、

・ $200\text{ g/mol} \sim 12000\text{ g/mol}$ の範囲の数平均分子量を有するポリテトラメチレングリコール (PTMG)、

好ましくは、組成物 (B) に含まれるポリエーテルポリオールは、ポリオキシプロピレンジオールから選択される。上記のポリエーテルポリオールは、従来から調製することができ、広く市販されている。それらは、例えば、複金属/シアン化物錯体に基づく触媒の存在下での対応するアルキレンオキシドの重合によって得ることができる。

【0054】

ポリエーテルジオールの例として、以下のような、Covestro から Accclaim (登録商標) という名称で販売されているポリオキシプロピレンジオールを挙げることができる。

10

・ 18700 g/mol 付近の数平均分子量を有する Accclaim (登録商標) 18200、

・ 11335 g/mol 付近の数平均分子量を有する Accclaim (登録商標) 12200、

・ 8057 g/mol 付近の数平均分子量を有する Accclaim (登録商標) 8200、及び

・ 4020 g/mol 付近の数平均分子量を有する Accclaim (登録商標) 4200、又は

・ 2004 g/mol 付近の数平均分子量を有する、Dow によって Voranol P2000 の名称で販売されているポリオキシプロピレンジオール、及び

20

・ 約 4008 g/mol の数平均分子量を有する二官能性 PPG である Voranol (登録商標) EP 1900。

【0055】

ポリエーテルトリオールの例として、以下のものを挙げることができる。

・ 3554 g/mol 付近の数平均分子量を有する、Dow によって Voranol (登録商標) CP3355 の名称で販売されているポリオキシプロピレントリオール、

・ 約 710 g/mol の数平均分子量を有する三官能性 PPG であるボラノール (登録商標) CP 755、又はその他

・ 5948 g/mol 付近の数平均分子量を有する三官能性 PPG である、Accclaim (登録商標) 6300。

30

【0056】

ヒドロキシル官能価が 2 に等しいポリテトラメチレングリコール (PTMG) の例として、以下を挙げることができる。

・ M_n が 1000 g/mol 付近である、Terathane (登録商標) 1000、

・ M_n が 650 g/mol 付近である、Terathane (登録商標) 650、及び

・ M_n が 250 g/mol 付近である、Terathane (登録商標) 250。

【0057】

組成物 (B) に使用することができるポリジエンポリオール、特にポリオール (B1) 及び (B2) は、場合により水素化又はエポキシ化されたヒドロキシル末端基を含むポリブタジエンから選択される。優先的には、前記ポリブタジエンは、場合により水素化又はエポキシ化された、ヒドロキシル末端基を含むポリブタジエンホモポリマー及びコポリマーから選択される。

40

【0058】

上記の水素化誘導体は、ヒドロキシル末端基を含むポリジエンの二重結合の完全又は部分水素化によって得ることができ、したがって飽和又は不飽和である。

【0059】

上記のエポキシ化誘導体は、ヒドロキシル末端基を含むポリジエンの主鎖の二重結合の化学選択的エポキシ化によって得ることができ、したがってそれらの主鎖に少なくとも 1 つのエポキシ基を含む。

【0060】

50

ポリブタジエンポリオールの場合によりエポキシ化されるヒドロキシル末端基を含む飽和又は不飽和ブタジエンホモポリマー、例えば、C r a y V a l l e y により P o l y b d (登録商標)又はK r a s o l (登録商標)の名称で販売されているものを挙げるができる。

【0061】

言及され得るポリカーボネートジオールの例としては、以下が挙げられる。

- ・それぞれ1000及び2000 g / m o l に等しい数平均分子量 (Mn) を有する、N o v o m e r によって販売されている収束ポリオール212 - 10及び収束ポリオール212 - 20、

- ・数平均分子量 (Mn) が326 g / m o l に等しい、C o v e s t r o から販売されているD e s m o p h e n (登録商標) C X P 2716、

- ・500 ~ 3000 g / m o l の範囲の数平均分子量 (Mn) を有する、K u r a r a y によって販売されているポリオールC - 590、C1090、C - 2090及びC - 3090。

【0062】

組成物 (B) に使用することができるポリオール、特にポリオール (B1) 及び (B2) は、以下のようなバイオ系ジオールからさらに選択することができる。

- ・C r a y V a l l e y から販売されている、3000 g / m o l に等しいMnを有するポリファルネセンジオールであるK r a s o l (登録商標) F3000、

- ・C r o d a によって販売されている、970 g / m o l に等しいMnを有するP r i p o l (登録商標) 2033。

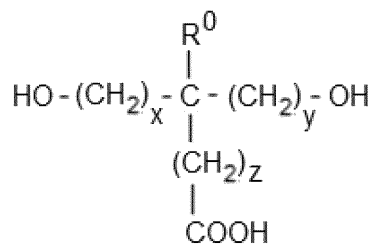
【0063】

本発明による方法の1つの好ましい変形によれば、組成物 (B) に含まれるポリオール、特にポリオール (B1) 及び (B2) は、ポリエーテルジオールである。

【0064】

カルボン酸ジオール (C) :

工程 (i) は、式 (iC) のカルボン酸ジオール (C) を使用し、



(iC)

式中、

- ・R⁰ は、水素原子又は1 ~ 18個の炭素原子を含むアルキル基を表し、
- ・x及びyは、同一であっても異なってもよく、1 ~ 8の範囲の整数である、かつ
- ・zは、0 ~ 8の範囲の整数である。

【0065】

本発明による方法の有利な変形によれば、工程 (i) は式 (iC) のカルボン酸ジオール (C) を使用し、式中、

- ・R⁰ は、1 ~ 4個の炭素原子を含むアルキル基、好ましくはメチル、エチル又はn - プロピル基、さらにより優先的にはメチル基を表し、
- ・x及びyは同一であり、1に等しい、かつ/又は
- ・zは0に等しい。

【0066】

30

40

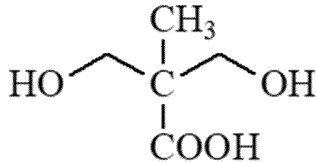
50

カルボン酸ジオール（Ｃ）の具体例として、以下の、
- ジメチロールアルカン酸を挙げるができる。

- ・ 2，2 - ジ（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（又は D M P A）、
- ・ 2，2 - ジ（ヒドロキシメチル）酪酸、
- ・ 2，2 - ジ（ヒドロキシメチル）ペンタン酸。

【 0 0 6 7 】

最も特に好ましい実施形態によれば、工程（ i ）で使用されるカルボン酸ジオール（ C ）は、式：



10

の、
- ジメチロールプロピオン酸（便宜上、頭文字 D M P A で示される）としても知られる 2，2 - ジ（ヒドロキシメチル）プロピオン酸である。

【 0 0 6 8 】

式（ i C ）のカルボン酸ジオール（ C ）は、例えば、U n i o n C a r b i d e の米国特許第 3 4 1 2 0 5 4 号明細書に記載されているように、従来の有機合成プロセスに従って調製され、それらの多く、例えば D M P A が市販されている。

20

【 0 0 6 9 】

本発明による方法の工程（ i ）において、ポリイソシアネート（ A ）、ポリオール組成物（ B ）及びカルボン酸ジオール（ C ）を、組成物（ B ）及びジオール（ C ）によって提供される - O H 基の当量数に対して、ポリイソシアネート（ A ）の - N C O 基の当量数の過剰に相当する量で反応させる。

【 0 0 7 0 】

好ましくは、これらの量は、1 . 1 ~ 4 . 2 の間、好ましくは 1 . 1 ~ 3 . 8 の間、より優先的には 1 . 1 ~ 2 の間の - N C O / - O H 当量比に対応する。

【 0 0 7 1 】

前記比は、ポリオール組成物（ B ）及びカルボン酸ジオール（ C ）によって提供される - O H 基の当量数の合計で割ったポリイソシアネート（ A ）の - N C O 基の当量数に等しいと定義される。

30

【 0 0 7 2 】

反応器に投入される反応物の重量による量は、この - N C O / - O H 当量比、並びに組成物（ B ）の全ヒドロキシル価 N_{OH} 並びに（ A ）及び（ C ）の分子質量に基づいて決定される。組成物（ B ）に含まれる（又は組成物（ B ）を構成する）ポリオール（ B 1 ）及び（ B 2 ）のヒドロキシル価 N_{OH} は、ヒドロキシル官能基の定量に使用される K O H の当量ミリグラム数の形態で表される、ポリオール 1 グラム当たりのヒドロキシル官能基の数である。官能価 f を有し、数平均分子量 M_n を有するポリオールのヒドロキシル価 N_{OH} は、以下の式から推定することもできる。

40

$$N_{OH} = (56 . 1 * f * 1000) / M_n$$

式中、符号「 * 」は乗算を示す。

【 0 0 7 3 】

工程（ i ）において反応のために反応器に導入されるポリオール組成物（ B ）及びカルボン酸ジオール（ C ）の相対量は、一般に、モル比：（ C ）のモル数 / （ B ）に含まれるか又は（ B ）を構成するポリオール（より具体的にはポリオール（ B 1 ）及び（ B 2 ））のモル数に対応し、これらは、おそらく 0 . 0 4 ~ 20、好ましくは 0 . 0 8 ~ 0 . 5、より優先的には 0 . 0 8 ~ 0 . 2 の範囲の広い範囲内で変化し得る。

【 0 0 7 4 】

50

工程 (i) の重付加反応は、一般に、ポリイソシアネートと少なくとも 1 つのポリオールとの反応によるポリウレタンの形成を触媒するための当業者に公知の任意の触媒であり得る触媒の存在下で行われる。そのような触媒は、例えば、ビスマス及び / 又は亜鉛のカルボキシレートから選択される。市販の例としては、B o r c h e r s G m b H 製の B o r c h i (登録商標) K A T 3 1 5 が挙げられ、これはネオデカン酸ビスマスである。そうでなければ、ネオデカン酸亜鉛である、この同じ会社製の B o r c h i (登録商標) K A T 1 5 である。

【 0 0 7 5 】

最後に、重付加反応は、一般に、無水条件下、6 0 ~ 1 2 0 の温度で行われる。

【 0 0 7 6 】

10

工程 (i i) :

工程 (i i) は、工程 (i) で形成されたコポリウレタン組成物を式 (i i D) のアミン (D) と反応させることからなり :

$N(R)(R')(R'')(i i D)$

前記コポリウレタンの主鎖に含まれるペンダント - C O O H 基の中和に相当する。

【 0 0 7 7 】

式 (i i D) :

・ R 、 R ' 及び R " は、同一であっても異なってもよく、それぞれ、N、O 及び S から選択されるヘテロ原子を含んでいてもよい飽和、不飽和又は芳香族炭化水素基を表す、かつ

20

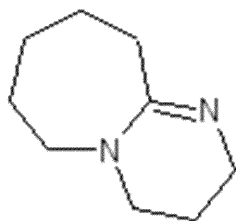
・ R 、 R ' 及び R " は、さらに、式 $N(R)(R')(R'')$ の第三級アミン (D) が、数平均モル質量 M_n が $59 \text{ g/mol} \sim 6000 \text{ g/mol}$ の範囲であり、8 より大きい pK_a を有する直鎖状、分枝状又は環式アミン又はポリアミンである。

【 0 0 7 8 】

一実施形態によれば、第三級アミン (D) は、以下から選択される :

- ・ ポリエチレンイミン、
- ・ ポリプロピレンイミン、
- ・ トリエチルアミン (又は T E A 、 1 0 . 7 5 に等しい pK_a を有する) 、
- ・ 1 , 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデカ - 7 - エン (又は D B U) 、 その構造式は :

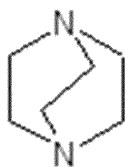
30



であり、その pK_a は 1 2 に等しく ;

40

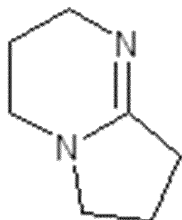
- ・ 1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン (又は D A B C O) 、 その構造式は :



であり、その pK_a は 8 . 8 7 に等しく ;

50

・ 1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノナ - 5 - エン (D B N)、その構造式は：



であり、その p K a は 1 2 に等しく；

10

・ N , N - ジシクロヘキシルメチルアミン (又は D C H M A)、その p K a が 1 1 に等しく；かつ

・ トリヘキシルアミン (又は T H A)、その p K a が 1 0 . 5 に等しい。

【 0 0 7 9 】

さらに好ましい変形によれば、対応するアミンの p K a は 1 0 以上である。

【 0 0 8 0 】

最も特に好ましい変形によれば、アミン (D) はトリエチルアミン (T E A) 又はトリヘキシルアミン (T H A) である。

【 0 0 8 1 】

別の好ましい変形によれば、アミン (D) は、D B U 及び D A B C O から選択される。そのようなアミンは、架橋触媒として、S P U R を含むシーラント及び / 又は接着剤組成物に組み込まれることが多い。その場合、それは、前記組成物の架橋後に、おそらく前記シールの表面への移動に関連する接着シールの黄変をもたらすという欠点を有する。対照的に、本発明による方法の工程 (i i) において、ペンダントカルボキシレート基を中和するための薬剤としてこのようなアミンを組み込むことは、前記方法によって調製されたイオン性シリル化コポリウレタンの組成物を含むシーラント及び / 又は接着剤組成物の架橋から生じる接着シールの黄変がないという有利な効果を有する。このような効果はおそらく、前記コポリウレタンの主鎖への対応する第四級アンモニウム化学的統合に関連する。

20

【 0 0 8 2 】

アミン (D) は、有利には、0 . 5 ~ 2 . 5、好ましくは 0 . 5 ~ 2 に及ぶ範囲内であるモル当量比：[(D) のモル数] / [工程 (i) で導入されたカルボン酸ジオール (C) のモル数] に相当する量で工程 (i i) で導入される。

30

【 0 0 8 3 】

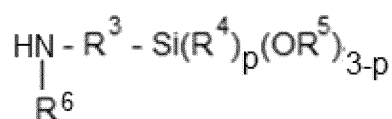
中和反応は、有利には、2 0 ~ 8 0、好ましくは 2 0 ~ 4 0 の範囲内の温度で行われる。

【 0 0 8 4 】

工程 (i i i)：

工程 (i i i) は、工程 (i i) で形成された - N C O 末端基を有するコポリウレタンの組成物を、式 (i i i E)：

40



(i i i E)

(式中、

・ R ³ は、1 ~ 6 個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状の二価アルキレン基を表し、

・ R ⁴ は、1 ~ 4 個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基を表し、

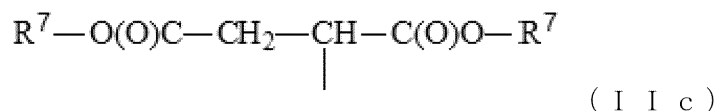
50

・ R^5 は、1～4個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基、2～8個の炭素原子を含むアルキルカルボニル基、又は3～8個の炭素原子を含むジアルキルイミノ基を表し、かつ

・ p は0、1又は2に等しい整数であり、

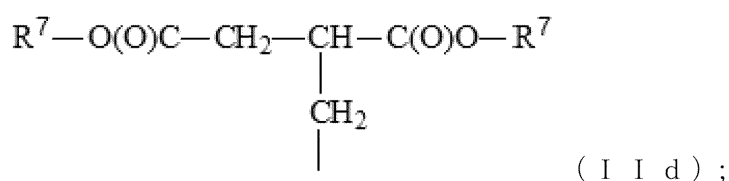
・ R^6 は、フェニル基、1～6個の炭素原子を含む直鎖、分枝鎖若しくは環式アルキル基、又は以下の基から選択される基を表し、

- 式 (I I c) :



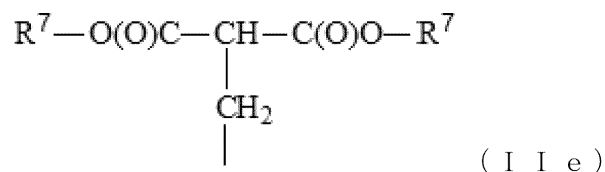
10

- 式 (I I d) :



20

- 式 (I I e) :



式中、 R^7 は、1～6個の炭素原子を含む直鎖状又は分枝状のアルキル基であり；

30

- 式 (I I f) :

- CH_2-COO^- , $HN^+(R)(R')(R'')(I I f)$; 及び

- 式 (I I g) :

- $CH_2-CH_2-COO^-$, $HN^+(R)(R')(R'')(I I g)$

式中、 R 、 R' 及び R'' は、上で定義した基である)の第二級アミンから誘導されたアミノシラン (E) と反応させることからなる。

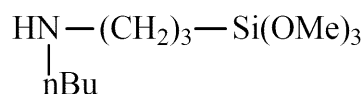
【0085】

式 (i i i E) のアミノシランは、広く市販されている。

【0086】

例として、Evonik から Dynasylan (登録商標) 1189 の名称で入手可能な N - (3 - (トリメトキシシリル) プロピル) ブチルアミン、式：

40

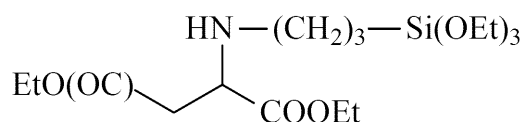


を挙げることができる。

【0087】

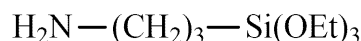
式 (i i i E) の他のアミノシランは、市販品からの合成によって容易に得られる。したがって、これは、式：

50



に対応し、マレイン酸ジエチルと γ -アミノプロピルトリエトキシシランとを反応させることによって得られる、以下でアミノトリエトキシシランDEM+A1100と命名される化合物の場合である。後者の化合物は、MomentiveからSilquest（登録商標）A1100という名称で入手可能であり、式：

10



に対応する。

【0088】

R^6 が式 (IIf) 又は (IIg) の基を表す式 (iiiE) のアミノシランは、米国特許第9567354号明細書に信越化学工業株式会社の名で記載されているアミノ酸で置換されたシリル化合物を式 (iiD) のアミン (D) によって中和することによって得ることができる。

20

【0089】

好ましくは、アミノシラン (E) の式 (iiiE) において、

- ・ R^3 はメチレン又は n -プロピレン基、好ましくは n -プロピレン基を表し、
- ・ R^4 及び R^5 は、同一であっても異なってもよく、それぞれメチル又はエチル基、好ましくはメチル基を表し、
- ・ p は0に等しく、かつ/又は
- ・ R^6 は、1～4個の炭素原子を含む直鎖アルキル基、優先的には n -ブチル、又は R^7 が1～3個の炭素原子を含むアルキル基であり、 R^7 が優先的にはエチル基である式 (IIc) の基を表す。

【0090】

ウレイド-アルキレン-アルコキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの組成物を形成するために、工程 (ii) で得られる-NCO末端基を有するコポリウレタンの組成物は、有利には、(iii) に従って、実質的に化学量論的な量のアミノシラン (E) と反応する。これらの反応物のモル量は、有利には、0.90～1.1であり、好ましくは約1に等しい-NCO/-NH当量比に対応する。

30

【0091】

この工程 (iii) の間、アミノシラン (E) の-NH基と、工程 (ii) で形成された組成物に含まれるコポリウレタンの2つの-NCO末端基のそれぞれとの反応は、尿素官能基の形成をもたらす。

【0092】

工程 (iii) は、一般に、同様に無水条件下で、20～80、好ましくは20～40の範囲内の温度で行われる。

40

【0093】

有利には、本発明による方法は、溶媒としての水の非存在下で行われる。したがって、本発明による方法は、遊離水、すなわち使用される成分に本質的に含まれる水以外の水を添加せずに実施される。特に、本発明による方法に導入される水の含有量は、使用される成分の総重量に対して5重量%未満、好ましくは3重量%未満、特に1重量%未満である。

【0094】

1つの好ましい変形によれば、本発明による方法は、より好ましくは工程 (i) で導入

50

される、水ではない可塑剤及び／又は溶媒の存在下で行われる。

【0095】

使用することができる可塑剤の例として、シーラント分野で通常使用される任意の可塑剤を使用することができる。イオン性シリル化コポリウレタンの組成物にこのような可塑剤を使用することによって得られる低下した粘度は、工業施設でのその取り扱いに有利である。

【0096】

好ましくは、以下のものを使用する：

- ・BASFによってPalatinol（商標）DIDPの名称で販売されているフタル酸ジイソデシル、

10

- ・LanxessによってMesamol（登録商標）の名称で販売されているフェノールのアルキルスルホン酸エステル、

- ・ジイソノニル1,2-シクロヘキサジカルボキシレート、BASFによってHexamol Dinch（登録商標）の名称で販売されているもの、

- ・ペンタエリスリトールテトラバレレート、Perstorpによって商標名Pevalen（商標）で販売されているもの、

- ・ポリシロキサン樹脂、特に400g/mol～4000g/mol、優先的には500g/mol～2500g/molの範囲の数平均分子量を有するシルセスキオキサン、例えばDowによって販売されているDow Corning（登録商標）3074、そのMnは1300～1500g/molである。

20

【0097】

使用可能な溶媒の例として、好ましくは酢酸エチル、テトラヒドロフラン（又はTHF）、炭酸プロピレン、N,N-ジメチルホルムアミド（又はDMF）、アセトニトリル（又はシアン化メチル）又はジメチルスルホキシド（又はDMSO）から選択される非プロトン性極性溶媒を使用することができる。

【0098】

逆に、本発明では、水は溶媒とみなされない。

【0099】

可塑剤及び／又は溶媒は、一般に、使用される試薬の総重量を基準にして、5%～20%の範囲の重量%として表される量の割合で工程(i)において導入される。

30

【0100】

別の変形によれば、本発明による方法は、可塑剤及び／又は溶媒の非存在下で行われる。

【0101】

別の好ましい変形によれば、場合により前の2と組み合わせて、アミノシラン(E)と工程(ii)で形成された-NCO末端基を有するコポリウレタンの組成物との反応後に、本発明による方法の工程(iii)の最後に吸湿剤（又は乾燥剤）を導入する。

【0102】

適切な吸湿剤は、特に、トリアルコキシシラン（特にトリメトキシシラン）及びアミノ、メルカプト又はエポキシ基を含有するアルコキシシランなどのアルコキシシランである。言及され得る例としては、ビニルトリメトキシシラン（又はVTMO）、ガンマ-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、N-ベータ-（アミノエチル）-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシメチルシランが挙げられる。これらの化合物は市販されている。例えば、ビニルトリメトキシシランは、EvonikからDynasylan（登録商標）VTMOの商品名で入手可能である。そのような薬剤は、有利には、使用前の貯蔵及び輸送中に、本発明による方法によって形成されたイオン性シリル化コポリウレタンの組成物の貯蔵寿命を延ばす。

40

【0103】

乾燥剤は、一般に、使用される試薬の総重量を基準にして、0.5%～5%の範囲の重量%として表される量の割合で工程(iii)の終わりに導入される。

50

【 0 1 0 4 】

別の変形によれば、本発明による方法は、乾燥剤の非存在下で実施される。

【 0 1 0 5 】

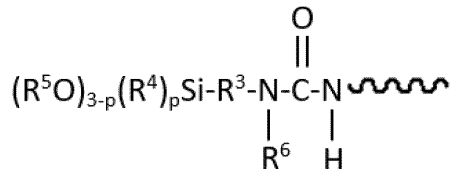
イオン性シリル化コポリウレタンの組成物：

本発明の主題はまた、第 2 に、2 つのウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を含むイオン性シリル化コポリウレタンの組成物であり、前記組成物は、本発明による調製方法によって得ることができる。

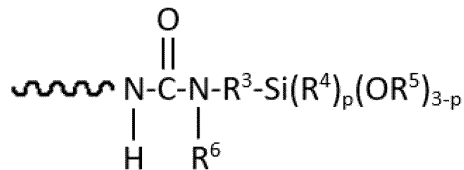
【 0 1 0 6 】

前記コポリウレタンの 2 つのウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基は、それぞれ式：

10



及び



20

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び p は、上で定義した通りである) に対応する。

【 0 1 0 7 】

架橋性接着剤及び / 又はシーラント組成物：

本発明の主題はまた、第 3 に、以下を含む架橋性接着剤及び / 又はシーラント組成物である：

30

- ・本発明によるウレイド - アルキレン - アルコキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの少なくとも 1 つの組成物、及び
- ・少なくとも 1 つの充填剤。

【 0 1 0 8 】

好ましい一実施形態によれば、架橋性接着剤及び / 又はシーラント組成物は、以下を含み、

- ・前記コポリウレタン組成物の 10 % ~ 50 % (重量基準)、好ましくは 20 % ~ 45 % (重量基準)、より好ましくは 35 % ~ 45 % (重量基準)、及び
 - ・ 20 % ~ 60 % (重量基準)、好ましくは 30 % ~ 55 % (重量基準)、より好ましくは 40 % ~ 55 % (重量基準) の充填剤、
- これらの重量百分率は、前記組成物の総重量に基づいて表される。

40

【 0 1 0 9 】

本発明による組成物に使用することができる充填剤は、鉱物充填剤並びに有機充填剤及び鉱物充填剤の混合物から選択することができる。

【 0 1 1 0 】

使用することができる鉱物充填剤の例として、接着剤及び / 又はシーラント組成物の分野で慣用的に使用される任意の鉱物充填剤を使用することができる。これらの充填剤は、様々な形状の粒子の形態である。これらは、例えば、球状又は繊維状であってもよく、又は不規則な形状を有してもよい。

【 0 1 1 1 】

50

好ましくは、粘土、石英又は炭酸塩充填剤を使用する。

【0112】

より優先的には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属炭酸塩、より優先的には炭酸カルシウムなどの炭酸塩充填剤が使用される。

【0113】

これらの充填剤は、天然であってもよく、又は例えば有機酸、例えばステアリン酸、又は主にステアリン酸からなる有機酸の混合物を使用して処理されてもよい。

【0114】

中空ガラス微小球などの中空鉱物微小球、より具体的にはハウケイ酸カルシウムナトリウム又はアルミノケイ酸塩からなるものも使用することができる。

10

【0115】

使用することができる有機充填剤の例として、任意の有機充填剤、特に接着剤及び／又はシーラント組成物の分野で慣用的に使用される高分子充填剤を使用することができる。

【0116】

例えば、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリオレフィン、ゴム、エチレン／酢酸ビニル（EVA）、又はKevlar（登録商標）などのアラミド繊維を使用することができる。

【0117】

膨張性又は非膨張性熱可塑性樹脂ポリマーで作られた中空マイクロスフェアを使用することもできる。特に、塩化ビニリデン／アクリロニトリルで作られた中空マイクロスフェアを挙げることができる。

20

【0118】

好ましくは、PVCが使用される。

【0119】

使用することができる充填剤の平均粒径は、貯蔵中に本発明による接着剤及び／又はシーラント組成物中に沈降するのを防ぐために、好ましくは10ミクロン以下、より優先的には3ミクロン以下である。

【0120】

平均粒径は、分析される粒子試料の50%（体積基準）に対応する体積粒径分布について測定される。粒子が球形である場合、平均粒径はメジアン径（D₅₀又はD_{v50}）に対応し、これは、体積で粒子の50%が前記直径よりも小さいサイズを有するような直径に対応する。本出願では、この値はマイクロメートルで表され、規格NF ISO 13320-1（1999）に従ってMalvern型の機器でのレーザ回折によって決定される。

30

【0121】

有利には、本発明による組成物は、溶媒として水を含まない。したがって、本発明による組成物中の含水量は、有利には、前記組成物の総重量に対して5重量%未満、好ましくは3重量%未満、特に1重量%未満である。

【0122】

一実施形態によれば、本発明による組成物は、少なくとも吸湿剤、接着促進剤、可塑剤及び／又はレオロジー剤をさらに含んでもよい。

40

【0123】

好適な吸湿剤（乾燥剤）は、上記の通りである。前記組成物の重量に基づいて、0.5%～5%（重量基準）の間の組成物中の吸湿剤の量が一般に適している。

【0124】

これらの化合物のいくつかは、接着促進剤、特にアミノ、メルカプト又はエポキシ基を含有するトリアルコキシシランとしても作用し得る。与えられ得る例としては、以下が挙げられる。

・WackerによってGeniosil（登録商標）GF9の名称で販売されているN-（3-（トリメトキシシリル）プロピル）エチレンジアミン、又はその他

MomentiveによってSilquest A-1110の名称で販売されている

50

3 - アミノプロピルトリメトキシシラン。

【0125】

(前記組成物の重量に基づいて) 0.5% ~ 2%の量が一般に適切であろう。

【0126】

使用可能な可塑剤も上記の通りである。可塑剤は、一般に、前記組成物の重量に基づいて、5% ~ 20重量%、好ましくは10% ~ 15重量%の量で本発明による組成物に含まれる。

【0127】

使用することができるレオロジー剤は、接着剤及び/又はシーラント組成物の分野で慣用的に使用される任意のレオロジー剤である。

【0128】

好ましくは、チキソトロピー剤から選択され、より優先的には以下から選択される1つ以上のレオロジー剤を使用する。

- ・60 ~ 80 の範囲の温度に加熱することによって *in situ* で得られる、PVCと混和性の可塑剤中のPVCの懸濁液に対応するPVCプラスチック。これらのプラスチックは、特に刊行物 *Polyurethane Sealants*, Robert M. Evans, ISBN 087762-998-6 に記載されているものであり得る。

- ・Elementis から入手可能な Thixatrol (登録商標) AS8053 などのチキソトロピックポリアミド、

- ・ヒュームドシリカ、

- ・4, 4' - MDI などの芳香族ジイソシアネートモノマーとブチルアミンなどの脂肪族アミンとの反応から生じる尿素誘導体。そのような尿素誘導体の調製は、特に仏国特許出願公開第1591172号明細書に記載されている。

【0129】

本発明による組成物に含まれ得るレオロジー剤の総含有量は、前記組成物の重量に基づいて、1% ~ 40重量%、好ましくは5% ~ 30重量%、より優先的には10% ~ 25重量%で変化し得る。

【0130】

本発明による架橋性シーラント及び/又は接着剤組成物は、好ましくは無水環境、例えば前記組成物が水分から保護され、好ましくは光から保護されている密閉包装で保存される。

【0131】

好ましい一実施形態により、架橋性シーラント及び/又は接着剤組成物は、100%を超える破断点伸びを有する。本発明において、破断点伸びは、長さ20mm、幅4mm及び厚さ3mmの「ダンベル」タイプの試験片を使用して、規格NF ISO 37 (2012年3月)に従って測定される。

【0132】

好ましくは、前記組成物の破断点伸びは、150%以上、好ましくは200%以上である。

【0133】

架橋性シーラント及び/又は接着剤組成物を調製するための方法：

本発明はまた、本発明による架橋性シーラント及び/又は接着剤組成物を調製する方法に関し、前記調製方法は、前記組成物中に存在し得る成分が、一般に50以下、好ましくは5 ~ 45 の範囲、より良好には20 ~ 30 の範囲の温度で、本発明による非イオン性コポリウレタン組成物と混合される工程を含む。

【0134】

本発明によるイオン性シリル化コポリウレタンの組成物を製造するためのプロセスの1つの変形において、前記プロセスが可塑剤及び/又は溶媒の非存在下で、及び/又は吸湿剤の非存在下で行われる場合、前記可塑剤及び/又は溶媒及び/又は吸湿剤は、次いで、前記コポリウレタン組成物と混合された成分の中で、シーラント及び/又は接着剤組成物

10

20

30

40

50

の調製中に有利に導入される。可塑剤、溶媒及び吸湿剤は、上記の通りである。

【0135】

添加及び混合は、無水条件下で行う。

【0136】

架橋性接着剤及び／又はシーラント組成物を含む物品：

本発明の別の主題は、空気から保護された密閉包装中に本発明による架橋性接着剤及び／又はシーラント組成物を含む物品である。密閉包装は、好ましくは、ポリエチレン袋又はキャップ付きポリエチレンカートリッジである。

【0137】

2つの基材を組み立てるための方法：

10

最後に、本発明は、2つの基板を組み立てるための方法であって、

・本発明による架橋性接着剤及び／又はシーラント組成物を、常温で、0.2～5mmの間、好ましくは1～3mmの間の厚さの層の形態で、組み立てられるべき2つの基材の少なくとも一方の上にコーティングすることと、次いで

・2つの基材を効果的に接触させることと、
を含む、方法に関する。

【0138】

適切な基材は、例えば、ガラス、セラミック、コンクリート、金属又は合金（アルミニウム、鋼、非鉄金属、亜鉛メッキ金属など）などの無機基材；又は木材、プラスチック、例えばPVC、ポリカーボネート、PMMA、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエス 20
テル又はエポキシ樹脂などの有機基材（自動車分野におけるような）塗料でコーティングされた金属及び複合材料製の基材である。

【実施例】

【0139】

以下の実施例は、純粹に本発明の例示として与えられており、その範囲を限定するために解釈されるべきではない。

【0140】

実施例A（比較）：

1)トリメトキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンAの調製：

工程(i)：イソシアネート末端基を有するコポリウレタンの合成 30

以下を、攪拌機、加熱手段及び温度計を備え、真空ポンプに接続された1リットルの反応器に導入する。

・33.5mmolに等しい-OH官能の数に相当する、28mg KOH/gに等しいヒドロキシル価NOHを有する67.34gのAccclaim（登録商標）4200ポリプロピレングリコール、

・15gのDow Corning（登録商標）3074シルセスキオキサン、及び

・7.4mmolに等しい数の-OH官能の数に相当する0.5gのDMPA（134.13g/molに等しいモル質量）。

【0141】

混合物を減圧下で110で2時間放置して脱水する。 40

【0142】

次いで、窒素下で以下を導入するために、反応器を90に冷却する。

・222.3g/molに等しいモル質量の7.87gのイソホロンジイソシアネート（IPDI）、すなわち70.8mmolに等しい-NCO官能の数、及び

・0.15gのBorch（登録商標）KAT 315触媒（ネオデカン酸ビスマス）。

【0143】

導入される反応物の量は、1.73に等しい-NCO/-OHモル当量比に相当する。

【0144】

30.6mmolに等しい-NCO官能の数に相当する1.7%のNCO重量パーセン 50

トに達するまで混合物を撹拌し続ける。

【0145】

工程 (i i) : イソシアネート末端基を有するイオン性コポリウレタンの合成

次いで、40 で、0.38 g のトリエチルアミン (T E A) (101.19 g / m o l に等しいモル質量)、すなわち 3.75 m m o l を反応媒体に導入し、混合物を1時間撹拌したままにする。

【0146】

工程 (i i i) : イオン性シリル化コポリウレタンの合成

最後に、30.6 m m o l に等しい数の - N H - 官能の数に相当する、235.4 g / m o l に等しいモル質量の 7.2 g のアミノシラン (N - (3 - (トリメトキシシリル)

10

【0147】

- N C O / - N H - モル当量比は 1 に等しい。

【0148】

合わせた混合物を 40 に加熱し、反応が完了するまで、すなわち - N C O 官能のバンド特性が赤外分光法によってもはや検出できなくなるまで撹拌し続ける。

【0149】

次いで、1 g のビニルトリメトキシシラン (V T M O) を添加する。

【0150】

約 84 g のイオン性シリル化コポリウレタン、15 g の D o w C o r n i n g (登録商標) 3074 シルセスキオキサン及び 1 g の V T M O からなる混合物 100 g が得られる。この混合物は、水分から保護されたアルミニウムカートリッジに包装される。

20

【0151】

2) 1) で得られたイオン性シリル化コポリウレタン A を含むシーラント組成物 A の調製 :

シーラント A は、ラビッドミキサーでの単純な混合によって調製され、シーラント A の組成は、重量基準で以下に示される。

- ・ 38.11 重量 % の上記で得られたイオン性シリル化コポリウレタン A 混合物、
- ・ 1 μ m 未満の平均粒径を有する 45.18 重量 % の沈降炭酸カルシウム (S p e c i a l t y M i n e r a l s から入手可能な C a l o f o r t S V)、
- ・ 約 3 μ m の平均粒径を有する 9.6 重量 % の粉碎炭酸カルシウム (I m e r y s から入手可能な I m m e r s e a l 36 S)、
- ・ 3.28 % のチキソトロピー性ポリアミド (T h i x a t r o l A S 8053、E l e m e n t i s から入手可能)、
- ・ 2.83 重量 % の吸湿剤としてのビニルトリメトキシシラン (V T M O)、
- ・ 接着促進剤として 1 重量 % の 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン (M o m e n t i v e によって S i l q u e s t A - 1110 の名称で販売されている)。

30

【0152】

得られたシーラント組成物を 20 m b a r の減圧下で 15 分間撹拌した後、水分の存在を避けるためにポリエチレンカートリッジに包装する。

40

【0153】

次いで、組成物を以下の試験に供する。

【0154】

架橋時間の測定 :

架橋時間は、皮張り時間を決定することによって測定される。

【0155】

この目的のために、最初にシーラントのビーズ (長さ約 10 c m、直径約 1 c m) を厚紙支持体上に堆積させる。次に、低密度ポリエチレン (L D P E) 製のピペットの先端を使用して、皮膚が表面に形成する正確な時間を決定するために、シーラントの表面に最大

50

2 時間、1 分ごとに触れる。この試験は、湿度及び温度（23 及び 50 % 相対湿度）の制御条件下で行われる。

【0156】

得られた結果を分で表し、表 2 に示す。

【0157】

引張試験による破断応力及び破断点伸びの測定：

測定の原理は、可動ジョーが 100 mm / 分に等しい一定の速度で移動する引張試験装置において、架橋シーラント組成物からなる標準試験片を延伸すること、及び試験片が破断した瞬間に、加えられた引張応力（MPa）及び試験片の伸び（%）を記録することにある。

10

【0158】

標準試験片は、国際規格 ISO 37 に示されているように、ダンベル形状である。使用されるダンベルの狭い部分は、長さ 20 mm、幅 4 mm 及び厚さ 3 mm を有する。

【0159】

ダンベルを調製するために、上記のように包装された組成物を常温で適切な金型に押し出し、標準条件下（23 及び 50 % 相対湿度）で 14 日間架橋させる。

【0160】

この決定を 5 つのダンベルにわたって繰り返し、得られた平均を表 2 に示す。

【0161】

実施例 1 ~ 5（本発明による）：

20

1）トリメトキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの組成物の調製：

工程（i）において、Accclaim（登録商標）4200 を、表 1 に重量で示される量の Voranol（登録商標）EP1900、Voranol（登録商標）P2000 及び Terathane（登録商標）650 に置き換え、他の試薬及び成分については、表 1 にも示される重量で、実施例 A の方法を繰り返す。

2）1）で得られたシリル化コポリウレタンの組成物を含むシーラント組成物の調製：

このシーラントは、イオン性シリル化コポリウレタン A を 1）で得られたシリル化コポリウレタンの組成物に置き換えることを除いて、実施例 A 2）を繰り返すことによって調製される。

30

【0162】

結果を表 2 に示す。

表 1

40

50

トリメトキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの調製							
工程	成分	実施例 A (比較)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
(i)	Acclaim(登録商標) 4200(g)	67.34	—	—	—	—	—
	Voranol(登録商標) E P1900(B1、g)	—	55.81	47.58	40.20	39.83	32.33
	Voranol(登録商標) P2000(B2-1、g)	—	13.95	13.59	16.75	13.30	12.93
	Terathane(登録商標) 650(B2-2、g)	—	—	6.80	10.10	13.30	19.40
	B1/(B1+B2)(モル%)	—	67%	41%	29%	27%	18%
	B2/(B1+B2)(モル%)	—	33%	59%	71%	73%	82%
	Dow Corning(登録商標) 3074(g)	15	15	15	15	15	15
	DMPA(g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	DMPA/Acclaim(登録商標) 4200又はDMPA/(B1+B2)モル比	0.19	0.18	0.13	0.11	0.10	0.084
	IPDI(g)	7.87	8.01	9.80	10.81	11.49	13.11
	Borchi(登録商標) KAT 315(g)	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
(ii)	—NCO/—OH当量モル比	1.73	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2
	TEA(g)	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
(iii)	TEA/DMPA当量モル比	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	Dynasylan(登録商標) 1189(g)	7.2	5.24	5.24	5.24	5.24	5.24
	—NCO/—NHモル当量比	1	1	1	1	1	1
	VTMO(g)	1	1	1	1	1	1

表 2

シリル化シーラントに関する結果						
	実施例 A	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
架橋時間(分)	30	20	40	35	30	28
引張試験—破断応力(MPa)	4	3.0	3.4	3.2	3.8	3.5
引張試験—破断点伸び(%)	85	180	160	250	280	245

実施例 6 ~ 9 (本発明による) :

実施例 4 のトリメトキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの組成物を調製するための方法を繰り返し、工程 (i i) において、T E A を表 1 ' に示すアミンで置き換える。使用した試薬及び成分の量を表 1 ' に示す。

【 0 1 6 4 】

このようにして得られたコポリウレタン組成物を用いて、実施例 A (2) のシーラントの調製も繰り返す。結果を表 2 ' に示す。

【 0 1 6 5 】

これらの結果表から、実施例 1 ~ 9 によるイオン性シリル化コポリウレタンの組成物は、実施例 A のイオン性シリル化コポリウレタンと比較して、完全に有利には、同等の架橋時間の間、完全に許容可能な破断強度 (3 M p a 付近) 及びその破断点伸び (1 5 0 % 超) が、実施例 A に対応するシリル化シーラントと比較して、非常に有意に増加する接着シールを提供するシリル化シーラントを得ることを可能にすることが明らかである。

表 1 '

トリメトキシシラン末端基を有するイオン性シリル化コポリウレタンの調製					
工程	成分	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
(i)	Voranol(登録商標)EP1900 (B1、g)	39.65	39.71	39.77	39.54
	Voranol(登録商標)P2000 (B2-1、g)	13.22	13.24	13.26	13.18
	Terathane(登録商標)650 (B2-2、g)	13.22	13.24	13.26	13.18
	Dow Corning(登録商標)3074 (g)	15	15	15	15
	B1 / (B1 + B2) (モル%)	27	27	27	27
	B2 / (B1 + B2) (モル%)	73	73	73	73
	DMPA(g)	0.5	0.5	0.5	0.5
	DMPA / (B1 + B2) モル比	0.10	0.10	0.10	0.10
	IPDI(g)	11.46	11.45	11.5	11.43
	Borchi(登録商標)KAT 315(g)	0.15	0.15	0.15	0.15
(ii)	-NCO / -OH 当量モル比	1.27	1.27	1.27	1.27
	DCHMA(g)	0.73			
	DBU(g)		0.57		
	DABCO(g)			0.42	
	THA(g)				1.01
(iii)	アミン / DMPA 当量モル比	1	1	0.9	1
	Dynasylan(登録商標)1189 (g)	5.22	5.23	5.23	5.2
	-NCO / -NH 当量モル比	1	1	1	1
	VTMO(g)	1	1	1	1

表 2 '

10

20

30

40

50

シリル化シーラントに関する結果				
	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
架橋時間 (分)	15	35	35	28
引張試験－破断応力 (MPa)	3.5	2.8	3.2	3.3
引張試験－破断点伸び (%)	255	315	285	295

【外国語明細書】

[2023071609000046.pdf](#)

[2023071609000047.pdf](#)

[2023071609000048.pdf](#)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 9 J 11/04 (2006.01)
C 0 9 K 3/10 (2006.01)

F I

C 0 9 J 11/04
C 0 9 K 3/10

D