

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5372501号
(P5372501)

(45) 発行日 平成25年12月18日(2013.12.18)

(24) 登録日 平成25年9月27日(2013.9.27)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 65/336 (2006.01) CO8G 65/336
CO8G 63/91 (2006.01) CO8G 63/91
CO8G 18/83 (2006.01) CO8G 18/83

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-517354 (P2008-517354)	(73) 特許権者	390008969
(86) (22) 出願日	平成18年5月24日 (2006.5.24)		ワッカー ケミー アクチエンゲゼルシャ フト
(65) 公表番号	特表2008-544048 (P2008-544048A)		Wacker Chemie AG
(43) 公表日	平成20年12月4日 (2008.12.4)		ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンスー ザイデループラッツ 4
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/004963		Hanns-Seidel-Platz
(87) 国際公開番号	W02006/136261		4, D-81737 Muenchen
(87) 国際公開日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		, Germany
審査請求日	平成20年2月22日 (2008.2.22)	(74) 代理人	100117787
(31) 優先権主張番号	102005029169.4		弁理士 勝沼 宏仁
(32) 優先日	平成17年6月23日 (2005.6.23)	(74) 代理人	100091487
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 中村 行孝
		(74) 代理人	100120617
			弁理士 浅野 真理

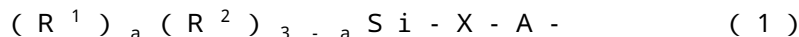
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性シランモノマーと官能化されたポリマーとの連続的なポリマー類似の反応

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

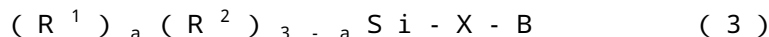
一般式(1)の末端基を有するポリマー(A)



を、一般式(2)の単位を有する線状ポリマー



と、一般式(3)のイソシアナトシラン



とを連続的に反応させることにより、連続に製造する方法であって、

その際、第二の合成工程で、一般式(4)



の化合物を、一般式(3)のイソシアナトシランを失活させるために添加する方法であり、

ここで、上記式(1)~(4)中、

Xは、フッ素、塩素、臭素、C₂~C₆-アルコキシアルキル基またはシアノ基により置換されていてもよい、1~10個の炭素原子を有し、エーテル基、エステル基またはアミノ基により中断されていてもよい二価のアルキレン基を表すか、または化学結合を表し、

Aは、二価の結合基 - NH - CO - O - を表し、

Bは、基 - N = C = Oを表し、

Y は、基 $\text{HO}-$ を表し、

R^1 は、ハロゲン置換されていてもよい、1 ~ 10 個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、

R^2 は、アルコキシ基 $-\text{OR}^3$ 、基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^3$ 、オキシム基 $-\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{R}^3)$ またはアミン基 $-\text{NH}-\text{R}^3$ を表し、

R^3 は、水素を表すか、ヘテロ原子により置換されていてもよい、線状、環式または分枝鎖状の、1 ~ 18 個の炭素原子を有する炭化水素基を表すか、隣接していない酸素原子により中断された、1 ~ 18 個の炭素原子を有するアルキル基を表すか、アルコキシ基 R^5 または 基 $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^5$ を表し、

R^4 は、ポリエーテル基、ポリエステル基及びポリウレタン基から選択される線状ポリマー基を表し、

R^5 は、水素を表すか、またはヘテロ原子により置換されていてもよい、1 ~ 18 個の炭素原子を有する線状、環式または分枝鎖状の炭化水素基を表し、

a は、0、1、2 または 3 の値を表し、

n は、少なくとも 1 の整数を表し、かつ

Z は、官能基 $\text{HO}-$ 、 $\text{HS}-$ または $\text{H}(\text{R}^8)\text{N}-$ を表し、かつ R^7 、 R^8 は、 R^5 の意味を表す、

方法。

【請求項 2】

n が、2 ~ 1000 の値を表す、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

R^1 が、1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基またはアリアル基を表す、請求項 1 または 2 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 4】

R^2 が、メトキシ基またはエトキシ基を表す、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

R^3 が、1 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキル基を表す、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性のシランモノマーと、官能化されたポリマーとのポリマー類似な連続的反応によりシラン末端基を有するポリマーを連続的に製造する方法に関する。

【0002】

ポリマー類似の反応によりオリゴマーおよびポリマーの官能化を変化させることは、化学工業における 1 つの重要な方法工程である。このことによりポリマーの特性をそのつどの適用分野に応じて適合させることができる。従ってたとえば反応性、架橋特性、付着性、溶解性、形態、熱安定性等を調整することができる。ポリマー類似の反応のための例は、ポリビニルアセテートからポリビニルアルコールへの加水分解、オレフィンによる、H 基を有するポリシロキサンのヒドロシリル化、ポリビニルピリジンの四級化である。さらに、反応性の基によるオリゴマーおよびポリマーの官能化もまた重要な反応である。ここで特に重要であるのは、モノマーの反応性シラン基を組み込むことでもある。このために官能化されたポリマー、たとえば OH 、 NH または SH を有するポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタンまたはポリスルフィドがイソシアナトシランと種々に反応されるか、またはイソシアナト官能性ポリマーもアミノシランとの単純な反応によって末端が封鎖される。

【0003】

このポリマー類似の反応、たとえばヒドロシリル化の一部に関して、すでに $\text{US}-\text{A}-6350824$ に連続的な方法が記載され、かつ実施されていた。

【 0 0 0 4 】

この場合、連続的な方法は以下の点で回分式の方法よりも優れている：

生成物の品質は同等に維持される、つまり副反応が低減され、出発材料および生成物の熱負荷が短縮され、反応の選択率が向上する、

空時収率が高い、つまり反応器のホールドアップの低減と同時に高い生産量が達成され、このことにより安全技術的ならびに毒物学的な観点でも回分式の方法に勝る、

逆混合なしで多段反応が可能である、つまり活性化および失活が別々の装置部分で行われる、

不均一系における溶剤の最小化もしくは省略により廃棄物が最小化され、ひいては製造コストが最小化される、

高粘性の生成物の混合は連続的なミキサー中でより良好である、

連続的な方法のもう1つの利点は、インライン分析によって、製造プロセスの進行中に反応パラメーター、たとえば滞留時間、温度プロファイル、使用される成分の化学量論比等を適合させることにより、得られる生成物の品質を制御することができることである。さらにこれらの方法は、より容易に最適化することができ、ひいてはより効率的な原料の使用が可能である。

【 0 0 0 5 】

従来技術によれば、イソシアナトシランまたはアミノシランによるポリマーの官能化は回分式の方法で実施されているにすぎない。これらの反応の典型的な例は、EP931800B1、US5,068,304、DE19849817またはWO03/018658に記載されている。これまでに刊行された方法のいずれにおいても、連続的な方法での工業的な実現および最適化の可能性について検討はされていない。この場合一般に、たとえばポリウレタンおよびシラン末端基を有するポリウレタンを製造する際に、反応条件の制御が、製品の品質に対して格別に重要な影響を及ぼすことが公知である。さらにこのような方法の規模を拡大する際にはしばしば再現性の問題が生じる。というのも、たとえば温度の制御および反応相手の混合が変化するためである。

【 0 0 0 6 】

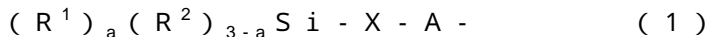
イソシアナトシランによる末端封鎖の場合、ポリマー製造の際の変動以外に、イソシアナトシランの分解につながる可能性がある更なる副反応も可能であり、ひいてはしばしばポリマーの官能化が低くなるという結果を生じる。この効果は確かにシランの添加量を高めることにより補償することができるが、しかしこれにより同時に特殊なシランの使用量が上昇し、これはコストの理由からむしろ望ましくない。

【 0 0 0 7 】

ところで、このような反応を安価に行うことができ、かつ生成物を規模の拡大の要因とは無関係に、品質を同等に維持ししたまま製造することができる方法を開発するという課題が存在していた。

【 0 0 0 8 】

本発明の対象は、一般式(1)の末端基を有するポリマー(A)



を、一般式(2)の単位を有する線状、分枝鎖状もしくは架橋した化合物



と、一般式(3)の化合物



[上記式中、

Xは、フッ素、塩素、臭素、C₂~C₆-アルコキシアルキル基またはシアノ基により置換されていてもよい、1~10個の炭素原子を有し、エーテル基、エステル基またはアミノ基により中断されていてもよい二価のアルキレン基を表すか、または化学結合を表し、

Aは、-O-、-S-、-(R³)N-、-(R³)N-CO-N(R³)-、-O-CO-(R³)N-、-(R³)N-CO-O-、-S-CO-(R³)N-、-(R³)N-CO-S-から選択される二価の結合基を表し、

10

20

30

40

50

)

Bは、Xが化学結合である場合に水素を表し、かつ

Yは、置換されていてもよいアルケニル基またはアルキニル基を表すか、あるいは

)

Bは、基 - N = C = Oを表し、かつ

Yは、H O - 、 H S - 、 H (R ³) N - から選択される基を表すか、あるいは

)

Bは、- O H、- S H、- (R ³) N Hから選択される基を表し、かつ

Yは、基 O = C = Nを表すか、または置換されていてもよいエポキシ基を表し、

R ¹は、ハロゲン置換されていてもよい、1 ~ 10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、

R ²は、アルコキシ基 - O R ³、アセトキシ基 - O - C O - R ³、オキシム基 - O - N = C (R ³) ₂またはアミン基 - N H - R ³を表し、

R ³は、水素を表すか、ヘテロ原子により置換されていてもよい、線状、環式または分枝鎖状の、1 ~ 18個の炭素原子を有する炭化水素基を表すか、隣接していない酸素原子により中断された、1 ~ 18個の炭素原子を有するアルキル基を表すか、アルコキシ基 O R ⁵またはアセトキシ基 - O - C O - R ⁵を表し、

R ⁴は、線状、分枝鎖状または架橋したポリマー基を表し、

R ⁵は、水素を表すか、またはヘテロ原子により置換されていてもよい、1 ~ 18個の炭素原子を有する線状、環式または分枝鎖状の炭化水素基を表し、

aは、0、1、2または3の値を表し、

nは、少なくとも1の整数を表す]とを、ポリマー類似に連続的に反応させることにより連続的に製造する方法である。

【0009】

本発明による連続的な方法により意外にも、これらのポリマーを製造するために必要とされる個々の工程が、連続的に運転される装置にも問題なく転用される。

【0010】

特に本発明による連続的な方法により、出発材料のより均一な反応が達成される。このことによりより高い、および均一な官能化の度合いが達成される。このことは、ポリマーの明らかに改善された、かつより再現性のある架橋につながる。これによりたとえば硬化した調製物の機械的特性が改善される(より高い機械的強度、より良好な弾性、特により高いショア-A硬度など)。他方、改善された特性は、調製物の多様性を高めるためにも利用することができる。価格に敏感な多くの適用にとって、ポリマー結合剤のコストは重要である。というのも、調製物中でのその割合は極めて高いからである。ここでより安価な添加剤および充填剤を添加することにより、十分に良好な特性を調節することができるので、本発明による連続的な方法で製造されるポリマーの改善された特性プロファイルはさらに、経済的な利点にもつながる。

【0011】

反応は場合により、反応を促進するための触媒および別の助剤の存在下を実施することができる。

【0012】

この場合、基 R ⁴であるポリマー(A)は、種々の構成成分からなってもよい。通常、これはポリシロキサン、ポリシロキサン-尿素/ウレタン-コポリマー、ポリウレタン、ポリ尿素、ポリエーテル、ポリエステル、ポリ(メタ)アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリビニルエステルまたはポリオレフィン、たとえばポリエチレン、ポリブタジエン、エチレン-オレフィンコポリマーまたはスチレン-ブタジエンコポリマーである。当然のことながら、種々の主鎖を有するポリマーからなる任意の混合物または組み合わせもまた使用することができる。

【0013】

ポリマー(A)を製造するために、特に芳香族および脂肪族のポリエステルポリオール

10

20

30

40

50

およびポリエーテルポリオール、たとえば文献に多様に記載されているものが適切である。さらに、これらのポリエステルポリオールおよびポリエーテルポリオールをベースにして製造されたポリウレタン、慣用のジイソシアネート、たとえばジイソシアナトジフェニルメタン(MDI)との反応により、粗製もしくは工業用のMDIの形ならびに純粋な4,4-もしくは2,4-異性体またはこれらの混合物の形のもの、その種々の位置異性体の形のトリレンジイソシアネート(TDI)、ジイソシアナトナフタリン(NDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)またはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)も適切である。

【0014】

ポリマー(A)を製造するために、一般式 $-(R^6O)_m-$ [式中、 R^6 は、同じか、または異なっていてよく、かつ場合により置換された炭化水素基、有利にはメチレン基、エチレン基および1,2-プロピレン基を表し、かつmは、7~600、有利には70~400の整数である]の二価のポリエーテルポリオールが特に適切である(たとえばBayer AG(ドイツ国在)から商品名Accclaim(登録商標)12200で、Repsol(スペイン国在)からAlcupol(登録商標)12041LMで、およびArch Chemicals(USA在)からPoly L220-10で市販されているものである)。

10

【0015】

有利にはXは、1~10個の炭素原子を有する、場合によりハロゲン置換されたアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基またはアリール基、特に1~6個の炭素原子を有する二価のアルキレン基、たとえばメチレン、エチレン、n-プロピレンを表す。

20

【0016】

有利には R^1 は、1~10個の炭素原子、特に1~4個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基、たとえばメチル、エチル、n-プロピルを表す。

【0017】

有利には R^2 は、メトキシ基またはエトキシ基を表す。

【0018】

有利には R^3 は1~8個の炭素原子を有する線状、環式または分枝鎖状の基、特に1~4個の炭素原子を有するアルキル基、たとえばメチル、エチル、n-プロピルを表す。

【0019】

有利には R^4 は、線状のポリマー基である。

30

【0020】

有利には R^4 は、100~100000、特に500~20000の平均分子量 M_0 を有する。

【0021】

有利にはnは、2~1000、特に5~100の値を表す。

【0022】

本発明による方法の特に有利な実施態様では、式中でAが基-NH-CO-O-を表す一般式(1)の末端基を有するポリマー(A)は、式中でYが基HO-を表す一般式(2)の線状ポリマーと、式中でBが基-N=C=Oを表す一般式(3)のイソシアナトシランとを反応させることにより製造される。有利にはこの実施態様ではそのつど相互に無関係に

40

Xは、1~3個の炭素原子を有する二価のアルキレン基を表し、

R^1 は、メチル基を表し、

R^2 は、メトキシ基またはエトキシ基を表し、かつ

R^4 は、線状、分枝鎖状のポリエーテル基、ポリエステル基またはポリウレタン基を表す。

【0023】

一般式(3)のイソシアナトシランのための例は、イソシアナト-メチル-ジメチルメトキシシラン、イソシアナト-プロピル-ジメチルメトキシシラン、イソシアナト-メチ

50

ル - メチルジメトキシシラン、イソシアナト - プロピル - メチルジメトキシシラン、イソシアナト - メチル - トリメトキシシランおよびイソシアナト - プロピル - トリメトキシシランであり、その際、イソシアナト - メチル - メチルジメトキシシラン、イソシアナト - プロピル - メチルジメトキシシラン、イソシアナト - メチル - トリメトキシシランおよびイソシアナト - プロピル - トリメトキシシランが有利であり、かつイソシアナト - メチル - メチルジメトキシシランおよびイソシアナト - プロピル - メチルジメトキシシランが特に有利である。

【 0 0 2 4 】

式で A が基 - NH - CO - O - を表す一般式 (1) の末端基を有するポリマー (A) が製造される本発明による方法の別の有利な実施態様では、式で Y が基 HO - を表す一般式 (2) の線状ポリマーと、式で B が基 - N = C = O を表す一般式 (3) のイソシアナトシランとを反応させ、第二の合成工程で、一般式 (4)



[式中、

Z は、官能基 HO - 、 HS - または H (R⁸) N - を表し、かつ R⁷、R⁸ は、R⁵ の意味を有する] の化合物を、一般式 (3) のシランモノマーを失活させるために添加する。

【 0 0 2 5 】

一般式 (4) の失活剤は、多数の化合物から選択することができる。唯一の前提は、化合物の官能基がシランのイソシアナト基と簡単な反応で反応することができることである。典型的な化合物は、アルコール、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノールまたは高級アルコール、さらにアミン、たとえばメチルアミン、エチルアミン、ブチルアミンまたはジブチルアミンである。

【 0 0 2 6 】

連続的な方法を、以下で図 1 に基づいて具体的に説明する。この場合、一般式 (2) の単位を有するポリマーの反応相手、たとえば OH 基を有するポリプロピレングリコールを加熱し、かつ一般式 (3) のシラン、たとえばイソシアナトシランと、ミキサー 4 中で均質に混合し、触媒を計量供給することにより活性化し、かつ滞留時間容器 6 中で反応させる。

【 0 0 2 7 】

本発明による方法では、貯蔵容器 1 からの一般式 (2) の単位を有するポリマーの反応相手および貯蔵容器 2 からの一般式 (3) のシラン、場合により他の助剤、たとえば貯蔵容器 3 からの触媒を、場合により適切な供給装置により連続的に適切な混合装置 4 へと搬送する。ポリマーの反応相手を加熱するために、熱交換器 5 が貯蔵容器 1 の後方に接続されている。混合装置 4 から、反応混合物を適切な滞留時間装置 6 へと搬送する。助剤は、滞留時間装置 6 の前に直接配置されている別のミキサー 7 を介して添加することもできる。連続的な反応器である滞留時間装置 6 中で反応帯域を通過する際に、反応混合物は反応温度に達して、反応し、かつふたたび滞留時間装置 6 の反応帯域を離れる。引き続き場合により、滞留時間装置 10 中に依然として存在する過剰のモノマーを反応させるために、混合装置 8 中の反応混合物にさらに貯蔵容器 9 から失活剤を添加することもできる。生成物はさらにその後の方法工程、たとえば蒸留、濾過等に供することができる。引き続き生成物を冷却し、かつ生成物容器 11 中に収容する。

【 0 0 2 8 】

この反応原理は、複数回繰り返すことができる、つまりよりモジュール化された構成が可能である。それぞれの反応部分で、先行する反応部分とは無関係な反応が可能である。

【 0 0 2 9 】

触媒反応による方法では、触媒の供給が必要である。この場合、触媒は、固体状で、液状で、または溶剤中に溶解させて計量供給することができる。使用される触媒は、反応のタイプに応じて適合させる。通常これは酸性または塩基性の化合物、遷移金属または遷移金属錯体、たとえばヒドロシリル化のための白金化合物、またはポリウレタンの製造のために使用される触媒、たとえばジブチルスズジラウレート、ジオクチルスズジラウレート

10

20

30

40

50

、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジブチルスズジアセテートまたはジブチルスズジオクトエートなど、さらにチタネート、たとえばチタン(II)イソプロピレート、鉄(III)化合物、たとえばアセチルアセトン酸鉄(III)、亜鉛化合物、たとえばアセチルアセトン酸亜鉛、2-エチルヘキサノ酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、またはビスマス化合物であるビスマス-(2-エチルヘキサノエート)、ネオデカン酸ビスマスおよびビスマス-テトラメチルヘプタンジオネートである。さらに、アミン、たとえばトリエチルアミン、トリブチルアミン、1,4-ジアザビシクロ-[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン、N,N-ビス-(N,N-ジメチル-2-アミノ-エチル)-メチルアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチル-フェニルアミンおよびN-エチルモルホリンである。

10

【0030】

触媒の供給は、この方法の場合、種々の箇所で行うことができる。触媒は、反応帯域6中の、混合装置4の前で、混合装置4中で、または混合装置4の後で添加することができる。もう一つの変法では、出発混合物が所望の反応温度に達した後で初めて、直接に反応帯域6に連続的に添加することができる。触媒の供給は適切なポンプ装置により行うことができる。この場合に適切なポンプ装置は、マイクロ精密ポンプまたはピストンポンプである。計量供給される触媒の量はたとえば適切な質量流量計またははかりによって正確に測定し、かつ制御することができる。添加される触媒は、使用される触媒装置に応じて適合させ、かつ10ppm~1%の範囲、有利には10ppm~0.1%の範囲、特に有利には10ppm~200ppmの範囲である。

20

【0031】

ポリマーを製造するための別の助剤は、レオロジーを調整するための添加剤であってよい。ここでは、反応に影響を与えないか、またはそれ自体と一緒に反応することがない限り、種々の溶剤または可塑剤が考えられる。さらに完成した最終生成物を何らかの方法で安定化する添加剤も考えられる。典型的な物質はここで、反応性シランモノマーを使用する場合には、光安定剤、酸化防止剤、難燃剤、殺菌剤、あるいはまた水素捕捉剤および反応性希釈剤である。ここで同様に、これらの物質は触媒反応にも、ポリマーの製造にも影響を与えるべきではないことが該当する。助剤の添加は方法の異なった箇所で行うことができる。

30

【0032】

出発材料は、ポンプ、加圧式導管または吸入管により連続的に、必要とされる量比で供給することができる。この場合、量の把握は質量流量測定またははかりにより捉えることができる。この場合の出発材料は、有利には-20~200の温度を有してよい。一般式(3)のシランは、有利には0~60の温度範囲で、および特に有利には10~35で使用される。一般式(2)の単位を有するポリマーは、有利には40~160の温度範囲で、および特に有利には60~120の温度範囲で使用される。この場合、温度処理はたとえば貯蔵容器中で、または加熱された供給管(温水、蒸気加熱、電気式加熱等)により実施することができる。

【0033】

出発材料の供給は、本来の混合装置4の前の混合帯域で行うことができるか、または直接に混合装置4中で行うことができる。この変法は有利である。適切な混合帯域は、たとえばスタチックミキサーを有する管、または場合により温度処理されうる攪拌される容器である。

40

【0034】

加圧式導管およびポンプを使用する場合、全ての貫流プロセスをポンプまたは導管の圧力により制御することができる、つまり連続式反応器中の反応帯域6中の出発材料の滞留時間は、印加されるポンプ出力または導管圧力により決定される。もう一つの変法は、混合装置4の後方にもう一つのポンプが接続されており、これにより混合物の滞留特性が決定される変法である。

50

【 0 0 3 5 】

適切な混合装置 4 は、出発材料を互いに均質に分散させるために十分に高いエネルギー密度を系に導入する全ての装置である。これはたとえば遊星型ミキサー、ペンタミキサー (Pentamischer)、トーラックスミキサー (Thoraxmischer)、溶解機、ジャイロポンプ等、つまりたとえばエマルジョンを製造するために使用することができ、かつ連続運転用に構成されている全ての混合装置である。同様に、1 マイクロメートル ~ 数 mm までのチャンネル直径を有するマイクロミキサーが適切である。この場合、混合装置中の温度は自由に選択することができるか、もしくは出発材料の選択された温度および混合装置のエネルギー入力に基づいて自ずと調整され、かつ有利には 0 ~ 250 の間で変動する。有利であるのは 40 ~ 120 の温度範囲であり、特に有利であるのは 60 ~ 100 の温度範囲である。場合により混合装置は付加的に温度処理可能であってもよい。

10

【 0 0 3 6 】

混合装置 4 の後方に接続されている滞留時間帯域中で、更なる混合を、たとえばスタチックミキサーまたは活性な混合装置により行うことができる。活性な攪拌装置は外部で、または通過する流体により運転されてもよい。混合のための別の装置はたとえば固定して設置された、もしくは交換可能な旋回式のじゃま板 (Trombenstoerer) である。混合は使用される充填体により行うこともできる。適切な充填体は、たとえばガラス球、セラミックまたはガラス中空球等である。

【 0 0 3 7 】

反応器の配置および形状は、たとえば Kirk - Othmer の Encyclopedia of Chemical Technology, J. Wiley & Sons、第 4 版、第 20 巻、第 1007 ~ 1059 頁に記載されているような全てのものを使用することができる。特に有利であるのは、円筒形の反応器の形状であり、この場合、長さ対直径の比は任意に変更することができ、たとえば 1 : 10 ~ 1 : 2500 (マイクロ反応器) であってよい。反応器の位置は任意である。反応器の材料は、金属から鋼 - エナメルないしガラスまで変化の幅があってよい。

20

【 0 0 3 8 】

滞留時間容器 6 は、有利には - 20 ~ 400 の温度範囲で運転することができる。特に有利であるのは 60 ~ 120 の範囲である。温度は、適切な温度処理装置、たとえばオイル式サーモスタット、蒸気加熱、温水加熱、電気加熱等により行うことができる。

30

【 0 0 3 9 】

滞留時間容器 6 は、上記の運転温度で有利に 1 ミリバール ~ 300 バールの絶対圧範囲で運転することができる。

【 0 0 4 0 】

処理量、つまり時間単位あたりの出発材料もしくは生成物の流量は、反応器の大きさ、反応相手、出発材料もしくは生成物の粘度、反応温度および反応動力学に応じて、有利には 10 g / h ~ 1000 kg / h までで変化することができる。

【 0 0 4 1 】

この貫流は、ポンプ、導管圧力または自由に調整可能な電子式もしくは機械式の調整弁により、方法の任意の箇所で調整することができる。場合により滞留時間容器 6 の後方に、さらなる化学反応、たとえば一般式 (3) の反応性シランモノマーの失活反応も上記のとおり連続的に実施することができる、もう一つの、場合により連続的な滞留時間容器 10 が接続されていてもよい。後方に接続されたこの滞留時間容器 10 については、温度、圧力および供給に関して第一の滞留時間容器 6 についてと同様の仕様が該当する。

40

【 0 0 4 2 】

生成物の品質は、有利には連続的に、必要があれば出発材料の、および反応生成物の品質のインライン式の監視により追跡される。この場合、種々のパラメーターを試験もしくは測定することができる。適切な測定法は、十分に短い時間で原料の品質および/または反応の反応率を検出することができる全ての方法である。これらはたとえば分光分析法、

50

たとえばN I R分光分析法、F T - I R - 分光分析法およびラマン - F T - 分光分析法である。有利には反応の反応率を制御する。たとえば一般式(3)のシランモノマーの残留含分を測定することができる。この1例は、イソシアナトアルキル - アルコキシシランを使用する際のイソシアネート含有率の制御である。

【0043】

前記の式の前記の全ての記号は、そのつど相互に無関係にそれらの意味を有している。

【0044】

以下の実施例においては、部およびパーセントの全ての記載は質量に対するものである。実施例は周囲雰囲気、つまり約1012ミリパールの圧力と、室温、つまり約21で実施した。粘度は25で測定した。

【0045】

実施例

例1、本発明によらない例

回分式方法でのシラン末端ポリマーの製造

反応の規定：

約9.5のOH価もしくは約12000の平均分子量を有する通常の、-OH末端ポリプロピレングリコール(たとえばBayer AGから商品名Accclaim(登録商標)Polyol 12200Nの名称で入手可能)40.72kgを、馬蹄型攪拌機を有する特殊鋼攪拌装置中に装入し、かつ短時間、80に加熱し、引き続き慎重に排気し(わずかに起泡)、かつ窒素により真空を中断して不活性化した。引き続き受け器からNCO含有率25.5%を有するイソシアナトメチル - メチルジメトキシシラン(滴定、使用量の計算の際にNCO含有率を考慮した。Wacker-Chemie GmbHから商品名GENIOSIL(登録商標)XL42で入手可能)1360kgを迅速に添加し、かつ該混合物を約80で45分間均質化した。その後、3:1の比率での2-エチルヘキサノン酸ビスマス(ABC R GmbH & Co. KGから入手可能)と、2-エチルヘキサノン酸亜鉛(ABC R GmbH & Co. KGから入手可能)との混合物8.4gを、別の受け器を介して添加した。触媒の量は極めてわずかであるので、受け器は少量の酢酸エチルで後洗浄される。

【0046】

反応混合物は触媒の添加後にわずかに(2~3)温度が上昇したのみである。混合物を約80で1時間攪拌し、かつ反応をIR分光分析により追跡する。反応の終了後に、なおイソシアネートの痕跡が検出される場合には、約55でメタノールを添加することにより反応させて、イソシアネート不含の最終生成物が得られる。

【0047】

メタノールを添加する前のNCO含有率の測定が示しているように、反応は比較的変動する値を生じる。1bの場合、0.2%を超えるシランが残留し、これに対して1cの場合には全てのシランが反応する。このことは、不完全な反応またはNCOシランの分解につながる副反応(たとえばシアヌレート、ピウレットの形成)を示唆している。

【0048】

3つの回分式方法のバッチにおけるポリマーの特性の測定：

10

20

30

40

【表 1】

	1a	1b	1c
NCO滴定 シラン			
NCO含有率 シラン	24,0%	23,6%	25,1%
NCO測定 ポリマー IR法			
メタノール前の NCO残留含有率	0,089%	0,221%	<0,002%
メタノール後の NCO残留含有率	<0,002%	<0,002%	<0,002%
GPC (ポリスチレン標準)			
Mw	20800 g/mol	20000 g/mol	22800 g/mol
Mn	18700 g/mol	18000 g/mol	19500 g/mol
多分散性	1,1	1,1	1,2
DIN53504 による機械的特性の試験 ポリマー + 1% アミノプロピルトリメトキシシラン 1% 23°C/相対湿度50%で14日間硬化			
ショアーA	38	37	36
弾性率 50%	0,57 N/mm ²	0,48 N/mm ²	0,51 N/mm ²
弾性率 100%		0,70 N/mm ²	-
引き裂き強さ	0,7 N/mm ²	0,6 N/mm ²	0,6 N/mm ²
破断点伸び率	70%	82%	77%

10

20

【0049】

30

例 2、本発明による例

連続的な方法によるシラン末端ポリエーテルの製造

反応の規定 - 方法の記載：

接続されたポンプを有する容器リフターにより、約 9.5 の OH 価もしくは約 12000 の平均分子量を有する通常の、-OH 末端ポリプロピレングリコール（たとえば Bayer AG から商品名 Acclaim（登録商標）Polyol 12200N の名称で入手可能）18.6 kg/h を、ダイナミックミキサー（Pentax 社）中で、直接混合室に供給する。この場合、供給はポンプ貫流量により制御する。第二の受け器から、25.5% の NCO 含有率を有するイソシアナトメチルメチルジメトキシシラン（滴定、使用量を計算する際に、NCO 含有率を考慮した。Wacker Chemie GmbH から商品名 GENIOSIL（登録商標）XL42 で入手可能）0.65 kg/h を同時に混合室へ供給する。ミキサーへの供給部はこの場合、ポリエーテルのための供給部の直後に存在している。供給はニードル弁を有するポンプにより調整し、かつ同時に受け器の質量の時間的な推移を検査する。その際に混合物はダイナミックミキサーのエネルギー入力により約 50 ~ 60 に加熱される。引き続き反応混合物を 25 l の攪拌装置中でポンプ供給し、かつここで約 80 ~ 90 に温度処理される。攪拌装置中の供給流および排出流は、反応が開始した後に約 20 l の安定した充填量が調整されるように制御する。ダイナミックミキサーへの付加的な混合を回避するために、この攪拌装置は攪拌されない。これによりたとえば逆混合は十分に防止され、かつダイナミックミキサー中の反応体の均質な分散のみが、生成物の特性にとって決定的である。攪拌装置の出口には、第二のダ

40

50

イナミックミキサー（Lipp社）が存在している。この混合室中で今度は触媒混合物（3：1の比率での2-エチルヘキサノン酸ビスマス（ABC R GmbH & Co. KGから入手可能）と2-エチルヘキサノン酸亜鉛（ABC R GmbH & Co. KGから入手可能）との混合物）を約18g/hで供給する。触媒の供給量はごくわずかであるので、このためにHPLC供給ポンプ（たとえばKnauer社）を使用する。というのも、ここで極めて小さい供給速度は問題なく調整可能であるからである。次いで反応性の混合物を、長さ約18mおよび直径1.5ツォルを有する特殊鋼管からなり、かつ、同様に攪拌されない、特殊鋼攪拌装置（40リットル）を有する加熱される滞留時間帯域中で後反応させる。攪拌装置中の物質流および充填状態は、滞留時間が、バッチ試験と同様であるように選択される。特殊鋼攪拌装置の出口で試料を採取することにより反応を追跡することが可能である。排出流中でなおイソシアネートの痕跡が検出される場合には、スタチックミキサーにより約55でメタノールを供給する可能性によりさらに反応させることができ、ここでもイソシアネート不含の最終生成物が得られる。

10

【0050】

連続的な運転法からの生成物は、回分式方法のバッチと比較して、NCOシランの反応は明らかにより再現性がある。全ての場合において、約0.1%の残留含有率が残留し、これは比較例の場合よりも明らかに変動が小さい。生成物はより高い引き裂き強さおよび明らかにより高いショアーA硬度を有している。ショアーA硬度は、ポリマーの架橋反応に関して極めて良好な基準であることが判明している。

【0051】

20

連続的な方法における、時間的に連続する5つの試料におけるポリマーの特性の測定：

【表 2】

	2a	2b	2c	2d	2e
NCO 滴定 シラン					
NCO 含有率 シラン [%]	24,8	24,6	23,6	25,3	25,3
NCO 測定 ポリマー IR法					
メタノール前の NCO 残留含有率 [%]	0,115	0,112	0,105	0,089	0,149
メタノール後の NCO 残留含有率 [%]	<0,0016	<0,002	<0,002	<0,002	<0,0016
GPC (ポリスチレン標準)					
Mw [g/mol]	20400	20000	19900	21200	21300
Mn [g/mol]	16800	17600	17400	18800	18900
多分散性	1,2	1,1	1,1	1,1	1,1
DIN53504 による機械的特性の試験 ポリマー + アミノプロピルトリメトキシシラン1% 23°C/相対湿度50%で14日間硬化					
ショアーA	41	41	41	41	40
弾性率 50% [N/mm ²]	0,59	0,58	0,61	0,63	0,60
弾性率 100%	-	-	-	-	-
引き裂き強さ N/mm ²	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
破断点伸び率	70%	75%	68%	70%	76%

【図面の簡単な説明】

【0052】

【図1】本願発明による方法の略図を示す図

【符号の説明】

【0053】

1 貯蔵容器、 2 貯蔵容器、 3 貯蔵容器、 4 混合装置、 5 熱交換器、
6 滞留時間装置、 7 混合装置、 8 混合装置、 9 貯蔵容器、 10 滞留
時間装置、 11 生成物容器

10

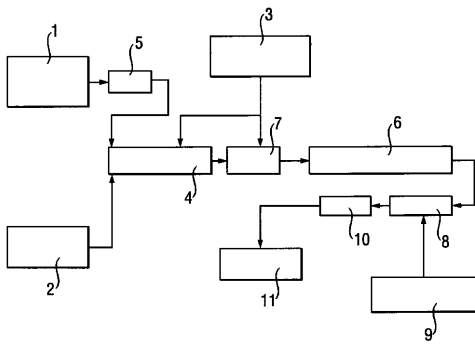
20

30

40

【 図 1 】

Fig. 1



フロントページの続き

- (74)代理人 100152423
弁理士 小島 一真
- (74)代理人 100155631
弁理士 榎 保孝
- (74)代理人 100176094
弁理士 箱田 満
- (72)発明者 フランク パウマン
ドイツ連邦共和国 ティットモーニング ボーンラッハ 36
- (72)発明者 ヴォルフラム シンドラー
ドイツ連邦共和国 テュスリング カペレンヴェーク 8
- (72)発明者 トーマス フライ
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン リリーエンヴェーク 20
- (72)発明者 アヒム シュレーダー - エーベンシュベルガー
ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ゼルテンホルンシュトラッセ 7

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開2005 - 154779 (JP, A)
特開2002 - 003529 (JP, A)
特開2006 - 307014 (JP, A)
特表2005 - 501146 (JP, A)
特表2006 - 520825 (JP, A)
特開平11 - 322943 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/00 - 65/48
C08G 63/91 - 63/91
C08G 18/83 - 18/87