

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4187941号
(P4187941)

(45) 発行日 平成20年11月26日(2008.11.26)

(24) 登録日 平成20年9月19日(2008.9.19)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 77/56	(2006.01)	CO8G 77/56	
CO8G 18/73	(2006.01)	CO8G 18/73	Z
CO9J 183/04	(2006.01)	CO9J 183/04	
CO9J 185/04	(2006.01)	CO9J 185/04	
CO8F 299/08	(2006.01)	CO8F 299/08	

請求項の数 5 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2001-71730 (P2001-71730)	(73) 特許権者	000102980
(22) 出願日	平成13年3月14日 (2001.3.14)		リンテック株式会社
(65) 公開番号	特開2002-265609 (P2002-265609A)		東京都板橋区本町2番23号
(43) 公開日	平成14年9月18日 (2002.9.18)	(74) 代理人	100078732
審査請求日	平成16年3月24日 (2004.3.24)		弁理士 大谷 保
前置審査		(72) 発明者	宮田 壮
			千葉県松戸市五香南3-10-14
		(72) 発明者	杉崎 俊夫
			埼玉県さいたま市宝来1663-1-103
		(72) 発明者	守谷 治
			神奈川県横浜市港南区丸山台2-13-1
		審査官	大熊 幸治
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン及び接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 一般式(I)



(式中、R¹は水酸基、炭素数1~4のアルコキシル基又は塩素原子、R²は炭素数1~12の炭化水素基を示し、2つのR²は互いに同一でも異なっていてもよく、また互いに結合してモノまたはポリシクロ環を形成してもよい)で表されるホウ素化合物と、(b)一般式(II)



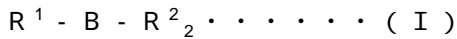
(式中、R³は炭素数1~12の炭化水素基又は水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する炭素数1~12の炭化水素基、R⁴は加水分解性基で、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシル基を示し、3つのR⁴は互いに同一でも異なっていてもよい)で表されるケイ素化合物を縮合させて得られたポリオルガノシルセスキオキサンの末端のケイ素原子の一部が、酸素原子を介してホウ素原子に結合した構造を有することを特徴とするホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン。

【請求項2】

ケイ素原子とホウ素原子の割合が、モル比で5:1~500:1である請求項1記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン。

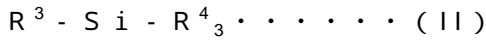
【請求項 3】

(a) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は水酸基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基又は塩素原子、 R^2 は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基を示し、2つの R^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、また互いに結合してモノまたはポリシクロ環を形成してもよい)

で表されるホウ素化合物と、(b) 一般式 (II)



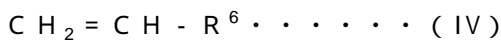
(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基又は水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基、 R^4 は加水分解性基で、ハロゲン原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基を示し、3つの R^4 は互いに同一でも異なっていてもよい)で表されるケイ素化合物と、(c) 一般式 (III)



(式中、 R^5 は炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基又は塩素原子を示し、3つの R^5 は互いに同一でも異なっていてもよい)

で表されるシラン化合物を縮合させ、さらに

(d) 一般式 (IV)



(式中、 R^6 はイソシアネート基またはイソチオシアネート基を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す)

で表されるビニル化合物を付加させてなるものであって、ケイ素原子の一部に $-CH_2CH_2 - R^6$ 基 (R^6 はイソシアネート基またはイソチオシアネート基を有する炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を示す)が導入されてなる請求項 1 又は 2 記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン。

【請求項 4】

前記一般式 (I) で表されるホウ素化合物がジメチルヒドロキシボラン、ジエチルヒドロキシボラン、ジ-tert-ブチルヒドロキシボラン、ジフェニルヒドロキシボラン、ジベンジルヒドロキシボラン、tert-ブチルエチルヒドロキシボラン、1-ヒドロキシボラシクロオクタン、8-ヒドロキシ-8-ボラビシクロ〔3.2.1〕オクタン、ジメチルメトキシボラン、ジエチルメトキシボラン、ジ-tert-ブチルメトキシボラン、ジフェニルメトキシボラン、ジベンジルメトキシボラン、tert-ブチルエチルメトキシボラン、1-メトキシボラシクロオクタン、8-メトキシ-8-ボラビシクロ〔3.2.1〕オクタン、ジシクロヘキシルクロロボランのいずれかである請求項 1 又は 2 記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン。

【請求項 5】

接着成分として、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含むことを特徴とする接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン及び接着剤組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、耐熱性や耐候性などに優れると共に、被着体との密着性の良好な湿気硬化型の接着剤組成物における接着成分などとして有用なホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン、及びこのものを接着成分として含む上記特性を有する接着剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、無機系接着剤の代表的なものとして水ガラスが知られているが、この水ガラスは強

10

20

30

40

50

塩基性であるため、一般に無機材料と無機材料との接着に用いられている。また、有機 - 無機複合系接着剤として、シリコーン樹脂系のものが知られているが、このものは、一般に硬化時に紫外線を照射したり、加熱を必要とするものが多く、また被着体との密着性を向上させるために、被着体に対する濡れ性を考慮する必要もある。このシリコーン樹脂系接着剤の中で特殊なタイプとして、アルコキシシランを用いた湿気硬化型のものが知られている。しかしながら、このものは水分との反応が遅く、反応性が悪い（硬化速度が遅い）ために、通常酸又は塩基触媒が添加されている。

一方、シリコーン樹脂の一種であるポリシルセスキオキサンは耐熱性や耐候性に優れた材料であることが知られている。このポリシルセスキオキサンの中で、ケイ素原子に有機基が結合したポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば非加水分解性有機基が一つ結合したトリクロロシランやトリアルコキシシランなどの3官能性シランを加水分解、縮合させることにより、製造することができる。このポリオルガノシルセスキオキサンは、無機基材や有機基材上に無機材料層を形成する場合の該無機材料層中のバインダーなどとして用いられている。そして、ポリオルガノシルセスキオキサン中の非加水分解性有機基として、エポキシ基、水酸基、チオール基などの官能基を含む基を用いることにより、基材と無機材料層との密着性の向上が図られている。

ところで、近年、接着剤の応用展開は一段と多様化が進み、包装・製本、土木・建築、電子・電気機器、自動車、光学部品などの工業分野、あるいは一般コンシューマー分野など、あらゆる分野において、接着剤が利用されている。

接着剤としては、一般にエポキシ系、ウレタン系、アクリル系、シリコーン系、ゴム系、酢酸ビニル系、無機系などが用いられており、そして、この接着剤の中で、湿気硬化型であって、雰囲気中の水分により常温で硬化し、かつ耐熱性や耐候性に優れると共に、有機材料 - 無機材料、有機材料 - 有機材料及び無機材料 - 無機材料を密着性よく接着させるものは、工業的に応用分野が極めて広い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような状況下で、耐熱性や耐候性などに優れ、有機材料 - 無機材料、有機材料 - 有機材料及び無機材料 - 無機材料を密着性よく接着し得る湿気硬化型の接着剤組成物における接着成分などとして有用な新規なポリオルガノシルセスキオキサン、及びこのものを接着成分として含む上記特性を有する接着剤組成物を提供することを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

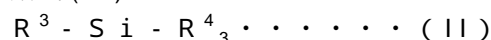
本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ポリオルガノシルセスキオキサンであって、分子内のケイ素原子の一部が酸素原子を介してホウ素原子に結合した構造を有する化合物は新規なもので、その目的に適合し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

(1) (a) 一般式 (I)



(式中、 R^1 は水酸基、炭素数1~4のアルコキシル基又は塩素原子、 R^2 は炭素数1~12の炭化水素基を示し、2つの R^2 は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合してモノまたはポリシクロ環を形成してもよい)で表されるホウ素化合物と、(b)一般式(II)



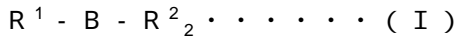
(式中、 R^3 は炭素数1~12の炭化水素基又は水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する炭素数1~12の炭化水素基、 R^4 は加水分解性基で、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシル基を示し、3つの R^4 は互いに同一でも異なってもよい)で表されるケイ素化合物を縮合させて得られ

たポリオルガノシルセスキオキサンの末端のケイ素原子の一部が、酸素原子を介してホウ素原子に結合した構造を有することを特徴とするホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン、

(2) ケイ素原子とホウ素原子の割合が、モル比で5 : 1 ~ 500 : 1である上記(1)に記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン、及び

【0005】

(3) (a) 一般式(I)



(式中、 R^1 は水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基又は塩素原子、 R^2 は炭素数1~12の炭化水素基を示し、2つの R^2 は互いに同一でも異なっていてもよく、また互いに結合してモノまたはポリシクロ環を形成してもよい)

で表されるホウ素化合物と、(b)一般式(II)



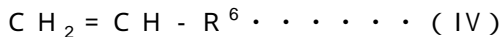
(式中、 R^3 は炭素数1~12の炭化水素基又は水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する炭素数1~12の炭化水素基、 R^4 は加水分解性基で、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシ基を示し、3つの R^4 は互いに同一でも異なっていてもよい)で表されるケイ素化合物と、(c)一般式(III)



(式中、 R^5 は炭素数1~4のアルコキシ基又は塩素原子を示し、3つの R^5 は互いに同一でも異なっていてもよい)

で表されるシラン化合物を縮合させ、さらに

(d)一般式(IV)



(式中、 R^6 はイソシアネート基またはイソチオシアネート基を有する炭素数1~10の炭化水素基を示す)

で表されるビニル化合物を付加させてなるものであって、ケイ素原子の一部に $-CH_2CH_2 - R^6$ 基(R^6 はイソシアネート基またはイソチオシアネート基を有する炭素数1~10の炭化水素基を示す)が導入されてなる上記(1)又は(2)記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン、

(4) 前記一般式(I)で表されるホウ素化合物がジメチルヒドロキシボラン、ジエチルヒドロキシボラン、ジ-tert-ブチルヒドロキシボラン、ジフェニルヒドロキシボラン、ジベンジルヒドロキシボラン、tert-ブチルエチルヒドロキシボラン、1-ヒドロキシボラシクロオクタン、8-ヒドロキシ-8-ボラビシクロ[3.2.1]オクタン、ジメチルメトキシボラン、ジエチルメトキシボラン、ジ-tert-ブチルメトキシボラン、ジフェニルメトキシボラン、ジベンジルメトキシボラン、tert-ブチルエチルメトキシボラン、1-メトキシボラシクロオクタン、8-メトキシ-8-ボラビシクロ[3.2.1]オクタン、ジシクロヘキシルクロロボランのいずれかである上記(1)又は(2)に記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン、および

(5) 接着成分として、上記(1)ないし(4)のいずれかに記載のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含むことを特徴とする接着剤組成物を提供するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、分子内のケイ素原子の一部が酸素原子を介してホウ素原子に結合した構造を有する新規な化合物であって、該ホウ素原子は分子末端に導入される。

分子中のケイ素原子には有機基が一つ結合しており、該有機基としては、炭素数1~12の炭化水素基及び官能基を有する炭素数1~12の炭化水素基が好ましく挙げられる。

10

20

30

40

50

ここで、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、芳香環上に置換基を有する若しくは有しない炭素数 6 ~ 12 のアリール基、芳香環上に置換基を有する若しくは有しない炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基を挙げることができる。上記炭素数 1 ~ 12 のアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、sec - ブチル基、tert - ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、このアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数 6 ~ 12 のアリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられ、炭素数 7 ~ 12 のアラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

10

【0007】

一方、官能基を有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基における官能基としては、例えば水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基などの中から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。これらの官能基が導入される炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、前記の炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。

20

この官能基を有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、例えば 2 - ヒドロキシエチル基、3 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 -メルカプトエチル基、3 -メルカプトプロピル基、2 -メルカプトプロピル基、2 -アミノエチル基、3 -アミノプロピル基、2 -アミノプロピル基、2 -ジメチルアミノエチル基、4 -ジメチルアミノベンジル基、2 -シアノエチル基、3 -シアノプロピル基、2 -シアノプロピル基、3 -イソシアナトプロピル基、3 -イソチオシアナトプロピル基、3 -グリシドキシプロピル基、3, 4 -エポキシシクロヘキシル基、3 -アクリロイルオキシプロピル基、3 -メタクリロイルオキシプロピル基などが挙げられる。

【0008】

本発明においては、分子中のケイ素原子に結合する前記有機基としては同じ種類のものであってもよく、また異なる種類のものであってもよい。特に、分子中のケイ素原子に結合する有機基が前記の官能基を有する炭化水素基であれば、本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを接着成分として使用する場合、被着体への密着性が向上する。

30

一方、本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンにおいて、ケイ素原子の一部が酸素原子を介して結合するホウ素原子は、分子末端に存在する。また、分子末端に存在するホウ素原子には、有機基が二つ結合している。この有機基は、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基である。該炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、前述のケイ素原子に結合する有機基における炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。この有機基として嵩高の炭化水素基でもよく、このような嵩高炭化水素基としては、例えば tert - ブチル基、tert - アミル基、tert - オクチル基、フェニル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、末端に存在するホウ素原子に炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基はたがいに結合して、ホウ素原子と共にモノ又はポリシクロ環の嵩高基を形成してもよい。このような嵩高基の例としては、ボラシクロオクタン - 1 - イル基、8 - ボラピシクロ〔3・2・1〕オクタン - 8 - イル基などを挙げることができる。

40

このようなホウ素原子を導入したホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、水分によりホウ素原子と酸素原子との間の結合が切断されて末端に水酸基が生成し、重合(重縮合)が進むので、接着成分として用いた場合、湿気硬化型の接着剤を得ることができる。

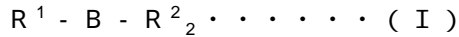
【0009】

50

本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンにおけるケイ素原子とホウ素原子の割合は、モル比で、通常5 : 1 ~ 500 : 1の範囲で選定される。ホウ素原子の含有割合が上記範囲より少ないとホウ素原子を導入した効果が十分に発揮されないおそれがあり、一方上記範囲より多いとポリオルガノシルセスキオキサンとしての性能が失われ場合があり、好ましくない。これらの理由から、ケイ素原子とホウ素原子の好ましい割合は5 : 1 ~ 100 : 1の範囲であり、特に5 : 1 ~ 20 : 1の範囲が好適である。

本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、以下に示す二つの方法により製造することができる。

まず、第1の方法は、(a)一般式



(式中、 R^1 は水酸基、炭素数1~4のアルコキシル基又は塩素原子、 R^2 は炭素数1~12の炭化水素基を示し、2つの R^2 は互いに同一でも異なってもよく、また互いに結合してモノまたはポリシクロ環を形成してもよい)

で表されるホウ素化合物と、(b)一般式(II)

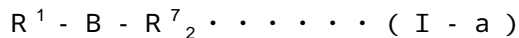


(式中、 R^3 は炭素数1~12の炭化水素基又は水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基の中から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する炭素数1~12の炭化水素基、 R^4 は加水分解性基で、ハロゲン原子又は炭素数1~4のアルコキシル基を示し、3つの R^4 は互いに同一でも異なってもよい)で表されるケイ素化合物を縮合させる方法である。

【0010】

前記(a)成分の一般式(I)で表される化合物において、 R^1 の炭素数1~4のアルコキシル基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基が挙げられる。また R^2 の炭素数1~12の炭化水素基としては、前述のケイ素原子に結合する有機基における炭素数1~12の炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。

この一般式(I)で表されるホウ素化合物としては、単官能ホウ素化合物として、例えば一般式(I-a)



(式中、 R^1 は前記と同じであり、 R^7 は炭素数1~12の炭化水素基を示し、2つの R^7 はたがいにも同一でも異なってもよく、また、たがいに結合してモノ又はポリシクロ環を形成してもよい)

で表される化合物を挙げることができる。

【0011】

前記一般式(I-a)で表される化合物の例としては、ジメチルヒドロキシボラン、ジエチルヒドロキシボラン、ジ-*tert*-ブチルヒドロキシボラン、ジフェニルヒドロキシボラン、ジベンジルヒドロキシボラン、*tert*-ブチルエチルヒドロキシボラン、1-ヒドロキシボラシクロオクタン、8-ヒドロキシ-8-ボラビシクロ〔3.2.1〕オクタン、ジメチルメトキシボラン、ジエチルメトキシボラン、ジ-*tert*-ブチルメトキシボラン、ジフェニルメトキシボラン、ジベンジルメトキシボラン、*tert*-ブチルエチルメトキシボラン、1-メトキシボラシクロオクタン、8-メトキシ-8-ボラビシクロ〔3.2.1〕オクタン、ジシクロヘキシルクロロボランなどが挙げられる。

【0012】

本発明においては、(a)成分のホウ素化合物として、前記の一般式(I-a)で表されるホウ素化合物の中から一種を選び用いてもよく、二種以上を選び用いてもよい。

【0013】

一方、前記(b)成分の一般式(II)で表される化合物において、 R^3 で表される有機基としては、炭素数1~12の炭化水素基及び官能基を有する炭素数1~12の炭化水素

10

20

30

40

50

基を挙げることができる。

ここで、炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、前述のケイ素原子に結合する有機基における炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。また、官能基を有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基における官能基としては、例えば水酸基、チオール基、アミノ基、シアノ基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、エポキシ基及び(メタ)アクリロイルオキシ基などの中から選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。

【0014】

この官能基を有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、例えば 2 - ヒドロキシエチル基、3 - ヒドロキシプロピル基、2 - ヒドロキシプロピル基、2 -メルカプトエチル基、3 -メルカプトプロピル基、2 -メルカプトプロピル基、2 -アミノエチル基、3 -アミノプロピル基、2 -アミノプロピル基、2 -ジメチルアミノエチル基、4 -ジメチルアミノベンジル基、2 -シアノエチル基、3 -シアノプロピル基、2 -シアノプロピル基、3 -グリシドキシプロピル基、3, 4 -エポキシシクロヘキシル基、3 -アクリロイルオキシプロピル基、3 -メタクリロイルオキシプロピル基などが挙げられる。

また、R⁴ のうちのハロゲン原子としては塩素原子が好ましく挙げられ、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基としては、前記一般式 (I) において、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシル基の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

【0015】

前記一般式 (II) で表されるケイ素化合物としては、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、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、2 - ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、3 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、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メトキシシラン、2 -アミノエチルトリメトキシシラン、3 -アミノプロピルトリメトキシシラン、2 -アミノプロピルトリメトキシシラン、2 -ジメチルアミノエチルトリメトキシシラン、4 -ジメチルアミノベンジルトリメトキシシラン、2 -シアノエチルトリメトキシシラン、3 -シアノプロピルトリメトキシシラン、2 -シアノプロピルトリメトキシシラン、3 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3, 4 -エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン、3 -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3 -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン類及びこれらに対応するトリクロロシラン類などが挙げられる。これらのケイ素化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0016】

本発明においては、所定の割合の (a) 成分である前記一般式 (I) で表されるホウ素化合物と、(b) 成分である一般式 (II) で表されるケイ素化合物を、少なくとも水を含む溶媒中において、酸又は塩基触媒の存在下、好ましくは塩酸、硫酸、p - トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの酸触媒の存在下、0 ~ 50 程度の温度、好ましくは 10 ~ 40 の温度において、部分的に加水分解させながら縮合させることにより、本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。

この反応において、(a) 成分の一般式 (I) で表されるホウ素化合物として、単官能ホウ素化合物を用いた場合には、ポリオルガノシルセスキオキサンの末端のケイ素原子が、酸素を介してホウ素原子に結合する。

【0017】

一般式 (I) で表されるホウ素化合物として、前記一般式 (I - a) で表される単官能ホウ素化合物を用い、これと一般式 (II) で表されるケイ素化合物を縮合させた場合、例

10

20

30

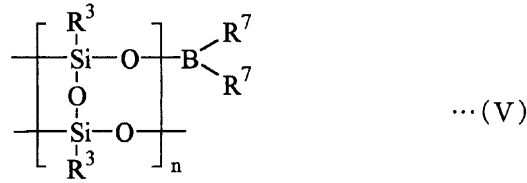
40

50

えば一般式 (V)

【0018】

【化1】



10

【0019】

(式中、 R^3 及び R^7 は前記と同じであり、 n は重合度を示す。)

で表されるホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造することができる。

次に、第2の方法は、(a)前記一般式(I)で表されるホウ素化合物と、(b)上記一般式(II)で表されるケイ素化合物と、(c)一般式(III)



(式中、 R^5 は炭素数1~4のアルコキシル基又は塩素原子を示し、3つの R^5 は互いに同一でも異なっていてもよい)。

で表されるシラン化合物を縮合させ、さらに(d)一般式(IV)



20

(式中、 R^6 は官能基を有する炭素数1~10の炭化水素基を示す。)

で表されるビニル化合物を付加させることにより、ケイ素原子の一部に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^6$ 基(R^6 は前記と同じである。)が導入されてなるホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを製造する方法である。

【0020】

この方法は、前述の第1の方法では、容易に加水分解してホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサン中に導入することができない官能基、例えばイソシアネート基やイソチオシアネート基などを導入する方法である。

前記(c)成分の一般式(III)において、 R^5 で表される炭素数1~4のアルコキシル基としては、前記一般式(I)において、炭素数1~4のアルコキシル基の説明で例示したものと同一ものを挙げるができる。この一般式(III)で表されるシラン化合物の例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリクロロシランなどが挙げられる。

30

また、(d)成分の一般式(IV)において、 R^6 で表される官能基を有する炭素数1~10の炭化水素基における官能基としては、特にイソシアネート基やイソチオシアネート基を好ましく挙げるができる。この一般式(IV)で表されるビニル化合物としては、例えばアリルイソシアネート、アリルイソチオシアネートなどを好ましく挙げるができる。

【0021】

本発明においては、所定の割合の(a)成分である前記一般式(I)で表されるホウ素化合物と、(b)成分である一般式(II)で表されるケイ素化合物と、一般式(III)で表されるトリアルコキシシランを、少なくとも水を含む溶媒中において、酸又は塩基触媒の存在下、好ましくは、塩酸、硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸などの酸触媒の存在下、10~100程度の温度、好ましくは20~90の温度において、部分的に加水分解させながら縮合させることにより、ホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを生成させる。生成したホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンはヘキサンなどの有機溶媒を加えて析出させて回収することができる。

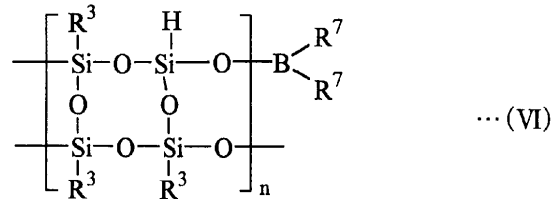
40

この反応において、一般式(I)で表されるホウ素化合物として、前記一般式(I-a)で表される単官能ホウ素化合物を用いた場合、例えば一般式(VI)

【0022】

50

【化2】



【0023】

(式中、 R^3 、 R^7 及び n は前記と同じである。)

10

で表される化合物が得られる。

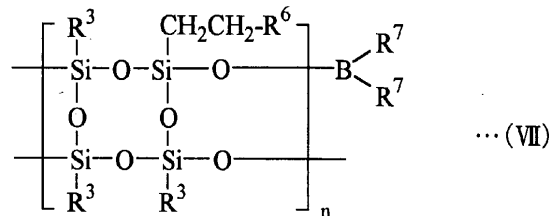
次に、このようにして得られたホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンに、一般式(IV)で表されるビニル化合物を、例えば塩化白金酸触媒を用い、通常50~200、好ましくは80~150の温度において付加させることにより、ケイ素原子の一部に $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{R}^6$ 基(R^6 は前記と同じである。)を導入させてなるホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。

この場合、前記一般式(VI)で表される化合物に該ビニル化合物を付加させると、一般式(VII)

【0024】

【化3】

20



【0025】

(式中、 R^3 、 R^6 、 R^7 及び n は前記と同じである。)

30

で表されるホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンが得られる。

このような本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、水分によって該ホウ素原子と酸素原子の間が切断されて、重合がさらに進み、ゲル化する性質を有している。したがって、湿気硬化型接着剤の接着成分として有用である。また、ケイ素原子に各種の官能基を導入することが可能であり、これにより、接着成分として用いた場合、被着体との密着性を良好なものとすることができる。

本発明の接着剤組成物は、接着成分として、前述の本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含むものであり、空気中の水分によって硬化する湿気硬化型である。

この接着剤組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、無機充填剤、硬化触媒、着色剤などを含有させることができる。無機充填剤としては、例えばシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレーなどを挙げることができる。

40

【0026】

さらに、接着成分であるホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンが、ケイ素原子にアクリロイルオキシ基やメタクリロイルオキシ基などの光重合性官能基が導入されているものである場合、光重合開始剤を配合し、接着時に、接着層に対して、紫外線などの活性光線を照射し、被着体との密着性を向上させることもできる。

また、該ホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンが、ケイ素原子にグリシジル基などのエポキシ系官能基が導入されているものである場合、接着時に接着層をアルカリ溶液などで処理してエポキシ基を開環させ、被着体との密着性を向上させることができる。

本発明の接着剤組成物の大気中での硬化時間は、常温で、一般に6~48時間程度である

50

。

【0027】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例 1

ケイ素化合物としてフェニルトリメトキシシラン 10 g とホウ素化合物としてジエチルメトキシボラン 1.3 g を、トルエン - 水重量比 22 : 2.5 の混合溶液 24.5 g に加え、さらに触媒としてメタンスルホン酸 0.24 g を添加し、低沸点成分を留去しながら 23 にて 3 時間、続けて 90 で 6 時間反応を行った。

反応終了後、反応液にヘキサンを加え、析出した反応生成物 6.2 g を回収した。

この反応生成物について、次の方法により数平均分子量を測定すると共に、元素分析、赤外線吸収スペクトル (IR)、核磁気共鳴スペクトル (NMR) の測定を行った。

(1) 数平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算の数平均分子量を測定した (TSKゲル、G2500、G2000、G1000、THF 溶媒)。測定には、HLC-8020 クロマトグラフィー (東ソー (株) 製) を使用した。

(2) 元素分析

ICP 分光分析により、ケイ素原子とホウ素原子の比を測定した。測定は、反応生成物 0.01 g を 100 ml の水に分散させ、少量のフッ化水素を加え分解した後、更に水を加え約 100 ppm として行なった。測定には、ICP-S-1000 IV ((株) 島津製作所製) を使用した。

(3) 赤外線吸収スペクトル (IR)

FT-IR 1600 (パーキンエルマー社製) を使用した。

(4) 核磁気共鳴スペクトル

^1H NMR と ^{13}C NMR の測定には FX270 (日本電子 (株) 製) を、 ^{29}Si CP/MAS NMR の測定には JNM-A-500 (日本電子 (株) 製) を使用した。その結果を以下に示す。

数平均分子量

$M_n = 1400$

元素分析

Si : B 5 : 1

赤外線吸収スペクトル

3490 cm^{-1} (OH)、 2950 cm^{-1} (-CH)

$1600, 1440, 720, 700\text{ cm}^{-1}$ (Ph)

1110 cm^{-1} (C-Si)、 1040 cm^{-1} (Si-O-Si)

核磁気共鳴スペクトル

^1H NMR : 1.2 ppm (BCH₂ CH₃)

3.6 ppm (BCH₂ CH₃)、7.4 ppm (Ph)

^{13}C NMR : 8.2 ppm (CH₃)、20.8 ppm (CH₂)

129, 133, 155 ppm (Ph)

^{29}Si CP/MAS NMR : -78 ppm これらの結果より、反応生成物は末端にホウ素に結合したエチル基を有し、かつケイ素原子とホウ素原子のモル比が 5 : 1 で、フェニル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンであることが同定された。

【0028】

実施例 2

ケイ素化合物として 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 10 g、ホウ素化合物としてジシクロヘキシルクロロボラン 0.8 g 及びメタンスルホン酸 0.24 g

を用い、実施例 1 と同様に実施して、反応生成物 6.8 g を得た。

この反応生成物について、実施例 1 と同様に数平均分子量を測定すると共に、元素分析、IR 及び NMR の測定を行った。その結果を以下に示す。

数平均分子量

$M_n = 1200$

元素分析

Si : B 10 : 1

赤外線吸収スペクトル

2954 cm^{-1} (CH)、 1716 cm^{-1} (C=O)

1637 cm^{-1} (C=C)、 1124 cm^{-1} (C-O-C)

1039 cm^{-1} (Si-O-Si)

10

核磁気共鳴スペクトル

^1H NMR : 0.5~2.0 ppm ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-CH}_2$)

4.0 ppm (OCH_2)

5.5, 6.0 ppm (CH=C)

^{13}C NMR : 10 ppm (CH_2)、18 ppm (CH_3)

22~30 ppm ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-B}$)

67 ppm (OCH_2)、125, 135 ppm (CH=C)

168 ppm (C=O)

20

^{29}Si CP/MAS NMR : -78 ppm

これらの結果より、反応生成物はホウ素に結合したシクロヘキシル基を有し、かつケイ素原子とホウ素原子のモル比が 10 : 1 で、3-メタクリロイルオキシプロピル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンであることが同定された。

【0029】

実施例 3

ケイ素化合物として 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 10 g、ホウ素化合物としてジエチルメトキシボラン 1.3 g 及び触媒として濃塩酸 0.35 g を用い、実施例 1 と同様に実施して、反応生成物 5.0 g を得た。

30

この反応生成物について、実施例 1 と同様に数平均分子量を測定すると共に、元素分析、IR 及び NMR の測定を行った。その結果を以下に示す。

数平均分子量

$M_n = 2000$

元素分析

Si : B 10 : 1

赤外線吸収スペクトル

2950 cm^{-1} (CH)、 1110 cm^{-1} (C-O-C)

1040 cm^{-1} (Si-O-Si)

40

核磁気共鳴スペクトル

^1H NMR : 1.2 ppm (BCH_2CH_3)

3.6 ppm (BCH_2CH_3)

1.5~2.0 ppm (CH_2)

2.5~3.5 ppm (CH_2)

^{13}C NMR : 7.1 ppm (SiCH_2)、8.2 ppm (CH_3)

15.5 ppm (SiCH_2CH_2)

20.8 ppm (CH_2)

43.0、50.5 ppm (CH-O- CH_2)

50

73.1 ppm (CH₂)

²⁹Si CP/MAS NMR: -78 ppm

これらの結果より、反応生成物は末端にホウ素に結合したエチル基を有し、かつケイ素原子とホウ素原子のモル比が10:1で、3-グリシドキシプロピル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンであることが同定された。

【0030】

参考例1

ケイ素化合物として3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン10g、ホウ素化合物としてジヒドロキシフェニルボラン0.8g及び触媒として濃塩酸0.35gを用い、実施例1と同様に実施して反応生成物7.2gを得た。

この反応生成物について、実施例1と同様に数平均分子量を測定すると共に、元素分析、IR及びNMRの測定を行った。その結果を以下に示す。

数平均分子量

M_n = 4000

元素分析

Si : B 10 : 1

赤外線吸収スペクトル

3490 cm⁻¹ (OH)、2950 cm⁻¹ (CH)

1720 cm⁻¹ (C=O)、1637 cm⁻¹ (C=C)

1120 cm⁻¹ (C-O-C)

1040 ~ 1080 cm⁻¹ (Si-O-Si)

核磁気共鳴スペクトル

¹H NMR: 1.9 ppm (CH₃)、4.0 ppm (OCH₂)

5.5, 6.0 ppm (CH=C)

7.2 ~ 7.8 ppm (Ph-B)

¹³C NMR: 8 ppm (CH₂)、18 ppm (CH₃)

67, 68 ppm (OCH₂)、22 ppm (CH₂)

125, 135 ppm (C=C)

128, 129, 132 ppm (Ph-B)

²⁹Si CP/MAS NMR: -78 ppm

これらの結果より、反応生成物は、末端にホウ素に結合したフェニル基を有し、かつケイ素原子とホウ素原子のモル比が10:1で、3-メタクリロイルオキシプロピル基を有するポリオルガノシルセスキオキサンであることが同定された。

【0031】

実施例5

ケイ素化合物として3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン10gとシラン化合物としてトリメトキシシラン2.6g及びホウ素化合物としてジフェニルヒドロキシボラン0.9gをトルエン-水重量比22:2.5の混合溶液24.5gに加え、さらに触媒としてメタンスルホン酸0.24gを添加し、低沸点成分を留去しながら23にて3時間、続けて90で6時間反応させた。次いで反応液にヘキサンを加え、析出した反応生成物6.5gを回収した。

次に、溶媒として、トルエン18gに上記反応生成物6.5gを加えたのち、ビニル化合物としてアリルイソシアネート2gと触媒として塩化白金酸1mgを添加し、80にて3時間反応させたのち、ヘキサンを加えて析出し反応生成物を回収した。収量7.0g。

この反応生成物について、実施例1と同様に数平均分子量を測定すると共に、元素分析、IR及びNMRの測定を行った。その結果を以下に示す。

数平均分子量

M_n = 2000

元素分析

10

20

30

40

50

Si : B 8 : 1

赤外線吸収スペクトル

2950 cm⁻¹ (CH)、2240 cm⁻¹ (NCO)

1110 cm⁻¹ (C-O-C)、1040 cm⁻¹ (Si-O-Si)

核磁気共鳴スペクトル

¹H NMR : 1.5 ~ 2.0 ppm (CH₂)

2.5 ~ 3.5 ppm (CH₂)

7.25 ~ 7.5 ppm (Ph-B)

¹³C NMR : 7.1 ppm (SiCH₂)

15.5 ppm (SiCH₂CH₂)

17.9 ppm (SiCH₂)

43.0, 50.5 ppm (CH-O-CH₂)

73.1 ppm (CH₂)、38.3 ppm (CH₂-N)

122 ppm (C=O)

128 ~ 135 ppm (Ph-B)

²⁹Si CP/MAS NMR : -78 ppm

これらの結果より、該反応生成物は末端にホウ素に結合したフェニル基を有し、かつケイ素原子とホウ素原子のモル比が8 : 1で、3-グリシドキシプロピル基とイソシアネート基を有するポリオルガノシルセスキオキサンであることが同定された。

【0032】

比較例1

フェニルトリメトキシシラン10gをトルエン-水重量比22 : 2.5の混合溶液24.5gに加え、さらに触媒としてメタンスルホン酸0.24gを添加し、実施例1と同様に実施して、ポリオルガノシルセスキオキサン7.0gを得た。

【0033】

実施例6~8、10

実施例1~3、5および参考例1で得られたホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンそれぞれを、厚さ2mmのガラス板((株)パルテック製)、ポリエチレンテレフタレートフィルム〔東レ社製、商品名:ルミラー、厚さ188μm〕及びポリカーボネートフィルム〔三省物産社製、商品名:レキサン8101、厚さ100μm〕の3種の被着体に、厚みが20μmになるように塗布し、接着剤層を設けた。

なお、実施例2および参考例1は、予め光開始剤として、γ-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.14gを添加しておき、接着剤層に紫外線を300mJ照射した。また、実施例3、5では、該接着剤層を10重量%水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬させて、エポキシ基を反応させた。

第1表に示す時間、23、相対湿度50%の条件下で硬化後、サンシャインウエザオメータWEL-SUN-HCH(スガ試験機(株)製)にて200時間の耐候促進試験を行ったのち、3種の被着体への密着性及び硬度を下記の方法に従って評価した。その結果を第1表に示す。

(5) 密着性

JIS K5400に準じてセロハン粘着テープ剥離試験(碁盤目法)により評価した。

○ 評価点数8~10

○ 評価点数4~6

× 評価点数0~2

(6) 硬度

接着剤層の表面を#0000のステールウールで5往復こすり、その表面を目視観察し、以下の基準で評価した。

○ 表面に傷がみられない

○ 表面の一部に傷がみられる。

10

20

30

40

50

× 表面全体に傷がみられる。

【0034】

比較例2～4

水ガラス3号(比較例2)、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(比較例3)及び比較例1で得られたポリオルガノシルセスキオキサン(比較例4)を用い、実施例6～10と同様にして、ガラス板、ポリエチレンテレフタレートフィルム及びポリカーボネートフィルムそれぞれに厚みが20 μ mになるように塗布し、接着剤層を設けた。

第1表に示す時間、23、相対湿度50%の条件下で硬化後、実施例6～10と同様にして、サンシャインウエザオメータで200時間の耐候促進試験を行ったのち、3種の被着体への密着性及び硬度を評価した。結果を第1表に示す。

【0035】

【表1】

第1表

		接着性成分	硬化時間(h)	ガラス板		PETフィルム		PCフィルム	
				密着性	硬度	密着性	硬度	密着性	硬度
実施例 (参考例)	6	実施例1	6	○	×	△	×	○	×
	7	実施例2	6	○	○	△	○	○	○
	8	実施例3	6	○	○	△	○	○	○
	—	参考例1	6	○	○	△	○	○	○
	10	実施例5	6	○	△	○	△	○	△
比較例	2	水ガラス3号	24	○	×	×	×	×	×
	3	MPTMS	24	○	×	△	×	△	×
	4	比較例1	6	×	×	×	×	△	×

PETフィルム:ポリエチレンテレフタレートフィルム

PCフィルム:ポリカーボネートフィルム

MPTMS:3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン

【0036】

【発明の効果】

本発明のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンは、新規な化合物であって、耐熱性や耐候性などに優れると共に、被着体との密着性の良好な湿気硬化型の接着剤組成物における接着成分などとして有用である。

本発明の接着剤組成物は、接着成分として上記のホウ素含有ポリオルガノシルセスキオキサンを含む湿気硬化型のものであって、有機-無機材料、有機-有機材料及び無機-無機材料を密着性よく接着させ、かつ耐熱性や耐候性などに優れている。

フロントページの続き

- (56)参考文献 米国特許第3379607(US,A)
特開昭64-69634(JP,A)
特開昭53-42300(JP,A)
特開2001-335700(JP,A)
特開2002-179800(JP,A)
特開平9-176322(JP,A)
特開平10-152561(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 77/00- 77/62
C08G 79/00- 79/14
C09J 183/00-183/16
C09J 185/00-185/04
CA(STN)
REGISTRY(STN)