

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5330388号

(P5330388)

(45) 発行日 平成25年10月30日(2013.10.30)

(24) 登録日 平成25年8月2日(2013.8.2)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 101/10 (2006.01) CO8L 101/10
CO9J 201/10 (2006.01) CO9J 201/10
CO9J 171/00 (2006.01) CO9J 171/00

請求項の数 4 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願2010-520548 (P2010-520548)	(73) 特許権者	391008825
(86) (22) 出願日	平成20年8月8日 (2008.8.8)		ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
(65) 公表番号	特表2010-535923 (P2010-535923A)		Henkel AG & Co. KGaA
(43) 公表日	平成22年11月25日 (2010.11.25)		A
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/060483		ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(87) 国際公開番号	W02009/021928		Henkelstrasse 67, D-40589 Duesseeldorf, Germany
(87) 国際公開日	平成21年2月19日 (2009.2.19)	(74) 代理人	100100158
審査請求日	平成22年6月29日 (2010.6.29)		弁理士 鮫島 睦
(31) 優先権主張番号	102007038030.7	(74) 代理人	100068526
(32) 優先日	平成19年8月10日 (2007.8.10)		弁理士 田村 恭生
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2つの加水分解基を有するシランを含有する硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の成分 a) を含有する硬化性組成物：

a) 下記式 (I) および (II) で表される少なくとも 2 個の異なる末端基およびポリアルキレンオキサイド骨格を有するポリマー P：



[式中、A は 2 価の結合基を示し、

K¹ および K² は、それぞれ独立して、主鎖が 1 ~ 6 の炭素原子を有する 2 価の脂肪族炭化水素基を示し、K¹ および K² の炭化水素基は異なっており、

X および Y は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を示し、

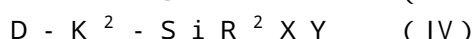
R¹、R² は、それぞれ独立して、1 ~ 20 の炭素原子を有する炭化水素残基を示し、m は 0 または 1 の値を示す。]

【請求項 2】

請求項 1 に記載の硬化性組成物の製造方法であって、該方法においては、

a) 少なくとも 2 個の末端官能基 C を有するポリマー骨格を有するポリマー P'；

b) C と反応性を有し、下記一般式 (III) および (IV) で表される、官能基 D を有する 2 種の化合物；



をお互いに反応させるものであって、

上記反応において、物質(III)および(IV)が同時にポリマーP'に添加されるか、または、まず化合物(IV)、次いで、短い時間間隔で化合物(III)がポリマーP'に添加される、

硬化性組成物の製造方法

[ただし、CおよびDは下記群のうち1つから選択され、

- ・ -OH、-NHR⁴、-NH₂、-Cl、-Br、-SH、および、
- ・ -NCO、-NCS、-C(=O)Cl、-C(=O)OR⁵

CとDは、同一の群に属さず、

式中、K¹、K²は、それぞれ独立して、1～6の炭素原子の主鎖を有する2価の脂肪族炭化水素基を示し、炭化水素基K¹、K²は異なっており、

X、Yは、それぞれ独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を示し、

R¹、R²、R⁴、R⁵は、それぞれ独立して、1～20の炭素原子を有する炭化水素残基を示す。]

【請求項3】

請求項2に記載の方法によって製造可能な組成物。

【請求項4】

請求項1または請求項3に記載の組成物を含有する配合物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シラン架橋結合硬化性組成物、並びに接着剤、封止剤としてのその製造・使用に関する。

【背景技術】

【0002】

反応性アルコキシシリル基を有するポリマー系が知られている。大気中水分の存在下、これらのアルコキシシラン末端ポリマーは、室温でさえ、アルコキシ基の開裂を伴ってお互いと縮合することができる。アルコキシシリル基の濃度およびそれらの構造に依存して、結果として生じるものは、主に長鎖ポリマー(熱可塑性樹脂)、比較的編み目の荒い三次元網目(エラストマー)、または高く架橋された系(熱硬化性樹脂)である。

【0003】

一般に、該ポリマーは、末端にアルコキシシリル基(alkoxysilyl group)を有する有機塩基性主鎖を有する。該有機塩基性主鎖は、例えば、ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテルなどを含むことができる。

【0004】

弾性接着は、一方で高強度を示すだけではなく、接着層を永久に維持できる十分な弾性も備える接着剤を必要とする。接着剤の強度が増加するにつれ、弾性特性の減少が通常生じる。より高い強度は、架橋密度の増加により通常成し遂げられ、弾性が減少することにより同時に付随される。後者は、可塑剤を添加することにより一部を復元することができる。より大きな比率は、しかしながら、可塑剤の移動を促進し、接着層の強度を最終的に損ない、一般的に望ましくない。

【0005】

既存の技術において実際に使用されているアルコキシシラン末端ポリマーは、-アルコキシシリル基、すなわち、プロピレン基および結合基を介して骨格ポリマーに結合するアルコキシシリル基を一般的に含む。これらの結合剤は、NCO-末端ポリウレタンの代替物としてしばしば使用されており、イソシアネート含有しないので、加工者にとって相当の毒物学的な利点を有する。

【0006】

より最近の進展は、-シランに基づく、いわゆるジメトキシ化合物として硬化する結合剤である。これは、ジメトキシアルキルシリル基と、ポリマーをシリル基に結合する結

10

20

30

40

50

合基との間にメチレンユニットを有する、これらのアルコキシシラン末端ポリマーと一般的に関係する。これらの系は、良好な弾性値を一般的に示すが、加工時間が非常に短い。EP 1 3 6 3 9 6 0 B 1 は、例えば、 γ -イソシアナトシラン末端プレポリマーを有する速硬化性でイソシアネートを含まない発砲性混合物、それは高い硬化速度を有する、を開示する

【0007】

EP 1 3 9 6 5 1 3 B 1 は、トリアルコキシシリル基を一端に、モノ-またはジアルコキシシリル基を多端に有するポリオキシアルキレンプレポリマーに基づいた混合系に関連する。一方にトリアルコキシシリル基を、もう一方にジ-またはモノアルコキシシリル基を含有する、2つのポリオキシアルキレンプレポリマーの混合物もまた記載されている。これらは、長時間の反応を必要とし、プレポリマーの末端基に関して完了に向かうことがないヒドロシリル化工程により製造され、そのためこのやり方において製造される系は、不都合として認識される残留粘着性を示す。

【特許文献1】ヨーロッパ特許第1 3 6 3 9 6 0 号

【特許文献2】ヨーロッパ特許第1 3 9 6 5 1 3 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

満足な硬化時間、同様に硬化後に特に良好な弾性と伸展性を有する、1または2の成分のフォーム、接着剤、および封止剤を製造するためのイソシアネートを含まない組成物がこのようにして今でも要求されている。効果的な合成方法と、残留粘着性を示さない組成物もまた要求されている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の目的は、良好な弾性と良好な強度とを備える、イソシアネートを含まない架橋性組成物を提供することである。ユーザーフレンドリーな硬化時間もまた望まれている。

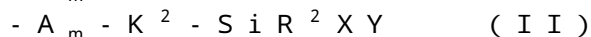
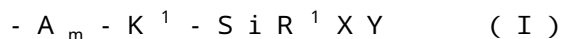
【0010】

驚くべきことに、シラン架橋組成物は、2個の異なるジアルコキシシリル末端基を有するポリマー、または、2個の加水分解性基をそれぞれ含む2個の異なるシリル基を有するポリマーから形成される場合（ただし、該シリル基は、シリル基とポリマー骨格への結合性基との間の脂肪族炭化水素ブリッジの点において実質的に異なる場合）、特に優れた伸展性と、弾性と、適当な硬化時間で接着結合に優れた耐久性（強度）とを備えることが見出された。

【0011】

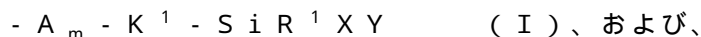
本発明の対象は、以下の成分を含有する硬化性組成物に関する：

a) 下記式 (I) および (II) で表される少なくとも2個の末端基を有するポリマー P：

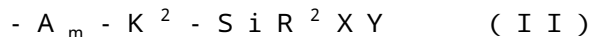


および/または、

b) 2種のポリマー P₁ と P₂：ポリマー P₁ が下記式 (I) で表される末端基を有する；



c) ポリマー P₂ が下記式 (II) で表される末端基を有する；



[式中、Aは2価の結合基を示し、

K¹ および K² は、それぞれ独立して、主鎖が1～6の炭素原子を有する2価の脂肪族炭化水素基を示し、K¹ および K² の炭化水素基は異なり、

X および Y は、それぞれ独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を示し、

R¹、R² は、それぞれ独立して、1～20の炭素原子を有する炭化水素残基を示し、m

10

20

30

40

50

は 0 または 1 の値を示す。]

【発明の効果】

【0012】

本発明の硬化性組成物は特に優れた特性を有しており、従来から知られているイソシアネートを含まない結合剤に比べて、特に高い弾性と、優れた伸展性と、強度とを有しており、さらに、優れた加工性を可能とする適度な硬化時間を備える。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

「硬化性組成物」は、単体の物質または複数の物質の混合物を意味し、物理的または化学的な作用を経て硬化される。これらの化学的または物理的な作用は、例えば、熱、光、またはその他の電磁波のエネルギーを用いること、並びに、大気中の水蒸気、水または反応物質と接触させるような単純な作用を含み得る。

【0014】

ポリマー P、 P_1 、 P_2 は、少なくとも 2 個の末端基 (I) および / または (II) を有するポリマー骨格からなる。各末端基 (I) および (II) は、2 価の結合基を包含する。2 価の結合基 A は、ポリマー P、 P_1 、 P_2 のポリマー骨格と、末端基 (I)、(II) の炭化水素基 K^1 、 K^2 とを結びつける 2 価の化学基といった意味で理解されている。

【0015】

2 価の結合基 A は、ポリマー P、 P_1 、 P_2 を製造する間にも形成されることができ、例えば、ヒドロキシ基により機能化されたポリエーテルとイソシアナトジアルコキシシランとの反応により得られるウレタン基などである。2 価の結合基は、こういった意味において、基礎をなすポリマー骨格に存在する構造的特徴から、区別され得る場合と区別されない場合の両方が存在する。例えば、ポリマー骨格の繰り返し単位の結合点と同一である場合は、区別できないということになる。

【0016】

2 価の結合基 A が、P、 P_1 または P_2 のポリマー構造における官能基から区別でき得る場合、m の値は 1 である。2 価の結合基 A が、ポリマー構造の官能基から異ならない場合、m の値は 0 である。

【0017】

K^1 、 K^2 は 2 価の脂肪族炭化水素基である。これは、直鎖または枝分かれ、飽和または不飽和の、主鎖が 1 ~ 6 の炭素原子を有するアルキレン基として理解され、好ましくは、メチレン、エチレンまたはプロピレンである。 K^1 および / または K^2 が枝分かれ構造を有する場合、主鎖は、炭素原子のうち 1 箇所でのみ好ましくは枝分かれする。 K^1 と K^2 は異なっている。

【0018】

残基 R^1 、 R^2 は、いずれの場合もそれぞれ独立して、直鎖または枝分かれ、飽和または不飽和の 1 ~ 20 の炭素原子を有する炭化水素残基、4 ~ 20 の炭素原子を有する飽和または不飽和のシクロアルキル残基、または、6 ~ 18 の炭素原子を有するアリール残基である。末端基 (I) の残基 R^1 および、末端基 (II) の残基 R^2 は、同一であってもよく、異なってもよい。末端基 (I) および (II) は、同一ポリマーの末端基であってもよい。 R^1 、 R^2 は、好ましくは、1 ~ 10 の炭化水素原子を有する炭化水素残基 (直鎖で飽和構造を有する残基) である。

【0019】

本発明における組成物の好ましい実施形態によると、 K^2 は、 K^1 より少なくとも 1 炭素原子長い主鎖を有する。

【0020】

脂肪族炭素鎖は、特に単結合を有する場合、本発明における組成物の弾性特性へ寄与する高い可動構造 (movable structure) を備える。特にシラン架橋ポリマーの反応性末端において、異なる末端基を有するポリマーを用いることが特に好ましく

10

20

30

40

50

、さらに、残基 K^1 、 K^2 の主鎖に沿う炭素鎖長が異なってもよい。それにより、組成物の硬化速度および伸展性を、幅広い範囲で変化させることができる。

【0021】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態として、 K^1 は $-CH_2-$ である。

【0022】

このような化合物は、末端シリル (terminating silyl) 基において高い反応性を示すので、硬化および硬化時間の短縮に寄与する。

【0023】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態として、 K^2 は $-(CH_2)_3-$ である。

10

【0024】

プロピレン基が K^2 として選択された場合、これらの化合物は特に高い柔軟性を有する。この性質は、メチレン基が一般に柔軟であり可動性を有するので、2 価の結合基 A と末端シリル基との間でより長く結合している炭素鎖に由来している。

【0025】

K^1 は好ましくはメチレン基であり、 K^2 は好ましくはプロピレン基である。このような基を用いることで、本発明における組成物は、優れた反応性（すなわち架橋速度）と適切な加工時間との間で良好なバランスをとることができ、さらに、接着層は、耐久性を有するにもかかわらず、高い弾性、柔軟性を備える。

【0026】

20

本発明における組成物は、 K^1 がメチレン基で K^2 がプロピレン基であり、かつ、後者が同一ポリマー P 上に末端基 (I) および (II) の成分として存在する場合、特に好ましい。このようなポリマーはより高い弾性とより高い伸張性を有し、さらに、優れた強度、低い弾性率、および適度な硬化と硬化時間を呈する。

【0027】

本発明の組成物は、合計で少なくとも 3 種の異なる機能性ポリマー、すなわち、2 つの異なる末端基 (I) および (II) を含有するポリマー P と、末端基 (I) を含有するポリマー P_1 と、末端基 (II) を含有する第 3 のポリマー P_2 とを含むことが特に好ましい。

【0028】

このような組成物はさらににより優れた弾性を示し、同時に、満足できる強度を示す。このような組成物により達成される弾性と破壊強度の値は、各成分 P_1 と P_2 の混合物より得られるそれらの値より、相当高いものとなる。

30

【0029】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態によると、X および Y は、それぞれ $-Cl$ 、 $-O-C(=O)R^3$ 、 $-OR^3$ (式中 R^3 は、1 ~ 20 の炭素原子を有する炭化水素残基である) から選択される加水分解性基を示す。

【0030】

アルコキシ基、すなわち $-OR^3$ は、好ましくは X および Y としてそれぞれ選択される。これらの組成物は、硬化の途中で、粘膜を刺激するいかなる物質を遊離することがないので特に優れている。このような意味において形成されるアルコールは、遊離され蒸発する量において無害である。したがって、このような組成物は、マイホーム所有者の使用に特に適している。X および Y は、同じ官能基であってもよく、異なる官能基であってもよい。

40

【0031】

さらに好ましい実施形態によると、 R^3 は、 $-CH_3$ または C_2H_5 を示す。

【0032】

アルコキシシリル基を有する化合物は、 R^3 残基の性質によって決まる化学反応において異なる反応性を示す。アルコキシ基の中でも、メトキシ基は最も大きな反応性を示し；エトキシなどの高級脂肪族残基、および、シクロヘキシルなどの枝分かれまたは環状残基は、末端アルコキシシリル基との間で、とても低い反応性を示す。強陰性基、例えば、塩

50

化物またはアシルオキシ基などは、アルコキシ基などのより弱い陰性基よりも、末端シリル基により高い反応性を付与する。しかし、これらは硬化の際に不快と感じられる物質を遊離する。このような物質を遊離することが許容される用途において、塩化物基またはアシルオキシ基を使用して、速硬化する系を製造することができる。これらの置換基を用いることで、 K^1 または K^2 により長い炭化水素鎖を有するポリマーの反応速度を上げることが可能である。化合物の弾性および反応速度を、このようにして調整することができる。

【0033】

さらに、好都合なことに、同一のアルコキシシリル基上の残基 X および Y が異なるように、X および Y を選択することができる。好ましくは、X はメトキシであり、Y はエトキシである。メトキシ基のみを含有するシリル基が反応性に富みすぎると感じられる場合、および、エトキシを含有するシリル基の反応が遅すぎると感じられる場合など、目的に応じて、末端シリル基の望ましい反応性が、この選択によって個々に正確に調整されるようになる。

10

【0034】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態によると、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、 $-CH_3$ または $-C_2H_5$ である。より大きな（すなわち、より長く、特に、枝分かれ）残基は、本発明における組成物の硬化速度を大きく減少させるので、 R^1 および R^2 がメチル基またはエチル基から選択されることが、こういった意味で特に有利であるとわかった。第2番目の手法を経て、例えば放射により、例えば組成物を後-架橋（*post-crosslink*）するために、不飽和残基 R^1 、 R^2 を選択することもできる。

20

【0035】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態によると、

- a) X および Y、並びに / 若しくは
- b) R^1 および R^2

は同一である。

X および Y、若しくは、 R^1 および R^2 のどちらかが同一である場合、ポリマー P、 P_1 、 P_2 の合成はより簡単になる。X および Y、並びに、 R^1 および R^2 が同一である場合、末端基（I）および（II）は、2 価の炭化水素基 K^1 または K^2 のコンフィギュレーションのみが異なるので、ポリマー P、 P_1 、 P_2 の合成はさらに簡単になる。さらに、本発明のこのような組成物はより均質なプロダクトに加工することができる。

30

【0036】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態によると、2 価の結合基 A は、アミド、カルバメート、尿素、イミノ、カルボキシ、カルボネート、チオ、メルカプトまたはスルホネート基、あるいは酸素原子、特に好ましくはウレタン基である。これら 2 価の結合基は、例えば、骨格ポリマーと、末端基（I）、（II）を含有する反応性化合物との反応によるポリマー P、 P_1 、 P_2 の製造過程において、形成することができる。末端ヒドロキシ基を有するポリマー骨格が、反応性末端基を含有する化合物としてイソシアナトシランと同様に、本発明における組成物の製造に好ましく使用されるので、本発明における組成物は、2 価の結合基としてウレタン基を含有することが好ましい。

40

【0037】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態によると、各ポリマー P、 P_1 、 P_2 は、アルキド樹脂、（メタ）アクリレートおよび（メタ）アクリルアミド、並びにそれらの塩、フェノール樹脂、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリウレタン、ビニルポリマー、シロキサンおよび少なくとも 2 種の前記ポリマー類から構成されるコポリマーからそれぞれ選択されるポリマー骨格を含有する。

【0038】

ポリオール、特にポリエチレンオキサイド、および / または、ポリプロピレンオキサ

50

ドが特に好ましく使用される。

【0039】

ポリマー骨格としてポリエーテルを含むポリオールは、末端基でのみならず重合体の主鎖においても柔軟性と弾性構造を有する。向上した弾性特性を改めて示す組成物をそれで製造することができる。ポリエーテルは、骨格が柔軟であるのみならず、強い。例えば、ポリエーテルは、水または微生物によって攻撃されず、また分解されることがない、対照的なのは、例えば、ポリエステルである。このため、ポリエチレンオキシド、および/または、ポリプロピレンオキシドが特に好ましく使用される。

【0040】

本発明における組成物のさらに好ましい実施形態として、ポリマー骨格の分子量 M_n は 3000 ~ 50000 g/mol である。特に好ましい分子量範囲は 5000 ~ 25000 g/mol であり、約 8000 ~ 約 19000 g/mol が正に特に好ましい。

10

【0041】

このような分子量を有する組成物は容易な加工性を可能とする粘性を示すので、このような分子量を有することが特に有利である。

【0042】

正に特にポリオキシアルキレン、特にポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドが用いられ、これら 2 未満、好ましくは 1.5 未満の多分散性 PD を有する。

【0043】

分子量 M_n は、ポリマーの算術平均分子量として理解される。重量平均分子量 M_w と同様に、分子量 M_n をゲル透過クロマトグラフィー (GPC あるいは SEC) により測定できる。この方法は当業者において知られている。多分散性は、平均分子量 M_w と M_n から導かれる。多分散性は $PD = M_w / M_n$ として計算される。

20

【0044】

狭い分子量分布と、それに伴う低い多分散性とを有するポリオキシアルキレンポリマーが、重合体の基本骨格として用いられる場合、特に有利な粘弾性を達成できる。これらのポリオキシアルキレンポリマーは、例えば、いわゆるダブルメタルシアニドカタリシス (二重金属シアニド触媒反応) (DMC 触媒反応) を用いて製造され得る。これらのポリオキシアルキレンポリマーは、分子量分布が特に狭く、平均分子量が高く、ポリマー鎖の末端における二重結合の数が非常に小さいことに注目すべきである。

30

【0045】

このようなポリオキシアルキレンポリマーは、せいぜい 1.7 の多分散性 PD (M_w / M_n) を有する。

【0046】

特に好ましい有機基本骨格は、例えば、多分散性が、約 1.01 ~ 約 1.3、特に約 1.05 ~ 約 1.18、例えば、約 1.08 ~ 約 1.11 または約 1.12 ~ 約 1.14 を有するポリエーテルである。

【0047】

本発明の好ましい実施形態によると、これらのポリエーテルは平均分子量 (M_n) が約 5000 ~ 約 30000 であり、特に約 6000 ~ 約 25000 を有する。平均分子量約 10000 ~ 約 22000 を有するポリエーテル、特に約 12000 ~ 約 18000 を有するものが、特に好ましい。

40

【0048】

分子量がより高いポリマーを用いることも可能である。例えば、組成物の粘度が所望の値よりも高い場合、高い分子量または内部結合力が強い故に、加工粘性は反応性希釈剤または可塑剤を加えることで調整でき、したがって、所望の特性を示す製品を製造することができる。

【0049】

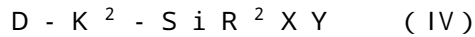
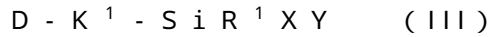
本発明によると異なる分子量 M_n を有する複数のポリマー混合物を、純ポリマーの代わりに使用することもできる。この場合、多分散性および分子量 M_n に関する記述は、基本

50

となる混合物内の各ポリマーが、好ましい範囲で多分散性を示し、その一方で、好ましい分子量範囲は、使用されるポリマーの混合物全体を平均した値を言うものとして理解されるべきである。

【 0 0 5 0 】

本発明のさらなる主題は、硬化性組成物を製造する方法であり、該方法においては、
a) 少なくとも2種の末端基Cを有するポリマー骨格を有するポリマーP'；
b) Cと反応性を有し、下記一般式(III)および(IV)で表される、官能基Dを有する2種の化合物；



をお互いに反応させるものであって、

上記反応において、物質(III)および(IV)が同時にポリマーP'に添加されるか、または、まず化合物(IV)、次いで、短い時間間隔で化合物(III)がポリマーP'に添加され、

ただし、CおよびDは下記群のうち1つから選択され、

- ・ - OH、- NHR⁴、- NH₂、- Cl、- Br、- SH、および、
- ・ - NCO、- NCS、- C(=O)Cl、- C(=O)OR⁵

CとDは、同一の群に属さず、

式中、K¹、K²は、それぞれ独立して、1～6の炭素原子の主鎖を有する2価の脂肪族炭化水素基を示し、炭化水素基K¹、K²は異なっており、

X、Yは、それぞれ独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を示し、

R¹、R²、R⁴、R⁵は、それぞれ独立して、1～20の炭素原子を有する炭化水素残基を示す。

【 0 0 5 1 】

少なくとも2個の末端官能基Cを有する全てのポリマーは、ポリマーP'およびP''の製造に主に適している。アルキド樹脂、アクリレートおよびメタクリレート、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、フェノール樹脂、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリウレタン、ビニルポリマー、シロキサン、および、少なくとも2種の上記ポリマー類から構成されるコポリマーが、こういった意味において好ましく使用される。ポリマーP、P₁およびP₂のポリマー骨格として上記された全てのポリマーもまた適切である。

【 0 0 5 2 】

基本骨格でさえ、柔軟でありながらも強いので、ポリオキシアルキレン、すなわちポリエーテルを使用することが特に好ましい。ポリエステルとは異なり、例えば、ポリエーテルは、水または微生物によって通常は攻撃されることなく分解されることもない。ポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシド、とりわけ、2未満、好ましくは1.5未満の多分散性を有するものが特に好ましい。

【 0 0 5 3 】

末端基Cは、例えば、選択された骨格ポリマーの繰り返し単位から誘導されることができ、すなわち、ポリマーP'、P''を構成する、モノマーの官能基であってもよく；ポリマー骨格の末端基Cを再度機能化することで取り入れられることができ；またはさらなる官能基として存在することができる。

【 0 0 5 4 】

結合機構が可能な全ての官能基は、C基として適している。

【 0 0 5 5 】

Cと反応性のあるD基を有する、2種の化合物(III)、(IV)は、本発明における方法において更なる成分として使用される。ポリマーP'またはP''の官能基Cに連結される全ての官能基は、D基として考えられる。

【 0 0 5 6 】

官能基CおよびDは、好ましくは2つの下記群のうち1つからそれぞれ選択され、本発

10

20

30

40

50

明における方法において、官能基CおよびDは、同一の群からは選択されない：

- 群I：ヒドロキシ（-OH）；アミノ（-NH₂）；第2級アミノ（-NHR）-；ハロゲン基、例えば、塩化物（-Cl）または臭化物（-Br）等；スルファニル（-SH）；

- 群II：イソシアナト（-NCO、イソシアネートでもある）、イソチオシアナト（-NCS）、アシルクロロ（-C(=O)Cl）、エステル（-C(=O)OR）；スルホン酸（-SO₃H）；スルホン酸塩化物（-SO₃Cl）；エチレン性不飽和基（ethylenically unsaturated groups）。

【0057】

C基およびD基が互いに反応することができるように、適切な選択を行うことは、当業者が通常有する知識の範囲である。

10

【0058】

例えば、官能基Cがハロゲン、ヒドロキシ、アミノまたはスルファニル基であるポリマーP'またはP''と反応するためには、アシルクロロ、イソシアナト、チオイソシアナト、および、エステル基（正に特に好ましくはイソシアナト基）から選択されるD基を有する化合物（III）、（IV）が特に好ましく適切である。

【0059】

アシルクロロ、イソシアナト、チオイソシアナト、およびエステル基からC基を選択すること、およびハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、または、スルファニル基からD基を選択することが、同様に考えられる。

20

【0060】

D基としてNCO基が選択される場合、以下のイソシアナトシランが好ましくは使用される：メチルジメトキシシリルメチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルメチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルエチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルエチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルエチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルエチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、エチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、メチルジメトキシシリルブチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルブチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルブチルイソシアネート、ジエチルエトキシシリルブチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルブチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルペンチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルペンチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルペンチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルペンチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルヘキシルイソシアネート、エチルジメトキシシリルヘキシルイソシアネート、メチルジエトキシシリルヘキシルイソシアネート、エチルジエトキシシリルヘキシルイソシアネート。

30

【0061】

メチルジメトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、および、エチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートが特に好ましい。

40

【0062】

ポリオールおよびポリアミン、特に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は、D基としてイソシアネート基が選択される化合物のための反応相手として特に好ましく適切である。

【0063】

本発明の組成物を製造するための本発明による方法を、2種の異なる方法で行なうことができる。

【0064】

第1の方法において、少なくとも2個の末端官能基Cを有するポリマーP'は、Cに関

50

して反応性のあるD基を有する2種の化合物と反応する。ポリマーP'と、一般式(III)および(IV)で表される2種の化合物は同時に結合され、任意の触媒、溶媒、およびその他の添加剤が添加され、攪拌した状態でお互いが反応する。反応はシングルポット(single-pot)法による単純な様式で行うことができ、大きなバッチで容易に扱える。

【0065】

もう一つの方法として、ポリマーP'および、妥当であれば、触媒、溶媒およびその他の添加剤を準備し、化合物(IV)とを第一のステップにおいて攪拌することができ、反応の間、短い時間間隔の後に化合物(III)を続ける。

【0066】

10

特に好ましい反応条件を設定する意図がある場合、この手順を有利に選択することができる。例えば、主な請求項に記載されているような、末端基(I)および(II)を有するポリマーPを製造しようとする場合、そして、化合物(III)が、例えば、化合物(IV)よりも相当高い反応性であることが顕著な場合、このやり方において、化合物(III)および(IV)とポリマーP'とのより均一な反応を達成することができ；こういった意味で、「均一」は、問題になっているポリマーP上の末端基(I)および(II)の数が、反応後にほぼ同数になることを意図することを意味していると理解される。この方法もまた、シングルポット法により行うことができる。

【0067】

化合物(III)および(IV)が短い時間間隔で添加される場合、これは、まず化合物(IV)、次いで化合物(III)が反応系に導入されることを意味していると理解される。

20

【0068】

短い時間間隔とは、直近の連作間時間および数分の時間遅いとして理解される。1、2、5、10、15、20または30分の期間は、2つの化合物を添加する間に、それ故に存在することができる。短い時間間隔は、好ましくは約5～約15分である。

【0069】

本発明のさらなる主題は、硬化性組成物を製造するための方法であり、該方法においては、

a) まず、少なくとも2個の末端官能基Cを有するポリマー骨格を有するポリマーP'を、下記式(III)で表される化合物と反応させ；

30



それとは別に、

b) 少なくとも2個の末端官能基Cを有するポリマー骨格を有するポリマーP''を、下記式(IV)で表される化合物と反応させ；



c) 次に、前記工程a)および前記工程b)の反応生成物をお互い混合させる

[ただし、CおよびDは下記群のうち1つから選択され、

- ・ -OH、-NHR⁴、-NH₂、-Cl、-Br、-SH、および、
- ・ -NCO、-NCS、-C(=O)Cl、-C(=O)OR⁵

CおよびDは、同一の群に属さず、

40

式中、K¹、K²は、それぞれ独立して、1～6の炭素原子の主鎖を有する2価の脂肪族炭化水素基を示し、炭化水素基K¹、K²は異なっており、

X、Yは、それぞれ独立して、ヒドロキシ基または加水分解性基を示し、

R¹、R²、R⁴、R⁵は、それぞれ独立して、1～20の炭素原子を有する炭化水素残基を示す。]

【0070】

この方法を用いることで、2つのポリマーP'およびP''を、また(好ましくは)同一ポリマーP'の2つのバッチを共に、化合物(III)および(IV)と反応させることが可能となる。反応、および適する成分の選択は、以下の考慮に従って達成され、化合物(III)または(IV)の1つのみが、各ポリマーP'、P''またはP'の各バッチのためにそ

50

れぞれ使用されるという違いをもって達成される。

【 0 0 7 1 】

2つの反応は別工程で行われる。このようにして得られた反応生成物（ポリマー P_1 および P_2 ）を、その後お互い混合させる。

【 0 0 7 2 】

ポリマー P_1 および P_2 は、それぞれ等量であってもよく、異なる量で混合してもよく、ポリマー P_1 と P_2 の混合比は、2 : 1 と 1 : 2 の間、1 . 5 : 1 と 1 : 1 . 5 の間が好ましい。

【 0 0 7 3 】

少なくとも2個の末端官能基Cを有するあらゆるポリマー P' は、この方法によりポリマー P_1 および P_2 を製造するために、原則として適している。アルキド樹脂、アクリレートおよびメタクリレート、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、フェノール樹脂、ポリアルキレン、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオール、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリウレタン、ビニルポリマー、シロキサン、および、少なくとも2種の前記ポリマー種から構成されるコポリマーが、こういった意味において好ましく使用される。ポリマー P 、 P_1 、または P_2 のポリマー骨格として上述した全てのポリマーもまた適している。

【 0 0 7 4 】

基本骨格でさえ、柔軟でありながらも同時に強いので、ポリオキシアルキレン、すなわちポリエーテルを使用することが特に好ましい。ポリエステルとは異なり、例えば、ポリエーテルは、水または微生物によって通常は攻撃されることなく分解されることもない。

【 0 0 7 5 】

ポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシド、とりわけ、2未満、好ましくは1 . 5未満の多分散性を有するものが正に特に好ましい。

【 0 0 7 6 】

末端基Cは、例えば、選択された骨格ポリマーの繰り返し単位から誘導されることができ、すなわち、ポリマー P' 、 P'' を構成する、モノマーの官能基であってもよく；ポリマー骨格の末端基Cを再機能化することで取り入れられることができ；またはさらなる官能基として存在することができる。

【 0 0 7 7 】

結合機構が可能な全ての官能基は、C基として適している。

【 0 0 7 8 】

Cと反応性のあるD基を有する、2種の化合物(III)、(IV)は、本発明における方法において更なる成分として使用される。ポリマー P' または P'' の官能基Cに連結される全ての官能基は、D基として考えられる。

【 0 0 7 9 】

官能基CおよびDは、好ましくは2つの下記群のうち1つからそれぞれ選択され、本発明における方法において、官能基CおよびDは、同一の群からは選択されない：

- 群I：ヒドロキシ（-OH）；アミノ（-NH₂）；第2級アミノ（-NHR）-；ハロゲン基、例えば、塩化物（-Cl）または臭化物（-Br）等；スルファニル（-SH）；

- 群II：イソシアナト（-NCO、イソシアネートでもある）、イソチオシアナト（-NCS）、アシルクロロ（-C(=O)Cl）、エステル（-C(=O)OR）；スルホン酸（-SO₃H）；スルホン酸塩化物（-SO₃Cl）；エチレン性不飽和基。

【 0 0 8 0 】

C基およびD基が互いに反応することができるように、適切な選択を行うことは、当業者が通常有する知識の範囲である。

【 0 0 8 1 】

例えば、官能基Cがハロゲン、ヒドロキシ、アミノまたはスルファニル基であるポリマー P' または P'' と反応するためには、アシルクロロ、イソシアナト、チオイソシアナ

10

20

30

40

50

ト、および、エステル基（正に特に好ましくはイソシアナト基）から選択されるD基を有する化合物（III）、（IV）が特に好ましく適切である。

【0082】

アシルクロロ、イソシアナト、チオイソシアナト、およびエステル基からC基を選択すること、およびハロゲン、ヒドロキシ、アミノ、または、スルファニル基からD基を選択することが、同様に考えられる。

【0083】

D基としてNCO基が選択される場合、以下のイソシアナトシランを好ましくは使用することができる：メチルジメトキシシリルメチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルメチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルエチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルエチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルエチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、エチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、メチルジエトキシシリルプロピルイソシアネート、メチルジメトキシシリルブチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルブチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルブチルイソシアネート、ジエチルエトキシシリルブチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルブチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルペンチルイソシアネート、エチルジメトキシシリルペンチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルペンチルイソシアネート、エチルジエトキシシリルペンチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルヘキシルイソシアネート、エチルジメトキシシリルヘキシルイソシアネート、メチルジエトキシシリルヘキシルイソシアネート、エチルジエトキシシリルヘキシルイソシアネート。

【0084】

メチルジメトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジエトキシシリルメチルイソシアネート、メチルジメトキシシリルプロピルイソシアネート、および、エチルジメトキシシリルプロピルイソシアネートが特に好ましい。

【0085】

ポリオールおよびポリアミン、特に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は、D基としてイソシアネート基が選択される化合物のための反応相手として特に好ましく適切である。

【0086】

本発明における方法は、触媒の存在下でも行うことができる。このようなケース、例えば、C基としてヒドロキシ基またはアミノ基が存在し、D基としてイソシアネート基が存在するケース、または、C基としてイソシアネート基が存在し、D基としてヒドロキシ基またはアミノ基が存在するケースにおいて、ポリウレタンの製造で知られている全ての触媒を使用することができる。ポリウレタンの製造のこういった意味において通常使用される触媒の中に含まれるものは、例えば、2,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロピリミジンなどの高塩基性アミド、トリス（ジアルキルアミノアルキル）-s-ヘキサヒドロトリアジン、たとえば、トリス（N,N-ジメチルアミノプロピル）-s-ヘキサヒドロトリアジンまたは一般的な第三アミン、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミン、N-エチル-、N-メチル-、N-シクロヘキシルモルホリン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジモルホリノジエチルエーテル、2-（ジメチルアミノエトキシ）エタノール、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1-アザビシクロ[3,3,0]オクタン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサジアン-1,6,ペンタメチルジエチレントリアミン、テトラメチルジアミノエチルエーテル、ビス（ジメチルアミノプロピル）ウレア、N,N'-ジメチルペラジン、1,2-ジメチルイミダゾール、ジ-（4-N,N-ジメチルアミノシクロヘキシル）メタン等、同様にチタン酸エステルなどの有機金属化合物、例えばアセチルアセ

トネート鉄(III)などの鉄化合物、錫化合物、例えば有機カルボン酸の錫(II)塩、例えば、錫(II)ジアセテート、2-エチルヘキサン酸の錫(II)塩(錫(II)オクテート)、または、有機カルボン酸のジアルキル錫(IV)塩、例えば、ジブチル錫(IV)ジアセテート、ジブチル錫(IV)ジラウレート、ジブチル錫(IV)マレエート、またはジオクチル錫(IV)ジアセテート、またはその種の他のもの等、同様にジブチル錫(IV)ジメルカプチド、または上記を2種またはそれ以上混合したものである。

【0087】

C基とD基の結合を促進してウレタンおよびイソシアヌレート基を形成し；しかし、シリル基、特にアルコキシシリル基の活性化、およびその結果として早期の硬化が起こらないのでビスマス触媒は特に好ましい。

10

【0088】

ビスマスカルボキシレート、例えば、ビスマス(2-エチルヘキサノエート)、ビスマスネオデカノエート、ビスマステトラメチルヘプタンジオネート、ビスマス(II)ジアセテート、ビスマス(II)ジラウレート、または、ジアルキルビスマス(IV)塩、例えば、ジブチルビスマス(IV)ジアセテート、ジブチルビスマス(IV)ジラウレート、ジブチルビスマス(IV)マレエート、またはジオクチルビスマス(IV)ジアセテート、またはその種の他のもの、同様にジブチルビスマス(IV)ジメルカプチド、あるいは上記触媒を2種またはそれ以上混合したものを、ビスマス触媒として使用することができる。

【0089】

通常的量で触媒を使用することができ、例えば、ポリアルコールを基準として約0.002~約5wt%である。

20

【0090】

本発明における方法のさらに好ましい実施形態によると、反応は高温、特に60~100の範囲の間、特に好ましくは75~85の間で行われる。

【0091】

有利に、温度を高くすることは、反応を加速することができまたは、あるケースでは、反応を開始することにもなる。

【0092】

反応を減圧下、すなわち、部分真空下で行うことがさらに可能である。10~1000Paの間に圧力を設定することが好ましい。反応のこういった意味において、生じ得る任意の二次生成物、特に、200g/molより下の分子量を有する低分子量生成物、特に水またはアンモニアを反応から除去することができる。反応生成物P、P₁またはP₂のより高純度を達成することができる。このやり方において、より大きな反応度、すなわち、より大きな反応効率を達成することがさらに可能である。

30

【0093】

本発明による方法を、高温かつ減圧下で行うこともまた考えられる。この結果、反応を加速することができ、同時に反応生成物のより高い純度を達成できる。

【0094】

本発明による方法のさらに好ましい実施形態によると、官能基Cに対する官能基Dの比率が、3:1~1:1の間である。

40

【0095】

ポリマーP'またはP''の末端官能基Cと反応する官能基Dを有する化合物を、官能基の数に関して過剰な状態で使用することが、有利であることが判っている。P'またはP''のC基に関するより高い反応度をこのようにして達成できる。いくつかの官能基Dが反応後の反応生成物中に存在する場合、これらの基を有する物質を、例えば、蒸留または抽出などの一般的な方法により除去できる。官能基Dの過剰分を、D基と同様に反応する低分子量化合物を添加することにより、さらに除去することができる。上述のC基を含有する低分子量化合物をこのために使用できる。「低分子量化合物」とは、こういった意味において、200g/mol未満の分子量を有するものとして理解される。例えば、D基がNCOを示す場合、メタノールまたはエタノールを使用できる。

50

【0096】

ポリマー P' および P'' の反応工程において、それらの末端基 C と、化合物 (III) および (IV) の D 基とが反応し、ポリマー P、P₁、P₂ に 2 価の結合基 A を形成する。いわゆる 2 価の結合基 A は、ポリマー P₁ および P₂ が例えばリンケージとしてまたは繰り返し単位の成分としての官能基を原則として同様に含有するので、ポリマー P₁ および P₂ の構造的な特徴と通常異なる。

【0097】

2 価の結合基 A が、ポリマー P、P₁ および P₂ のポリマー骨格の官能基と区別できる場合、m の値は 1 である。

【0098】

2 価の結合基 A が、ポリマー骨格の官能基と区別ができない場合、m の値は 0 である。指数 m はそれ故に 2 価の結合基 A の存在についての情報を提供せず、ポリマー骨格の構造から区別できるかどうかの情報を提供する。

【0099】

特に好ましくは、官能基 C に対する官能基 D の比率は、2 : 1 ~ 1 : 3 の間である。これらの有利な比率を選択することで、官能基 C を有するポリマー P'、P'' に関して官能基 D を有する化合物の過剰が、D および C 基に関して少ないことを保証できる。理想的には、しかしながら、ポリマー P' および P'' の末端基 C をできるだけ完全に反応させる目的で、官能基 D を有する化合物をわずかに過剰で使用し、このようにしてポリマー P、P₁ および P₂ を得る。好都合には、低分子量化合物（例えば、D 基を有するもの）を反応生成物から除去することは、全ての C 基が反応していないポリマー P' および P'' を除去することに比べて容易であるので、D 基を有する化合物は過剰に使用される。

【0100】

本発明によるポリマー P、P₁ および P₂ を製造するための更なる製造方法は、エチレン性不飽和末端基 C を有するポリマー P' および P'' から由来する。この場合、化合物 (III) または (IV) の D 基は水素原子を示す。このような反応は、通常、触媒の存在下、30 ~ 150、好ましくは 60 ~ 120 の温度で数時間行われる。白金化合物、ロジウム化合物、コバルト化合物、パラジウム化合物またはニッケル化合物が触媒として適する。白金金属、塩化白金、およびクロロ白金酸などの白金触媒が好ましい。

【0101】

本発明のさらなる主題は、本発明による 1 方法に従って製造されることができる硬化性組成物である。

【0102】

これらの組成物は、適切なセッティングおよび硬化時間を伴い、高い弾性、柔軟性、伸展性が特徴的である。

【0103】

本発明のさらなる主題は、本発明による硬化性組成物を含む配合物、または、本発明による 1 方法に従って製造された組成物を含む配合物である。

【0104】

これらの配合物は、向上した弾性特性と向上した反発弾性能力を有する組成物を含有する。それらは、十分に長い加工時間を有し、それにもかかわらず硬化が速いことをさらに示す。本発明による配合物は、所望の用途に応じてさらに添加することができる更なる物質を含むことができる。

【0105】

本発明における配合物のさらに好ましい実施形態によると、配合物は、可塑剤、安定剤、酸化防止剤、触媒、充填剤、反応性希釈剤、乾燥剤、定着剤、および紫外線安定剤、レオロジー補助剤、および / または、溶媒を包含する群から選択される少なくとも 1 個の化合物をさらに含む。

【0106】

本発明における接着剤または封止剤の粘度は、特定の用途によっては高くなりすぎ得る

10

20

30

40

50

ことも考えられる。これは、反応性希釈剤を使用することで、硬化した物質において分離現象（例えば可塑剤の移動など）が生じることなく、簡単かつ適切な方法で、粘度を普通は減少（調整）することができる。

【0107】

反応性希釈剤は、例えば使用後に水分または大気中の酸素と反応する少なくとも1種の官能基を、好ましくは含む。このような官能基の一例としては、シリル基、イソシアネート基、ビニル不飽和基、およびポリ不飽和系である。

【0108】

粘度の減少を伴いつつ接着剤および封止剤と混和でき、結合剤と反応性のある少なくとも1種の基を有する全ての化合物を、反応性希釈剤として使用することができる。

10

【0109】

反応性希釈剤の粘度は、好ましくは20000 mPa s未満、特に好ましくは約0.1 ~ 6000 mPa s、正に特に好ましくは1 ~ 1000 mPa s（ブルックフィールドRV T、23、スピンドル7、10 rpm）である。

【0110】

反応性希釈剤として、例えば、以下の物質を使用できる：イソシアナトシラン（例えばSynalox 100-50 B、Dow社製）と反応したポリアルキレングリコール、カルバマトプロピルトリメトキシシラン、アルキルトリメトキシシラン、アルキルトリエトキシシラン、例えばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等、および、ビニルトリメトキシシラン（XL 10、Wacker社製）、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ビニルジメトキシメチルシラン（XL 12、Wacker社製）、ビニルトリエトキシシラン（GF 56、Wacker社製）、ビニルトリアセトキシシラン（GF 62、Wacker社製）、イソオクチルトリメトキシシラン（IOTリメトキシ）、イソオクチルトリエトキシシラン（IOTリエトキシ、Wacker社製）、N-トリメトキシシリルメチル-O-メチルカルバメート（XL 63、Wacker社製）、N-ジメトキシ（メチル）シリルメチル-O-メチルカルバメート（XL 65、Wacker社製）、ヘキサデシルトリメトキシシラン、3-オクタノイルチオ-1-プロピルトリエトキシシラン、および上記化合物の部分加水分解塩。

20

【0111】

以下のポリマーもまた、反応性希釈剤として使用できる：カネカ製、MS S 203 H、MS S 303 H、MS SAT 010、およびMS SAX 350。

30

【0112】

例えば、イソシアナトシランとSynaloxグレードの反応から誘導されるシラン変性ポリマーを同様に使用できる。

【0113】

ビニルシランとのグラフトによる、あるいは、ポリオール、ポリイソシアネート、および、アルコキシシランとの反応で有機塩基性骨格から製造され得るポリマーを、反応性希釈剤としてさらに使用できる。

【0114】

「ポリオール」は、分子内に1以上のOH基を含むことができる化合物として理解される。OH基は、第一級であってもよく、第二級であってもよい。

40

【0115】

適する脂肪族アルコールの中には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、および高級アルコール、その他の多官能価アルコールなどが含まれる。ポリオールは、更なる官能基、例えば、エステル、カーボネート、アミドなどをさらに含むことができる。

【0116】

本発明による好まれる反応性希釈剤の製造のために、対応するポリオール成分が、少なくとも二官能性のイソシアネートとそれぞれ反応する。少なくとも2個のイソシアネート

50

基を有するあらゆるイソシアネートは、少なくとも二官能性のイソシアネートとして適切であり、しかし、2個から4個のイソシアネート基を有する化合物、特に2個のイソシアネート基を有する化合物は、本発明のこういった意味において一般的に好ましい。

【0117】

本発明のこういった意味において反応性希釈剤として存在する化合物は、少なくとも1個のアルコキシシリル基を好ましくは含み、アルコキシシリル基の中でもジおよびトリアルコキシシリル基が好ましい。

【0118】

反応性希釈剤を製造するために適するポリイソシアネートは、例えば、エチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメトキシブタジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、シクロブタン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアネート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、これらの2種以上の混合物、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート,IPDI)、2,4-および2,6-ヘキサヒドロトルイレンジイソシアネート、ヘキサヒドロ-1,3-または-1,4-フェレンジイソシアネート、ベンジンジイソシアネート、ナフタレン1,5-ジイソシアネート、1,6-ジイソシアナト-2,2,4-トリメチルヘキサン、1,6-ジイソシアナト-2,4,4-トリメチルヘキサン、キシレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシリンジイソシアネート(TM XD I)、1,3-および1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トルイレンジイソシアネート(TDI)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、または、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、一部または完全に水素化されたこれらのシクロアルキル誘導体、例えば、完全に水素化されたMDI(H12-MDI)；アルキル置換ジフェニルメタンジイソシアネート、例えば、モノ-、ジ-、トリ-またはテトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、同様に一部または完全に水素化されたそれらのシクロアルキル誘導体；4,4'-ジイソシアナトフェニルペルフルオロエタン、フタル酸ビスイソシアナトエチルエステル、1-クロロメチルフェニル-2,4-または-2,6-ジイソシアネート、1-ブロモメチルフェニル-2,4-または-2,6-ジイソシアネート、3,3-ビスクロロメチルエーテル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート；硫黄含有ジイソシアネート、例えば、2molのジイソシアネートと、1molのチオジグリコールまたはジヒドロキシヘキシルスルフィドとの反応により得ることができるもの、二量体および三量体脂肪酸のジ-およびトリイソイソシアネート、上記ジイソシアネートの2種以上の混合物である。

【0119】

例えば、ジイソシアネートのオリゴマー化により、特に、上記イソシアネートのオリゴマー化により得ることができるもの等、三価またはより価数が高いイソシアネートをポリイソシアネートとして使用することも可能である。このような三価およびより価数が高いポリイソシアネートの例は、HDIまたはIPDIのトリイソシアヌレートまたはこれらの混合物、あるいは、それらの混合トリイソシアヌレート、同様にアニリン-ホルムアルデヒド縮合物のホスゲン化により得られるポリフェニルメチレンポリイソシアネートである。

【0120】

溶媒および/または可塑剤を、本発明による配合物の粘度を低下させるために、反応性希釈剤と併用して、または、反応性希釈剤の代わりに使用することもできる。

【0121】

芳香族または脂肪族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、アルコール、ケトン、エーテル、エステル、エステルアルコール、ケトアルコール、ケトエーテル、ケトエステル、および、エーテルエステルは溶媒として適する。貯蔵性がそのうえ上昇するので、アルコールが、しかしながら、好ましく使用される。 $C_1 \sim C_{10}$ のアルコール、特に、メタノール、

エタノール、イソプロパノール、イソアミルアルコールおよびヘキサノールが好ましい。

【0122】

配合物は、親水性可塑剤をさらに含むことができる。これらは吸湿を改善することの役に立ち、低温での反応性を向上させる。可塑剤として適するものは、例えば、アビエチン酸のエステル、アジピン酸エステル、アゼライン酸エステル、安息香酸エステル、酪酸エステル、酢酸エステル；約8～約44の炭素原子を有する高級脂肪酸のエステル、OH基を有するかエポキシ化された脂肪酸のエステル、脂肪酸エステル、および脂肪、グリコール酸エステル、リン酸エステル、1～12個の炭素原子を含む、直線状または枝分かれしたアルコールのフタル酸エステル、プロピオン酸エステル、セバシン酸エステル、スルホン酸エステル、チオ酪酸エステル、トリメリット酸エステル、クエン酸エステル、ニトロセルロースおよびポリビニルアセテート由来のエステル、同様にこれらの2種類以上の混合物である。2-エチルヘキサノールとの、アジピン酸モノオクチルエステルの不斉エステル(Edenol DOA、デュッセルドルフのCognig Deutschland GmbH製)が特に適する。

10

【0123】

フタル酸エステルの中で適するものは、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソウンデシルフタレート、または、ブチルベンジルフタレート、アジピン酸エステルの中で、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジイソデシルサクシネート、または、ジブチルセバケートまたはブチルオレエートである。

【0124】

20

可塑剤としてまた適するものは、一官能価、直鎖、または枝分かれした C_{4-16} アルコールの純粋または混合エーテル、またはこれらアルコール例えばジオクチルエーテル(Cetiol OE、デュッセルドルフのCognig Deutschland GmbH製)の二種類以上の異なるエーテルの混合物である。

【0125】

可塑剤としてまた適するものは、末端キャップ(end-capped)ポリエチレングリコール、例えば、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのジ- C_{1-4} アルキルエーテル、特に、ジエチレングリコールまたはジプロピレングリコールのジメチルエーテルまたはジエチルエーテル、同様にこれらの2種類以上の混合物である。

【0126】

30

特に好ましくは、しかしながら、ポリエチレングリコールまたはポリプロピレングリコールのジアルキルエーテルなどの末端キャップポリエチレングリコールであり、アルキル残基が1～4個の炭素原子をもち、特にジエチレングリコールおよびジプロピレングリコールの、ジメチルおよびジエチルエーテルである。好都合に満たない適用条件(低相対湿度、低温)下でさえ、特に、ジメチルジエチレングリコールを使用することで、満足できる硬化が達成される。可塑剤に関する更なる詳細は、関連する化学技術文献を参照。

【0127】

こういった意味において可塑剤としてまた適するものはジウレタンであり、実質的に全ての自由OH基が完全に反応するように反応量(stoichiometry)を選択することで、例えば、OH末端基を有するジオールと、一官能価のイソシアネートとを反応させて製造することができる。過剰なイソシアネートを、例えば、蒸留により、反応混合物からその後除去することができる。ジウレタンを製造するための更なる方法は、一官能価のアルコールとジイソシアネートとの反応を伴い、全てのNCO基の反応が可能であるならば確実である。

40

【0128】

本発明における硬化性組成物の硬化速度を調整する適当な触媒は、例えば、鉄または錫化合物などの有機金属化合物、特に、鉄の1,3-ジカルボニル化合物、二価または四価の錫の1,3-ジカルボニル化合物、錫(II)カルボキシレート、ジアルキル錫(IV)ジカルボキシレート、ジアルコキシレート類似体、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫マレエート、錫(II)オク

50

テート、錫(II)フェノレート、二価または四価の錫のアセチルアセトネートである。アルキルチタネート、オルガノシリコンチタン化合物、ビスマストリス-2-エチルヘキサノエート；ホスホン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸などの酸化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミンなどの脂肪族アミン；例えば、エチレンジアミン、ヘキシルジアミンなどの脂肪族ジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミンなどの脂肪族ポリアミン；例えば、ピペリジン、ピペラジンなどの複素環式ニトロゲン化合物；m-フェニレンジアミン、エタノールアミン、トリエチルアミンなどの芳香族アミン、および、エポキシに使用するその他の硬化触媒を使用することもまた可能である。

【0129】

以下の錫化合物もまた適する：ジ(n-ブチル)錫(IV)ジ(メチルマレエート)、ジ(n-ブチル)錫(IV)ジ(ブチルマレエート)、ジ(n-オクチル)錫(IV)ジ(メチルマレエート)、ジ(n-オクチル)錫(IV)ジ(ブチルマレエート)、ジ(n-オクチル)錫(IV)ジ(イソオクチルマレエート)、ジ(n-ブチル)錫(IV)スルフィド、ジ(n-ブチル)錫(IV)オキシド、ジ(n-オクチル)錫(IV)オキシド、(n-ブチル)₂Sn(SCH₂COO)、(n-オクチル)₂Sn(SCH₂COO)、(n-オクチル)₂Sn(SCH₂CH₂COO)、(n-オクチル)₂Sn(SCH₂CH₂COOCH₂CH₂OCOCH₂S)、(n-ブチル)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂、(n-オクチル)₂Sn(SCH₂COO-i-C₈H₁₇)₂、(n-オクチル)₂Sn(SCH₂COO-n-C₈H₁₇)₂。

【0130】

キレート形成する錫オーガニル(organyl)もまた使用でき、例えば、ジ(n-ブチル)錫(IV)ジ(アセチルアセトネート)、ジ(n-オクチル)錫(IV)ジ(アセチルアセトネート)、(n-オクチル)(n-ブチル)錫(IV)ジ(アセチルアセトネート)である。

【0131】

ボロントリフルオリド、ボロントリクロライド、ボロントリブロマイド、ボロントリヨージドなどのハロゲン化ホウ素、またはハロゲン化ホウ素の混合物を、硬化触媒としてさらにまた使用することができる。ボロントリフルオリド錯体など、例えば、液体であるボロントリフルオリドジエチルエーテル(CAS番号[109-63-7])は、気体のハロゲン化ホウ素と比べて扱いやすいので、特に好ましい。

【0132】

好ましくは、チタン、アルミニウムおよびジルコニウム化合物、または、まさに言及される1種類以上の群から選択される1種類以上の触媒の混合物もまた使用することができる。これらの触媒は、アルコキシシランポリマーの硬化触媒として適する。一方ではこのようにして錫化合物を使用しないことが可能であり；他方では、一般的に密着が乏しい有機表面(例えばアクリレート)へのより良好な密着性を、改善することができる。チタン、アルミニウムおよびジルコニウム触媒の中で、最も良好な硬化結果を得られるので、使用するにはチタン触媒が好ましい。

【0133】

ヒドロキシ基および/または、置換または未置換アルコキシ基を含有する化合物はチタン触媒、すなわち、下記一般式で表されるチタンアルコキシドとして適当である：



式中、R^Zは、有機基であり、好ましくは、1~20個の炭素原子を有する置換または未置換の炭化水素基であり、4個の-OR^Zアルコキシ基は同一であってもまたは異なってもよい。1以上の-OR^Z残基を、アシルオキシ基-OCO R^Zに置き換えることができる。

【0134】

チタン触媒としてまた適するものは、1以上のアルコキシ基がハロゲン原子によって置換されているチタンアルコキシドである。

【0135】

例えば以下の混合置換 (mixed-substituted) または非混合置換 (non-mixed-substituted) チタンアルコキシドを、チタン触媒として使用できる：テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラアリルオキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-(2-ブトキシ)チタン、テトラ(t-ブトキシ)チタン、テトラペントキシ(チタン)、テトラシクロペントキシチタン、テトラヘキソキシチタン、テトラシクロヘキソキシチタン、テトラベンゾキシチタン、テトラオクトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラデコキシチタン、テトラドデコキシチタン、テTRASテアロキシチタン、テトラブトキシチタンダイマー、
 テトラキス(8-ヒドロキシオクトキシ)チタン、チタンジイソプロポキシ-ビス(2-エチル-1,3-ヘキサンジオレート)、チタンビス(2-エチルヘキシルオキシ)ビス(2-エチル-1,3-ヘキサンジオレート)、テトラキス(2-クロロエトキシ)チタン、テトラキス(2-プロモエトキシ)チタン、テトラキス(2-メトキシエトキシ)チタン、テトラキス(2-エトキシエトキシ)チタン、ブトキシトリメトキシチタン、ジブトキシジメトキシチタン、ブトキシトリエトキシチタン、ジブトキシジエトキシチタン、ブトキシトリイソプロポキシチタン、ジブトキシジイソプロポキシチタン、テトラフェノキシブタン、テトラキス(o-クロロフェノキシ)チタン、テトラキス(m-ニトロフェノキシ)チタン、テトラキス(p-メチルフェノキシ)チタン、テトラキス(トリメチルシロキシ)チタン。

10

20

【0136】

チタンアシレートもまた使用できる：トリイソプロポキシチタン、トリイソプロポキシチタンメタクリレート、ジイソプロポキシチタンジメタクリレート、イソプロポキシチタントリメタクリレート、トリイソプロポキシチタンヘキサノエート、トリイソプロポキシチタンステアレートなど。

【0137】

例えば、以下の化合物をハロゲン化チタン触媒として使用できる：トリイソプロポキシチタンクロリド、ジイソプロポキシチタンジクロリド、イソプロポキシチタントリクロリド、トリイソプロポキシチタンブロミド、トリイソプロポキシチタンフルオリド、トリエトキシチタンクロリド、トリブトキシチタンクロリド。

30

【0138】

チタンキレート錯体もまた使用できる：ジメトキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジメトキシチタンビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジエトキシチタンビス(アセチルアセトネート)、ジイソプロポキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(メチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(t-ブチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシチタンビス(メチル-3-オキソ-4,4-ジメチルヘキサノエート)、ジイソプロポキシチタンビス(エチル-3-オキソ-4,4,4-トリフルオロブタノエート)、ジイソプロポキシチタンビス(アセチルアセトネート)、ジイソプロポキシチタンビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、ジ(n-ブトキシ)チタンビス(エチルアセトアセテート)、ジ(n-ブトキシ)チタンビス(アセチルアセトネート)、ジイソブトキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、ジイソブトキシチタンビス(アセチルアセトネート)、ジ(t-ブトキシ)チタンビス(エチルアセトアセテート)、ジ(t-ブトキシ)チタンビス(アセチルアセトネート)、ジ(2-エチルヘキソキシ)チタンビス(エチルアセトアセテート)、ジ(2-エチルヘキソキシ)チタンビス(アセチルアセトネート)、ビス(1-メトキシ-2-プロポキシ)チタンビス(エチルアセトアセテート)、ビス(3-オキソ-2-ブトキシ)チタンビス(エチルアセトアセテート)、ビス(3-ジエチルアミノプロポキシ)チタンビス(エチルアセトアセテート)、トリイソプロポキシチタン(エチルアセトアセテート)、トリイソプロポキシチタン(ジエチルマロネート)、トリイソプロポキシチタン(アリルアセトアセテート)、

40

50

トリイソプロポキシチタン（メタクリルオキシエチルアセトアセテート）、1, 2 - ジオキシエタンチタンビス（エチルアセトアセテート）、1, 3 - ジオキシプロパンチタンビス（エチルアセトアセテート）、2, 4 - ジオキシペンタンチタンビス（エチルアセトアセテート）、2, 4 - ジメチル - 2, 4 - ジオキシペンタンチタンビス（エチルアセトアセテート）、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）、テトラキス（エチルアセトアセタト）チタン、テトラキス（アセチルアセトナト）チタン、ビス（トリメチルシロキシ）チタンビス（エチルアセトアセテート）、ビス（トリメチルシロキシ）チタンビス（アセチルアセトネート）。

【0139】

商業上入手しやすく、高い触媒活性を有するので、以下のチタンキレート錯体を使用することが好ましい：ジエトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、ジエトキシチタンビス（アセチルアセトネート）、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、ジイソプロポキシチタンビス（アセチルアセトネート）、ジブトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、およびジブトキシチタンビス（アセチルアセトネート）。

10

【0140】

ジエトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）、ジイソプロポキシチタン（エチルアセトアセテート）、およびジブトキシチタンビス（エチルアセトアセテート）が特に好ましく、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）が正に特に好ましい。

【0141】

以下のチタン触媒もまた使用できる：イソプロポキシチタントリス（ジオクチルホスフェート）、イソプロポキシチタントリス（ドデシルベンジルスルホネート）、ジヒドロキシチタンビスラクテート。

20

【0142】

アルミニウム触媒を硬化触媒として使用することもでき、例えば、下記式で表されるアルミニウムアルコキシド：



式中、 R^2 は有機基を示し、好ましくは 1 ~ 20 個の炭素原子を有する置換または未置換の炭化水素残基であり、3つの R^2 残基は同一または異なっている。

【0143】

アルミニウムアルコキシドの場合も同様に、1以上のアルコキシ残基を、アシルオキシ残基 - $OC(O)R^2$ によって再度置換できる。

30

【0144】

1つ以上のアルコキシ残基がハロゲン基によって置換された、アルミニウムアルコキシドを使用することもできる。

【0145】

記載されたアルミニウム触媒において、水分に対する安定性およびそれらが添加される混合物の硬化性の観点から、純粋なアルミニウムアルコラートが好ましい。アルミニウムキレート錯体もまた好ましい。

【0146】

例えば、以下の化合物を、アルミニウムアルコキシドとして使用できる：トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリアリルオキシアルミニウム、トリ（*n*-プロポキシ）アルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリ（*n*-ブトキシ）アルミニウム、トリイソブトキシアルミニウム、トリ（*sec*-ブトキシ）アルミニウム、トリ（*t*-ブトキシ）アルミニウム、トリ（*n*-ペントキシ）アルミニウム、トリシクロペントキシアルミニウム、トリヘキソキシアルミニウム、トリシクロヘキソキシアルミニウム、トリベンゾキシアルミニウム、トリオクトキシアルミニウム、トリス（2-エチルヘキソキシ）アルミニウム、トリデコキシアルミニウム、トリドデコキシアルミニウム、トリス（8-ヒドロキシオクトキシ）アルミニウム、イソプロポキシアルミニウムビス（2-エチル-1, 3ヘキサジオレート）、ジイソプロポキシアルミニウム（2-エチル-1, 3-ヘキ

40

50

サンジオレート)、(2-エチルヘキソキシ)アルミニウムビス(2-エチル-1,3-ヘキササンジオレート)、ビス(2-エチルヘキシルオキシ)アルミニウム(2-エチル-1,3-ヘキササンジオレート)、トリス(2-クロロエトキシ)アルミニウム、トリス(2-プロモエトキシ)アルミニウム、トリス(2-メトキシエトキシ)アルミニウム、トリス(2-エトキシエトキシ)アルミニウム、ブトキシジメトキシアルミニウム、メトキシジブトキシアルミニウム、ブトキシジエトキシアルミニウム、エトキシジブトキシアルミニウム、ブトキシジイソプロポキシアルミニウム、イソプロポキシジブトキシアルミニウム、トリフェノキシアルミニウム、トリス(o-クロロフェノキシ)アルミニウム、トリス(m-ニトロフェノキシ)アルミニウム、トリス(p-メチルフェノキシ)アルミニウム。

10

【0147】

アルミニウムアシレートを使用することもでき、例えば、：ジイソプロポキシアルミニウムアクリレート、ジイソプロポキシアルミニウムメタクリレート、イソプロポキシアルミニウムジメタクリレート、ジイソプロポキシアルミニウムヘキサノエート、ジイソプロポキシアルミニウムステアレート。

【0148】

ハロゲン化アルミニウム化合物もまた使用でき、例えば、ジイソプロポキシアルミニウムクロリド、イソプロポキシアルミニウムジクロリド、ジイソプロポキシアルミニウムプロミド、ジイソプロポキシアルミニウムフルオリド、ジエトキシアルミニウムクロリド、ジブトキシアルミニウムクロリドである。

20

【0149】

アルミニウムキレート錯体もまた触媒として使用することができ、例えばメトキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、メトキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、エトキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、エトキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、イソプロポキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、イソプロポキシアルミニウムビス(メチルアセトアセテート)、イソプロポキシアルミニウムビス(t-ブチルアセトアセテート)、ジメトキシアルミニウム(エチルアセトアセテート)、ジメトキシアルミニウム(アセチルアセトネート)、ジエトキシアルミニウム(エチルアセトアセテート)、ジエトキシアルミニウム(アセチルアセトネート)、ジイソプロポキシアルミニウム(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウム(メチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシアルミニウム(t-ブチルアセトアセテート)、イソプロポキシアルミニウムビス(メチル-3-オキソ-4,4-ジメチルヘキサノエート)、イソプロポキシアルミニウムビス(エチル-3-オキソ-4,4,4-トリフルオロペンタノエート)、イソプロポキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、イソプロポキシアルミニウムビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、n-ブトキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、n-ブトキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、イソブトキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、イソブトキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、t-ブトキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、t-ブトキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、2-エチルヘキソキシアルミニウムビス(エチルアセトアセテート)、2-エチルヘキソキシアルミニウムビス(アセチルアセトネート)、1,2-ジオキシエタンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、1,3-ジオキシプロパンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、2,4-ジオキシペンタンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、2,4-ジメチル-2,4-ジオキシペンタンアルミニウム(エチルアセトアセテート)、イソプロポキシアルミニウムビス(トリエタノールアミネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウム(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)である。

30

40

【0150】

商業上入手しやすく、高い触媒活性を有するので、以下のアルミニウムキレート錯体が

50

、触媒として好ましく使用される：エトキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）、エトキシアルミニウムビス（アセチルアセトネート）、イソプロポキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）、イソプロポキシアルミニウムビス（アセチルアセトネート）、ブトキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）、ブトキシアルミニウムビス（アセチルアセトネート）、ジメトキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジメトキシアルミニウムアセチルアセトネート、ジエトキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジエトキシアルミニウムアセチルアセトネート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムメチルアセトアセテート、およびジイソプロポキシアルミニウム（*t*-ブチルアセトアセテート）。

【0151】

10

エトキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）、イソプロポキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）、ブトキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）、ジメトキシアルミニウムエチルアセトアセテート、ジエトキシアルミニウムエチルアセトアセテート、およびジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートが、特に好ましい。

【0152】

イソプロポキシアルミニウムビス（エチルアセトアセテート）およびジイソプロポキシアルミニウムエチルアセトアセテートが、正に特に好ましい。

【0153】

例えば、以下のアルミニウム触媒もまた使用できる：ビス（ジオクチルホスファート）イソプロポキシアルミニウム、ビス（ドデシルベンジルスルフォナート）イソプロポキシアルミニウム、ヒドロキシアルミニウムビスラクテート。

20

【0154】

ジルコニウム触媒として以下が適する：テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトラアリルオキシジルコニウム、テトラ-*n*-プロポキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラ-*n*-ブトキシジルコニウム、テトライソブトキシジルコニウム、テトラ-（2-ブトキシ）ジルコニウム、テトラ（*t*-ブトキシ）ジルコニウム、テトラペントキシ（ジルコニウム）、テトラシクロペントキシジルコニウム、テトラヘキソキシジルコニウム、テトラシクロヘキソキシジルコニウム、テトラベンゾキシジルコニウム、テトラオクトキシジルコニウム、テトラキス（2-エチルヘキソキシ）ジルコニウム、テトラデコキシジルコニウム、テトラドデコキシジルコニウム、テトラステアロキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウムダイマー、テトラキス（8-ヒドロキシオクトキシ）ジルコニウム、ジルコニウムジイソプロポキシ-ビス（2-エチル-1,3-ヘキサジオレート）、ジルコニウムビス（2-エチルヘキシルオキシ）ビス（2-エチル-1,3-ヘキサジオレート）、テトラキス（2-クロロエトキシ）ジルコニウム、テトラキス（2-プロモエトキシ）ジルコニウム、テトラキス（2-メトキシエトキシ）ジルコニウム、テトラキス（2-エトキシエトキシ）ジルコニウム、ブトキシトリメトキシジルコニウム、ジブトキシジメトキシジルコニウム、ブトキシトリエトキシジルコニウム、ジブトキシジエトキシジルコニウム、ブトキシトリイソプロポキシジルコニウム、ジブトキシジイソプロポキシジルコニウム、テトラフェノキシブタン、テトラキス（*o*-クロロフェノキシ）ジルコニウム、テトラキス（*m*-ニトロフェノキシ）ジルコニウム、テトラキス（*p*-メチルフェノキシ）ジルコニウム、テトラキス（トリメチルシロキシ）ジルコニウム、ジイソプロポキシジルコニウムビス（エチルアセトアセテート）、ジイソプロポキシジルコニウムビス（アセチルアセトネート）、ジブトキシジルコニウムビス（エチルアセトアセテート）、ジブトキシジルコニウムビス（アセチルアセトネート）、トリイソプロポキシジルコニウムエチルアセトアセテート、トリイソプロポキシジルコニウムアセチルアセトネート、トリス（*n*-ブトキシ）ジルコニウムエチルアセトアセテート、トリス（*n*-ブトキシ）ジルコニウムアセチルアセトネート、イソプロポキシジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）、イソプロポキシジルコニウムトリス（アセチルアセトネート）、*n*-ブトキシジルコニウムトリス（エチルアセトアセテート）

30

40

50

ト)、n-ブトキシジルコニウムトリス(アセチルアセトネート)、n-ブトキシジルコニウム(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)。

【0155】

例えば、ジエトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、トリイソプロポキシジルコニウム(エチルアセトアセテート)、トリス(n-ブトキシ)ジルコニウム(エチルアセトアセテート)、イソプロポキシジルコニウムトリス(エチルアセトアセテート)、n-ブトキシジルコニウムトリス(エチルアセトアセテート)、およびn-ブトキシジルコニウム(アセチルアセトネート)ビス(エチルアセトアセテート)を使用することが好ましい。

10

【0156】

正に特に好ましくは、ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、トリイソプロポキシジルコニウム(エチルアセトアセテート)、およびイソプロポキシジルコニウムトリス(エチルアセトアセテート)が可能である。

【0157】

ジルコニウムアシレートもまた使用でき、例えば：トリイソプロポキシジルコニウム、トリイソプロポキシジルコニウムメタクリレート、ジイソプロポキシジルコニウムジメタクリレート、イソプロポキシジルコニウムトリメタクリレート、トリイソプロポキシジルコニウムヘキサノエート、トリイソプロポキシジルコニウムステアレートなど。

【0158】

ハロゲン化ジルコニウム触媒として以下の化合物を使用できる：トリイソプロポキシジルコニウムクロリド、ジイソプロポキシジルコニウムジクロリド、イソプロポキシジルコニウムトリクロリド、トリイソプロポキシジルコニウムプロミド、トリイソプロポキシジルコニウムフルオリド、トリエトキシジルコニウムクロリド、トリブトキシジルコニウムクロリド。

20

【0159】

ジルコニウムキレート錯体もまた使用できる：ジメトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジメトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジエトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(メチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(t-ブチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(メチル-3-オキソ-4,4-ジメチルヘキサノエート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチル-3-オキソ-4,4,4-トリフルオロブタノエート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオネート)、ジ(n-ブトキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジ(n-ブトキシ)ジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジイソブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジイソブトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジ(t-ブトキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジ(t-ブトキシ)ジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジ(2-エチルヘキソキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジ(2-エチルヘキソキシ)ジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ビス(1-メトキシ-2-プロポキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ビス(3-オキソ-2-ブトキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ビス(3-ジエチルアミノプロポキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ビス(3-ジエチルアミノプロポキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、トリイソプロポキシジルコニウム(エチルアセトアセテート)、トリイソプロポキシジルコニウム(ジエチルマロネート)、トリイソプロポキシジルコニウム(アリルアセトアセテート)、トリイソプロポキシジルコニウム(メタクリルオキシエチルアセトアセテート)、1,2-ジオキシエタンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、1,3-ジオキシプロパン

30

40

50

ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、2,4-ジオキシペンタンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、2,4-ジメチル-2,4-ジオキシペンタンジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(トリエタノールアミネート)、テトラキス(エチルアセトアセテート)ジルコニウム、テトラキス(アセチルアセトナト)ジルコニウム、ビス(トリメチルシロキシ)ジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ビス(トリメチルシロキシ)ジルコニウムビス(アセチルアセトネート)。

【0160】

商業上入手しやすく、高い触媒活性を有するので、以下のジルコニウムキレート錯体が、好ましく使用される：ジエトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジエトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)、ジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)およびジブトキシジルコニウムビス(アセチルアセトネート)。

【0161】

ジエトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)、ジイソプロポキシジルコニウム(エチルアセトアセテート)、およびジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)が特に好ましく、ジイソプロポキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)が正に特に好ましい。

【0162】

以下のジルコニウム触媒もまた使用できる：イソプロポキシジルコニウムトリス(ジオクチルホスフェート)、イソプロポキシジルコニウムトリス(ドデシルベンジルスルホネート)、ジヒドロキシジルコニウムビスラクテート。

【0163】

金属のカルボン酸塩、または、複数のこれら塩の混合物を、硬化触媒としてさらに使用でき、これらは以下の金属のカルボン酸塩から選択される：カルシウム、バナジウム、鉄、チタン、カリウム、バリウム、マンガン、ニッケル、コバルト、および/またはジルコニウム。

【0164】

そのカルボキシレートの中で、カルシウム、バナジウム、鉄、チタン、カリウム、バリウム、マンガンおよびジルコニウムのカルボン酸塩、およびジルコニウムカルボン酸塩が高い活性を有するので、好ましい。

【0165】

カルシウム、バナジウム、鉄、チタンおよびジルコニウムのカルボン酸塩が特に好ましい。鉄およびチタンのカルボン酸塩が正に特に好ましい。

【0166】

以下の化合物を使用でき、例えば、：鉄(II)(2-エチルヘキサノエート)、鉄(III)(2-エチルヘキサノエート)、チタン(IV)(2-エチルヘキサノエート)、バナジウム(III)(2-エチルヘキサノエート)、カルシウム(II)(2-エチルヘキサノエート)、カリウム2-エチルヘキサノエート、バリウム(II)(2-エチルヘキサノエート)、マンガン(II)(2-エチルヘキサノエート)、ニッケル(II)(2-エチルヘキサノエート)、コバルト(II)(2-エチルヘキサノエート)、ジルコニウム(IV)(2-エチルヘキサノエート)、鉄(II)ネオデカノエート、鉄(III)ネオデカノエート、チタン(IV)ネオデカノエート、バナジウム(III)ネオデカノエート、カルシウム(II)ネオデカノエート、カリウムネオデカノエート、バリウム(II)ネオデカノエート、ジルコニウム(IV)ネオデカノエート、鉄(II)オレエート、鉄(III)オレエート、チタンテトラオレエート、バナジウム(III)オレエート、カルシウム(II)オレエート、カリウムオレエート、バリウム(II)オレエート、マンガン(II)オレエート、ニッケル(II)オレエート、コバルト(II)オレエート、ジルコニウム(IV)オレエート、鉄(II)ナフテネート、鉄(III)ナフテネート、チタン(IV)ナフテネート、バナジウム(III)

10

20

30

40

50

）ナフテネート、カルシウムジナフテネート、カリウムナフテネート、バリウムジナフテネート、マンガンジナフテネート、ニッケルジナフテネート、コバルトジナフテネート、ジルコニウム（IV）ナフテネートである。触媒活性の観点より、鉄（II）2 - エチルヘキサノエート、鉄（III）2 - エチルヘキサノエート、チタン（IV）2 - エチルヘキサノエート、鉄（II）ネオデカノエート、鉄（III）ネオデカノエート、チタン（IV）ネオデカノエート、鉄（II）オレエート、鉄（III）オレエート、チタン（IV）オレエート、鉄（II）ナフテネート、鉄（III）ナフテネート、およびチタン（IV）ナフテネートが好ましく、鉄（III）2 - エチルヘキサノエート、鉄（III）ネオデカノエート、鉄（III）オレエート、および鉄（III）ナフテネートが特に好ましい。

【0167】

10

変色が生じない観点において、以下の触媒が好ましい：チタン（IV）2 - エチルヘキサノエート、カルシウム（II）2 - エチルヘキサノエート、カリウム2 - エチルヘキサノエート、バリウム（II）（2 - エチルヘキサノエート）、ジルコニウム（IV）2 - エチルヘキサノエート、チタン（IV）ネオデカノエート、カルシウム（II）ネオデカノエート、カリウムネオデカノエート、バリウム（II）ネオデカノエート、ジルコニウム（IV）ネオデカノエート、チタン（IV）オレエート、カルシウム（II）オレエート、カリウムオレエート、バリウム（II）オレエート、ジルコニウム（IV）オレエート、チタン（IV）ナフテネート、カルシウム（II）ナフテネート、カリウムナフテネート、バリウム（II）ナフテネート、およびジルコニウム（IV）ナフテネート。

【0168】

20

カルシウムカルボキシレート、バナジウムカルボキシレート、鉄カルボキシレート、チタンカルボキシレート、カリウムカルボキシレート、バリウムカルボキシレート、マンガンカルボキシレート、ニッケルカルボキシレート、コバルトカルボキシレート、およびジルコニウムカルボキシレートをそれぞれ使用することができ、または、上記群の1以上から選択される、数種の触媒の混合物を使用することができる。これら金属カルボキシレートは、錫カルボキシレート、鉛カルボキシレート、ビスマスカルボキシレート、およびセリウムカルボキシレートと共にさらに使用できる。

【0169】

触媒、好ましくは数種の触媒の混合物は、配合物の全重量に基づき、0.01 ~ 約5 wt %の量で使用される。

30

【0170】

本発明における配合物は、約20 wt %以下のありふれた定着剤（粘着付与剤）をさらに含むことができる。適する定着剤は、例えば、樹脂、テルペンオリゴマー、クマロン・インデン樹脂、脂肪族石油化学樹脂、および改質フェノール樹脂である。定着剤として本発明のこういった意味において適するものは、テルペン、主に - または - ピネン、ジペンテン、またはリモネンの重合によって得られる、例えば、炭化水素樹脂である。これらモノマーの重合は、開始にフリーデル・クラフツ触媒を用いて、一般的にカチオンの行う。テルペン樹脂の中には、例えば、テルペンのコポリマー、および、スチレン、 - メチルスチレン、イソプレンなどのその他モノマーのコポリマーを同様に含む。上記樹脂は、例えば、接着剤とコーティング物質とが接触するための定着剤として使用される。フェノールのテルペンまたはコロフォン（colophony）への酸触媒付加によって製造されるテルペン - フェノール樹脂もまた適する。テルペン - フェノール樹脂は、ほとんどの有機溶媒およびオイルに可溶であり、その他の樹脂、ワックスおよびラバーと混和性を有する。本発明のこういった意味においては、添加剤として、コロフォン樹脂およびその誘導体、例えば、それらのエステルまたはアルコールも適する。

40

【0171】

さらに、本発明における配合物は、約7 %以下、特に約5 %以下の酸化防止剤も含むことができる。

【0172】

本発明における配合物は、約2 %以下、好ましくは約1 %以下の紫外線安定剤を含むこ

50

とができる。いわゆるヒンダートアミン系光安定剤（HALS）が、紫外線安定剤として特に適している。本発明のこういった意味において、シリル基を有する紫外線安定剤を使用し、架橋または硬化特に最終生成物中に取り込まれるならば好ましい。製品ロウィリテ（Lowillite）75およびロウィリテ77（グレートレイクスカンパニー製、USA）がこの目的において特に適する。ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、ベンゾエート、シアノアクリレート、アクリレート、立体的に遮蔽されたフェノール、リンおよび/または、硫黄も同様に添加することができる。

【0173】

貯蔵寿命をさらに向上させるために乾燥剤を用いることにより、透湿に関して本発明における組成物をさらに安定にすることは有用なことが多い。

10

【0174】

例えば、乾燥剤を用いることで、貯蔵寿命におけるこのような改良を達成することができる。乾燥剤として適しているのは、水と反応して配合物内に存在する反応基について不活性である基を形成し、経験上からすると極力少ない分子量変化をもたらす全ての化合物である。さらに、配合物内に進入する水分と関連する乾燥剤の反応性は、配合物内に存在する本発明におけるシリル基含有ポリマーの末端基の反応性よりもさらに高くなければならない。

【0175】

イソシアネートは、例えば、乾燥剤として適する。

【0176】

官能基Dを有する化合物として、イソシアナトシランが若干過剰した状態、例えば、1：3の割合で使用することもまた考えられる。ポリマーと、化合物（III）または（IV）との反応から、余分のイソシアネートシランが配合物内に残存する場合、それは乾燥剤としてじかに働くことができる。

20

【0177】

有利に、しかしながら、乾燥剤としてシランが使用され、例えば、3-ビニルプロピルトリエトキシシランなどのビニルシラン、メチル-O、O'、O"-ブタン-2-オントリオキシモシランもしくはO、O'、O"、O'''-ブタン-2-オンテトラオキシモシラン[CAS NO. 022984-54-9および034206-40-1]などのオキシモシラン、ビス(N-メチルベンズアミド)メチルエトキシシラン[CAS NO. 16230-35-6]などのベンズアミドシラン、またはカルバマトメチルトリメトキシシランのようなカルバマトシランである。メチル-、エチル-もしくはビニルトリメトキシシラン、テトラメチル-もしくは-エチルエトキシシランの使用もまた、しかしながら、可能である。効率、費用の点から、ビニルトリメトキシシランおよびテトラエトキシシランが特に好ましい。

30

【0178】

約5000 g/mol未満の分子量(M_n)を有し、進入してきた水分と関連する反応性が、本発明におけるシリル-基含有ポリマーの反応基の反応性と少なくとも同等か、好ましくはより高い末端基を有するならば、上記の反応性希釈剤もまた、乾燥剤として適当である。

40

【0179】

最後に、アルキルオルトホルメートまたはアルキルオルトアセテートも、乾燥剤として使用でき、例えば、メチルまたはエチルオルトホルメート、メチルまたはエチルオルトアセテートである。

【0180】

本発明における接着剤および封止剤は、約0～約6 wt%の乾燥剤を一般的に含む。

【0181】

本発明における配合物は、充填剤をさらに含むことができる。ここで適するものは、例えば、白亜、石炭粉、沈降および/または焼成ケイ酸、ゼオライト、ペントナイト、マグネシウム、カーボネート、ジアトマイト、アルミナ、クレー、タルク、酸化チタン、酸化

50

鉄、酸化亜鉛、砂、水晶、フリント、マイカ、ガラス粉末、およびその他の粉碎無機物質 (ground mineral substances) である。有機充填剤もまた使用でき、特にカーボンブラック、グラファイト、木質繊維、木粉、おがくず、セルロース、綿、パルプ、綿、木片、粉碎したワラ、籾殻、粉碎クルミ殻 (ground walnut shells)、その他の細断繊維である。ガラス繊維、ガラスフィラメント、ポリアクリロニトリル、炭素繊維、ケブラー繊維、またはポリエチレン繊維などの短繊維もまた使用できる。アルミニウム粉末もまた、充填剤として適する。

【0182】

熱分解法および/または沈降ケイ酸は、有利には $10 \sim 90 \text{ m}^2/\text{g}$ の BET 比表面積を有する。それらを用いる場合、本発明による配合物の粘度をさらに上昇させることなく、一度硬化した配合物の強化に寄与する。

10

【0183】

より大きな BET 熱分解法表面積、有利に $100 \sim 250 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $110 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$ を有する、焼成および/または沈降ケイ酸を充填剤として使用することも同様に考えられる。BET 熱分解法表面積が大きくなることで、ケイ酸重量比がより少ない状態で、同一の効果（一度硬化した配合物の強化など）を達成できる。その他の要求に応じて、本発明における配合物を改良するために、更なる物質を使用することができる。

【0184】

鋳物外殻または樹脂外殻を有する中空球もまた、充填剤として適する。それらは、例えば Glass Bubbles (登録商標) として流通している、中空ガラス球であって

20

もよい。樹脂系中空球、例えば Expancel または Dualite (いずれも登録商標) が例えば EP 0 520 426 B1 に記載されている。これらの中空球は、無機または有機物質から形成されており、1 mm 以下、好ましくは $500 \mu\text{m}$ 以下の直径をそれぞれ有する。

【0185】

配合物にチクソ性を与える充填剤は、多くの用途において好ましい。このような充填剤は、「レオロジー補助剤」としても記載されており、例えば、水素化ヒマシ油、脂肪酸アミド、または PVA などの膨潤性樹脂が挙げられる。適当な計量装置（例えば筒）から容易に絞り出すことができるように、このような配合物は $3000 \sim 15000$ 、好ましくは $4000 \sim 8000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、または $5000 \sim 6000$ の粘度を有する。

30

【0186】

充填剤は、配合物の全重量に基づき、 $1 \sim 80 \text{ wt}\%$ の量で使用されることが好ましい。

【0187】

本発明における配合物は、適当な分散装置、例えば高速ミキサー内で成分を均質混合する、公知の方法により製造される。

【0188】

本発明の更なる主題は、接着剤、封止剤化合物、表面充填化合物 (surface filling compound) としての、並びに成型品を製造するための、本発明による組成物または本発明による配合物の使用に関する。本発明による組成物の更なる適用範囲は、定着媒体、孔および亀裂のための表面充填化合物として、使用することである。

40

【0189】

本発明における組成物および配合物は、樹脂、金属、ガラス、セラミック、木、木質材料、紙、紙質材料、ゴムおよび布の接着結合に適し、床の接着結合に適し、構造部品、窓、壁および床敷物、ならびに一般的なギャップの封止に適する。いずれの場合においても、それらの材料をそれら自身に接着的に結合させることができ、または、任意にお互いに結合させることもできる

【0190】

本発明における配合物の好ましい実施形態は、以下を含むことができる：

・ $5 \sim 50 \text{ wt}\%$ 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ wt}\%$ の本発明による組成物の 1 以上の混合物

50

、
・ 0 ~ 30 wt %、20 wt %未満、特に好ましくは10 wt %未満の可塑剤、
・ 0 ~ 80 wt %、好ましくは20 ~ 60 wt %、特に好ましくは30 ~ 55 wt %の充填剤。

【0191】

実施形態は、さらに補助剤を含むことができる。

【0192】

成分の総量は100 wt %であり；上記代表的な成分のみの総計は、必ずしも合計100 wt %になる必要はない。

【0193】

本発明を、以下の具体例および製造手順によって、さらに詳細に説明する。

【実施例】

【0194】

実施例および製造手順

イソシアナトシランの調製

I. メチル（ジメトキシメチルシリルプロピル）カルバメートの調製

KPG攪拌器、温度センサー、および500 mlの滴下ロートを装着した、2リットルの三口フラスコ内において、ナトリウムメチラート溶液（30 wt %）8.83 gを無水ジメチルカーボネート500 gに溶解し、次いで3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン630 gを徐々に滴下する。反応器内の温度を、冷却によりT = 30 以下に維持する。

【0195】

アミンが添加された後、混合物をさらに3時間冷却する。アミン価が制限値10未満に減少した時点で、無水マレイン酸を用いて、混合物をpH 7に調製する。

【0196】

次いで、蒸留により溶媒を除去し、さらに、蒸留により原料を精製する。生成物の沸点は約T = 117 （p = 3.8 mbar）である。

【0197】

I. 3 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシランの調製

適する方法は、例えば、EP 0 870 769 A2（1998年4月2日）に記載の通りである。

【0198】

温度センサー、蒸留塔、および500 mlの滴下ロートを装着した1リットルの三口フラスコ内に、回転翼用ポンプオイル（Vacuubrand社製Bオイル）約200 mlを導入する。

【0199】

オイルの揮発分をパーズするために、t = 1 h、p = 0.2 mbarにてT = 250 までオイルを加熱する。その後、滴下ルート内に、質量110.5 gのメチル（ジメトキシメチルシリルプロピル）カルバメートを導入し、p = 3.8 mbarにてT = 315 までオイルを加熱する。次いで、非常にゆっくりとカルバメートを滴下し、蒸留塔から適度な還流のみが生じるように注意する。さらに、全流入時間の間、温度を300 未満に低下させるべきでない。

【0200】

蒸留塔のヘッド温度は、好ましくは93 ~ 103 である。収率は90重量%に達する。

【0201】

実施例

ポリマーI（もっぱら - ジメトキシメチルシリル官能化）

ポリプロピレングリコール18000（OH価：6.2）（Acclim 18200 0 N，バイエルマテリアルサイエンスAG製；ドイツ、51368レバークーゼン）32

10

20

30

40

50

8 g (18 mmol) を、真空下 80 ° で、500 ml の三口フラスコ内で乾燥する。次いで、ジブチル錫ジラウレート 0.07 g と、3 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン 9.1 g (44 mmol) とを、窒素雰囲気下 80 ° で添加し、80 ° で攪拌を 1 時間おこなう。

【0202】

得られたプレポリマー混合物を冷却し、次いで、N - トリメトキシシリルメチル - O - メチルカルバメート (Geniosil XL63、CAS No. [23432-64-6]、Wacker Chemie AG 製; ドイツ、D - 81737 ミュンヘン) 7.0 g と、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート 70 wt % およびメチル - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート 30 wt % の混合物 (Tinuvin 765、Ciba Spec. Chem. 製、ドイツ、D - 68623 ランパートハイム) 5.3 g とを、得られたプレポリマーに添加する。

10

【0203】

一般的な手順 (general instructions) に従い、更に加工処理する前に、生成物をガラス容器内に、窒素雰囲気下、湿密に貯蔵し、硬化性組成物を得る。

【0204】

ポリマー II (80 wt % - ジメトキシ、20 wt % - ジメトキシメチルシリル官能化)

ポリプロピレングリコール 18000 (OH 価: 6.2) 328 g (18 mmol) を、真空下 80 ° で、500 ml の三口フラスコ内で乾燥した。次いで、ジブチル錫ジラウレート 0.07 g と、3 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン 7.0 g (35 mmol) と、1 - イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン (Geniosil XL42、CAS No. [406679-89-8]、Wacker Chemie AG 製; ドイツ、D - 81737 ミュンヘン) 1.6 g (9 mmol) とを、窒素雰囲気下 80 ° で添加し、80 ° で攪拌を 1 時間行う。

20

【0205】

得られたプレポリマー混合物を冷却し、次いで、Geniosil XL63 を 7.0 g と、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート 70 wt % およびメチル - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート 30 wt % の混合物 (Tinuvin 765) 5.3 g とを、プレポリマー混合物に添加する。

30

【0206】

一般的な手順に従い、更に加工処理する前に、生成物をガラス容器内に、窒素雰囲気下、湿密に貯蔵し、硬化性組成物を得る。

【0207】

ポリマー III (50 wt % - ジメトキシ、50 wt % - ジメトキシメチルシリル官能化)

ポリプロピレングリコール 18000 (OH 価: 6.2) 330 g (18 mmol) を、真空下 80 ° で、500 ml の三口フラスコ内で乾燥する。次いで、ジブチル錫ジラウレート 0.07 g と、3 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン 4.4 g (22 mmol) と、1 - イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン (Geniosil XL42) 4.1 g (22 mmol) とを、窒素雰囲気下 80 ° で添加し、80 ° で攪拌を 1 時間行う。

40

【0208】

得られたプレポリマー混合物を冷却し、次いで、Geniosil XL63 を 7.0 g と、ビス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート 70 wt % およびメチル - 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート 30 wt % の混合物 (Tinuvin 765) 5.3 g とを、プレポリマー混合物に添加する。

50

【 0 2 0 9 】

一般的な手順に従い、更に加工処理する前に、生成物をガラス容器内に、窒素雰囲気下、湿密に貯蔵し、硬化性組成物を得る。

【 0 2 1 0 】

ポリマーⅣ (2 0 w t % - ジメトキシ、 8 0 w t % - ジメトキシメチルシリル官能化)

ポリプロピレングリコール 1 8 0 0 0 (O H 価 : 6 . 2) 3 3 0 g (1 8 m m o l) を、真空下 8 0 で、5 0 0 m l の三口フラスコ内で乾燥する。次いで、ジブチル錫ジラウレート 0 . 0 7 g と、3 - イソシアナトプロピルメチルジメトキシシラン 1 . 7 g (9 m m o l) と、1 - イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン (G e n i o s i l X L 4 2) 6 . 5 g (3 5 m m o l) とを、窒素雰囲気下 8 0 で添加し、8 0 で攪拌を 1 時間行う。

10

【 0 2 1 1 】

得られたプレポリマー混合物を冷却し、次いで、G e n i o s i l X L 6 3 を 7 . 0 g と、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート 7 0 w t % およびメチル - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート 3 0 w t % の混合物 (T i n u v i n 7 6 5) 5 . 3 g とを、プレポリマー混合物に添加する。

【 0 2 1 2 】

一般的な手順に従い、更に加工処理する前に、生成物をガラス容器内に、窒素雰囲気下、湿密に貯蔵し、硬化性組成物を得る。

20

【 0 2 1 3 】

ポリマーⅤ (もっぱら - ジメトキシメチルシリル官能化)

ポリプロピレングリコール 1 8 0 0 0 (O H 価 : 6 . 2) 3 2 8 g (1 8 m m o l) を、真空下 8 0 で、5 0 0 m l の三口フラスコ内で乾燥する。次いで、ジブチル錫ジラウレート 0 . 0 7 g と、1 - イソシアナトメチルメチルジメトキシシラン (G e n i o s i l X L 4 2) 8 . 1 g (4 4 m m o l) とを、窒素雰囲気下 8 0 で添加し、8 0 で攪拌を 1 時間行う。

【 0 2 1 4 】

得られたプレポリマー混合物を冷却し、次いで、G e n i o s i l X L 6 3 を 7 . 0 g と、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート 7 0 w t % およびメチル - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート 3 0 w t % の混合物 (T i n u v i n 7 6 5) 5 . 3 g とを、プレポリマー混合物に添加する。

30

【 0 2 1 5 】

一般的な手順に従い、更に加工処理する前に、生成物をガラス容器内に、窒素雰囲気下、湿密に貯蔵し、硬化性組成物を得る。

【 0 2 1 6 】

ポリマーⅤ 1 比較例 (- トリメトキシメチルシリルのみの官能化)

ポリプロピレングリコール 1 8 0 0 0 (O H 価 : 6 . 2) 3 2 8 g (1 8 m m o l) を、真空下 8 0 で、5 0 0 m l の三口フラスコ内で乾燥した。次いで、ジブチル錫ジラウレート 0 . 0 7 g と、3 - イソシアナトプロピルトリメトキシシラン (G e n i o s i l G F 4 0) 8 . 9 g (4 4 m m o l) とを、窒素雰囲気下 8 0 で添加し、8 0 で攪拌を 1 時間行う。

40

【 0 2 1 7 】

得られたプレポリマー混合物を冷却し、次いで、G e n i o s i l X L 6 3 を 7 . 0 g と、ビス (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート 7 0 w t % およびメチル - 1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジルセバケート 3 0 w t % の混合物 (T i n u v i n 7 6 5) 5 . 3 g とを、プレポリマー混合物に添加する。

50

【0218】

一般的な手順に従い、更に加工処理する前に、生成物をガラス容器内に、窒素雰囲気下、湿密に貯蔵し、硬化性組成物を得る。

【0219】

本発明における硬化性組成物を製造するための一般的な手順

実施例で製造されたポリマー混合物25wt%と、ジイソウンデシルフタレート20wt%とを、Speed Mixerを用いて30秒間攪拌機内で均質に混合する。次いで、この混合物内に、沈降炭酸カルシウム（各50% Socal U1S2とOmya BLP3）45wt%と、ルチル型の安定化二酸化チタン（Kronos 2056）3.35wt%と、ビニルトリメトキシシラン（Wacker Geniosil XL10）1.5wt%と、3-アミノプロピルトリメトキシシラン（Wacker Geniosil GF96）0.95wt%と、ジブチル錫ラウレート0.05wt%とを導入し、得られた配合物をSpeed Mixerで30秒間均質に混合する。

10

【0220】

試験条件

N-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン（Geniosil GF40、Wacker Chemie AG製）1wt%と、0.2wt%のMetatinn 740とを各ポリマーに添加した。スキンオーバー時間（Skinover time、SOT）および不粘着層が発生するに要する時間（不粘着時間、TFT）を、これら混合物に関して測定した。

20

【0221】

さらに、上記混合物を、ポリエーテルフィルムがその上に延伸されたガラス板上に、2mmの膜厚で塗布した。7日間の貯蔵（23℃、相対湿度50%）を経て、試験片（S2 犬の骨型（dog bone））をこれらのフィルムから打ち抜き、DIN EN 27839およびDIN EN 28339に従って機械的特性（弾性率、伸び率、弾性反撥力）を測定した。

【0222】

評価

別々に官能化されたシラン架橋ポリマー（VI、VII）の物理的混合物を等量部（VI）で有するギャップ封止剤の伸び率は、1種のシラン架橋ポリマー（I、V）のみを含むギャップ封止剤の伸び率と比較して、より良好であることが、表1の結果から理解しうる。

30

【0223】

本発明の実施例（II～VII）に関する硬化時間は、比較の配合（比較例V1）に関する硬化時間と比較し、顕著に短かった。実施例（II）～（IV）に関するギャップ封止剤は、特に高い伸び率を示した。

【0224】

実施例（III）は、特に高い伸び率と、高い破壊および破損強度を示し、それ故、特に有利な特性のコンビネーションを示す。

【0225】

【表 1】

表1:ギヤップ封止化合物

ポリマーNo.	V1	I	II	III	IV	V	VI	VII
ポリマー骨格	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000	PPG 18000
γ-ジメトキシシリル末端基* (%)	--	100	80	50	20	--	50	20
α-ジメトキシシリル末端基* (%)	--	--	20	50	80	100	50	80
γ-トリメトキシシリル末端基* (%)	100	--	--	--	--	--	--	--
粘度 (mPas / 23° C / Sp. 7 / 50 rpm)	≈ 30,000	25,760	28,480	30,640	32,960	32,000	n.d.	n.d.
破壊強度 (N/mm ²)	1.08	X	0.48	0.89	1.03	0.95	1.03	1.10
伸び率 (%)	215%	X	506%	468%	454%	332%	265%	205%
E-50 (N/mm ²)	0.58	X	0.10	0.18	0.25	0.31	0.43	0.46
E-100 (N/mm ²)	0.74	X	0.17	0.30	0.37	0.45	0.60	0.65

* ポリマー骨格の官能基(末端基)に基づく

n.d.=測定せず

X=7日間で完全に硬化しなかったため、測定できず。

E-50およびE-100は、伸び率50%および100%における試験片の弾性率を示す。

フロントページの続き

- (74)代理人 100103115
弁理士 北原 康廣
- (72)発明者 ラルス・ツァンダー
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 6 9 ロンマースキルヒェン、ギルラー・ヘーエ 4 番
- (72)発明者 トーマス・バッホン
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、カッペラー・シュトラッセ 3 アー番
- (72)発明者 クリスティアーネ・クンツェ
ドイツ連邦共和国デー - 5 1 0 6 1 ケルン、エッダヴェーク 2 番
- (72)発明者 ヨハン・クライン
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 9 3 デュッセルドルフ、ウルデンバッハー・アッカー 2 0 アー番
- (72)発明者 ダニエラ・ブラウン
中華人民共和国 2 0 1 2 0 3 シャンハイ、ブドン・ニュー・ディストリクト、プチェン・ロード、
レイン 9 9、ビルディング 7、ルーム 4 0 1
- (72)発明者 サラ・ゴンサレス
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 2 1 0 デュッセルドルフ、グルーベッロシュトラッセ 1 0 番
- (72)発明者 ウルリッヒ・ノイハウゼン
ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 4 5 デュッセルドルフ、トイトネンシュトラッセ 6 番

審査官 安田 周史

- (56)参考文献 国際公開第 2 0 0 4 / 0 9 0 0 3 5 (W O , A 1)
特開平 1 1 - 1 1 6 7 6 3 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 8 5 3 8 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 8 L 1 0 1 / 1 0