

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6490070号
(P6490070)

(45) 発行日 平成31年3月27日(2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(51) Int.Cl.

C08L 101/10 (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01)

F 1

C08L 101/10
C08L 83/06

請求項の数 24 (全 43 頁)

(21) 出願番号 特願2016-529861 (P2016-529861)
 (86) (22) 出願日 平成26年7月23日 (2014.7.23)
 (65) 公表番号 特表2016-525614 (P2016-525614A)
 (43) 公表日 平成28年8月25日 (2016.8.25)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2014/047818
 (87) 國際公開番号 WO2015/013407
 (87) 國際公開日 平成27年1月29日 (2015.1.29)
 審査請求日 平成29年6月1日 (2017.6.1)
 (31) 優先権主張番号 13/949,473
 (32) 優先日 平成25年7月24日 (2013.7.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(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 聰
 (74) 代理人 100082946
 弁理士 大西 昭広
 (74) 代理人 100121061
 弁理士 西山 清春
 (74) 代理人 100195693
 弁理士 細井 玲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】向上した伸びおよび引裂きの特性を有する湿気硬化型組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一般式(I) :

$$P[-L-SiR^1_a(O R^1)_3-a]_m \quad \text{式(I)}$$

を持ち、式中、

Pが少なくとも一つの付加もしくは縮合のモノマーに由来するポリマー残基であり、ここで
ポリマー残基Pが、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル-co-ポリエステル
、ポリエステル-co-ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアミン、ポリアミド、ポ
リエステル-co-ポリアミド、ポリアクリラート、ポリアセタール、ポリカーボナート
、ポリブタジエン、ポリオフレフィン、ポリウレタン、およびポリウレアからなる群より
選択され、

Lが二価の架橋基であり、

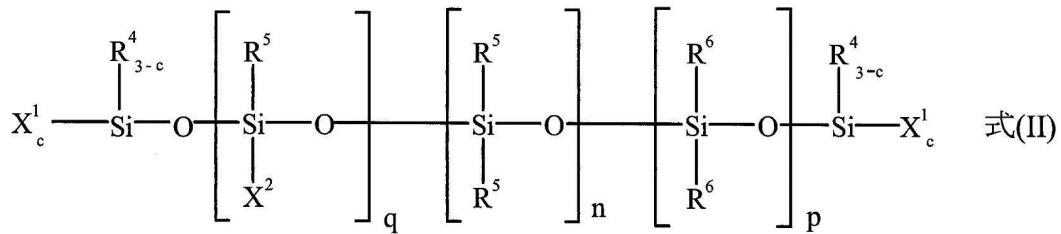
R¹の各々が独立して1から6個の炭素原子を持つアルキル基、フェニル基、もしくは7
 から12個の炭素原子を持つアレニル基であり、

下付文字aの各々が独立して0、1もしくは2であり、そして

mが1から15の整数である、湿気硬化型シリル化樹脂、

(b) 式(II) :

【化1】



を持ち、式中、

10

R⁴ の各々が独立してメチル基もしくはフェニル基であり、

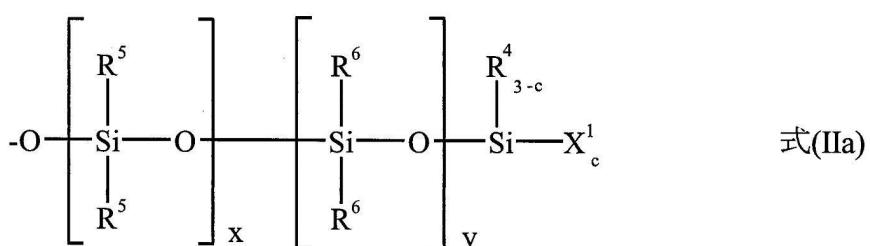
R⁵ の各々がメチル基であり、

R⁶ の各々がフェニル基であり、

X¹ の各々が独立して、ヒドロキシ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基もしくはイソプロポキシ基であり、

X² の各々が独立して、ヒドロキシ基、1から6個の炭素原子を持つアルコキシ基、1から6個の炭素原子と少なくとも一つのエーテルもしくはエステルの官能基を持つアルコキシ基、または式(I I a)：

【化2】



の基であり、

ここでR⁴、R⁵およびR⁶は上に定義されるものと同一であり、

下付文字c、n、p、q、xおよびyの各々は独立して整数であり、ここでcは1から3であり、nは1から100であり、pは2から200であり、qは0から10であり、xは0から50であり、そしてyは0から50であり、但し、

30

(1) n対pのモル比が1から10であり、

かつ

(2) q対pのモル比が0から1であり、ここで式(I I)の軟化剤は、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の100部当たり1から50重量部である、

という条件に従う、

軟化剤、ならびに

(c) 少なくとも一つの硬化触媒を含む湿気硬化型組成物。

40

【請求項2】

湿気硬化型シリル化樹脂(I)における架橋基Lが一般式(I a)：

- [A¹ - C(O) - A²]_b - R² - 式(I a)

を持ち、式中、

R²の各々が独立して、1から12個の炭素原子を含む二価のヒドロカルビレン基であり、

A¹の各々が独立して、二価の酸素(-O-)、硫黄(-S-)もしくは構造(-)₂NR³の置換窒素から選択され、ここで、R³は水素、アルキル、アルケニル、アレニル、アリール、アラルキル、少なくとも一つのエステル官能基を含むアルキル、もしくは-R²SiX¹X²X³基であり、水素以外のそれぞれのR³は、1から18個の炭素原子

50

を含み、但し、 A^1 が酸素もしくは硫黄であるとき、 A^2 が $(-\)_2NR^3$ であり、 a が 0 であるとき、 A^1 が酸素であるという条件に従い、 A^2 の各々が独立して、二価の酸素 $(-\ O -)$ 、硫黄 $(-\ S -)$ もしくは構造 $(-\)_2NR^3$ の置換窒素から選択され、ここで、 R^3 は水素、アルキル、アルケニル、アレニル、アリール、アラルキル、少なくとも一つのエステル官能基を含むアルキル、もしくは $-R^2SiX^1X^2X^3$ 基であり、水素以外のそれぞれの R^3 は、1 から 18 個の炭素原子を含み、但し、 A^2 が酸素もしくは硫黄であるとき、 A^1 が $(-\)_2NR^3$ であるという条件に従い。

そして下付文字 b が 0 もしくは 1 である、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 3】

ポリマー残基 P が、ポリエーテルおよびポリウレタンからなる群より選択される、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 4】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシ末端化ポリアクリラート、ヒドロキシ末端化ポリブタジエン、末端オレフィン不飽和含有ポリオレフィン、末端オレフィン不飽和含有ポリエーテル、ヒドロキシ末端化ポリウレタン、イソシアナート末端化ポリウレタン、一級アミン末端化ポリウレアおよび二級アミン末端化ポリウレアからなる群より選択される少なくとも一つのシリル化可能なポリマーのシリル化によって得られる、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 5】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂が、ヒドロキシ末端化ポリウレタンのイソシアナトシランによるシリル化によって得られる、請求項 4 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 6】

X^1 の各々が独立して、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシもしくはイソブロポキシであり、 R^4 がメチルもしくはフェニルであり、 R^5 がメチルであり、 R^6 がフェニルであり、 n が 1 から 100 であり、 p が 2 から 100 であり、 q が 0 であり、 n 対 p のモル比が 1 から 10 である、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 7】

式(II)の軟化剤が、ケイ素原子の総数に基づいて、2 から 15 モル%のシラノール含量もしくは SiX^1 含量を持つ、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 8】

式(II)の軟化剤が、500 ~ 50,000 の重量平均分子量を持つ、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 9】

式(II)の軟化剤が、 r / s が 4.42 である $HO-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2O]_r-[Si(Ph)_2O]_s-Si(CH_3)_2-OH$ 、 u / w が 2.99 である $CH_3O-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2O]_u-[Si(Ph)_2O]_w-Si(CH_3)_2-OCH_3$ 、もしくはそれらの混合物である、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 10】

湿気硬化型組成物の全重量に基づいて 10 ~ 98 重量パーセントの式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂、湿気硬化型シリル化樹脂の 100 部に基づいて 1 ~ 50 重量部の式(II)の軟化剤、および湿気硬化型シリル化樹脂の 100 部に基づいて 0.001 ~ 10 重量部の硬化触媒を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 11】

20 ~ 70 重量パーセントの式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂、湿気硬化型シリル化樹脂の 100 部に基づいて 1 ~ 30 重量部の式(II)の軟化剤、および湿気硬化型シリル化樹脂の 100 部に基づいて 0.1 ~ 0.15 重量部の硬化触媒を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

硬化触媒が、有機スズ、ジルコニウム錯体、アルミニウムキレート、チタンキレート、有機亜鉛、有機コバルト、有機鉄、有機ニッケルおよび有機ビスマス、アミン触媒、ジブチルスズオキシド、ジメチルスズジアセタート、ジメチルスズジラウラート、ジメチルスズジネオデカノート、ジブチルスズジラウラート、ジオクチルスズジラウラート、ジブチルスズジアセタート、オクタン酸第一スズ、酢酸第一スズ、酸化第一スズ、モルホリン、トリ-イソプロピルアミン、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテルおよびピペラジンならびにそれらの混合物からなる群より選択される、請求項1に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項13】

有機溶媒、アミノシラン、式(I)以外のポリシロキサン樹脂、イソシアナート反応性捕捉剤、水捕捉剤、デシカント、非ケイ素系エポキシ硬化剤、界面活性剤、着色剤、可塑剤、增量剤、充填剤、強化剤、接着促進剤、有機樹脂改質剤、UV安定剤、湿潤剤、流動レベリング剤、チキソトロープ剤、消泡剤からなる群より選択される少なくとも一つの追加の成分をさらに含む、請求項1に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項14】

充填剤が、ヒュームド酸化金属、沈降酸化金属、沈降金属炭酸塩、およびカーボンブラックからなる群より選択され、成分(a)、(b)、(c)および充填剤の全重量に基づいて0~50重量パーセントの範囲の濃度を持つ、請求項13に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項15】

可塑剤が、アルキルフタラート、アルキルサルフェートおよびポリエーテルからなる群より選択される液体有機化合物であり、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の100部当たり0~40重量部の範囲の濃度を持つ、請求項13に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項16】

水捕捉剤が、ビニルトリメトキシシランおよびメチルトリメトキシシランからなる群より選択されるアルコキシシランであり、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて0~5重量パーセントの範囲の濃度を持つ、請求項13に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項17】

接着促進剤が、3-アミノプロピルトリメトキシシランおよびガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランからなる群より選択される有機官能性アルコキシシランであり、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて0~5重量パーセントの範囲の濃度を持つ、請求項13に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項18】

組成物が、接着剤、シーラント、混成物もしくはコート剤である、請求項1に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項19】

硬化により湿気硬化型組成物が硬化した組成物をもたらす、請求項1に記載の湿気硬化型組成物。

【請求項20】

請求項19に記載の硬化した組成物を有する基材。

【請求項21】

請求項1に記載の湿気硬化型組成物が上に塗布されている基材。

【請求項22】

硬化により硬化した組成物をもたらす軟化剤を欠く同一の湿気硬化型組成物と比較して、伸びおよび引裂き強度からなる群から選択される少なくとも一つの向上した特性を示す、請求項19に記載の硬化した組成物。

【請求項23】

向上した特性が引裂き強度である、請求項22に記載の硬化した組成物。

【請求項24】

伸びにおける向上が少なくとも10%であり、引裂き強度における向上が少なくとも2

10

20

30

40

50

0 %である、請求項 2 2 に記載の硬化した組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

発明の背景

1 . 発明の分野

本発明は、硬化により、向上した伸びおよび引裂きの特性を有する硬化した組成物をもたらす湿気硬化型組成物に関する。本組成物は、コート剤、接着剤、シーラントおよび混成物として有用である。

【背景技術】

10

【0 0 0 2】

2 . 関連技術の記載

湿気硬化型シリル化樹脂は、コート剤、接着剤、シーラント、および工業用エラストマーとして有用である。例示的に米国特許第 3 , 6 2 7 , 7 2 2 号は、少なくとも 5 % のイソシアート基がトリアルコキシリル基によって末端ブロックされているイソシアート末端化ポリウレタンプレポリマーから作製されたシーラントを記載する。米国特許第 5 , 9 9 0 , 2 5 7 号は、非常に低いオレフィン不飽和を持つポリエーテルポリオールに由来するシリル化ポリウレタンプレポリマーを記載する。硬化したシリル化ポリウレタンは、低粘着性シーラントのような向上した機械的特性を示す。米国特許第 6 , 4 9 8 , 2 1 0 号は、未反応のイソシアート基もしくは低分子量停止剤を含むシリル化ポリウレタンプレポリマーを記載する。硬化の際、シリル化ポリマーは向上した引張強度を提供する。米国特許第 6 , 0 0 1 , 9 4 6 号は、湿気硬化型 N - シリルアルキル - アスパラギン酸エステル末端化ポリウレタンプレポリマーの類およびそれより作製した向上した伸び、引張強度および引裂き抵抗性を示すとされる硬化したシーラント組成物を記載する。米国特許第 7 , 3 1 9 , 1 2 8 号は、ヒドロキシ末端化有機ポリマーとイソシアナト官能性シランとを触媒の存在下で反応させて得られたオルガニルオキシリル末端化ポリマーを記載する。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 3】

30

しかしながら、これらのシリル化樹脂に基づく従来のコート剤、接着剤およびシーラントは、上述した物理特性の所望の組み合わせを常に提供することはない。例えば、フロンガラス接着剤において、他の所望の機械特性を維持しつつ、高い伸びおよび引裂き強度などの物理特性が望まれている。

【0 0 0 4】

従って、向上した伸びおよび引裂きの特性を持つ湿気硬化型組成物に対する継続的必要性が存在している。

【課題を解決するための手段】

【0 0 0 5】

本発明の一態様によると、

40

(a) 一般式 (I) :

$$P [- L - S i R^1]_a (O R^1)_{3-a}]_m \quad \text{式 (I)}$$

を持ち、式中、

P が少なくとも一つの付加もしくは縮合のモノマーに由来するポリマー残基であり、L が二価の架橋基であり、

R¹ の各々が独立して 1 から 6 個の炭素原子を持つアルキル基、フェニル基、もしくは 7 から 12 個の炭素原子を持つアレニル基であり、

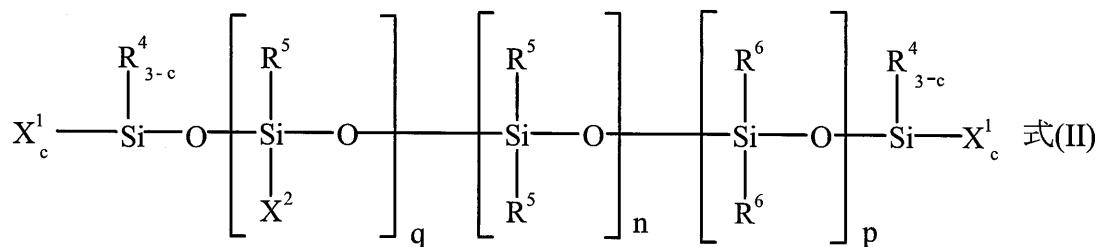
下付文字 a の各々が独立して 0 、 1 もしくは 2 であり、そして

m が 1 から 15 の整数である、湿気硬化型シリル化樹脂、

(b) 式 (II) :

50

【化1】



10

を持ち、式中、

R^4 の各々が独立して 1 から 6 個の炭素原子を持つアルキル基、フェニル基、もしくは 7 から 12 個の炭素原子を持つアレニル基であり、

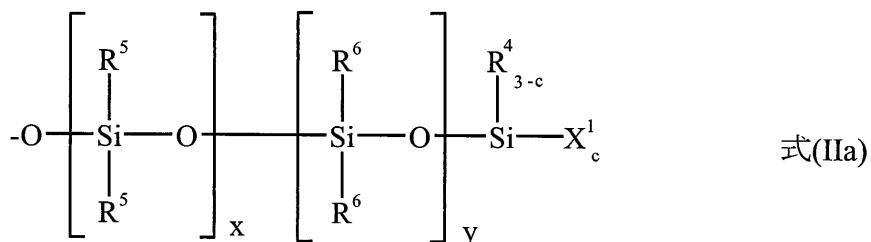
R^5 の各々が独立して 1 から 6 個の炭素原子を持つアルキル基であり、

R^6 の各々が独立してフェニル基もしくは 7 から 12 個の炭素原子を持つアレニル基であり、

X^1 の各々が独立して、ヒドロキシ基、1 から 6 個の炭素原子を持つアルコキシ基、もしくは 1 から 6 個の炭素原子と少なくとも一つのエーテルもしくはエステルの官能基を持つアルコキシ基であり、

X^2 の各々が独立して、ヒドロキシ基、1 から 6 個の炭素原子を持つアルコキシ基、もしくは 1 から 6 個の炭素原子と少なくとも一つのエーテルもしくはエステルの官能基を持つアルコキシ基、または式(I I a)：

【化2】



20

30

の基であり、

ここで R^4 、 R^5 および R^6 は上に定義されるものと同一であり、

下付文字 c 、 n 、 p 、 q 、 x および y の各々は独立して整数であり、ここで c は 1 から 3 であり、 n は 0 から 500 であり、 p は 1 から 500 であり、 q は 0 から 10 であり、 x は 0 から 50 であり、そして y は 0 から 50 であり、但し、

(1) n 対 p のモル比が 0 から 15 であり、

かつ

(2) q 対 p のモル比が 0 から 1 である

という条件に従う、

40

軟化剤、ならびに

(c) 少なくとも一つの硬化触媒

を含む湿気硬化型組成物が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明は向上した伸びおよび引裂きの特性を持つ湿気硬化型組成物を提供する。本発明の湿気硬化型組成物は、シーラント、コート剤、接着剤、ガスケットなどの製造に特に有用である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

50

好ましい実施態様の詳細な説明

明細書および特許請求の範囲において、以下の用語および表現は以下に示されるように理解されるべきである。

【0008】

添付の特許請求の範囲を含む本明細書で使用されるとき、単数形である「a」、「an」および「the」は複数形をも含み、特定の数値範囲への言及は、文脈が明確に他を示さない限り、少なくともその特定の値を含む。

【0009】

実施例以外において、もしくは他に示されない限り、ここでの数値および数値の範囲は、示された値およびそれに近似の値を含むと理解されるべきである。そのような範囲が表されるとき、一実施態様は具体的に示された値を含み、そして他の実施態様はそれに近似する値を含む。10

【0010】

ここで述べられる任意の数値範囲は、範囲中のすべてのサブ範囲（sub-range）および、そのような範囲もしくはサブ範囲のさまざまな端点の任意の組み合わせを含むことは理解されよう。

【0011】

ここに記載されるすべての方法は、ここにおいて明確に指示されるか、または文脈から明らかに否定されない限り、任意の好適な順番で実施できる。任意の例およびすべての例、または例示的な言葉（たとえば「～のような」）によってここに与えられるものの使用は、単純に発明をよりよく例示することのみを意図しており、他に請求されない限り、本発明の範囲に限定を与えることはない。明細書中のどの言葉も、本発明の実施のために重要であるとして請求されない要素のいずれかを指していると解釈されるべきではない。20

【0012】

「含む（comprising）」、「含む（including）」、「含む（containing）」、「特徴付けられる（characterized by）」および、それらの文法的に等価なものは包括的もしくはオープンエンドであり、追加的な、言及されていない要素、もしくは方法のステップを排除するものではなく、そして、より限定的な用語「～からなる（consisting of）」および「本質的に～からなる（consisting essentially of）」をもまた含むと理解されるべきである。30

【0013】

構造的、組成的および／もしくは機能的に関連する化合物、物質もしくは基質の群に属すると、明細書中の明示的にもしくは暗示的に開示される、および／もしくは請求項にて言及される、すべての化合物、物質もしくは基質は、その群の個々の代表物およびそれらのすべての組み合わせを含むとさらに理解されよう。

【0014】

ここで使用されるとき、炭化水素ラジカルに関連した用語「一価の」は、ラジカルがラジカル当たり一つの共有結合を形成できることを意味する。

【0015】

ここで使用されるとき、用語「炭化水素ラジカル」は、直鎖炭化水素ラジカル、分岐炭化水素ラジカル、非環式炭化水素ラジカル、脂環式炭化水素ラジカルおよび芳香族炭化水素ラジカルを含む。40

【0016】

ここで使用されるとき、用語「非環式炭化水素ラジカル」は、好ましくはラジカル当たり1から60個の炭素原子を含む任意の直鎖もしくは分岐の炭化水素ラジカルを意味し、それは飽和でも不飽和でもよい。好適な一価の非環式炭化水素ラジカルは、例えばメチル、エチル、sec-ブチル、tert-ブチル、オクチル、デシル、ドデシル、セチル、ステアリル、エテニル、プロペニル、ブチニルのような、例えばアルキル、アルケニルおよびアルキニル基を含み得る。好適な二価の非環式炭化水素ラジカルは、例えばメチレン50

、ジメチレン、トリメチレン、デカメチレン、エチルエチレン、2 - メチルトリメチレンおよび2 , 2 - ジメチルトリメチレンのような、例えば直鎖もしくは分岐のアルキレンラジカルを含む。好適な三価の非環式炭化水素ラジカルは、例えば1 , 1 , 2 - エタントリイル、1 , 2 , 4 - ブタントリイル、1 , 2 , 8 - オクタントリイル、1 , 2 , 4 - シクロヘキサントリイルのような、例えばアルカントリイルラジカルを含む。

【0017】

ここで使用されるとき、用語「アルキル」は、任意の飽和の、直鎖もしくは分岐の一価の炭化水素ラジカルを意味する。好ましい実施態様において、一価のアルキル基は、例えばメチル、エチル、プロピル、イソ - プロピル、n - ブチル、イソ - ブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、デシル、ドデシルのような基当たり1から60個の炭素を含む直鎖もしくは分岐のアルキル基より選択される。

10

【0018】

ここで使用されるとき、「アルケニル」は、例えばエテニル、2 - プロペニル、3 - プテニル、5 - ヘキセニルおよび7 - オクテニルのような好ましくはラジカル当たり2から10個の炭素原子を含む任意の直鎖もしくは分岐の一価の末端不飽和の炭化水素ラジカルを意味する。

【0019】

ここで使用されるとき、「脂環式炭化水素ラジカル」は、アルキルラジカル当たり2から6個の炭素原子を好ましくはそれぞれ含むアルキルラジカルの一つもしくはそれ以上によって環の一つもしくはそれ以上が任意選択で置換されていてもよく、そして二つもしくはそれ以上の環を含む一価の脂環式炭化水素ラジカルの場合、縮合環であってもよい、好ましくは環当たり4から12個の炭素原子を含む、ラジカル当たり一つもしくはそれ以上の飽和を持つ炭化水素環を含むラジカルを意味する。好適な一価の脂環式炭化水素ラジカルは、例えば、シクロヘキシルおよびシクロオクチルのようなシクロアルキル基を含む。好適な二価の脂環式炭化水素ラジカルは、例えば1 , 4 - シクロヘキシレンのような飽和もしくは不飽和の、二価の単環式炭化水素ラジカルを含む。好適な三価の脂環式炭化水素ラジカルは、例えば1 - ジメチレン - 2 , 4 - シクロヘキシレンおよび1 - メチルエチレン - 3 - メチル - 3 , 4 - シクロヘキシレンのような、例えばシクロアルカントリイルラジカルを含む。

20

【0020】

30

ここで使用されるとき、「芳香族炭化水素ラジカル」は、任意選択でアルキルラジカル当たり2から6個の炭素原子を好ましくはそれぞれ含むアルキルラジカルの一つもしくはそれ以上によって芳香族環上で置換されていてもよく、そして、二つもしくはそれ以上の環を含む一価の芳香族炭化水素ラジカルの場合、縮合環であってもよい、ラジカル当たり一つもしくはそれ以上の芳香族環を含む炭化水素ラジカルを意味する。好適な一価の芳香族炭化水素ラジカルは、例えばフェニル、トリル、2 , 4 , 6 - トリメチルフェニル、1 , 2 - イソプロピルメチルフェニル、1 - ペンタエニル、ナフチル、およびアントリル、ならびに例えば2 - フェニルエチルのようなアラルキルラジカルを含む。好適な二価の芳香族炭化水素ラジカルは、例えば1 , 2 - フェニレン、1 , 4 - フェニレン、4 - メチル - 1 , 2 - フェニレン、フェニルメチレンのような、例えば二価の単環式アレーンを含む。好適な三価の芳香族炭化水素ラジカルは、例えば1 - トリメチレン - 3 , 5 - フェニレンのような、例えば三価の単環式アレーンを含む。

40

【0021】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂

本発明の湿気硬化型組成物の湿気硬化型シリル化樹脂成分は、式(I)：



を持ち、式中、

Pが少なくとも一つの付加もしくは縮合のモノマーに由来するポリマー残基であり、Lが二価の架橋基であり、

R¹の各々が独立して1から6個の炭素原子を持つアルキル基、フェニル基、もしくは7

50

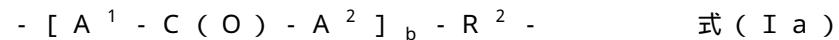
から 1 2 個の炭素原子を持つアレニル基であり、
下付文字 a の各々が独立して 0 、 1 もしくは 2 であり、そして
m が 1 から 1 5 の整数である。

【 0 0 2 2 】

本発明の湿気硬化型組成物の、ある実施態様において、式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂において、それぞれの R ¹ が独立してメチルもしくはエチルであり、 a が 0 もしくは 1 であり、そして m が 2 から 6 である。

【 0 0 2 3 】

本発明の湿気硬化型組成物の、ある実施態様において、式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂において、架橋基 L は一般式 (I a) :



を持ち、式中、

R ² の各々が独立して、 1 から 1 2 個の炭素原子を含む二価のヒドロカルビレン基であり

、
A ¹ の各々が独立して、二価の酸素 (- O -) 、硫黄 (- S -) もしくは構造 (-) ₂ N R ³ の置換窒素から選択され、ここで、 R ³ は水素、アルキル、アルケニル、アレニル、アリール、アラルキル、少なくとも一つのエステル官能基を含むアルキル、もしくは - R ² S i X ¹ X ² X ³ 基であり、水素以外のそれぞれの R ³ は、 1 から 1 8 個の炭素原子を含み、但し、 A ¹ が酸素もしくは硫黄であるとき、 A ² が (-) ₂ N R ³ であり、 a が 0 であるとき、 A ¹ が酸素であるという条件に従い、

A ² の各々が独立して、二価の酸素 (- O -) 、硫黄 (- S -) もしくは構造 (-) ₂ N R ³ の置換窒素から選択され、ここで、 R ³ は水素、アルキル、アルケニル、アレニル、アリール、アラルキル、少なくとも一つのエステル官能基を含むアルキル、もしくは - R ² S i X ¹ X ² X ³ 基であり、水素以外のそれぞれの R ³ は、 1 から 1 8 個の炭素原子を含み、但し、 A ² が酸素もしくは硫黄であるとき、 A ¹ が (-) ₂ N R ³ であるという条件に従い、

そして下付文字 b は 0 もしくは 1 である。

【 0 0 2 4 】

一実施態様において、二価のヒドロカルビレン基 R ² は、湿気硬化型組成物の硬化機序および / もしくは下記の接着促進剤のようなそれらに含まれる任意選択の成分の正しい機能と干渉しないような、一つもしくはそれ以上のヘテロ原子および / もしくは官能基によって任意選択で置換されていてもよいか、または中断されていてもよい。二価のヒドロカルビレン基 R ² は、例えばヒドロキシプロピル、シアノエチル、ブトキシ - 2 , 5 , 8 - トリオキサンデカニル、カルボキシメチル、クロロメチル、 3 , 3 , 3 - フルオロプロピル、メチレンオキシプロピレンおよび 1 , 2 , 6 - トリイル - 4 - オキサヘキサンのような、例えばヒドロキシアルキル、シアノアルキル、カルボキシアルキル、アルキルオキシ、オキシアルキル、アルキルカルボニルオキサアルキレン、カルボキシアミドおよびハロアルキルのような官能基を含み得る。

【 0 0 2 5 】

式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂が誘導されるシリル化可能なポリマー、すなわち式 (I) のポリマー残基 P を提供するポリマーは、湿気硬化型シリル化樹脂の製造において使用することがこれまで知られているもののうちの任意のものより選択できる。従って、例えば、シリル化可能なポリマーは、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル - c o - ポリエステル、ポリエステル - c o - ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアミン、ポリアミド、ポリエステル - c o - ポリアミド、ポリアクリラート、ポリアセタール、ポリカーボナート、ポリブタジエン、ポリオフレフィン、ポリウレタン、ポリウレアなどのうちの一つであるポリマー骨格を持ち得る。

【 0 0 2 6 】

より詳細にはシリル化可能なポリマーは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシ末端化ポリアクリラート、ヒドロキシ末端化ポリブタジエン、ヒドリド

10

20

30

40

50

シロキサン、末端オレフィン不飽和含有ポリオレフィン、末端オレフィン不飽和含有ポリエーテル、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヒドロキシ末端化ポリアクリラート、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンなどとポリイソシアナートとの反応により誘導されるヒドロキシ末端化およびイソシアナート末端化ポリウレタン、アミン末端化ポリエーテル、アミン末端化ポリエステルなどとポリイソシアナートとの反応により誘導される一級および／もしくは二級アミン末端化ポリウレタン、ならびにそのようなシリル化可能ポリマーと同様のものからなる群より選択できる。

【0027】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂は、これらの、および同様のシリル化可能ポリマーを任意の公知のもしくは従来の様式によってシリル化することによって取得でき、例えば活性水素、すなわちヒドロキシ、メルカプト、一級アミンおよび／もしくは二級アミン官能基を含有する官能基を持つポリマーとイソシアナトシランとの反応によってシリル化でき、イソシアナート末端化ポリマーはメルカプトもしくはアミン官能基のようなイソシアナートと反応性である官能基を持つシランによってシリル化でき、そして、オレフィン性不飽和ポリマーは、ヒドロシリル化反応条件においてヒドリドシラン(ヒドロシラン)との反応によってシリル化できる。

【0028】

一実施態様において、式(I)の湿気硬化型樹脂におけるポリマー残基Pは、500から50,000の数平均分子量を持つ。他の実施態様において、ポリマー残基Pは、2,000から20,000の数平均分子量を持つ。

【0029】

式(I)の湿気硬化型樹脂の調製は、バッチプロセスもしくは連続プロセスにおいて実行できる。

【0030】

組成物中で使用される湿気硬化型シリル化樹脂の量は、組成物の全重量に基づいて10から98重量パーセントであり、より具体的には組成物の全重量に基づいて20から70重量パーセントである。

【0031】

いくつかの特に有用な式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂およびそれらの調製は、ここでより詳細に記載されるであろう。

【0032】

1. 活性水素含有シリル化可能ポリマーから取得される湿気硬化型シリル化樹脂

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂は、(i)ポリエーテルポリオール、(ii)ポリエステルポリオール、(iii)ヒドロキシ末端化ポリブタジエン、(iv)例えばポリオール(i)(ii)および／もしくは(iii)から誘導されるヒドロキシ末端化ポリウレタン、ならびに(v)一級および二級アミン末端化ポリウレアおよび／もしくはポリウレタン-ポリウレアのような活性水素含有シリル化可能ポリマーの一つもしくは混合物の、イソシアナトシランによるシリル化によって取得できる。シリル化樹脂の調製は、触媒の存在下もしくは非存在下において実施できる。

【0033】

具体的な好適なポリオールは、ポリ(オキシアルキレン)エーテルジオール(すなわちポリエーテルジオール)、特にポリ(オキシエチレン)エーテルジオール、ポリ(オキシプロピレン)エーテルジオール、およびポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)エーテルジオール、ポリ(オキシアルキレン)エーテルトリオール、ポリ(テトラメチレン)エーテルグリコール、ポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリラート、ポリヒドロキシポリエステルアミド、ポリヒドロキシポリチオエーテル、ポリカプロラクトンジオールおよびトリオール、ポリブタジエンジオールなどを含む。本発明の一実施態様において、湿気硬化型シリル化樹脂の作製に使用されるポリオールは、モル当たり500グラムとモル当たり25,000グラムの間の数平均分子量(M_n)を持つポリ(オキシエチレン)エーテルジオールである。本発明の他の実施態様において、湿気硬化型シリル化樹脂の作

10

20

30

40

50

製に使用されるポリオールは、モル当たり 1,000 グラムとモル当たり 20,000 グラムの間の数平均分子量を持つポリ(オキシプロピレン)エーテルジオールである。数平均分子量は、ポリオールのヒドロキシ数より決定される。さまざまな構造、分子量および／もしくは官能基のポリオールの混合物もまた使用できる。

【0034】

ポリエーテルポリオールは、8までの官能基を持ち得、しかしより有益には2から4の官能基を持ち、そしてより有益には2の官能基(すなわちジオール)を持つ。特に好適なもののは、複金属シアノ化物(DMC)触媒、アルカリ金属ヒドロキシド触媒もしくはアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下で調製されたポリエーテルポリオールであり、例えは米国特許第3,829,505号、米国特許第3,941,849号、米国特許第4,242,490号、米国特許第4,335,188号、米国特許第4,687,851号、米国特許第4,985,491号、米国特許第5,096,993号、米国特許第5,100,997号、米国特許第5,106,874号、米国特許第5,116,931号、米国特許第5,136,010号、米国特許第5,185,420号、および米国特許第5,266,681号を参照でき、これらの全ての内容はここでの参照により組み入れられる。そのような触媒の存在下で作製されるポリエーテルポリオールは、高分子量、かつ低レベルの不飽和を持つ傾向にあり、これらは、それらに由来する組成物の向上した特性をもたらすものと考えられている。ポリエーテルポリオールは、好ましくは、モル当たり1,000グラムからモル当たり25,000グラムの、より好ましくはモル当たり2,000グラムからモル当たり20,000グラムの、それでもっとも好ましくはモル当たり4,000グラムからモル当たり18,000グラムの数平均分子量を持つ。末端エチレン性不飽和のレベルは、ポリオールのグラム当たりで、一般的に0.2未満であり、好ましくは0.02未満であり、そして最も好ましくは0.008ミリ当量(meq/g)未満である。湿気硬化型シリル化樹脂を作製するのに好適な市販されるジオールの例は、ARCOL(登録商標)R-1819(モル当たり8,000グラムの数平均分子量、Bayer Material Scienceより入手可能)、E-2204(モル当たり4,000グラムの数平均分子量)およびARCOL(登録商標)E-2211(モル当たり11,000グラムの数平均分子量、Bayer Material Scienceより入手可能)を含むがそれらに限定されない。

【0035】

ヒドロキシ末端化ポリブタジエンの中で、ここで湿気硬化型シリル化樹脂の調製に有用なものは、モル当たり500グラムからモル当たり10,000グラム、より有益にはモル当たり800グラムからモル当たり5,000グラムの数平均分子量、グラム当たり0.1から6.0ミリ当量の、そして有益にはグラム当たり0.3から1.8ミリ当量の1級ヒドロキシ基含量、存在するオレフィン性部位の0から100パーセントまでの水素化の程度、ならびに0から50重量パーセントまでのコポリマー化した付加モノマーの平均含量を持つものである。

【0036】

分子当たり1つ以上の主な1級ヒドロキシ基を平均化した、例えば、分子当たり1.7から3もしくはそれ以上の1級ヒドロキシ基を平均化した上述の型のヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、ここで好適に用いられる。より具体的に、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、少なくとも2、有益には2.4から2.8の分子当たりのヒドロキシ基を持ち、ヒドロキシ基が、主鎖、すなわち分子の一般に最長の炭化水素鎖上の末端アリル位において主にある。「アリル」構造によって、アリルアルコールのアルファ-アリル基化、すなわちポリマーの末端ヒドロキシル基が二重結合炭素原子近接の炭素原子へと結合することを意味する。

【0037】

本発明において使用されるブタジエンポリマーに起こるシス-1,4、トランス-1,4および1,2-ビニル不飽和の比、ヒドロキシ基の数および位置、ならびにブタジエンポリマーの分子量は、それらの製造に使用されるプロセスにより影響され、その詳細は当

10

20

30

40

50

技術分野に知られている。

【 0 0 3 8 】

それらの性質を持つヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、複数の供給源より市販され、それゆえここにおいて好都合に利用される。

【 0 0 3 9 】

ここで有用なヒドロキシ末端化ポリブタジエンはまた、ここでシリル化ポリマー特に所望の特性を与えることのできる一つもしくはそれ以上の他の共重合化可能なモノマーを組み入れ得る。共重合されるモノマーの全量は、平均でヒドロキシ末端化ポリブタジエンコポリマーの 50 重量パーセントを超えることはないであろう。共重合可能なモノマーの中に含まれるのは、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブレン、クロロブレン、2 , 3 - メチル - 1 , 3 - ブタジエン、1 , 4 - ペンタジエンなどのようなモノオレフィンおよびジエン、ならびにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルスチレン、メチルアクリラート、メチルメタクリラート、ビニルアセタートなどのようなエチレン性不飽和モノマーである。代替的に、もしくはそれらに加えて、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、一つもしくはそれ以上の他のモノマーと反応してヒドロキシ末端化ブロックコポリマーを提供できる。そのようなモノマーは、ポリエーテルセグメントをもたらすエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのような 1 , 2 - エポキシド、ポリエステルセグメントを提供する e - カプロラクトンなどを含む。
10

【 0 0 4 0 】

シリル化可能なヒドロキシ末端化ポリウレタンプレポリマーは、上述のようなポリオール、ポリイソシアナートおよび任意選択の触媒（好ましくは縮合触媒）を用いて取得でき、ここでポリオールおよびポリイソシアナートの割合は、生じるプレポリマーのヒドロキシ末端化を生じるようなものである。このように、例えばジオールおよびジイソシアナートの場合、前者のモル過剰が使用され、それによって、ヒドロキシ末端化ポリウレタンプレポリマーを生じる。
20

【 0 0 4 1 】

ヒドロキシ末端化ポリウレタンプレポリマーは、一つもしくはそれ以上の鎖伸長剤および／もしくは一つもしくはそれ以上の他のポリオールを含む反応混合物より調製できる。好適な鎖伸長剤の例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、プロパン - 1 , 3 - ジオール、ブタン - 1 , 4 - ジオール、ヘキサン - 1 , 6 - ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコールなどのような多価アルコールである。さらなるポリオールは、上述のポリオールから選択でき、さらにポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、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、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どを含み、これらのすべては少なくとも 2 個の 1 級ヒドロキシ基を持つ。
30

【 0 0 4 2 】

シリル化可能なヒドロキシ末端化ポリウレタンプレポリマーの調製に使用される好適な有機ポリイソシアナートは、任意の公知かつ常用の有機ポリイソシアナート、特に有機ジイソシアナートを含み、それからポリウレタンポリマーが従来調製されているものである。有用なジイソシアナートは例えば、2 , 4 - トルエンジイソシアナート、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、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアナート、2 , 4 - および 4 , 4 - のアイソマーの混合物を含む様々な液体のジフェニルメタン - ジイソシアナート、Desmodur N (登録商標) (Baye r) など、ならびにそれらの混合物を含む。イソホロンジイソシアナート (IPDI) は、ここでシリル化可能なポリウレタンプレポリマーの調製における使用に特に有益である。
40
50

【0043】

シリル化可能なヒドロキシ末端化ポリウレタンプレポリマーの調製において有用な好適な触媒は、ジブチルスズラウラートおよびジブチルスズアセタートのようなジアルキルスズジカルボキシラート、第三級アミン、第一スズオクトアートおよび第一スズアセタートのようなカルボン酸の第一スズ塩などである。本発明の一実施態様において、ジブチルスズジラウラート触媒が湿気硬化型シリル化樹脂の製造に使用される。他の有用な触媒は、King Industries, Inc. により供給されるKATXC6212、K-KATXC-A209およびK-KAT348のようなジルコニウム含有錯体およびビスマス含有錯体、DuPont companyから入手可能なTZOR(登録商標)タイプのようなチタンキレート、そしてKenrich Petrochemical, Inc. から入手可能なKRタイプ、ならびに例えばAl、Zn、Co、Ni、Feなどのような金属を含むもののような他の有機金属触媒を含む。

【0044】

上述するように、シラン化可能なヒドロキシ末端化ポリウレタンプレポリマーは、例えば上述のものの任意のもののようなジイソシアナートのような有機ポリイソシアナート、および有益にはイソホロンジイソシアナートと、化学量論的に過剰な選択されたポリオールとの反応によって調製できる。対応する産物の反応性に基づいて、上述の任意のもののような触媒が使用できる。反応温度は、典型的には60から90の範囲であり、反応時間は典型的には2から8時間のオーダーである。反応混合物は、上述の任意のもののような、一つもしくはそれ以上の鎖伸長剤および/もしくはポリオールをもまた含み得る。

【0045】

シリル化可能なヒドロキシ基末端化ポリウレタンプレポリマーの調製のために、ポリイソシアナート(NCO基)のイソシアナート当量に対して少なくともわずかでもモル過剰のポリオール(OH基)のヒドロキシ相当量が、ヒドロキシ基によってプレポリマー鎖を停止するために使用される。有益には、NCO対OHのモル比は、使用される具体的なポリオールもしくはポリオールの混合物ならびに/または鎖伸長剤に応じて、0.3から0.95であり、より好ましくは0.5から0.90である。

【0046】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製において使用される好適なシリル化反応物は、一般式



であり、式中、 R^{1-4} が12個までの炭素原子の、任意選択で一つもしくはそれ以上のヘテロ原子を含むアルキレン基であり、それぞれの R^{1-5} が、同一かもしくは異なる、8個までの炭素原子のアルキルもしくはアリール基であり、それぞれの R^{1-6} が、同一かもしくは異なる、6個までの炭素原子のアルキル基であり、 z が0、1もしくは2である、イソシアナトシランである。一実施態様において、 R^{1-4} は、1から4個の炭素原子を持ち、それぞれの R^{1-6} が同一かもしくは異なる、メチル、エチル、プロピルもしくはイソブロピル基であり、そして z は0である。

【0047】

上述のポリオールおよびヒドロキシ末端化ポリウレタンと反応して式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂を提供するのにここで使用できる具体的なイソシアナトシランは、イソシアナトメチルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン、イソシアナトイソプロピルトリメトキシシラン、4-イソシアナト-n-ブチルトリメトキシシラン、イソシアナト-t-ブチルトリメトキシシラン、イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、イソシアナトイソプロピルトリエトキシシラン、4-イソシアナト-n-ブチルトリエトキシシラン、イソシアナト-t-ブチルトリエトキシシランなどを含む。

【0048】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製に有用な好適な触媒は、ジブチルスズラウラ

ートおよびジブチルスズアセタートのようなジアルキルスズジカルボキシラート、第三級アミン、第一スズオクトアートおよび第一スズアセタートのようなカルボン酸の第一スズ塩などである。本発明の一実施態様において、ジブチルスズジラウラート触媒が湿気硬化型シリル化樹脂の製造に使用される。他の有用な触媒は、King Industries, Inc.により供給されるKATXC6212、K-KATXC-A209およびK-KAT348のようなジルコニウム含有錯体およびビスマス含有錯体、DuPont companyから入手可能なTYZOR(登録商標)タイプのようなチタンキレート、そしてKenrich Petrochemical, Inc.から入手可能なKRタイプ、ならびに例えばAl、Zn、Co、Ni、Feなどのような金属を含むもののような他の有機金属触媒を含む。

10

【0049】

対応する産物の反応性に基づいて、上述の任意のもののような触媒が使用できる。反応温度は、典型的には60から90の範囲であり、反応時間は典型的には2から8時間のオーダーである。反応混合物は、上述の任意のもののような、一つもしくはそれ以上の鎖伸長剤および／もしくはポリオールをもまた含み得る。

【0050】

式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製のために、イソシアナトシラン(NCO基)のNCOイソシアナート当量に対してわずかにモル過剰もしくはわずかにモル欠乏のポリオール(OH基)のヒドロキシ相当量でイソシアナトシランを使用できる。有益には、NCO対OHのモル比は、0.7から1.5、より好ましくは0.9から1.1、より具体的には0.98から1.02である。

20

【0051】

特に有用な式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂は、ポリプロピレンジオール、脂肪族ジイソシアナートおよび3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランから調製される。ポリプロピレンジオールは、ポリオールの末端エチレン性不飽和のレベルは、ポリオールのグラム当たりで、0.02未満であり、より有益には0.008ミリ当量(meq/g)未満であり、そしてヒドロキシ末端基分析によって決定される数平均分子量は、モル当たり5,000から15,000グラムである。イソシアナトシランのイソシアナート(NCO)対ヒドロキシ末端化ポリウレタン樹脂のヒドロキシルのモル比は0.9から1.05、より好ましくは1.0から1.5である。

30

【0052】

シリル化樹脂がシーリングおよびコーティングの用途に使用される予定であるとき、式(I)のヒドロキシ末端化シリル化可能樹脂のシリル化は実質的に完全であること、すなわちシリル化の後にヒドロキシ基が実質的に全く存在しないことが好ましい。

【0053】

2.イソシアナート末端化ポリウレタン／ポリウレアより得られる湿気硬化型シリル化樹脂

イソシアナート末端化ポリウレタンは、一つもしくはそれ以上のポリオール、有益にはジオールと、一つもしくはそれ以上のポリイソシアナート、有益にはジイソシアナートとの、生じるプレポリマーがイソシアナートによって末端化されるような割合における反応によって得ることができる。ジオールとジイソシアナートとの反応の場合、モル過剰のジイソシアナートが利用される。

40

【0054】

イソシアナート末端化ポリウレタンプレポリマーの調製に使用されるポリオールの中に含まれるのは、ポリエーテルポリオール、ヒドロキシ末端化ポリカプロラクトンのようなポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールとe-カプロラクトンの反応によって得ることのできるもののようなポリエーテルエステルポリオール、ならびにヒドロキシ末端化ポリカプロラクトンとエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのような一つもしくはそれ以上のアルキレンオキシドとの反応によって得られるポリエステルエーテルポリオールである。

50

【0055】

具体的な好適なポリオールは上述のものであり、かつポリ(オキシアルキレン)エーテルジオール(すなわちポリエーテルジオール)、特にポリ(オキシエチレン)エーテルジオール、ポリ(オキシプロピレン)エーテルジオール、およびポリ(オキシエチレン-オキシプロピレン)エーテルジオール、ポリ(オキシアルキレン)エーテルトリオール、ポリ(テトラメチレン)エーテルグリコール、ポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリラート、ポリヒドロキシポリエステルアミド、ポリヒドロキシポリチオエーテル、ポリカプロラクトンジオールおよびトリオール、ポリブタジエンジオールなどを含む。本発明の一実施態様において、イソシアナート末端化ポリウレタンプレポリマーの作製に使用されるポリオールは、モル当たり500グラムとモル当たり25,000グラムの間の数平均分子量(M_n)を持つポリ(オキシエチレン)エーテルジオールである。本発明の他の実施態様において、イソシアナート末端化ポリウレタンプレポリマーの作製に使用されるポリオールは、モル当たり1,000グラムとモル当たり20,000グラムの間の当量を持つポリ(オキシプロピレン)エーテルジオールである。さまざまな構造、分子量および/もしくは官能基のポリオールの混合物もまた使用できる。

10

【0056】

ポリエーテルポリオールは、8までの官能基を持ち得、しかしより有益には2から4の官能基を持ち、そしてより有益には2の官能基(すなわちジオール)を持つ。特に好適なものは、複金属シアン化物(DMC)触媒、アルカリ金属ヒドロキシド触媒もしくはアルカリ金属アルコキシド触媒の存在下で調製されたポリエーテルポリオールであり、例えば米国特許第3,829,505号、米国特許第3,941,849号、米国特許第4,242,490号、米国特許第4,335,188号、米国特許第4,687,851号、米国特許第4,985,491号、米国特許第5,096,993号、米国特許第5,100,997号、米国特許第5,106,874号、米国特許第5,116,931号、米国特許第5,136,010号、米国特許第5,185,420号、および米国特許第5,266,681号を参照でき、これらの全ての内容はここでの参照により組み入れられる。そのような触媒の存在下で作製されるポリエーテルポリオールは、高分子量、かつ低レベルの不飽和を持つ傾向にあり、これらは、本発明の逆反射部材の向上した特性をもたらすと考えられる。ポリエーテルポリオールは、好みしくは、モル当たり1,000グラムからモル当たり25,000グラムの、より好みしくはモル当たり2,000グラムからモル当たり20,000グラムの、そしてもっとも好みしくはモル当たり4,000グラムからモル当たり18,000グラムの数平均分子量を持つ。イソシアナート末端化ポリウレタンを作製するのに好適な市販されるジオールの例は、ARCOL(登録商標)R-1819(モル当たり8,000グラムの数平均分子量、Bayer Material Scienceより入手可能)、E-2204(モル当たり4,000グラムの数平均分子量)およびARCOL(登録商標)E-2211(モル当たり11,000グラムの数平均分子量、Bayer Material Scienceより入手可能)を含むがそれらに限定されない。

20

【0057】

ヒドロキシ末端化ポリブタジエンの中で、ここで湿気硬化型シリル化樹脂の調製に有用なものは、モル当たり500グラムからモル当たり10,000グラム、より有益にはモル当たり800グラムからモル当たり5,000グラムの数平均分子量(M_n)、グラム当たり0.1から6.0ミリ当量の、そして有益にはグラム当たり0.3から1.8ミリ当量の1級ヒドロキシ基含量、存在するオレフィン性部位の0から100パーセントまでの水素化の程度、ならびに0から50重量パーセントまでのコポリマー化した付加モノマーの平均含量を持つものである。

30

【0058】

分子当たり1つ以上の主な1級ヒドロキシ基を平均化した、例えば、分子当たり1.7から3もしくはそれ以上の1級ヒドロキシ基を平均化した上述の型のヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、ここで好適に用いられる。より具体的に、ヒドロキシ末端化ポリブタジ

40

50

エンは、少なくとも 2、有益には 2 . 4 から 2 . 8 の分子当たりのヒドロキシル基を持ち、ヒドロキシ基が、主鎖、すなわち分子の一般に最長の炭化水素鎖上の末端アリル位において主にある。「アリル」構造によって、アリルアルコールのアルファ - アリル基化、すなわちポリマーの末端ヒドロキシル基が二重結合炭素原子近接の炭素原子へと結合することを意味する。

【0059】

本発明において使用されるブタジエンポリマーに起こるシス - 1 , 4 、トランス - 1 , 4 および 1 , 2 - ビニル不飽和の比、ヒドロキシ基の数および位置、ならびにブタジエンポリマーの分子量は、それらの製造に使用されるプロセスにより影響され、その詳細は当技術分野に知られている。

10

【0060】

それらの性質を持つヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、複数の供給源より市販され、それゆえここにおいて好都合に利用される。

【0061】

ここでの有用なヒドロキシ末端化ポリブタジエンはまた、ここでシリル化ポリマー特に所望の特性を与えることのできる一つもしくはそれ以上の他の共重合可能なモノマーを組み入れ得る。共重合されるモノマーの全量は、平均でヒドロキシ末端化ポリブタジエンコポリマーの 50 重量パーセントを超えることはないであろう。共重合可能なモノマーの中に含まれるのは、エチレン、プロピレン、1 - プテン、イソブレン、クロロブレン、2 , 3 - メチル - 1 , 3 - ブタジエン、1 , 4 - ペンタジエンなどのようなモノオレフィンおよびジエン、ならびにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルスチレン、メチルアクリラート、メチルメタクリラート、ビニルアセタートなどのようなエチレン性不飽和モノマーである。代替的に、もしくはそれらに加えて、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンは、一つもしくはそれ以上の他のモノマーと反応してヒドロキシ末端化プロックコポリマーを提供できる。そのようなモノマーは、ポリエーテルセグメントをもたらすエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドのような 1 , 2 - エポキシド、ポリエステルセグメントを提供する e - カプロラクトンなどを含む。

20

【0062】

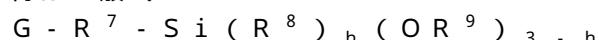
多数のポリイソシアナート、有益にはジイソシアナート、および、それらの混合物の任意のものがイソシアナート末端化ポリウレタンを提供するために使用できる。一実施態様において、ポリイソシアナートは、ジフェニルメタンジイソシアナート(「MDI」)、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート(「PMDI」)、パラフェニレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、液体のカルボジイミドで修飾された MDI およびそれらの誘導体、イソホロンジイソシアナート(「IPDI」)、ジシクロヘキシリルメタン - 4 , 4 ' - ジイソシアナート、トルエンジイソシアナート(「TDI」)、特に、2 , 6 - TDI アイソマー、ならびに、当業者に充分確立された種々の他の脂肪族および芳香族ポリイソシアナート、ならびにそれらの組み合わせであり得る。

30

【0063】

上述のイソシアナート末端化ポリウレタンとの反応のためのシリル化反応物は、イソシアナートと反応性である官能基と、少なくとも一つの容易に加水分解して結果として架橋可能となる基、例えばアルコキシリル、を含まねばならない。特に有用なシリル化反応物は一般式：

40



であり、式中、G が、イソシアナートと反応性である水素含有基であり、例えば - SH もしくは - NHR^{1 0} であって、ここで R^{1 0} が H、8 個までの炭素原子の一価の炭化水素基もしくは - R^{1 1} - Si(R^{1 2})_j(O R^{1 3})_{3-j} であり、R⁷ および R^{1 1} のそれぞれは同一であるかもしくは異なる、12 個までの炭素原子の二価の炭化水素基であり、任意選択で一つもしくはそれ以上のヘテロ原子を含み、それぞれの R⁸ および R^{1 2} は同一であるかもしくは異なる、8 個までの炭素原子の一価の炭化水素基であり、それの R⁹ および R^{1 3} は同一であるかまたは異なる、6 個までの炭素原子のアルキル基で

50

あり、そして h および j はそれぞれ独立して0、1もしくは2である、シランである。

【0064】

ここでの使用のための具体的なシランは、メルカプトシランである、2 - メルカプトエチルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、2 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、2 - メルカプトエチルトリプロポキシシラン、2 - メルカプトエチルトリ - s e c - プトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリ - t - プトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリイソブロポキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリオクトキシシラン、2 - メルカプトエチルトリス - (2 - エチルヘキソキシ)シラン、2 - メルカプトエチルジメトキシエトキシシラン、3 - メルカプトプロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、3 - メルカプトプロピルジメトキシメチルシラン、3 - メルカプトプロピルメトキシジメチルシラン、3 - メルカプトプロピルエトキシジメチルシラン、3 - メルカプトプロピルジエトキシメチルシラン、3 - メルカプトプロピルシクロヘキソキシジメチルシラン、4 - メルカプトブチルトリメトキシシラン、3 - メルカプト - 3 - メチルプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプト - 3 - メチルプロピル - トリプロポキシシラン、3 - メルカプト - 3 - エチルプロピル - ジメトキシメチルシラン、3 - メルカプト - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプト - 2 - メチルプロピルジメトキシフェニルシラン、3 - メルカプトシクロヘキシル - トリメトキシシラン、12 - メルカプトドデシルトリメトキシシラン、12 - メルカプトドデシルトリエトキシシラン、18 - メルカプトオクタデシルトリメトキシシラン、18 - メルカプトオクタデシルメトキシジメチルシラン、2 - メルカプト - 2 - メチルエチルトリプロポキシシラン、2 - メルカプト - 2 - メチルエチル - トリオクトキシシラン、2 - メルカプトフェニルトリメトキシシラン、2 - メルカプトフェニルトリエトキシシラン、2 - メルカプトトリルトリメトキシシラン、2 - メルカプトメチルトリルトリメトキシシラン、1 - メルカプトメチルトリルトリメトキシシラン、1 - メルカプトメチルトリルトリエトキシシラン、2 - メルカプトエチルフェニルトリメトキシシラン、2 - メルカプトエチルフェニルトリルトリメトキシシラン、2 - メルカプトエチルフェニルトリエトキシシラン、2 - メルカプトエチルトリルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルフェニルトリエトキシシラン、ならびにアミノシランである、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、4 - アミノブチルトリエトキシシラン、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 - ジメチルブチルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) - 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビス - (3 - トリメトキシシリル - 2 - メチルプロピル)アミンおよびN - (3' - トリメトキシシリルプロピル) - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルトリメトキシシランを含む。

【0065】

通常、触媒は、イソシアナート末端化ポリウレタンの調製において使用するであろう。縮合触媒は、本発明の硬化性組成物の式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂成分の硬化をもまた触媒するので(加水分解後に架橋)、有益にも使用される。好適な縮合触媒は、ジブチルスズラウラートおよびジブチルスズアセタートのようなジアルキルスズジカルボキシラート、第三級アミン、第一スズオクトアートおよび第一スズアセタートのようなカルボ

10

20

30

40

50

ン酸の第一スズ塩などである。本発明の一実施態様において、ジブチルスズジラウラート触媒がPURポリマーの製造に使用される。他の有用な触媒は、King Industries, Inc.により供給されるKATXC6212、K-KATXC-A209およびK-KAT348のようなジルコニウム含有錯体およびビスマス含有錯体、Dupon companyから入手可能なTZOR(登録商標)タイプのようなチタンキレート、そしてKenrich Petrochemical, Inc.から入手可能なKRタイプ、ならびに例えばAl、Zn、Co、Ni、Feなどのような金属を含むもののような他の有機金属触媒を含む。

【0066】

上記イソシアナート末端化ポリウレタンの調製と同様、一つもしくはそれ以上のウレタンを含むイソシアナート末端ポリウレアおよびポリウレタンウレアは、一つもしくはそれ以上の一級および/もしくは二級アミン末端化ポリマーまたは一つもしくはそれ以上のそのようなポリマーの混合物と、一つもしくはそれ以上のポリイソシアナートを持つポリオールとの反応によって調製できる。イソシアナート末端化ポリマーおよびポリウレタンウレアのシリル化は、上述のイソシアナート末端化ポリウレタンと関連して上述されるようなイソシアナート反応性シランによって実施できる。

【0067】

3. 末端オレフィン不飽和を持つポリマーより得られる湿気硬化型シリル化樹脂

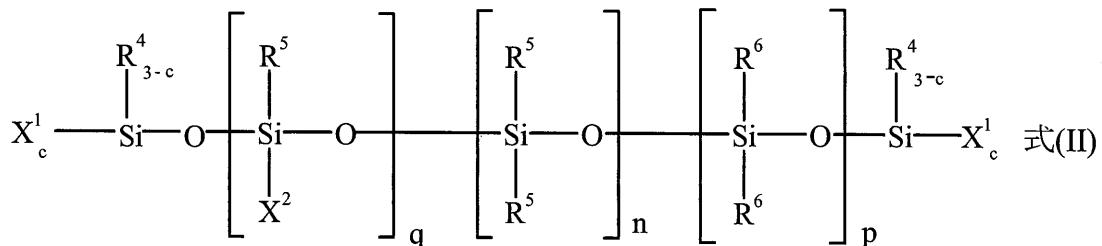
式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂は、末端オレフィン性不飽和と持つポリマーの、例えば、ここでの参照によってそのすべての内容をここに組み入れるような、とりわけ上述の米国特許第4,975,488号ならびに米国特許第4,371,664号、米国特許第4,334,036号、米国特許第5,298,572号、米国特許第5,986,014号、米国特許第6,274,688号、米国特許第6,420,492号、米国特許第6,552,118号、米国特許第7,153,911号、米国特許第7,202,310号、および米国特許第7,223,817号に開示されるような、ヒドリドシラン(ヒドリドシランもしくは水素シラン)によるヒドロシリル化によって得ることができる。

【0068】

式(II)の軟化剤

式(II)の軟化剤は、一般式(II)

【化3】



を持ち、式中、

R⁴の各々が独立して1から6個の炭素原子を持つアルキル基、フェニル基、もしくは7から12個の炭素原子を持つアレニル基であり、

R⁵の各々が独立して1から6個の炭素原子を持つアルキル基であり、

R⁶の各々が独立してフェニル基もしくは7から12個の炭素原子を持つアレニル基であり、

X¹の各々が独立して、ヒドロキシ基、1から6個の炭素原子を持つアルコキシ基、もしくは1から6個の炭素原子と少なくとも一つのエーテルもしくはエステルの官能基を持つアルコキシ基であり、

X²の各々が独立して、ヒドロキシ基、1から6個の炭素原子を持つアルコキシ基、もしくは1から6個の炭素原子と少なくとも一つのエーテルもしくはエステルの官能基を持つアルコキシ基、または式(I I a)：

10

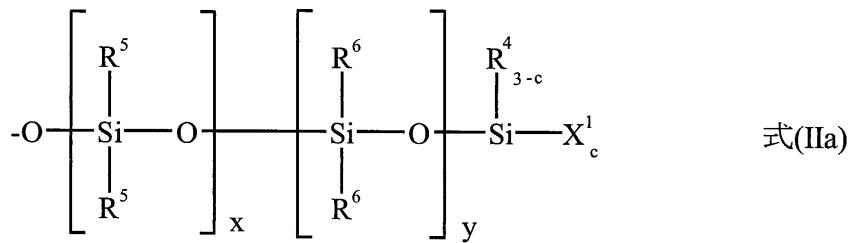
20

30

40

50

【化4】



の基であり、

10

ここで R^4 、 R^5 および R^6 は上に定義されるものと同一であり、

下付文字 c 、 n 、 p 、 q 、 x および y の各々は独立して整数であり、ここで c は 1 から 3 であり、 n は 0 から 500 であり、 p は 2 から 500 であり、 q は 0 から 10 であり、 x は 0 から 50 であり、そして y は 0 から 50 であり、但し、

(1) n 対 p のモル比が 0 から 15 であり、

かつ

(2) q 対 p のモル比が 0 から 1 である

という条件に従う、

ポリシロキサン化合物である。

【0069】

20

一般式(IIa)の繰り返し単位は、ブロックもしくはランダムの配向していくよく、概して式(IIa)の構造の成分の混合物である。

【0070】

本発明の湿気硬化型組成物の、ある実施態様において、式(II)の軟化剤において、 X^1 の各々は独立して、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、プロポキシもしくはイソプロポキシであり、 R^4 はメチルもしくはフェニルであり、 R^5 はメチルであり、 R^6 はフェニルであり、 n は 1 から 100 であり、 p は 2 から 200 であり、 q は 0 であり、 n 対 p のモル比は 1 から 10 である。好ましくは、 X^1 は、ヒドロキシ、メトキシもしくはエトキシであり、 q は 0 であり、 n 対 p のモル比は 2 から 7 である。

【0071】

30

軟化剤の具体例は、 r / s が 4.42 である $\text{HO} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_r - [\text{Si}(\text{Ph})_2\text{O}]_s - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{OH}$ 、 u / w が 2.99 である $\text{CH}_3\text{O} - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} - [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_u - [\text{Si}(\text{Ph})_2\text{O}]_w - \text{Si}(\text{CH}_3)_2 - \text{OCH}_3$ またはそれらの混合物を含む。

【0072】

他の実施態様において、式(II)の軟化剤は、ケイ素原子の全量に基づいて、 ^{29}Si NMR 分光法によって測定される、2 から 15 モル% の、そして好ましくは 5 から 15 モル% のシラノール含量もしくは SiX^1 含量を持つ。さらに他の実施態様において、軟化剤は、ポリスチレン標準を用いる DIN 標準 55672(1) によって測定される 500 から 50,000 の、好ましくは 1,000 から 10,000 の重量平均分子量を持つ。

40

【0073】

組成物中で使用される式(II)の軟化剤の量は、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の 100 部当たり 1 から 50 重量部、より具体的には湿気硬化型シリル化樹脂の 100 部当たり 1 から 30 重量部である。

【0074】

硬化触媒

式(I)の湿気硬化型樹脂の硬化反応を触媒するために本発明の組成物において典型的に使用される触媒は、金属含有触媒および非金属含有触媒を含む。触媒の金属部分の例は、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛、鉄、コバルト、アンチモン、マンガン、ビスマス、

50

および亜鉛の化合物を含む。ポリウレタンプレポリマーを作製するのに使われる触媒の他の非限定的で好適な例は、当技術分野に周知であり、そしてアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、エチルアセトアセタート、サルチルアルデヒド、シクロペンタノン-2-カルボキシラート、アセチルアセトニミン、ビス-アセチルアセトン-アルキレンジイミン、サリチルアルデヒドイミンなどと、Al、Be、Mg、Zn、Cd、Pb、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Niのような種々の金属およびMoO₂₊、UO₂₊などのような金属オキシドイオンとから得ることができるキレートのような種々の金属のキレート、Ti(OR)₄、Sn(OR)₂、Sn(OR)₂、Al(OR)₃、Bi(OR)₃などのような種々の金属のアルコラートおよびフェノラートであって、式中、Rが1から18個までの炭素原子のアルキルもしくはアリールであるもの；そして、この手順または均等の手順によって得られる周知のチタンのキレートのような種々の金属のアルコラートと、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を含む。10

【0075】

さらに有用な触媒は、4価のスズ、3価および5価のAs、SbおよびBiの有機金属誘導体、そして鉄およびコバルトの金属カルボニル、ならびにそれらの組み合わせを含む。一つの具体的な実施態様において、カルボン酸のジアルキルスズ塩である有機スズ化合物は、ジブチルスズジアセタート、ジブチルスズジラウラート、ジブチルスズマレアート、ジラウリルスズジアセタート、ジオクチルスズジアセタート、ジブチルスズ-ビス(4-メチルアミノベンゾアート)、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アート)など、およびそれらの組合せ、という非限定的な例を含む。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、また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ってよい。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ラート)、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、およびそれら組み合わせを含む。20

【0076】

組成物において一般的に使用される触媒の量は、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の100部当たり0.0011から10重量部、より具体的には湿気硬化型シリル化樹脂の100部当たり0.1から0.15重量部であり得る。

【0077】

任意選択の成分

本発明の湿気硬化型組成物に組み入れることのできる任意選択の成分は、組成物の加工、柔軟性および／もしくは硬化および／もしくはそれらの硬化特性に寄与する有機および無機の化合物を含む。任意選択の成分は、有機溶媒、式(II)以外のポリシロキサン樹脂、イソシアナート反応性捕捉剤、水捕捉剤、デシカント、非ケイ素系エポキシ硬化剤、界面活性剤、着色剤、可塑剤、增量剤、充填剤、強化剤、接着促進剤、有機樹脂改質剤、およびUV安定剤、湿潤剤、流動レベリング剤、チキソトロープ剤、消泡剤などを含む。40

【0078】

有機溶媒は、未硬化の組成物の粘性を低下し、かつその流動を向上するのに使用され、これは組成物がコート剤として使用されるときに特に有用である。例えばアルコール、グリコール、トリオール、ポリオール、グリコールエーテル、エステル、ケトン、炭化水素などのようなさまざまな溶媒が例示として挙げられる。

【0079】

具体的な溶媒の代表的な非限定的な例は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール(i-プロパノール)、2-メチル-1-プロパノール(i-ブタノ50

ール)、2 - メチル - 2 - プロパノール(tert - ブタノール)、1 - ブタノール、2 - ブタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、2 - メチル - 2 - ブタノール、2 , 2 - ジメチル - 1 - プロパノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノールのようなモノ - アルコール、プロピレングリコール、1 , 3 - ブタンジオール、1 , 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 , 4 - ペンタンジオール(ヘキシレングリコール)、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリ(エチレングリコール)、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリ(プロピレングリコール)、1 , 5 - ペンタンジオール、エステルジオール204、2 , 2 , 4 - トリメチルペンタンジオール、2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、グリセロール、グリセロールエトキシラート、グリセロールエトキシラート - co - プロポキシラートトリオール、グリセロールプロポキシラート、ペンタエリトリトルのようなグリコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール(プロピレングリコールメチルエーテル)、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - プロポキシ - 2 - プロパノール、1 - ブトキシ - 2 - プロパノール、2 - メトキシエタノール、2 - エトキシエタノール、2 - プロポキシエタノール、2 - ブトキシエタノール、2 - (2 - メトキシエトキシ)エタノール、2 - (2 - エトキシエトキシ)エタノール、2 - (2 - プロポキシエトキシ)エタノール、2 - (2 - ブトキシエトキシ)エタノール(ブチルカルビトール)、ジ(プロピレングリコール)ブチルエーテル、トリ(エチレングリコール)モノメチルエーテル、トリ(エチレングリコール)モノエチルエーテル、トリ(エチレングリコール)モノブチルエーテル、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、
20
ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル、ポリ(エチレングリコール - co - プロピレングリコール)、ポリ(エチレングリコール - co - プロピレングリコール)モノブチルエーテル、ポリ(プロピレングリコール)モノブチルエーテル、ジ(プロピレングリコール)ジメチルエーテルのようなグリコールエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸エチル、2 - メトキシエチルアセタート、2 - エトキシエチルアセタート、2 - ブトキシエチルアセタート、2 - (2 - メトキシエトキシ)エチルアセタート、2 - (2 - エトキシエトキシ)エチルアセタート、2 - (2 - ブトキシエトキシ)エチルアセタート、グリコールジアセタート、トリエチレングリコールジアセタート、プロピレングリコールメチルエーテルアセタート(1 - メトキシ - 2 - プロパノールアセタート)、プロピレングリコールエチルエーテルアセタートを含むエステル、ならびに、アセトン、メチルエチルケトン、2 , 4 - ペンタンジオン、ジアセトンアルコールを含むケトン、ならびにトルエン、キシレン、ナフタ、ミネラルスピリット、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンを含む炭化水素、ならびにそれらの混合物を含む。

【0080】

ある実施態様において、溶媒は、本発明の湿気硬化型組成物中に、組成物の総重量に基づいて、1から80重量パーセント、有益には10から30重量パーセント、そしてある実施態様において10から25重量パーセントの範囲の量で存在する。

【0081】

特に組成物がコート剤として使用されるような本発明の湿気硬化型組成物の湿潤およびレベリングを補助するために界面活性剤が用いられ得る。有用な界面活性剤は、非イオン性、カチオン性、アニオン性、両性、および/もしくは両性イオン性を含む。界面活性剤は典型的には炭化水素系、シリコーン系、もしくはフッ化炭素系である。短鎖疎水性物質を持つ有用な有機界面活性剤は、ここでの参照によりその全ての内容をここに組み入れる米国特許第5,558,806号に記載される。他の有用な界面活性剤は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、およびそれらの混合物のコポリマーを含むブロックコポリマーを含むアルコキシラート、特にエトキシラート、特にエトキシラートもしくはプロポキシラートならびにアルキルフェノールエトキシラートを含むそれらの誘導体である、アルキルアリールアルコキシラート、特にエトキシラートもしくはプロポキシラートならびにそれらの誘導体であるアリールアリールアルコキシラート、特にアミンエトキシラートであるアミナルコキシラート、脂肪酸アルコキシラート、脂肪族アル
40
50

コールアルコキシラート、アルキルスルホナート、アルキルベンゼンおよびアルキルナフタレンスルホナート、硫酸化脂肪族アルコール、アミンもしくは酸アミド、イセチオン酸ナトリウムの酸エステル、ナトリウムスルホカク酸塩のエステル、硫酸化もしくはスルホン化脂肪族酸エステル、石油スルホナート、N-アシルザルコシナート、アルキルポリグリコシド、アルキルエトキシ化アミンおよびそれらの混合物を含む。

【0082】

界面活性剤の非限定的な代表例は、S U R F O N Y L (登録商標) の商標名でA i r P r o d u c t s により販売されているアルキルアセチレンジオール、S U R F A D O N E - L P (登録商標) 100 の商標名でI S P により販売されているピリロドン系界面活性剤、R h o d i a によりR H O D A S U R F (登録商標) D A 5 3 0 の商標名で販売されている2-エチルヘキシルサルフェート、イソデシルアルコールエトキシラート、B A S F によりT E T R O N I C S (登録商標) の商標名で販売されているエチレンジアミンアルコキシラート、B A S F によりP L U R O N I C S (登録商標) の商標名で販売されているエチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマー、D o w C h e m i c a l C o r p o r a t i o n によりD O W F A X (登録商標) の商標名で販売されているジフェニルエーテルジェミニ型界面活性剤を含む。
10

【0083】

概して、ここで湿気硬化型組成物は、組成物の全重量に基づいて0.01から5重量パーセント、有益には0.05から2重量パーセント、そしてある実施態様において0.1から1重量パーセントの量で任意選択の界面活性剤を含み得る。
20

【0084】

本発明の湿気硬化型組成物は着色剤を含み得る。ここで使用されるとき、用語「着色剤」は、組成物に対し、色および/もしくは他の不透明性および/もしくは他の視覚的効果を付与する任意の物質を意味する。着色剤は組成物に対し、離散粒子、分散物、溶液、フレークなどのような任意の好適な形態で添加できる。単一の着色剤または二つもしくはそれ以上の着色剤の混合物は、本発明の湿気硬化型組成物中で使用できる。

【0085】

有用な着色剤は、塗料産業において使用されるものおよび/もしくはD r y C o l o r M a n u f a c t u r e s A s s o c i a t i o n (DCMA) に列挙されるもの、ならびに特殊効果材料のような顔料、染料およびティントを含む。着色剤の有用な型は、使用の条件において不溶であるが湿潤性であるような細かく分割された固体粉末であつてよい。着色剤は、その使用が当業者にとって慣用であるようなアクリル摩碎媒剤のような摩碎媒剤の使用によって湿気硬化型組成物中に組み入れることができる。
30

【0086】

例示的な有用な顔料および顔料組成物は、カルバゾールジオキサジン粗顔料、アゾ、モノアゾ、ジスアゾ、ナフトールAS、塩型(レーキ)、ベンズイミダゾロン、縮合物、金属錯体、イソインドリノン、イソインドリンおよび多環式フタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ペリノン、ジケトピロロピロール、チオインジゴ、アントラキノン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、ピラントロン、アンタントロン、ジオキサジン、トリアリールカルボニウム、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロールレッド(「D P P B O レッド」)、二酸化チタン、カーボンブラック、およびそれらの混合物を含むがそれらに限定されない。用語「顔料」および「着色充填剤」は、互換的に使用できる。
40

【0087】

有用な染料は、フタログリーンもしくはブルー、酸化鉄、バナジン酸ビスマス、アントラキノン、ペリレン、アルミニウムおよびキナクリドンのような溶媒および/もしくは水性系のものを含むがそれらに限定されない。

【0088】

有用なティントは、D e g u s s a , I n c . より市販されるA Q U A - C H E M (登録商標) 896、E a s t m a n C h e m i c a l , I n c . のA c c u r a t e D
50

is p e r s i o n 部門より市販される、CHARISMA COLORANTS (登録商標) およびMAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS (登録商標) のような水系もしくは水混和性担体中に分散した顔料を含むがそれらに限定されない。

【0089】

概して、着色剤は、所望の視覚的および／もしくは色彩の効果を与えるのに十分な任意の量で湿気硬化型組成物中に存在できる。着色剤は、組成物の全重量に基づいてそれらの3から40重量パーセントもしくは5から35重量パーセントのような、例えば湿気硬化型組成物の1から65重量パーセントを構成し得る。

【0090】

本発明の湿気硬化型組成物は充填剤を含み得る。組成物の充填剤は、湿気硬化型組成物を強化および／もしくは增量するような無機もしくは有機の充填剤であり得る。有用な充填剤は、例えば、カーボンブラック、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、粘土、滑石、アルミニウムシリケート、酸化金属、ヒドロキシドのような強化充填剤、ならびに処理および未処理の炭酸カルシウムのような增量充填剤などを含むがそれらに限定されない。充填剤は、粉末、粒子、凝集体、塊、プレートレット、線維などの形態であってもよい。一実施態様において、一つもしくはそれ以上の充填剤はシランカップリング剤と組み合わせられる。

【0091】

ここでの効果された組成物の物理的強度をさらに向上するために、強化カーボンブラックを、主要な充填剤として用いて黒もしくは暗色の組成物を生じさせることができる。本発明において有用なカーボンブラックのいくつかの市販のグレードは、DegussaからのCorax (登録商標) 製品のように市販される。無色透明の組成物を得るために、より高いレベルのヒュームドシリカもしくは沈降シリカを主要な充填剤として使用してカーボンブラックを排除することができる。充填剤の表面領域は $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きくしてもよい。

【0092】

0.07マイクロメートルから4マイクロメートルの粒径を持つ処理された炭酸カルシウムは好ましい充填剤であり、Specialty Mineralsからの「Ultra Pflex (登録商標)」および「Hi Pflex (登録商標)」、Zeneca Resinsからの「Winnofil (登録商標) SPM」および「Winnofil (登録商標) SPT」、Huberからの「Hubercarb (登録商標) 1Qt」、「Hubercarb (登録商標) 3Qt」および「Hubercarb (登録商標) W」、ならびにECCからの「Kotomite (登録商標)」のように複数の商標名で入手可能である。これらの充填剤は単独もしくは組み合わせのいずれかで使用できる。

【0093】

任意選択の充填剤は、組成物の全重量に基づいて80重量パーセントまでの量で、有益には50重量パーセントまでの量で、そしてある実施態様において、20重量パーセントから50重量パーセントの量で湿気硬化型樹脂組成物に組み入れることができる。

【0094】

ここでの湿気硬化型組成物は、任意選択で可塑剤を含み得る。例示的な可塑剤は、フタラート、ジプロピレンおよびジエチレンゴリコールジベンゾアートおよびそれらの混合物、エポキシ化大豆油などを含む。有用な市販のジオクチルフタラートおよびジイソデシルフタラートは、Exxon Chemicalから「Jayflex (登録商標) DOP」および「Jayflex (登録商標) DIDP」の商標名で市販されている。ジベンゾアート可塑剤は、Velsicol Chemical Corporationから「Benzoflex (登録商標) 9-88SG」、「Benzoflex (登録商標) 50」および「Benzoflex (登録商標) 400」として入手できる。任意選択の可塑剤は、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の100部当たり100重量部までで存在し得、100部当たり40重量部までが好ましい。

10

20

30

40

50

【0095】

有用な任意選択のチキソトロープ剤の例は、様々なカストールワックス、ヒュームドシリカ、処理粘土およびポリアミドを含む。市販されるチキソトロープ剤は、例えばDegussaからのAerosil、CabotからのCabosil TS720、CassChemからのCastorwax、RheoxからのThixatrolおよびThixcin、Crayvalley CorpからのCrayvallac、およびKing IndustriesからのDilsionを含む。

【0096】

任意選択のイソシアナート反応性捕捉剤は、少なくとも一つの活性水素を持つ剤であり、それは、イソシアナートとヒドロキシ末端化ポリマー（いまだヒドロキシが存在するとき）とのさらなる反応、イソシアナートとウレタンのアロファナートを形成する反応、イソシアナートとウレアのビウレットを形成する反応、およびヒドロキシ末端化ポリマーとアルコキシシリル基との反応のような粘度を増加させるような望まない反応よりも速い速度でイソシアナートと反応する。

【0097】

イソシアナート反応性捕捉剤は、イソシアナトシラン、ヒドロキシ末端化ポリマーならびに触媒および非プロトン性溶媒のような任意選択の他の成分の反応混合物に対して、シリル化反応の終点もしくはその近傍の所望の時点において添加できる。ジ-もしくはポリイソシアナート伸長ポリオールに対して、ヒドロキシ末端化ポリマーは、部分的に反応したジ-もしくはポリイソシアナートから、または未反応のジ-もしくはポリイソシアナートからのいずれかの残余のイソシアナートを含み得ることは理解される。シリル化ポリウレタン樹脂中に存在する残余のイソシアナートは、ポリオールを鎖伸長するのに使用されるジ-もしくはポリイソシアナート、またはヒドロキシ末端化ポリマーと反応させるのに使用されたイソシアナトシランに由来し得る。イソシアナート反応性剤の添加の望ましい時点は、反応混合物の粘度、もしくはいくつかの他の方法によって決定できる。このようにイソシアナート反応性捕捉剤は、配合物および最終産物の所望の特性に応じて特定の粘度で反応混合物に添加される。本発明の一実施態様において、イソシアナート反応性捕捉剤は、1,000cPから150,000cP（25の温度で測定）で、本発明の他の実施態様において、30,000cPから75,000cP（25の温度で測定）の粘度の範囲において反応混合物へと添加される。この様式において、イソシアナート反応性捕捉剤は、シリル化ポリウレタン樹脂の最終粘度のバッチ間の変動を最小化する。

【0098】

イソシアナート反応性捕捉剤は、残存イソシアナートの総てが反応してしまうことを確実にするために充分な時間でイソシアナート含有反応混合物と反応させられる。イソシアナート反応性捕捉剤は、残存イソシアナートに対して化学量論的な量で加えられてよいが、しかし過剰のイソシアナート反応性捕捉剤を添加して、残存イソシアナートの総てが反応するのを確実にして、そしてヒドロキシ末端化ポリマーの残存ヒドロキシ基とアルコキシシリル基との反応を阻害することが好ましい。本発明の一つの実施態様において、イソシアナート含有反応混合物に添加されるイソシアナート反応性捕捉剤の量は、式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて0.01から5重量パーセント、そして本発明の他の実施態様において、湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて、0.01から0.5重量パーセント、そしてなお他の実施態様において、湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて、0.02から0.2重量パーセントである。

【0099】

本発明の一実施態様によると、低減されたイソシアナート含量の式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂は、0.1重量パーセント未満（%NCOとして測定）のイソシアナートを含み、そして本発明の他の実施態様において、低減されたイソシアナート含量の湿気硬化型シリル化樹脂は、0.02重量パーセント未満（%NCOとして測定）のイソシアナートを含む。

【0100】

10

20

30

40

50

イソシアナート反応性捕捉剤は、そのままで、またはひとつもしくはそれ以上の他の物質との混合物として添加され得る。イソシアナートの消失は、直接的には赤外分光法および滴定のような分析技術によって、または間接的には反応混合物の一定粘性を測定することによって決定できる。合成は、滴定 (ASTM 2572-87) または赤外分析を用いて観測できる。ウレタンプレポリマーのシリル化は、残存-NCOがいずれの技術によつても検出できないとき、完結したと考えられる。

【0101】

本発明の一実施態様によると、イソシアナート捕捉剤は、モノアルコール、または異なるモノアルコール、二級アミンもしくはメルカプタンの混合物である。

【0102】

モノアルコールは、臭気が弱く、シリル化ポリウレタン樹脂の着色に寄与せず、そして残存ヒドロキシ末端化ポリマーとアルコキシシリル基との反応を阻害するため、一般に好みしい。アミンおよび有機酸のような他の活性水素化合物は、臭気が強く、着色させることがあり、そして残存ヒドロキシ末端化ポリマーとアルコキシシリル基との反応を触媒することがある。

【0103】

本発明の一実施態様において、選択されるイソシアナート反応性捕捉剤は、樹脂の物理的特性または硬化特性に、またはここでの湿気硬化型樹脂から作製された例えばコート剤、シーラント、接着剤などの任意の硬化した物質の特性に影響がないか、またはほとんど影響しないものである。

【0104】

モノアルカノールのイソシアナート反応性捕捉剤は、一般式： $R^{1-7}-OH$ を持ち、式中、 R^{1-7} は、1から30までの炭素原子を含む1価の炭化水素ラジカルであり、そして任意選択でヘテロ原子を含んでもよい。ヘテロ原子は、例えば、エーテル、エステルおよびケトン基のような有機官能基を形成する酸素であってよい。他の実施態様において、炭化水素ラジカルは、直鎖、分岐および環状のアルキルそしてアルケニル、アリール、アレニル、およびアラルキルからなる群から選択される。

【0105】

R^{1-7} の非限定的な代表例は、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、デシル、シクロヘキシル、シクロペンチル、および3-メチルヘキシルのようなアルキル、ビニル、アリルおよびメタリルのようなアルケニル、フェニルのようなアリール、4-メチルフェニル、2,4-ジメチルフェニルおよび2,4,6-トリメチルフェニルのようなアレニル、ならびにベンジルおよび2-フェニルエチルのようなアラルキルを含む。

【0106】

本発明の他の実施態様において、モノアルコールは、第一級炭素に結合したヒドロキシ基を有する。第一級炭素は、少なくとも二つの水素原子が炭素に結合した炭素、 $-CH_2OH$ である。本発明のモノアルコールの捕捉剤は、立体的に障害が小さいので、イソシアナート基との反応性がより大きい。

【0107】

本発明の一実施態様によると、イソシアナート反応性捕捉剤として有用なモノアルコールは、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノールなど、およびそれらの混合物を含む。

【0108】

本発明の具体的な実施態様において、式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の末端アルコキシシリル基がメトキシシリルであるとき、具体的なイソシアナート反応性捕捉剤はメタノールである。本発明の他の具体的な実施態様において、湿気硬化型シリル化樹脂の末端アルコキシシリル基がエトキシシリルであるとき、具体的なイソシアナート反応性捕捉剤はエタノールである。

10

20

30

40

50

【0109】

本発明の一実施態様において、ここに開示されるようなイソシアート捕捉剤の添加によって生じる低減したイソシアート含量の式(Ⅰ)の湿気硬化型シリル化樹脂は、エンジングのあとに、1,000cPから150,000cPの、より具体的には30,000cPから75,000cPの、そしてもっとも具体的には35,000cPから65,000cPの粘度を示す。

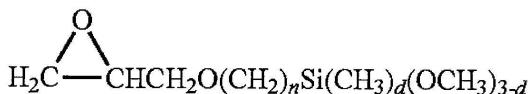
【0110】

本発明の湿気硬化型組成物に添加できる任意選択の抗酸化剤は、酸化の変化に対する保護を提供する。抗酸化剤を使用できる量は、式(Ⅰ)の湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて例えば0.01から10重量パーセント、より詳細には0.01から3重量パーセントの広範囲で変化する。10

【0111】

本発明の組成物は任意選択で接着促進剤を含み得る。従って、例えば接着促進剤は、一般式：

【化5】



20

の化合物であり得、式中dは0、1もしくは2であり、そしてnは2から6である。

【0112】

接着促進剤の好ましい非限定的な例は、トリメトキシ-(3-オキシラニルメトキシ-プロピル)-シランおよびジメトキシ-メチル-(3-オキシラニルメトキシ-プロピル)-シランを含む。

【0113】

水捕捉剤は、任意選択でここで湿気硬化型組成物へと添加してその貯蔵安定性を向上し、そして未成熟の硬化を防ぐことができる。任意の公知もしくは市販で使用される水補足剤がここで使用できることは理解されるであろう。水捕捉剤の一つの型は例えばビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどのようなアルコキシシランであり得る。水捕捉剤の濃度は、式(Ⅰ)の湿気硬化型シリル化樹脂の重量に基づいて0から5重量パーセントの範囲であり得る。30

【0114】

任意選択の水捕捉剤の代替として、またはそれに加えて、デシカントを任意選択で、ここで湿気硬化型組成物へと添加してその貯蔵安定性を向上し、そして未成熟の硬化を防ぐことができる。例えばシリカゲルのような任意の公知もしくは市販のデシカントがそのような目的でここで利用できる。

【0115】

上述の開示から理解されるように、本発明の組成物は、(a)式(Ⅰ)の湿気硬化型シリル化樹脂、(b)式(Ⅱ)の軟化剤、および(c)硬化剤、ならびに一つもしくはそれ以上の、とりわけ上に記載される任意選択の成分を混合することによって調製できる。混合は静的ミキサーもしくは機械ミキサーの使用によって達成できる。40

【0116】

コート剤として使用されるとき、本発明の湿気硬化型組成物は、所望の基材表面に、それを天候、衝撃、腐食およびもしくは化学物質への曝露から保護するために塗布することができる。本発明の組成物を用いて処理することができる基材の例は、木材、プラスチック、コンクリート、ガラス質表面、および金属表面を含む。本発明のコート剤組成物は、例えば、基板表面自体の上に直接それ自身が配置されるかまたは下地もしくは他の下塗りコート剤の上に配置されるトップコートとして、例えば所望の目的を達成するために基材表面に配置される無機もしくは有機の下地材として有用である。50

【0117】

本発明のコート剤組成物は、例えば、ディップコーティング、ダイレクトロールコーティング、リバースロールコーティング、カーテンコーティング、スプレーコーティング、ブラシコーティング、およびこれらの組み合わせのような従来のコーティング技術によって処理されるべき表面に塗布することができる。

【0118】

ここでの湿気硬化型組成物は、-10から100の範囲の温度で、低大気圧、大気圧もしくは高大気圧において湿気(水)へと曝露することによって硬化される。一般的に、15から100パーセントの相対湿度、およびより有益には30から90パーセントの相対湿度の大気の湿度は、許容可能な硬化時間を提供する。

10

【0119】

本発明の硬化した樹脂組成物は、軟化剤を欠く実質的に同一の硬化した組成物と比較して高い伸びおよび良好な引裂き強度を示す。一実施態様において、伸びにおける向上は、少なくとも10%、好ましくは少なくとも20%、そしてより好ましくは少なくとも30%である。引裂き強度における向上は、軟化剤を欠く実質的に同一の硬化した組成物と比較して、通常少なくとも20%、好ましくは少なくとも40%、そしてより好ましくは少なくとも50%である。

【0120】

本発明の硬化した樹脂組成物は、工業用ゴム製品に加えて、例えば、フロントガラス接着剤、シーラント、コート剤、ガスケットのような接着剤としての用途に非常に好適である。

20

【0121】

本発明のさまざまな特徴は以下に示す実施例によって例示される。

【実施例】

【0122】

実施例1

この例は、イソシアナトシランによるヒドロキシ末端化ポリウレタンのシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0123】

4口反応ケトルに対し、ポリプロピレングリコール(1000グラム、0.09モル、モル当たり12,000グラムの重量平均分子量、Acclaim(登録商標)12200ジオールの商標でBayeurから入手)が充填された。ポリオールは60で16時間、攪拌され、かつ窒素ガスでスパージされた。ポリオールの温度は45に冷却され、そしてイソホロンジイソシアナー(9.99グラム、0.0495モル、Bayeurから入手)およびスズ触媒(ジブチルスズジラウラート、7.5ppm Sn、Fomrez(登録商標)SUL-4の商標でChemturaから入手)が添加された。発熱が停止した後、反応混合物は75に加熱され、そして攪拌され、かつ窒素ガスプランケットにおいてこの温度に維持された。イソシアナート含量は、n-ブチルアミン滴定法によって半時間ごとにチェックされた。イソシアナート含量がもはや検出されなくなったとき、3-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン(Momentive Performance Materials Inc.から入手されたSilquest(登録商標)A-Link35の18.45グラム、0.09モル)が添加され、反応混合物は、イソシアナート含量がもはや検出されなくなるまで75で攪拌された。粘度は25でおよそ60Pasであった。

30

【0124】

実施例2

この例は、イソシアナトシランによるヒドロキシ末端化ポリウレタンのシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

40

【0125】

22Lの反応器に対し、Acclaim(登録商標)12200Nポリオール(Bay

50

er、O H # 1 0 . 2 m g KOH / g、1 4 6 0 0 g) および I r g a n o x (登録商標) 1 1 3 5 (C i b a、7 3 g) が充填された。混合物は 8 5 で 1 6 時間窒素でスパー
ジされた。反応混合物を 8 5 に維持する一方で、8 5 % リン酸 (3 5 . mu . L) 、イ
ソホロンジイソシアナート (B a y e r 、 D e s m o d u r (登録商標) I 、 1 4 7 . 5
g) およびジブチルスズジラウラート (G e n e r a l E l e c t r i c A d v a n
c e d M a t e r i a l s 、 F o r m e z (登録商標) 触媒 S U L - 4 、 7 . 7 7 g の
ジ (プロピレングリコール) ジメチルエーテル中 1 0 w t % 溶液が連続的に添加された。
混合物は、粘度が 2 4 , 0 0 0 c P になり、かつイソシアナート濃度が 0 . 0 8 % になる
まで反応され、ここで、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン (M o m e n t i
v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s I n c . から入手された S i l q
u e s t (登録商標) A - L i n k 3 5 (商標) 、 3 0 2 . 3 g) が添加された。反応混
合物は、5 3 , 0 0 0 c P の粘度および 0 . 0 5 % のイソシアナート濃度になるまで加熱
が続けられ、ここで、加熱が停止され、そして反応はゆっくりと冷却するようにされた。
反応温度が 6 5 に落ち (反応器の加熱を停止した後 1 2 3 分) 、粘度が 6 3 , 0 0 0 c
P であり、イソシアナート濃度が 0 . 0 4 % であったとき、ビニルトリメトキシシラン (M o m e n t i
v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l s I n c . から入手
された S i l q u e s t A - 1 7 1 (登録商標) 、 3 0 2 . 2 g) が添加された。5 5
(さらなる 6 7 分の後) 、粘度は 5 0 , 0 0 0 c P であり、イソシアナート濃度は 0 .
0 4 % であるとき、反応は完了したと考えられ、産物は、反応器から排出された。N C O
のピークは産物の I R スペクトルにより検出された。

【 0 1 2 6 】

実施例 3

この例は、二級アミン末端化ポリウレア (9 8 当量 % のウレア架橋) のイソシアナトシ
ランによるシリル化による式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【 0 1 2 7 】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、1 0 0 . 0 g の二級アミ
ン末端化ポリオキシプロピレンジアミンである、0 . 9 7 8 m e q / g のアミン値を持つ
J e f f a m i n e (登録商標) S D - 2 0 0 1 (X T J - 5 7 6) および 1 6 5 . 0 g
のエチルアセタートが攪拌しながら導入された。ポリウレアに分岐を導入する 9 . 4 g の
イソホロンジイソシアナートおよび 1 . 7 g のポリイソシアナート、D e m o d u r (登
録商標) Z - 4 4 7 0 B A の混合物 (N C O / N H = 0 . 9 4 5) が 2 6 ~ 3 0 で攪拌
しながら滴下された。標準的な方法で測定される w t % N H は、0 . 0 3 w t % であると
見出された。このとき、1 . 2 g の 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加
され、攪拌は 4 5 で 2 時間続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。N C O および N
H の滴定は検出限界未満であった。固形分は 3 9 . 8 w t % と測定され、粘度は B r o o
k f i e l d H A T D V - I I 、スピンドル 2 、 5 0 r p m を用いて 1 1 5 c p s であ
った。

【 0 1 2 8 】

実施例 4

この例は、一級アミン末端化ポリウレア (9 8 当量 % のウレア架橋) のイソシアナトシ
ランによるシリル化による式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【 0 1 2 9 】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、2 5 . 0 g の一級アミン
末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンである、1 . 3 9 m e q / g のアミン値を持つ
J e f f l i n k (登録商標) X T J - 5 5 9 、 3 1 . 9 g のエチルアセタートおよび 3
1 . 9 g のトルエンが攪拌しながら導入された。9 3 7 g のイソホロンジイソシアナート
および 3 . 7 g のトルエンの混合物 (N C O / N H = 0 . 9 5) が 2 6 ~ 3 0 で攪拌
しながら滴下された。標準的な方法で測定される w t % N H は、0 . 0 3 w t % であると
見出された。このとき、0 . 4 g の 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加
され、攪拌は 4 5 で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。N C O および N H の

滴定は検出限界未満であった。固形分は 31.0 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 2、50 rpm を用いて 17500 cps であった。

【0130】

実施例 5

この例は、二級アミン末端化ポリウレア（99 当量 % のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0131】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、50.0 g の二級アミン末端化ポリオキシプロピレンジアミンである、3.75 meq / g のアミン値を持つ Jeffalink (登録商標) X TJ-585 および 109.0 g のエチルアセタートが攪拌しながら導入された。19.3 g のイソホロンジイソシアナートおよび 1.7 g のポリイソシアナートである Demodur (登録商標) Z-4470BA の混合物 (NCO / NH = 0.975) が 26 ~ 30 で攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定される wt % NH は、0.04 wt % であると見出された。このとき、1.0 g の 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は 45 で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCO および NH の滴定は検出限界未満であった。固形分は 37.9 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 2、50 rpm を用いて 150 cps であった。

【0132】

実施例 6

この例は、イソシアナート末端化ポリウレア（98 当量 % のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0133】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、18.0 g のイソホロンジイソシアナートおよび 72.1 g のトルエンが攪拌しながら導入された。25.0 g の二級アミン末端化ポリオキシプロピレンジアミンである、5.8 meq / g のアミン値を持つ Jeffalink (登録商標) X TJ-584 および 27.9 g のトルエンの混合物が攪拌しながら滴下された (NCO / NH = 1.1)。標準的な方法で測定される wt % NCO は、0.42 wt % であると見出された。このとき、3.1 g の N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが攪拌しながら添加され、続いて 1 ~ 2 時間 45 で加熱され、シリル化ポリウレアを提供した。NCO および NH の滴定は検出限界未満であった。固形分は 30.7 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 2、50 rpm を用いて 1080 cps であった。

【0134】

実施例 7

この例は、一級アミン末端化ポリウレア（100 当量 % のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0135】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、10.0 g の 1,7-ジアミノヘプタンおよび 33.3 g のジメチルホルムアミドが攪拌しながら導入された。8.6 g のイソホロンジイソシアナートおよび 20.0 g のジメチルホルムアミドの混合物が攪拌しながら滴下された (NCO / NH = 0.5)。標準的な方法で測定される wt % NH は、1.23 wt % であると見出された。このとき、15.8 g の 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが攪拌しながら添加され、続いて 6 時間 80 で加熱され、シリル化ポリウレアを提供した。NCO および NH の滴定は検出限界未満であった。固形分は 30.2 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 4、100 rpm を用いて 16 cps であった。

【0136】

実施例 8

10

20

30

40

50

この例は、イソシアナート末端化ポリウレア（98当量%のウレア架橋）の二級アミノシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0137】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、50.0 g の二級アミン末端化ポリオキシプロピレンジアミンである、3.75 meq / g のアミン値を持つ Jeff link (登録商標) X TJ - 585 および 109.0 g のエチルアセタートが導入された。19.3 g のイソホロンジイソシアナートおよび 1.7 g のポリイソシアナートである Demodur (登録商標) Z - 4470BA の混合物 ($\text{NCO}/\text{NH} = 0.975$) が 26 ~ 30 で攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定される wt % NH は、0.04 wt % であると見出された。このとき、1.0 g の 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は 45 で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。100 wt % 固形分における Si (28) としての wt % は 0.18 wt % であった。NCO および NH の滴定は検出限界未満であった。固体分は 37.9 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 2、50 rpm を用いて 150 cps であった。シリル化ポリウレアに対して、0.05 wt % の 3 - アミノプロピルトリメトキシシランおよび 0.05 wt % の 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシランが添加された。
10

【0138】

実施例 9

この例は、一級アミン末端化ポリウレア（97当量%のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。
20

【0139】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、25.0 g の一級アミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンである、1.39 meq / g のアミン値を持つ Jeff link (登録商標) X TJ - 559、31.9 g のエチルアセタートおよび 31.9 g のトルエンが攪拌しながら導入された。3.7 g のイソホロンジイソシアナートおよび 3.7 g のトルエンの混合物 ($\text{NCO}/\text{NH} = 0.95$) が 26 ~ 30 で攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定される wt % NH は、0.03 wt % であると見出された。このとき、0.4 g の 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は 45 で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCO および NH の滴定は検出限界未満であった。固体分は 31.0 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 2、50 rpm を用いて 17500 cps であった。100 wt % 固形分における Si (28) としての wt % は 0.18 wt % であった。
30

【0140】

実施例 10

この例は、一級アミン末端化ポリウレア（97当量%のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0141】

スターラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、25.0 g の一級アミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンである、1.39 meq / g のアミン値を持つ Jeff link (登録商標) X TJ - 559、31.7 g のエチルアセタートおよび 31.7 g のトルエンが攪拌しながら導入された。3.5 g のイソホロンジイソシアナートおよび 3.5 g のトルエン ($\text{NCO}/\text{NH} = 0.89$) の混合物が 26 ~ 30 で攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定される wt % NH は、0.048 wt % であると見出された。このとき、0.6 g の 3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は 45 で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCO および NH の滴定は検出限界未満であった。固体分は 29.8 wt % と測定され、粘度は Brookfield HATDV-II、スピンドル 2、50 rpm を用いて 19200 cps であった。100 wt % 固形分における Si (28) としての wt % は 0.29 wt % であ
40
50

った。

【0142】

実施例11

この例は、一級アミン末端化ポリウレア（97当量%のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0143】

スターーラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、25.0 gの一級アミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンである、2.13 meq / gのアミン値を持つJeffamine（登録商標）ED-900（XTJ-501）および51.2 gのイソプロパノールが攪拌しながら導入された。5.8 gのイソホロンジイソシアナート、9.4 gのエチルアセタートおよび9.4 gのトルエンの混合物（NCO/NH = 0.97）が26~30で攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定されるwt%NHは、0.016wt%であると見出された。このとき、0.2 gの3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は45で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。固形分は31.0wt%と測定され、粘度はBrookfield HATDV-II、スピンドル2、50rpmを用いて1380cpsであった。100wt%固形分におけるSi(28)としてのwt%は0.09wt%であった。

【0144】

実施例12

20

この例は、二級アミン末端化ポリウレア（100当量%のウレア架橋）のイソシアナトシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0145】

スターーラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、80.0 gの0.56 meq / gのアミン値を持つ二級アミン末端化ブタジエン-アクリロニトリルコポリマー（Hycar 1300X45 ATBN（登録商標）、Noveon）、および172.7 gのブチルアセタートが攪拌しながら導入された。4.6 gのイソホロンジイソシアナートおよび14.9 gのブチルアセタートの混合物（NCO/NH = 0.92）が室温で攪拌しながら滴下された。温度は2時間で70~80に上昇し、標準的な方法で測定されるwt%NHは、0.018wt%であると見出された。このとき、0.7 gの3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は45で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。固形分は27.9wt%と測定され、粘度はBrookfield HATDV-II、スピンドル4、50rpmを用いて8320cpsであった。100wt%固形分におけるSi(28)としてのwt%は0.12wt%であった。

【0146】

実施例13

この例は、イソシアナート末端化ポリウレア（98当量%のウレア架橋）の二級アミノシランによるシリル化による式（I）の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0147】

40

スターーラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、6.2 gのイソホロンジイソシアナート、12.4 gのエチルアセタートおよび12.4 gのトルエンが攪拌しながら導入された。25.0 gのそれぞれのアミンが一級であり、2.13 meq / gのアミン値を持つアミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンであるJeffamine（登録商標）ED-900（XTJ-501）および47.8 gのイソプロパノールの混合物（NCO/NH = 1.03）が26~30で攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定されるwt%NHは、0.017wt%であると見出された。このとき、0.25 gのN-エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが添加され、攪拌は45で一晩続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。固形分は29.4wt%と測定され、粘度はBrookfield HATDV-

50

I I、スピンドル2、50 r p mを用いて890 c p sであった。100 w t %固形分におけるSi(28)としてのw t %は0.11 w t %であった。

【0148】

実施例14

この例は、二級アミン末端化ポリウレア(98当量%のウレア架橋)のエポキシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0149】

スターーラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、100.0 gの二級アミン末端化ポリオキシプロピレンジアミンである、0.978 m e q / gのアミン値を持つJeffamine(登録商標)SD-2001(XTJ-576)および112.2 gのブチルアセタートが攪拌しながら導入された。10.6 gのイソホロンジイソシアナートおよび10.6 gのブチルアセタートの混合物(NCO/NH=0.98)が26~30で500 r p mの攪拌速度において攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定されるw t %NHは、0.059 w t %であると見出された。このとき、2.7 gのガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は45で2時間続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。固形分61.4 w t %と測定され、粘度はBrookfield HATDV-II、スピンドル3、50 r p mを用いて544 c p sであった。

【0150】

実施例15

この例は、二級アミン末端化ポリウレア(98当量%のウレア架橋)のメタクリロキシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0151】

スターーラー、窒素雰囲気および加熱器を提供された反応器に、100.0 gの二級アミン末端化ポリオキシプロピレンジアミンである、0.978 m e q / gのアミン値を持つJeffamine(登録商標)SD-2001(XTJ-576)および112.2 gのブチルアセタートが攪拌しながら導入された。9.9 gのイソホロンジイソシアナートおよび9.9 gのブチルアセタートの混合物(NCO/NH=0.97)が26~30で500 r p mの攪拌速度において攪拌しながら滴下された。標準的な方法で測定されるw t %NHは、0.061 w t %であると見出された。このとき、2.4 gのメタクリロキシプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌は45で2時間続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。固形分61.4 w t %と測定され、粘度はBrookfield HATDV-II、スピンドル3、50 r p mを用いて544 c p sであった。

【0152】

実施例16

この例は、二級アミン末端化ポリウレア(100当量%のウレア架橋)のイソシアナトシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0153】

スターーラーおよび加熱器を提供された反応器に、75.0 gのアミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンであり、それぞれのアミンが2級である0.91 m e q / gのアミン値を持つJeffamine(登録商標)ED-2001(XTJ-576)が攪拌しながら導入され、その後真空下で乾燥するまで100で加熱され、31に冷却され、窒素により真空から解放された。攪拌は500 r p mまで増加し、そして6.5 gのイソホロンジイソシアナート(NCO/NH=0.845)が添加された。31から39の発熱が観察され、その後反応器は50~60で1時間加熱された。標準的な方法で測定されるw t %NHは、0.047 w t %であると見出された。このとき、0.5 gの3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。0.1 gのメタノールおよび1.6 gのビニルトリメトキシシランの添加の後、冷却が適用された。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。粘度は

10

20

30

40

50

40,500 c p s であった。Si(28)としてのwt%は0.09wt%であった。

【0154】

実施例17

この例は、二級アミン末端化ポリウレア(100当量%のウレア架橋)のイソシアナトシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0155】

スターラーおよび加熱器を提供された反応器に、75.0 g のアミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンであり、それぞれのアミンが2級である0.91 m e q / g のアミン値を持つJeffamine(登録商標)ED-2001(XTJ-576)、22.7 g のブチルアセタートおよび32.6 g のエチルアセタートが攪拌しながら導入された。攪拌は200 rpmまで増加し、そして6.5 g のイソホロンジイソシアート、2.35 g のポリイソシアートであるDesmodur(登録商標)Z-4470BAおよび28.5 g のトルエンの溶液(NCO/NH=0.945)が添加された。26から30の発熱が観察され、その後反応器は45で1時間加熱された。標準的な方法で測定されるwt%NHは、0.03wt%であると見出された。このとき、0.7 g の3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。粘度は368 c p s あり、固形分52.6%であった。Si(28)としてのwt%は0.11wt%であった。

【0156】

実施例18

この例は、二級ジアミンおよび一級トリアミンの混合物(100当量%のウレア架橋)より取得されるアミン末端化ポリウレアのイソシアナトシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0157】

スターラーおよび加熱器を提供された反応器に、75.0 g のアミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンであり、それぞれのアミンが2級である0.91 m e q / g のアミン値を持つJeffamine(登録商標)ED-2001(XTJ-576)、9.8 g のアミン末端化ポリオキシテトラメチレントリアミンであり、それぞれのアミンが一級である0.97 m e q / g のアミン値を持つJeffamine(登録商標)T-300(XTJ-509)、23.2 g のブチルアセタートおよび43.4 g のエチルアセタートが攪拌しながら導入された。攪拌は200 rpmまで増加し、そして26.2 g のトルエン中の8.1 g のイソホロンジイソシアート(NCO/NH=0.93)が滴下された。26から30の発熱が観察され、その後反応器は45で1時間加熱された。標準的な方法で測定されるwt%NHは、0.023wt%であると見出された。このとき、0.6 g の3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられ、シリル化ポリウレアを提供した。NCOおよびNHの滴定は検出限界未満であった。固形分は51.9%あり、粘度は1070 c p s であった。粘度はBrookfield DV-II+Proを用いて測定された100%固形分での粘度は117,000 c p s であった。Si(28)としてのwt%は0.08wt%であった。

【0158】

実施例19

この例は、湿気硬化型シリル化ポリウレタン樹脂(100当量%のウレア架橋)の調製を例示する。

【0159】

スターラーおよび加熱器を提供された反応器に、200.0 g のポリプロピレンオキシドジオールであり、ヒドロキシ数(OH#)14であるAcclaim(登録商標)8200が攪拌しながら導入された。攪拌は200 rpmまで増加し、ジオールが100 真空下で乾燥され、その後65に冷却され、そして窒素を用いて真空が解放された。ジオールに対し、0.006 g のジブチルスズジラウラートおよび2.8 g のイソホロンジイ

10

20

30

40

50

ソシアナート ($\text{NCO}/\text{OH} = 0.5$) が添加された。標準的な方法で測定される $w\% \text{ NCO}$ が $0.02 w\%$ 未満になるまで加熱が続けられた。このとき、 5.1 g の 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、検出可能な NCO が $0.01 w\%$ 未満であると滴定が示すまで攪拌が続けられた。生じるシリル化ポリウレタン樹脂の粘度は $55,000 \text{ cps}$ であり、 $\text{Si}(28)$ としての $w\% \text{ NCO}$ は $0.33 w\%$ であった。

【0160】

実施例 20

この例は、シリル化ポリウレタン - ポリウレア樹脂 (58 当量 % のウレア架橋、42 当量 % のウレタン架橋) の調製を例示する。

【0161】

スターーラーおよび加熱器を提供された反応器に、 168.8 g のポリプロピレンオキシドジオールであり、ヒドロキシ数 ($\text{OH} \#$) 10 である *Accelaime* (登録商標) 12200、および 76.5 g のアミン末端化ポリオキシテトラメチレンジアミンであり、それぞれのアミンが二級である 0.91 meq/g のアミン値を持つ *Jeffamine* (登録商標) ED-2001 (XTJ-576) が攪拌しながら導入された。攪拌は 200 rpm まで増加し、ジオールが 100 真空下で乾燥され、その後 60 に冷却され、そして窒素を用いて真空が解放された。攪拌は 700 rpm まで増加し、その後 8.6 g のイソホロンジイソシアナート ($\text{NCO}/\text{NH}_2/\text{OH} = 0.84$) が添加された。この混合物に対し、 0.2 g のジメチルビス [(1-オキソネオデシル) オキシ] スタナンの $1 w\%$ トルエン溶液が添加され、 NCO が標準的な方法によりもはや検出されなくなるまで加熱が続けられた。このとき、 3.0 g の 3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、検出可能な NCO が存在しないと滴定が示すまで攪拌が続けられた。生じるシリル化ポリウレタン - ポリウレア産物の粘度は $263,000 \text{ cps}$ であり、 $\text{Si}(28)$ としての $w\% \text{ NCO}$ は $0.17 w\%$ であった。

【0162】

実施例 21

この例は、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンとジイソシアナートに由来するイソシアナート末端化ポリウレタンのアミノシランによるシリル化による式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0163】

混合能、コンデンサ、窒素雰囲気および加熱を備えた反応容器に、 250.0 g のヒドロキシ末端化ポリブタジエンである、 101 のヒドロキシ数を持つ *Polybd* (登録商標) R-20LM 樹脂 (*SpecialChem*) が添加された。樹脂は 85 で窒素バージを用いて一晩乾燥させられた。樹脂は 65 に冷却され、 0.21 g のジブチルスズジラウラートの $10 w\%$ 溶液の添加および 30 分間の攪拌が後に続いた。次に、 75.2 g のイソホロンジイソシアナート (IPDI) が 2 分かけて攪拌しながら滴下された。 88 への発熱が観察され、温度は、 $72 \sim 75$ に低減され 45 分間維持された。標準的な方法で測定される $w\% \text{ NCO}$ は、 $2.74 w\%$ であると見出された。このとき、 49.7 g の N-エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが添加され、攪拌が 1 時間その温度で続けられ、室温への冷却が後に続いた。

【0164】

実施例 22

この例は、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンとジイソシアナートに由来するイソシアナート末端化ポリウレタンのアミノシランによるシリル化による式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0165】

混合能、コンデンサ、窒素雰囲気および加熱を備えた反応容器に、 120.0 g のヒドロキシ末端化ポリブタジエンである、 40.4 のヒドロキシ数を持つ *Polybd* (登録商標) R-45M 樹脂 (*SpecialChem*) および 120.0 g のポリプロピレンポリオールである、 28 のヒドロキシ数を持つ *Accelaime* (登録商標) 4200 (

10

20

30

40

50

Special Chem)が添加された。ポリオールはその水分レベルを低減するために乾燥させられた。この混合物に対し、24.5 g のイソホロンジイソシアナートが添加され、およそ80°での2時間の加熱が後に続き、その後70~75°に3時間低減され、このとき、0.2 g のジブチルスズジラウラートの10 wt%溶液が添加され、その温度が1時間維持された。wt%NCOは0.8 wt%と測定された。このとき、24.5 g のN-エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられる一方で、室温へと冷却された。

【0166】

実施例23

この例は、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンとジイソシアナートに由来するイソシアナート末端化ポリウレタンのアミノシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0167】

混合能、コンデンサ、窒素雰囲気および加熱を備えた反応容器に、200.0 g のヒドロキシ末端化ポリブタジエンである、46のヒドロキシ数を持つKrasol(登録商標)LBHP2000(Sartomer)樹脂および200.0 g のトルエンが添加され、水分レベルを低減するため還流された。85°への冷却の後、ここに35.9 g のイソホロンジイソシアナートが添加された。温度は85~95°で3時間維持され、このとき、0.1 g のジブチルスズジラウラートの10 wt%溶液が添加され、その温度で1時間続けられた。wt%NCOは2.4 wt%と測定された。このとき、32.4 g のN-エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられる一方で、室温へと冷却された。

【0168】

実施例24

この例は、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンとジイソシアナートに由来するヒドロキシ末端化ポリウレタンのイソシアナトシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0169】

混合能、コンデンサ、窒素雰囲気および加熱を備えた反応容器に、100.0 g のヒドロキシ末端化ポリブタジエンである、31のヒドロキシ数を持つKrasol(登録商標)HLBHP3000(Sartomer)樹脂および85.0 g のポリカプロラクトンポリオールである、38のヒドロキシ数を持つCapa(登録商標)2302Aが添加され、水分レベルを低減するための100~110°での加熱が後に続いた。80°への冷却の後、この混合物に対し、8.4 g のイソホロンジイソシアナートが添加された。温度は80~95°で3時間維持され、このとき、0.4 g の2,2'-ジモルホリンジエチル-エーテルの10 wt%溶液が添加され、その温度で3時間続けられた。温度は65°に低減され、そして8.0 g の3-イソシアナトプロピルトリメトキシシランが添加され、さらに4時間70~80°で加熱された。

【0170】

実施例25

この例は、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンとジイソシアナートに由来するイソシアナート末端化ポリウレタンのアミノシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【0171】

混合能、コンデンサ、窒素雰囲気および加熱を備えた反応容器に、100.0 g のa,a'-トリフルオロトルエン、100 g のヒドロキシ末端化ポリブタジエンである、49.4のヒドロキシ数を持つPolybd(登録商標)LF3樹脂、および37.0 g のHOCH₂CH₂(CF₂)₁₀CF₃である、92のヒドロキシ数を持つZonyl(登録商標)BA-LD(DuPont)が添加され、水分レベルを低減するために加熱された。この混合物に対し、27.7 g のイソホロンジイソシアナートが添加され、0°

10

20

30

40

50

. 1 g のジブチルスズジラウラートの 10 w t % 溶液の添加が後に続き、温度は 65 ~ 75 で 3 時間維持された。w t % NCO は 1.3 w t % と測定された。このとき、17.6 g の N - エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられる一方で、室温へと冷却された。

【 0 1 7 2 】

実施例 2 6

この例は、ヒドロキシ末端化ポリブタジエンとジイソシアナートに由来するイソシアナート末端化ポリウレタンのアミノシランによるシリル化による式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【 0 1 7 3 】

混合能、コンデンサ、窒素雰囲気および加熱を備えた反応容器に、100.0 g の a , a , a - トリフルオロトルエン、100 g のヒドロキシ末端化ポリブタジエンである、45.4 のヒドロキシ数を持つ Poly bd (登録商標) R 45 H T L O (S p e c i a l C h e m) 樹脂、および 18.4 g の HOCH₂CH₂(CF₂)₇CO₂ である、92 のヒドロキシ数を持つ Zonyl (登録商標) BA - LD (DuPont) が添加され、続いて水分レベルを低減するために加熱された。この混合物に対し、22.0 g のイソホロンジイソシアナートが添加され、0.1 g のジブチルスズジラウラートの 10 w t % 溶液の添加が後に続き、温度は 65 ~ 75 で 3 時間維持された。w t % NCO は 0.7 w t % と測定された。このとき、13.3 g の N - エチルアミノイソブチルトリメトキシシランが添加され、攪拌が続けられる一方で、室温へと冷却された。

10

【 0 1 7 4 】

実施例 2 7

この例は、(1) ポリオールとイソシアナトシランの反応により得られるシリル化非アクリルポリマー、(2) ヒドロキシ末端化アクリラートポリマーとイソシアナトシランの反応により得られるシリル化アクリルポリマーを含む式 (I) の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

【 0 1 7 5 】

シリル化非アクリルポリマーは、Accela (登録商標) 8200 (400 グラム、0.05 モル、Bayer より入手可能、8000 の Mn および 14 の OH 数を持つ) を樹脂ケトルへと攪拌しながら充填し、含水率が 200 ppm もしくはそれ未満に低減するまで 80 で窒素スパージすることによって調製された。IPDI (5.60 グラム、0.025 モル、Bayer より入手可能) の添加の際、ケトルの温度はその後 45 ± 5 に冷却された。触媒 Fomrez (登録商標) SUL - 4 (7 ppm、Chemutura Co. より入手可能) が 5 分後に添加された。混合物はその後、75 に加熱され、縮合反応のために窒素プランケットで攪拌しながら 75 ± 2 で維持された。NCO 含量は、n - ジブチルアミン滴定法を用いてチェックされ、およそ 0.5 時間ごとに観測された。理論的なキャッピング地点に到達した後、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシランである Silquest (登録商標) A - Link 35 (10.26 g、0.05 モル、Momentive Performance Materials Inc. より入手可能) が添加され、反応は、滴定により決定されるように完了するまで同じ温度で続けられた。生じるシリル化非アクリルポリマーは 25 で 45,000 cP の粘度を持った。

30

【 0 1 7 6 】

3 口反応ケトル中に、ヒドロキシ含有アクリルポリマーである G - Cure 114 LB 80 (200 グラム、0.21 モル当量の OH 基、Cognis より入手可能) および 3 - イソシアナトプロピルトリエトキシシランである Silquest (登録商標) A - Link 25 (52.06 g、0.21 モル、Momentive Performance Materials Inc. より入手可能) が充填され、60 まで温度が上昇され、窒素プランケット中で 4 時間維持された。最終産物は滴定により検出可能なイソシアナート (-NCO) をまったく持たず、25 で 62,300 cP の粘度を持った。

40

50

【0177】

シリル化非アクリルポリマー(80グラム)およびシリル化アクリラートポリマー(20グラム)は2分間Speed Mixerで混合された。混合物は、透明な液体で51,000cPの粘度を持った。1パーセントのFormez(登録商標)UL11(A)(Chemtura Co.より入手可能)が添加され、さらに1分間混合された。

【0178】

実施例28

この例は、ヒドロキシ末端化ポリテトラヒドロフランとジイソシアナートに由来するイソシアナート末端化ポリウレタンのアミノシランによるシリル化による式(I)の湿気硬化型シリル化樹脂の調製を例示する。

10

【0179】

湿気硬化型シリル化樹脂は、4,000グラム/モルの数平均分子量と27.9のヒドロキシ数を持つ低不飽和ポリ(オキシプロピレン)ジオールであるAcclaim4200(280グラム、0.07モル)(Bayer)、および2,000グラム/モルの数平均分子量と55.4のヒドロキシ数を持つポリテトラヒドロフランであるPolyTHF Polyether(120グラム、0.06モル)(BASF)を樹脂ケトルへと攪拌しながら充填し、含水率が200 ppmもしくはそれ未満に低減するまで80で窒素スパージすることによって調製された。4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートであるMondur(登録商標)M(45.1グラム、0.18モル、Bayer)の添加の際、ケトルの温度はその後45±5に冷却された。触媒、ジブチルスズジラウラートであるFormez(登録商標)SUL-4(スズに基づいて5.5 ppm、Chemutura Co.)が5分後に添加された。混合物はその後、75±5に加熱され、縮合反応のために窒素プランケットで攪拌しながら維持された。NCO含量は、n-ジブチルアミン滴定法を用いてチェックされ、およそ0.5時間ごとに観測された。0.97パーセントのNCO含量に到達した後、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であるSilquest(登録商標)A-Link15(24.36グラム、0.11モル、Momentive Performance Materials Inc.)が添加され、反応は、滴定により決定されるように完了するまで同じ温度で続けられた。

20

【0180】

30

実施例29

この例は、軟化剤Aと称される式(II)の軟化剤の調製を例示する。

【0181】

水(600g)が、還流コンデンサ、スターラー、添加漏斗、加熱マントルを備える2Lの3口フラスコ中で85に加熱された。スターラーで攪拌しながら、150gのMe₂SiCl₂、50gのPh₂SiCl₂および90gのトルエンの予め混合された溶液がゆっくりとフラスコに添加された。添加の間、フラスコ中の反応混合物の温度は75~90の間で維持された。さらに1時間85で反応混合物が加熱され、混合された。その後攪拌が停止され、反応混合物は層分離するようにされた。水相が注ぎ出され、200gの水が有機層へと添加され、攪拌しながら85に加熱された。さらに1時間85で反応混合物が加熱され、混合された。その後攪拌が停止され、反応混合物は層分離するようにされた。水相が注ぎ出され、別の200gの水が有機層へと添加され、攪拌しながら85に加熱された。さらに1時間85で反応混合物が加熱され、混合された。その後攪拌が停止され、反応混合物は層分離するようにされた。水相が注ぎ出された。有機層は1時間120で50mmHgの圧で蒸発するようにされた。蒸発された有機層は、構造HO-Si(CH₃)₂-O-[Si(CH₃)₂O]_m-[Si(Ph)₂O]_n-Si(CH₃)₂-OHを持ち、m/nが4.42である軟化剤Aとして回収された。

40

【0182】

実施例30および31ならびに比較例1

実施例30および31ならびに比較例1は、すべての成分を、例えば押出機中で混合す

50

ることによって調製された。成分およびそれぞれの成分の量は表 1 に示される。

【表 1】

表 1

	実施例 3 0 wt %	実施例 3 1 wt %	比較例 1 wt %
実施例 1 の湿気硬化型シリル化樹脂	54.24%	57.03%	72.08%
軟化剤 A ¹	18.08%	15.05%	-
水捕捉剤 ²	0.38%	0.40%	0.40%
抗酸化剤 ³	0.15%	0.16%	0.16%
抗酸化剤 ⁴	0.15%	0.16%	0.16%
充填剤 ⁵	25.61%	25.74%	25.74%
接着促進剤 ⁶	0.23%	0.24%	0.24%
接着促進剤 ⁷	1.05%	1.11%	1.11%
触媒 ⁸	0.11%	0.11%	0.11%
全量	100.00%	100.00%	100.00%

¹実施例 2 9 に調製が記載される軟化剤 A、Momentive Performance Materials Inc.より入手可能

²Momentive Performance Materials Inc.から Silquest® A-171 シランの商標で入手されるトリメトキシービニルーシラン

³BASF Corporation から Tinuvin™ 622 の商標で入手される 1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オールとのポリマーであるブタン二酸

⁴BASF Corporation から Tinuvin™ 213 の商標で入手されるメチル 3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナートの反応産物

⁵Cabot Inc.から Elftex® 8 の商標で入手されるカーボンブラック

⁶Momentive Performance Materials Inc.から Silquest® A-187 silane の商標で入手されるトリメトキシ-(3-オキシラニルメトキシプロピル)-シラン

⁷Momentive Performance Materials Inc.から Silquest® A-1120 シランの商標で入手される N-(ベーターアミノエチル) ガンマーアミノプロピルトリメトキシシラン

⁸Momentive Performance Materials Inc.から Fomrez® Catalyst SUL-4 の商標で入手されるスズ触媒

【0183】

実施例 3 0 および 3 1 ならびに比較例 1 の試験結果は表 2 に示される。

【表 2】

表 2

	実施例 3 0	実施例 3 1	比較例 1
ショア A	37	43	57
引張強度、p s i	813	944	915
モジュラス/100%E、p s i	182	224	409
伸び、%	394	385	226
引裂き(B)強度、l b f / i n	193	219	104
ラップせん断			
冷間圧延鋼			
せん断強度、p s i	278	307	295
凝集破壊、%	0	0	0
ガラス			
せん断強度、p s i	>660	660	639
凝集破壊、%	基質破壊	100	100
電子被覆鋼			
せん断強度、p s i	990	949	864
凝集破壊、%	100	100	100

【0184】

それぞれ 18% および 15% の軟化剤 A を含む実施例 3 0 および 3 1 は、軟化剤 A を含まない比較例 1 よりも、より高い伸びと引裂き強度を示す。

【0185】

実施例 3 2 および 3 3 ならびに比較例 2

実施例 3 2 および 3 3 ならびに比較例 2 は実施例 3 0 の手順を用いて調製された。成分

10

20

30

40

50

、それぞれの成分の量および試験結果は表 3 に示される。

【表 3】

表 3

	実施例 3 2	実施例 3 3	比較例 2
	wt %	wt %	wt %
実施例 1 の湿気硬化型シリル化樹脂	89.76%	89.14%	99.58%
軟化剤 A	9.82%	9.75%	-
水捕捉剤 ⁹		0.70%	
触媒 ¹⁰	0.42%	0.42%	0.42%
全量	100.0%	100.0%	100.0%
ショア A	11	11	17
引張強度、p s i	79	75	85
モジュラス / 100 %E、p s i	47	51	68
伸び、%	240	208	166

⁹Momentive Performance Materials Inc.から Silquest™ A-171 silane の商標で入手されるトリメトキシビニルーション

¹⁰Momentive Performance Materials Inc.から Fomrez™ Catalyst SUL-4 の商標で入手されるスズ触媒

【0186】

実施例 3 4 ~ 3 5、比較例 5、比較例 3 および 4

実施例 3 4 ~ 3 5、比較例 5、比較例 3 および 4 は実施例 3 0 の手順を用いて調製された。成分、それぞれの成分の量および試験結果は表 4 に示される。

【表4】

表4

	実施例3 4	実施例3 5	比較例5	比較例3	比較例4
実施例1の湿気硬化型シリル化樹脂	53.64%	53.64%	53.64%	71.51%	53.64%
軟化剤A	17.88%	-	-	-	-
軟化剤B ¹¹	-	17.88%	-	-	-
添加剤 ¹²	-	-	17.88%	-	-
可塑剤 ¹³	-	-	-	-	17.88%
水捕捉剤 ¹⁴	1.49%	1.49%	1.49%	1.49%	1.49%
抗酸化剤 ¹⁵	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
抗酸化剤 ¹⁶	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%	0.15%
充填剤 ¹⁷	25.33%	25.33%	25.33%	25.33%	25.33%
接着促進剤 ¹⁸	0.22%	0.22%	0.22%	0.22%	0.22%
接着促進剤 ¹⁹	1.04%	1.04%	1.04%	1.04%	1.04%
触媒 ²⁰	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%	0.10%
全量	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%	100.00%
ショアA	34	43	3日間で 硬化しな かつた	58	47
引張強度、p s i	922	842		962	710
モジュラス／100%E、p s i	233	221		418	318
伸び、%	358	405		242	226
引裂き(B)強度、l b f / in	201	224		121	80

¹¹ 軟化剤Bは構造 $\text{CH}_3\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m-[\text{Si}(\text{Ph})_2\text{O}]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OCH}_3$ を持ち、Momentive Performance Materials Inc.より入手可能

¹²Momentive Performance Materials Inc.より SE 4026 の商標で入手可能なヒドロキシ末端化ポリジメトキシシロキサン

¹³Exxon Chemical より DIDP の商標で入手可能なジーアイソドデシルフタラート可塑剤

¹⁴Trimethoxy-vinyl-silane from Momentive Performance Materials Inc.より SilquestTM A-171 シランの商標で入手可能なトリメトキシビニルーシラン

¹⁵BASF Corporation から TinuvinTM622 の商標で入手される1-(2-ヒドロキシエチル)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-オールとのポリマーであるブタン二酸

¹⁶BASF Corporation から TinuvinTM213 の商標で入手されるメチル3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナートの反応産物

¹⁷Cabot Inc.から Elftex[®]8 の商標で入手されるカーボンブラック

¹⁸Momentive Performance Materials Inc.から Silquest[®] A-187 silane の商標で入手されるトリメトキシー(3-オキシラニルメトキシープロピル)ーシラン

¹⁹Momentive Performance Materials Inc.から Silquest[®] A-1120 シランの商標で入手されるN(ベーターアミノエチル)ガムマーアミノプロピルトリメトキシーシラン

²⁰Momentive Performance Materials Inc.から Fomrez[®] Catalyst SUL-4 の商標で入手されるスズ触媒

【0187】

イソプロピルアルコール(I P A)抽出において、8~10gの硬化した実施例3~35、比較例5、比較例3および4が、1000gのI P A中に浸漬された。1日後、I P Aが廃棄され、新鮮なI P Aと交換された。3日間の浸漬の後、硬化した試料は、I P Aより取り出され、ペーパータオルを押し当てて乾燥され、そして4時間50で焼かれた。質量損失が測定され、結果は表5に示される。

【表5】

表5

	実施例3 4	実施例3 5	比較例5	比較例3	比較例4
硬化した試料のI P A抽出後の質量損失	5.90%	17.70%	データなし	0.00%	19.40%

【0188】

実施例37~43

これらの実施例は、本発明による湿気硬化型組成物をさらに例示する(すべての量はwt %である)。

10

20

30

40

【表6】

成分	湿気硬化型組成物						
	実施例 37	実施例 38	実施例 39	実施例 40	実施例 41	実施例 42	実施例 43
湿気硬化型シリル化樹脂	実施例 1 60.0	実施例 3 38.0	実施例 6 50.0	実施例 19 50.0	実施例 21 60.0	実施例 27 40.0	実施例 28 40.0
軟化剤A	8.0	-	6.0	5.0	7.0	-	5.0
軟化剤B	-	10.0	-	-	-	8.0	-
触媒 ²⁰	0.1	-	-	-	0.1	-	0.1
触媒 ²¹	-	0.1	-	-	-	0.1	-
触媒 ²²	-	-	0.2	-	-	-	-
触媒 ²³	-	-	-	0.2	-	-	-
接着促進剤 ²⁴	0.9	1.0	0.6	1.0	1.0	1.0	0.4
接着促進剤 ²⁵	-	0.3	-	-	0.2	-	-
水捕捉剤 ²⁶	0.5	0.5	0.5	0.5	0.7	0.4	1.0
充填剤 ²⁷	8.0	-	-	10.0	5.0	-	10.0
充填剤 ²⁸	22.1	23.0	-	-	-	-	-
充填剤 ²⁹	-	20.0	-	-	-	-	-
充填剤 ³⁰	-	-	14.5	7.4	-	20.0	10.0
充填剤 ³¹	-	-	18.0	10.0	19.6	20.0	12.0
抗酸化剤 ³²	0.2	-	0.2	0.2	0.2	-	0.5
抗酸化剤 ³³	-	0.2	-	0.2	0.2	-	0.5
含量 ³⁴	0.2	-	-	-	-	-	-
チキソトロープ剤 ³⁵	-	1.0	-	-	-	-	-
チキソトロープ剤 ³⁶	-	-	-	-	-	0.5	0.5
可塑剤 ³⁷	-	5.9	10.0	14.5	5.0	10.0	20.0
添加剤 ³⁸	-	-	-	1.0	-	-	-
添加剤 ³⁹	-	-	-	-	1.0	-	-
全量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

²⁰Momentive Performance Materials Inc.から Fomrez® Catalyst SUL-4 の商標で入手されるスズ触媒²¹Reaxis から商標 Reaxis™ C226 で入手されるジブチルスズケトナート²²Momentive Performance Materials Inc.から商標 Fomrez® Catalyst SUL-11B で入手されるジアルキルフタラート中のジブチルスズオキシド²³Momentive Performance Materials Inc.から商標 VX 225 で入手されるアミノ官能性オリゴシロキサン²⁴Momentive Performance Materials Inc.から Silquest® A-1120 silane の商標で入手されるN(ベーターアミノエチル)ガムマーーアミノプロピルトリメトキシシラン²⁵Momentive Performance Materials Inc.から Silquest® A-187 silane の商標で入手されるトリメトキシー(3-オキシラニルメトキシプロピル)-シラン²⁶Momentive Performance Materials Inc.から Silquest® A-171 silane の商標で入手されるトリメトキシビニルーシラン²⁷Cabot Inc.から Elftex® 8 の商標で入手されるカーボンプラック²⁸Omya AG から商標 Omyabond™ 520 で入手される表面処理重質炭酸カルシウム²⁹Omya AG から商標 Omyacarb™ 5FT で入手される表面処理重質炭酸カルシウム³⁰Specialty Minerals, Inc.から商標 Ultra Pflex™ で入手される超微細コート化沈降炭酸カルシウム³¹Specialty Minerals, Inc.から商標 HiPflex™ で入手される表面処理重質炭酸カルシウム³²BASF Corporation から Tinuvin™ 213 の商標で入手されるメチル 3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオナートの反応産物³³BASF Corporation から Tinuvin™ 622 の商標で入手される 1-(2-ヒドロキシエチル)-2, 2, 6, 6-テトラメチルビペリジン-4-オールとのポリマーであるブタン二酸³⁴E. I. DuPont de Nemours and Company から商標 Ti-Pure® R-960 で入手されるルチル型二酸化チタン顔料³⁵Cabot Corporation から商標 Cabosil™ TS 720 で入手される表面修飾ヒュームドシリカ³⁶Cray Valley Ltd.から商標 Crayvalac™ SLX で入手されるポリアミドワックス³⁷Exxon Chemical から商標 DIDP で入手されるジイソデシルフタラート可塑剤³⁸Momentive Performance Materials Inc.から商標 SE 4026 で入手されるヒドロキシ末端化ポリジメチルシロキサン³⁹Sigma-Aldrich Company から商標 D215554 で入手されるジプロピレングリコール

【0189】

これらの例は本質的に例示としてのみ解釈されるべきであり、添付の特許請求の範囲を限定することは決して意図されない。当業者なら、当業者の能力によって添付の特許請求の範囲の文言的な範囲もしくは均等の範囲内に入るであろうここに含まれる課題および開示の明らかな変更をすることができることが意図されている。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 リム , トーマス , フェイ - オイ

アメリカ合衆国コネティカット州 06419 , キリングワース , 128・ルート・148

(72)発明者 クマル , ヴィクラム

アメリカ合衆国ニューヨーク州 10591 , タリータウン , ホワイト・プレーンズ・ロード・ナンバー 15 エックス・177

(72)発明者 ウージック , マーティン

アメリカ合衆国コネティカット州 06811 , ダンバリー , ダグラス・ドライブ・12

審査官 安田 周史

(56)参考文献 特表 2013-523956 (JP, A)

特表 2013-508493 (JP, A)

特開 2012-229408 (JP, A)

特開昭 51-057755 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08L 101/10

C08L 83/06