

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5581199号
(P5581199)

(45) 発行日 平成26年8月27日(2014.8.27)

(24) 登録日 平成26年7月18日(2014.7.18)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 65/336 (2006.01) CO8G 65/336

請求項の数 28 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-500971 (P2010-500971) (86) (22) 出願日 平成20年3月26日(2008.3.26) (65) 公表番号 特表2010-522802 (P2010-522802A) (43) 公表日 平成22年7月8日(2010.7.8) (86) 国際出願番号 PCT/US2008/003949 (87) 国際公開番号 W02008/118460 (87) 国際公開日 平成20年10月2日(2008.10.2) 審査請求日 平成23年3月18日(2011.3.18) (31) 優先権主張番号 11/728,898 (32) 優先日 平成19年3月27日(2007.3.27) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(73) 特許権者 508229301 モメンティブ パフォーマンス マテリア ルズ インコーポレイテッド アメリカ合衆国ニューヨーク州12188 , ウォーターフォード, ハドソン・リバー ・ロード・260 (74) 代理人 100087642 弁理士 古谷 聡 (74) 代理人 100076680 弁理士 溝部 孝彦 (74) 代理人 100121061 弁理士 西山 清春</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加水分解性シリル化ポリマーを作製するためのプロセス

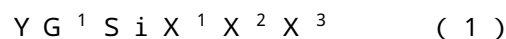
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

湿気硬化型加水分解性シリル化ポリマーを作製するための方法であって、実質的に無水環境下で、および任意選択で高温において、(a)少なくとも一つの加水分解性ハロヒドロカルビルシラン、(b)少なくとも一つのシアン酸の塩、および(c)少なくとも一つの活性水素含有ポリマー、ならびに任意選択で少なくとも一つの触媒および/もしくは不活性な溶媒を反応させることを含有する、方法。

【請求項2】

前記加水分解性ハロカルビルシランが一般式(1)：



を有し、
 式中、

Yの各々が、クロロ、プロモ、およびイオドからなる群より独立して選択され；

G¹の各々が独立して、任意選択で一つもしくはそれ以上の酸素原子で置換されたヘテロ原子を含有し、1から20個の炭素原子を含有するアルキレン、アルケニレン、およびアラルキレンからなる群より選択される、二価のヒドロカルビレン基であり；

X¹の各々が独立して、R¹O-、R¹C(=O)O-、R¹R²C=NO-、およびR¹R²NO-からなる群より選択される加水分解性基であり、式中、R¹およびR²の各々が、独立して、水素、ならびに1から10個の炭素原子を含有する、アルキル、アルケニル、アリール、およびアラルキルからなる群より選択される一価のヒドロカルビルで

あり；

X^2 の各々が、独立して、 R^1O- 、 $R^1C(=O)O-$ 、 $R^1R^2C=NO-$ 、 R^1R^2NO- 、および R^3- からなる群より選択され、式中、 R^1 、 R^2 および R^3 の各々が、独立して、水素、ならびに 1 から 10 個の炭素原子を含有する、アルキル、アルケニル、アリール、およびアラルキルからなる群より選択される一価のヒドロカルビルであり；

X^3 の各々が、独立して、 R^1O- 、 $R^1C(=O)O-$ 、 $R^1R^2C=NO-$ 、 R^1R^2NO- 、および R^3- からなる群より選択され、式中、 R^1 、 R^2 および R^3 の各々が、独立して、水素、ならびに 1 から 10 個の炭素原子を含有する、アルキル、アルケニル、アリール、およびアラルキルからなる群より選択される一価のヒドロカルビルである

10

請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

Y が、 $Cl-$ 、 $Br-$ 、および $I-$ からなる群より選択され、 G^1 が、Y 基と置換される炭素原子が第一炭素原子であるヒドロカルビレン基である、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

G^1 が少なくとも 2 つの炭素原子を含有し、Y 基を含有する炭素と近接する炭素原子が、少なくとも一つの水素を含有する、請求項 2 もしくは 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

G^1 が、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、3 - メチルペンチレン、ビス - (エチレン) シクロヘキサン、 $-CH_2CH=CH-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)=CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2C_6H_4CH_2CH_2-$ 、および $-CH_2CH_2OC_6H_4OCH_2CH_2-$ からなる群より選択される、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

20

【請求項 6】

X^1 が、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、プロポキシ、およびブトキシからなる群より選択される、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 7】

X^2 および X^3 が、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、プロポキシ、ブトキシ、メチル、エチル、プロピル、フェニル、および 2 - フェニルエチルからなる群より選択される、請求項 2 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

30

【請求項 8】

前記加水分解性ハロカルビルシランが、クロロプロピルトリメトキシシラン、プロモプロピルトリメトキシシラン、クロロブチルジメチルエトキシシラン、クロロプロピルトリエトキシシラン、クロロプロピルメチルジメトキシシラン、クロロブチルフェニルメチル - n - プロポキシシラン、イオドプロピルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリプロピルオキシシラン、クロロメチルジエトキシメチルシラン、メチルクロロメチルジメトキシシラン、クロロメチルジプロピルオキシメチルシラン、クロロメチルエトキシジメチルシラン、クロロメチルメトキシジメチルシラン、トリエトキシクロロメチルシラン、2 - クロロエチルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、6 - クロロヘキシルトリプロポキシシラン、2 - クロロエチルジエトキシメチルシラン、3 - クロロプロピルジメトキシメチルシラン、4 - (2 - クロロエチル) フェニルジプロピルオキシメチルシラン、2 - クロロエチルエトキシジメチルシラン、および 3 - クロロプロピルメトキシジメチルシランからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

40

【請求項 9】

前記シアン酸塩が、シアン酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸ルビジウム、シアン酸バリウム、シアン酸ストロンチウム、シアン酸銀、シアン酸鉛

50

、シアン酸水銀、シアン酸カルシウムなど、ならびにシアン酸アンモニウム、およびシアン酸ホスホニウムから選択される少なくとも一つである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記シアン酸塩が、シアン酸カリウムである、請求項 9 に記載のプロセス。

【請求項 11】

前記水素含有ポリマーが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルファ置換グリコールをベースとするポリオール、ヒドロキシ基末端ポリウレタン、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのコポリマー、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのコポリマー、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンジオール、ポリカプロラクトンジオール、シラノール、シロキサン骨格を有する脂肪酸ジオール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、第一級アミン、第二級アミン、およびカルボン酸からなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

10

【請求項 12】

前記ポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、アクリル成分を付加したポリオール、アクリル成分を分散したポリオール、スチレン成分を付加したポリオール、スチレン成分を分散したポリオール、ビニル成分を付加したポリオール、ビニル成分を分散したポリオール、尿素成分を分散したポリオール、ポリカルボネートポリオール、ポリオキシプロピレンポリエーテルポリオール、混合ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンジオール、ポリオキシアルキレンジオール、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、ポリカプロラクトントリオールからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 11 に記載のプロセス。

20

【請求項 13】

前記ポリオールが、300 から 25,000 までの数平均分子量を有する、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 14】

前記ポリオールが、1,000 から 16,000 までの数平均分子量を有する、請求項 13 に記載のプロセス。

30

【請求項 15】

前記ヒドロキシル末端ポリウレタンが、0.2 から 0.95 までの NCO 対 OH のモル比で作製される、請求項 11 に記載のプロセス。

【請求項 16】

前記溶媒が、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ガンマ - ブチロラクトン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、およびジエチレングリコールジエチルからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 17】

前記溶媒が、N, N - ジメチルホルムアミドである、請求項 16 に記載の方法。

40

【請求項 18】

前記触媒が相転移触媒である、請求項 1 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 19】

前記相転移触媒が、テトラ - n - ブチルホスホニウムブロミド、テトラ - n - ブチルホスホニウムクロリド、メチルトリ - n - ブチルホスホニウムクロリド、メチルトリ - n - ブチルホスホニウムプロミド、n - ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、n - ブチルトリフェニルホスホニウムクロリド、メチルトリフェニルホスホニウムクロリド、およびメチルトリフェニルホスホニウムプロミドからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 18 に記載のプロセス。

50

【請求項 20】

前記相転移触媒が、メチルトリフェニルホスホニウムクロリド、*n*-ブチルトリフェニルホスホニウムブロミド、およびテトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロミドからなる群より選択される少なくとも一つである、請求項 19 に記載のプロセス。

【請求項 21】

スズ、チタン、トリアルキルスズヒドロキシド、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズジアルコキシド、もしくはジアルキルスズジクロリド、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される少なくとも一つの追加の触媒をさらに含有する、請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 22】

前記触媒が、トリメチルスズヒドロキシド、トリブチルスズヒドロキシド、トリオクチルスズヒドロキシド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジラウリルスズオキシド、ジブチルスズビス(イソプロポキシド)、ジブチルスズ-ビス(2-ジメチルアミノペンチレート)、ジブチルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリドなど、ならびにそれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 21 に記載のプロセス。

【請求項 23】

前記溶媒が、加水分解性ハロヒドロカルビルシランの量に基づいて、100 から 1000 重量パーセントの量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 24】

前記溶媒が、加水分解性ハロヒドロカルビルシランの量に基づいて、200 から 800 重量パーセントの量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 25】

前記溶媒が、加水分解性ハロヒドロカルビルシランの量に基づいて、400 から 600 重量パーセントの量で存在する、請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 26】

前記反応温度が、80 から 140 である、請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 27】

前記反応温度が、90 から 120 である、請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【請求項 28】

前記反応温度が、100 から 110 である、請求項 1 ~ 25 のいずれか 1 項に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のシリルオルガノハライド、特にアルファ置換ハロアルキルアルコキシシランと、シアン酸の塩とを活性水素官能性ポリマーの存在下において、特定の加水分解性シリル化ポリマー、特にアルファ置換アルキルアルコキシシリル末端ポリマーを作製するための新規プロセスに関する。

【背景技術】

【0002】

加水分解性シリル化ポリマーは、コーティング剤、接着剤、ガスケット、封止剤などの室温湿気硬化型組成物を作製するのに有用である。本質的に、アルファ置換アルキル加水分解性シリル末端ポリウレタンポリマーの速硬化性の性質は、そのガンマ置換の相同物と比較して、それらが潜在的に環境的に有害なスズ触媒のより少ない量の利用を可能にし、有害性大気汚染物質が含まれない硬化性組成物を提供するために、それらを望ましくする。

【0003】

加水分解性シリル化ポリマーの作製は当分野に公知である。加水分解性シリル化ポリマ

10

20

30

40

50

ーを作製するための一般に用いられる商業的な方法は、一般的に2つのステップを含む。第1のステップは、対応するカルバマト官能性加水分解性シランを高温減圧下で加熱することによるイソシアナト置換加水分解性シランの合成を含む。このステップは、それによって生成するイソシアナト官能性シランの、反応物と副産物からの並列で効果的な分離ならびに次に続く精製を可能にする特別な反応器におけるカルバマト官能性シランの効果的でなく、費用のかかる粉碎を必要とする。イソシアナト置換シランの高い反応性のため、使用前のそれら物質の保存の間にイソシアナト基の重合化とシリル基の加水分解とを防ぐための特別な対応が必要となる。第2のステップにおいて、イソシアナト官能性シランは、別に構成された反応器においてポリオールのような活性水素含有ポリマーと反応する。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

独創的に、イソシアナト官能性シランを最初にに作製し、精製し、貯蔵する必要性も続いてそれらに対応する活性水素官能性ポリマーと反応させる必要性もなく、加水分解性シリル化ポリマーを1ステップで作製できることを今ここで発見した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は湿気硬化型加水分解性シリル化ポリマーを作製するプロセスを提供し、それは実質的に無水環境下で、および任意選択で高温において、(a)少なくとも一つの加水分解性ハロヒドロカルビルシラン、(b)少なくとも一つのシアン酸の塩、および(c)少なくとも一つの活性水素含有ポリマー、ならびに任意選択で少なくとも一つの触媒および/もしくは不活性な溶媒を反応させることを含有する。

【発明の効果】

【0006】

本発明の加水分解性シリル化ポリマーは、それを建築、自動車、船舶、航空、民生および産業の用途におけるコーティング剤、接着剤、封止剤へと好適にさせる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、加水分解性シリル化ポリマーの作製の新しい1ステップのプロセスを志向する。この独創的プロセスにおいて、少なくとも一つの加水分解性基を含有するハロヒドロカルビルシランとシアン酸の塩との反応によって得られる「その場で(in-situ)」生成するイソシアナトヒドロカルビルシランが、活性水素ポリマーと、任意選択で、有機溶媒中および/もしくは触媒の存在下で、そして任意選択で高温で反応して、加水分解性シリル化ポリマーを得る。

【0008】

加水分解性シリル化ポリマーを作製する1ステップのプロセスは、ハロヒドロカルビルシランとシアン酸の塩との有機溶媒中の反応によって生じるイソシアナトヒドロカルビルシランの、水素活性ポリマーとより詳細にヒドロキシ官能性ポリマーとによるその場での捕捉を含む。

【0009】

そのように、本プロセスはさまざまなタイプの活性水素含有ポリマーを用いる事が出来る。一実施態様において、それらの活性水素含有ポリマーは、さまざまな分子量のポリエチレングリコール；さまざまな分子量のポリプロピレングリコール；ポリブチレングリコール、ポリヘキシレングリコールなどのようなアルファ置換グリコールをベースとするポリオール；ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールおよびポリプロピレングリコールのコポリマー、ならびにポリプロピレングリコールなどを反応させて生成するポリウレタン；ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのコポリマー；ポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール；ポリブタジエンジオール；ポリカプロラクトンジオール；シラノール；シロキサン骨格を有する脂肪酸ジオール；テトラオールおよびペンタオールのようなトリオールおよび高官能性ポリオ

10

20

30

40

50

ール；例えば *Jeffamine* (アミン末端ポリプロピレングリコール) のような第一級アミンおよび第二級アミンのような任意の他の活性水素含有化合物；そしてカルボン酸などの非限定的な例のようなヒドロキシ官能性ポリマーを含み、この反応に用いられ得る。

【0010】

他の実施態様において、好適なポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリエステルエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、アクリル成分を付加したポリオール、アクリル成分を分散したポリオール、スチレン成分を付加したポリオール、スチレン成分を分散したポリオール、ビニル成分を付加したポリオール、ビニル成分を分散したポリオール、尿素成分を分散したポリオール、そしてポリカルボナートポリオール、ポリオキシプロピレンポリエーテルポリオール、混合ポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)ポリエーテルポリオール、ポリブタジエンジオール、ポリオキシアルキレンジオール、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、ポリカプロラクトントリオール、ならびに、モノール、ジオール、トリオール、および高官能性ポリオールのようさまざまな活性水素成分のポリオールの混合物を含む。

【0011】

さらの他の実施態様において、ポリエーテルポリオールの非限定的な具体例は、ポリオキシアルキレンポリオール、特に直鎖および分岐のポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール、それらのコポリマー、およびそれらの組合せである。グラフト(*graft*)または修飾されたポリエーテルポリオールは、典型的にはポリマーポリオールと呼ばれ、エチレン性の不飽和モノマーを内部に分散した少なくとも1つのポリマーを有するポリエーテルポリオールである。修飾されたポリエーテルポリオールの非限定的な代表例は、ポリ(スチレンアクリロニトリル)またはポリ尿素を分散したポリオキシプロピレンポリエーテルポリオール、ならびにポリ(スチレンアクリロニトリル)またはポリ尿素を分散したポリ(オキシエチレン/オキシプロピレン)ポリエーテルポリオールが含まれる。グラフトまたは修飾されたポリエーテルポリオールは、分散したポリマー固体を含有する。本発明の適切なポリエステルは、無水フタル酸(PA)、テレフタル酸ジメチル(DMT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、および脂肪族ポリエステルなどで作製されるものような芳香族ポリエステルポリオールを含むが、それらに限定されない。本発明の一実施態様において、ポリエーテルポリオールは、Bayer AGからのARCOL(登録商標)ポリオールU-1000、Hyperlite(登録商標)E-848、Dow BASFからのVoranol(登録商標)、StepanからのStepanpol(登録商標)、InvistaからのTerate(登録商標)、およびそれらの組合せからなる群から選択される。

【0012】

同様に、ヒドロキシル基末端ポリウレタンは、ここで上述される別のポリオールと、2,4-トルエンジイソシアナート(TDI)、2,6-トルエンジイソシアナート、4,4'-ジフェニル-メタンジイソシアナート(MDI)、2,4'-ジフェニル-メタンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート(「IPDI」)、4,4'-ジシクロヘキシルメタン-ジイソシアナートイソマー、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)、Desmodur Nなど、およびそれらの混合物のようなジイソシアナートの非限定的例のようなジイソシアナートおよび/もしくはポリイソシアナートとを反応させることにより得られる。

【0013】

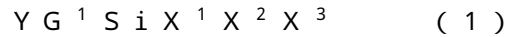
ポリオールもしくはヒドロキシル末端ポリウレタンの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフによりポリスチレンの標準に対して測定されるとき、詳細にはモル当たり300と25,000グラムの間、より詳細にはモル当たり1,000と16,000グラムの間、さらにより詳細にはモル当たり5,000と14,000グラムの間、もっとも詳細にはモル当たり8,000と12,000グラムの間範囲にある。

【0014】

本発明に有用な活性ヒドロキシル末端ポリウレタンを作製するために、イソシアナト当量(-NCO基)に対して少しモル過剰のヒドロキシル当量(-OH基)が、ヒドロキシル基を持つポリマー鎖を終わらせるために少なくとも用いられる。NCO対OHの詳細なモル比は約0.2から0.95までであり、より詳細には0.5と0.85との間であり、用いられるポリオールに依存する。

【0015】

ここでの一実施態様において、加水分解性シリル化ポリマーを製造するための本発明の実施に用いられる反応物は式(1)：



10

の一つもしくはそれ以上のハロ置換ヒドロカルビルシランであり、
式中、

Yの各々は、クロロ、ブromo、およびイオドからなる群より独立して選択され；

G¹の各々は独立して、任意選択で一つもしくはそれ以上の酸素原子で置換されたヘテロ原子を含有し、1から20個の炭素原子を含有するアルキレン、アルケニレン、およびアラルキレンからなる群より選択される、二価のヒドロカルビル基であり；

X¹の各々は独立して、R¹O-、R¹C(=O)O-、R¹R²C=NO-、およびR¹R²NO-からなる群より選択される加水分解性基であり、式中、R¹、R²およびR³の各々は、独立して、水素、ならびに1から10個の炭素原子を含有する、アルキル、アルケニル、アリール、およびアラルキルからなる群より選択される一価のヒドロカルビルであり；

20

X²の各々は、独立して、R¹O-、R¹C(=O)O-、R¹R²C=NO-、R¹R²NO-、およびR³-からなる群より選択され、式中、R¹、R²およびR³の各々は、独立して、水素、ならびに1から10個の炭素原子を含有する、アルキル、アルケニル、アリール、およびアラルキルからなる群より選択される一価のヒドロカルビルであり；

X³の各々は、独立して、R¹O-、R¹C(=O)O-、R¹R²C=NO-、R¹R²NO-、およびR³-からなる群より選択され、式中、R¹、R²およびR³の各々は、独立して、水素、ならびに1から10個の炭素原子を含有する、アルキル、アルケニル、アリール、およびアラルキルからなる群より選択される一価のヒドロカルビルである。

30

【0016】

位置実施態様において、Yの非限定的な具体例は、Cl-、Br-、およびI-であり、より具体的には、Br-、およびCl-であり、もっとも詳細にはCl-である。

【0017】

他の実施態様において、G¹は詳細には、Y基と置換される炭素原子が第一炭素原子であるヒドロカルビル基である。さらに他の実施態様において、G¹基が少なくとも2つの炭素原子を含有するとき、Y基を含有する炭素と近接する炭素原子が、少なくとも一つの水素を、そしてより詳細には二つの炭素を含有する。なおも他の実施態様において、G¹の非限定的な具体例は、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、3-メチルペンチレン、ビス-(エチレン)シクロヘキサンのようなアルキレン；-CH₂CH=CH-、-CH₂CH=CHCH₂-、-CH₂CH₂CH(CH₃)=CH₂CH₂-のようなアルケニレン；-CH₂CH₂C₆H₄CH₂CH₂-、-CH₂CH₂OC₆H₄OC₆H₄CH₂CH₂-（式中、C₆H₄はフェニレン基を表す）のようなアラルキレンなどを含む。

40

【0018】

他の実施態様において、X¹はR¹Oであり、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、プロポキシ、ブトキシ、そして、より詳細にはメトキシおよびエトキシの非限定的な具体例を含む。

【0019】

50

さらに他の実施態様において、 X^2 および X^3 は、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、プロポキシ、ブトキシ、そしてより詳細にはメトキシおよびエトキシの非限定的な具体例を含む R^1O- ; ならびに、メチル、エチル、プロピル、フェニル、2 - フェニルエチル、そしてより詳細にはメチルおよびエチルの非限定的な具体例を含む R^3 ; からなる群より選択される。

【0020】

本発明の一実施態様において、用いるのに適した加水分解性アルファクロロメチルシランは、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリプロポキシシラン、クロロメチルジエトキシメチルシラン、クロロメチルジメトキシメチルシラン、クロロメチルジプロピルオキシメチルシラン、クロロメチルエトキシジメチルシラン、クロロメチルメトキシジメチルシラン、およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである。

10

【0021】

本発明の他の実施態様によると、用いるのに適した加水分解性ハロヒドロカルビルシランは、2 - クロロエチルトリエトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、6 - クロロヘキシルトリプロポキシシラン、2 - クロロエチルジエトキシメチルシラン、3 - クロロプロピルジメトキシメチルシラン、4 - (2 - クロロエチル) フェニルジプロピルオキシメチルシラン、2 - クロロエチルエトキシジメチルシラン、3 - クロロプロピルメトキシジメチルシラン、およびそれらの混合物からなる群より選択される少なくとも一つである。

20

【0022】

加水分解性シリル化ポリマーの硬化に必要な時間は、 G^1 基の構造に部分的に依存する。ケイ素原子とカーバメート官能基の窒素原子との間に単一の炭素原子のみを含有する加水分解性シリル化ポリマーは、二つもしくはそれ以上の炭素もしくは酸素原子が、ケイ素原子と窒素原子とを分離するときよりもかなり急速に加水分解する。環状もしくは分岐の二価のヒドロカルビレン G^1 基は、硬化速度をさらに遅くする。一実施態様において、所望の硬化速度を達成するために、加水分解性シリル化ポリマーを作製する方法において、加水分解性ハロヒドロカルビルシランの混合物が用いられる。反応物の非限定的な具体例は、クロロメチルトリメトキシシランと3 - クロロプロピルトリメトキシシランとの混合物、クロロメチルトリメトキシシランと5 - クロロ - 3 - メチルペンチルトリメトキシシランとの混合物、クロロメチルトリメトキシシランと2 - クロロエチルトリメトキシシランとの混合物などを含む。 G^1 が一つの炭素であるハロアルキルシラン対 G^1 が2から30個の炭素原子であるハロアルキルシランのモル比は約95対5であり、より詳細には80対20であり、そしてもっとも詳細には80対60である。他の実施態様において、別の G^1 基を含有する加水分解性シリル化ポリマーと一緒に混合できる。

30

【0023】

本発明のプロセスの他の実施態様によると、本発明のプロセスの反応物はシアン酸の塩であり、それは活性水素含有ポリマーの存在下において加水分解性ハロヒドロカルビルシランと反応し、加水分解性シリル化ポリマーを産生する。本発明の実施において用いられ得るシアン酸塩は、シアン酸金属であり、例えば、シアン酸リチウム、シアン酸ナトリウム、シアン酸カリウム、シアン酸ルビジウム、シアン酸バリウム、シアン酸ストロンチウム、シアン酸銀、シアン酸鉛、シアン酸水銀、シアン酸カルシウムなど、ならびにシアン酸アンモニウム、およびシアン酸ホスホニウムであるがそれらに限定されない。本発明のプロセスの一具体例によると、シアン酸塩はシアン酸カリウムである。

40

【0024】

本発明の他の実施態様において、シアン酸の塩を、相転移触媒の存在下において高温で、そして、制御された反応速度で、もしくは制御された反応温度と触媒量のような反応条件で、加水分解性ハロヒドロカルビルシラン、およびヒドロキシ官能性ポリマーの非限定的例のような活性水素含有ポリマーと反応させることによって、加水分解性シリル化ポリマーを作製する新規のプロセスが用いられる。

50

【 0 0 2 5 】

相転移触媒の例は、テトラ - n - ブチルホスホニウムブロミド、テトラ - n - ブチルホスホニウムクロリド、メチルトリ - n - ブチルホスホニウムクロリド、メチルトリ - n - ブチルホスホニウムプロミド、n - ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド、n - ブチルトリフェニルホスホニウムクロリド、メチルトリフェニルホスホニウムクロリド、およびメチルトリフェニルホスホニウムプロミドのような第四級ホスホニウム塩を含み、特に好ましいのはメチルトリフェニルホスホニウムクロリド、n - ブチルトリフェニルホスホニウムプロミド、およびテトラ - n - ブチルホスホニウムプロミドである。

【 0 0 2 6 】

本発明の他の実施態様によると、加水分解性シリル化ポリマーを作製する新規のプロセスは、有機溶媒の存在下もしくは非存在下において実施されるが、有機溶媒の使用、特に極性非プロトン性溶媒の使用が好ましい。有機溶媒が用いられるとき、量は好ましくは、100から1000重量パーセント、より好ましくは20から800重量パーセント、そしてもっとも好ましくは400から600重量パーセントであり、それぞれの場合において、供給される加水分解性八口カルビルシラン化合物に基づく。

【 0 0 2 7 】

有機極性プロトン性溶媒の例は、たとえば、アセトン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ガンマ - ブチロラクトン、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびジエチレングリコールジエチルエーテルのような反応を助けるものを含み、特に好ましいのは、アセトン、N, N - ジメチルホルムアミド、およびN - メチル - 2 - ピロリドン、もっとも好ましいのはN, N - ジメチルホルムアミドである。

【 0 0 2 8 】

本発明の具体的な一実施態様によると、溶媒はジメチルホルムアミドである。

【 0 0 2 9 】

本発明の実施態様によると、加水分解性シリル化ポリマーを作製するための新規のプロセスは、室温もしくは約80から約140までの高温下において実施される。本発明の他の実施態様において、プロセスは約90から約120の温度で実施される。さらに他の実施態様において、プロセスは約100から約110度の温度で実施される。

【 0 0 3 0 】

本発明のプロセスにおいて、追加の触媒が使用できる。この目的のための好適な追加の触媒は、オルガノアミンおよびオルガノスズ化合物を含む。他の金属触媒をオルガノスズ化合物の代わりに、もしくはオルガノスズ化合物に加えて使用できる。追加の触媒の非限定的な好適な例は、ビス(2, 2' - ジメチルアミノ)エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチレンジアミン、1, 8 - ジアザピシクロ[5.4.0]ウンデス - 7 - エン、トリエチルアミン、N - メチルモルホリン、N, N - エチルモルホリン、N, N - ジメチルベンジルアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ブタンジアミン、ペンタメチルジプロピレントリアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、2 - {[2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ)エチル]メチルアミノ}エタノール、ピリジンオキシドなどのような第四級アミン；アルカリおよびアルカリ土類金属水酸化物、アルカリおよびアルカリ土類金属水アルコキシド、アルカリおよびアルカリ土類金属水フェノキシドなどのような強塩基；塩化第二鉄、塩化第一スズ、三塩化アンチモン、硝酸ビスマス、塩化ビスマスなどのような強酸の酸金属塩；アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセテート、サリシルアルデヒド、シクロペンタノン - 2 - カルボキシレート、アセチルアセトンイミン、ビス - アセチルアセトン - アルキレンジイミン、サリシルアルデヒドイミンなどと、Be、Mg、Zn、Cd、Pb、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、NiもしくはMoO₂⁺⁺、UO₂⁺⁺のようなイオンなどから得られるもののようなさまざまな金属のキレート；Ti(OR)₄、Sn(OR)₄、Sn(OR)₂、Al(OR)₃〔式中、Rは1から約12個の炭素原子のアルキルもしくは

10

20

30

40

50

アリールである) などのような様々な金属のアルコラートおよびフェノレート、ならびにこの方法もしくは他の相同の方法によって得られる公知のチタンのキレートのような、アルコラートとカルボン酸、ベータ - ジケトン、および 2 - (N , N - ジアルキルアミノ) アルカノールとの反応産物 ; たとえば、酢酸ナトリウム、ラウリル酸カリウム、ヘキサ酸カルシウム、酢酸スズ、オクチル酸スズ、オレイン酸スズ、オクタン酸鉛、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸コバルトのような金属乾燥剤などのような、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Al、Sn、Pb、Mn、Co、Bi、およびCuのような様々な金属との有機酸の塩 ; 四価のスズ、三価および五価のAs、Sb、およびBiの有機金属誘導体、ならびに鉄もしくはコバルトの金属カルボニル ; そして、それらの組み合わせを含む。具体的一実施態様において、カルボン酸のジアルキルスズ塩であるオルガノスズ化合物は、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレアート、ジラウリルスズジアセテート、ジオクチルスズジアセテート、ジブチルスズ - ビス (4 - メチルアミノベンゾエート)、ジブチルスズジラウリルメルカプチド、ジブチルスズ - ビス (6 - メチルアミノカプロエート) など、ならびにそれらの組み合わせの非限定的な例を含んでよい。同様に、他の具体的な実施態様において、トリアルキルスズヒドロキシド、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズジアルコキシド、もしくはジアルキルスズジクロリド、ならびにそれらの組み合わせを使用できる。これらの化合物の非限定的な例は、トリメチルスズヒドロキシド、トリブチルスズヒドロキシド、トリオクチルスズヒドロキシド、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジラウリルスズオキシド、ジブチルスズビス (イソプロポキシド)、ジブチルスズ - ビス (2 - ジメチルアミノペンチレート)、ジブチルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリドなど、ならびにそれらの組み合わせを含む。

10

20

【 0 0 3 1 】

本発明の一実施態様によると、上述の加水分解性シリル化ポリマーを混合する一液型および二液型封止剤、接着剤もしくはコーティング剤配合物が、シリル化ポリマーと、充填剤、可塑剤、揺変剤、坑酸化剤、UV安定剤、界面活性剤、消泡剤、接着促進剤および/もしくは硬化触媒の一つもしくはそれ以上のような、当業者に既知の通常の機能性添加剤の任意のものとを一緒に混合することによって作製される。

【 0 0 3 2 】

本発明の湿気硬化型ポリマーの消費市場向けの混合は、様々な形態の建築、自動車用途、民生用途、産業用途、工業組立品、例えば、屋根、タンクおよびパイプの設置のために使用されるポリウレタン泡、例えばRV悪路車、トレーラーなどの輸送用途を含む。

30

【 0 0 3 3 】

独創的なプロセスに用いられる成分を、おたがい、どのような順番でも混合できる。反応が所望の割合の完了へ達したのち、生じる加水分解性シリル化ポリマーは、それ自体既知の方法、すなわちろ過、蒸留による濃縮、共溶媒による希釈、ろ過と蒸留によって、分離され精製される。

【 0 0 3 4 】

以下の実施例は、すべての部およびパーセンテージは他に記載が無い限り重量によるものであり、周囲環境の圧、すなわち約 1 0 0 h P a で、そして通常、1 0 ~ 2 4 時間の期間で、9 0 ~ 1 2 0 の範囲の温度で実施された。実施例に報告されるすべての粘度は 2 5 で測定された。実施例に記載されるすべての反応は、窒素を含む不活性ガス環境において実施された。

40

【 実施例 】

【 0 0 3 5 】

実施例 1 : アルファ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成 :

【 0 0 3 6 】

5 . 0 g のクロロメチルトリメトキシシラン、2 . 9 g のシアン酸カリウム、および乾燥ジメチルホルムアミド (2 5 m l) 中の 6 . 2 5 g のポリプロピレングリコール (M n ~ 4 2 5 、 A l d r i c h から入手可能) の溶液 / 分散液が 9 0 から 1 2 0 で徐々に

50

加熱され、24時間還流された。反応の開始から6時間後に、50ppmのスズ溶媒、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)の添加によって反応が実施された。続いて、混合物は室温に冷やされ、ろ過され、そして濃縮された。この濃縮液に対して、トルエン(100ml)が添加され、沈殿した塩がろ過された。溶媒はその後、真空下で除去され、アルファシリル末端ポリプロピレングリコールを得た。産物の組成はFT-IRおよびFT-NMR分析によって確かめられた。

【0037】

実施例2：アルファ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成。

【0038】

実施例1に記載の手順が、クロロメチルトリメトキシシランの代わりにクロロメチルトリエトキシシランを用いて実施された。

10

【0039】

実施例3：アルファ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成。

【0040】

実施例1に記載される手順が、クロロメチルトリメトキシシランの代わりにクロロメチルメチルジメトキシシランを用いて実施された。

【0041】

実施例4：アルファ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成：

【0042】

実施例1に記載される手順が、クロロメチルトリメトキシシランの代わりにクロロメチルメチルジエトキシシランを用いて実施された。

20

【0043】

実施例5：ガンマ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成：

【0044】

(方法-1) 5.8gのクロロプロピルトリメトキシシラン、2.8gのシアン酸カリウム、および乾燥ジメチルホルムアミド(25ml)中6.2gのポリプロピレングリコール($M_n \sim 425$ 、Aldrichより入手された)の溶液/分散液が、90~120で徐々に加熱され、24時間還流された。反応の開始より6時間後、50ppmのスズ触媒、ジブチルスズジラウレート(DBTDL)の添加により反応が実施された。続いて、混合物は室温に冷却され、ろ過され、そして濃縮された。濃縮された溶液に対してトルエン(100ml)が添加され、沈殿した塩はろ過された。続いて、真空下で溶媒が除去され、ガンマシリル末端ポリプロピレングリコールを得た。産物の組成はFT-IRおよびFT-NMR分析によって確かめられた。

30

【0045】

比較例1：ガンマ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成：

【0046】

(方法-2) 冷却気およびマグネチックスターラーを備えたRBフラスコに入れられた、100gのポリプロピレングリコール(Aldrichから入手可能、 $M_n \sim 425$)、9.64gのイソシアナトプロピルトリメトキシシラン(GE Silicones、商標名：Alink-35)、および50ppmのスズ触媒(ジブチルスズジラウレート；DBTDL)の混合物が窒素環境下で80から85で5時間攪拌され、所望の産物を得た。産物の組成はFT-IRおよびFT-NMR分析によって確かめられた。

40

【0047】

実施例6：アルファ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成：

【0048】

実施例1に記載される手順が、ポリプロピレングリコール($M_n \sim 425$)の代わりに、要求されるモル当量のポリプロピレングリコール($M_n \sim 2700$)を用いて実施された。

【0049】

比較例2：ガンマ置換シリル末端ポリプロピレングリコールの合成：

50

【0050】

比較例1に記載される手順が、ポリプロピレングリコール(Mn~425)の代わりに、要求されるモル当量のポリプロピレングリコール(Mn~2700)を用いて実施された。

【0051】

実施例7：アルファ置換シリル末端ポリウレタンの合成：

【0052】

実施例1に記載される手順が、ポリプロピレングリコールの代わりに、モル過剰のポリプロピレングリコール(Mn~425、Aldrichより入手可能)とイソプレンジイソシアナート(Aldrichより入手可能)とを反応して得られる要求されるモル当量のヒドロキシ基末端ポリウレタンを用いて実施された。

10

【0053】

実施例8：アルファ置換シリル末端ポリウレタンの合成：

実施例7に記載の手順が、クロロメチルトリメトキシシランの代わりに要求されるモル当量のクロロメチルトリエトキシシランを用いて実施された。

【0054】

実施例9：アルファ置換シリル末端ポリウレタンの合成：

実施例1に記載される手順が、ポリプロピレングリコールの代わりに、モル過剰のポリプロピレングリコール(Mn~2700、Aldrichより入手可能)とイソプレンジイソシアナート(Aldrichより入手可能)とを反応させて得られる要求されるモル当量のヒドロキシ基末端ポリウレタンを用いて実施された。

20

【0055】

実施例10：ガンマ置換シリル末端ポリウレタンの合成

実施例5に記載される手順(方法-1)が、ポリプロピレングリコールの代わりに、モル過剰のポリプロピレングリコール(Mn~425、Aldrichより入手可能)とイソプレンジイソシアナート(Aldrichより入手可能)とを反応させて得られる要求されるモル当量のヒドロキシ基末端ポリウレタンを用いて実施された。

【0056】

比較例3：ガンマ置換シリル末端ポリウレタンの合成：

比較例1に記載される手順(方法-2)が、ポリプロピレングリコールの代わりに、モル過剰のポリプロピレングリコール(Mn~425、Aldrichより入手可能)とイソプレンジイソシアナート(Aldrichより入手可能)とを反応させて得られる要求されるモル当量のヒドロキシ基末端ポリウレタンを用いて実施された。

30

【0057】

比較例4：ガンマ置換シリル末端ポリウレタンの合成：

比較例1に記載される手順(方法-2)が、ポリプロピレングリコールの代わりに、モル過剰のポリプロピレングリコール(Mn~2700、Aldrichより入手可能)とイソプレンジイソシアナート(Aldrichより入手可能)とを反応させて得られる要求されるモル当量のヒドロキシ基末端ポリウレタンを用いて実施された。

【0058】

実施例11~18、比較例5~8

加水分解性シリル化ポリマーの有用性が、不粘着時間を測定することにより実証された。手順はフィルム塗布器を用いて2.5mm(0.1インチ)厚のフィルムを成型するステップと、周囲温度と湿度、すなわち約25と50パーセント相対湿度における、フィルムが人差し指で触るともはや粘着性でなくなる時間を記録するステップを含む。結果は表1に示される。

40

【0059】

表1：本発明のシリル化ポリマーの不粘着時間

【表 1】

表 1

例番号	シリル化ポリマー が由来する例番号	触媒濃度 ppm (ジプチルスズジラウレート)	不粘着時間 分
実施例 1 1	実施例 1	5 0	5
実施例 1 2	実施例 2	5 0	7 8
実施例 1 3	実施例 6	5 0	2, 8 8 0
実施例 1 4	実施例 7	5 0	3 0
実施例 1 5	実施例 8	5 0	1, 4 4 0
実施例 1 6	実施例 9	5 0	1, 0 8 0
実施例 1 7	実施例 5	5 0	7, 2 0 0
比較例 5	比較例 1	5 0	7, 2 0 0
比較例 6	比較例 2	5 0	3 1, 7 0 0
実施例 1 8	実施例 1 0	1 0 0 0	5, 7 6 0
比較例 7	比較例 3	1 0 0 0	5, 7 6 0
比較例 8	比較例 4	1 0 0 0	7, 2 0 0

10

【 0 0 6 0 】

本発明のプロセスは特定の実施態様を参照して記載されてきたが、本発明の範囲から離れることなく、さまざまな変更がなされたり、その要素を等価物で置換できることを当業者なら理解するであろう。さらに、特定の状況や材料を発明の教示へと適応させるために多くの修正が、その本質的な範囲を離れることなくなされ得るであろう。それゆえ、本発明はここに本発明のプロセスを実施することを考慮してベストモードとして開示される特定の実施態様に限定されず、本発明は添付される請求項の範囲に包含されるすべての実施態様を含むことが意図される。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ラダハクリシュナ, アラカリ, スリーニヴァサラオ
インド共和国バンガロール560019, ケンペゴウダナガー, フォース・メイン・ロード, スネ
ハサダン・232/13
- (72)発明者 デヴィ, マヤングランパン, レビカ
インド共和国バンガロール560032, アール・ティー・ナガー・ポスト, マノヤナパルヤ・
20エイ
- (72)発明者 イエル, ナラヤナ, パドマナバー
インド共和国トリヴァンドラム695582, カジャクットム, ノース・ストリート, アラムータ
カラン
- (72)発明者 クナマネニ, スネール
インド共和国バンガロール560072, ファースト・ブロック, ファースト・ステージ, ナガラ
ブハヴィ, フォーティーンズ・クロス, ナンバー・709
- (72)発明者 ダナバラン, アナンサラマン
インド共和国バンガロール560075, ポスト, ニューシバサンドラ, マレシュパラヤ・エク
ステンション, ヴィグナナ・ナガー, フィフス・クロス, ナンバー・7

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 国際公開第2006/034411(WO, A1)
特表2008-514760(JP, A)
特開2005-154779(JP, A)
特開平11-152289(JP, A)
特開平08-104755(JP, A)
特開昭62-167785(JP, A)
特開2008-074804(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00-65/48
CAplus/REGISTRY(STN)