

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7265630号  
(P7265630)

(45)発行日 令和5年4月26日(2023.4.26)

(24)登録日 令和5年4月18日(2023.4.18)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 65/336 (2006.01) C 0 8 G 65/336  
C 0 9 K 3/10 (2006.01) C 0 9 K 3/10 G

請求項の数 16 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-530157(P2021-530157)	(73)特許権者	521227388 万華化学集団股 フン 有限公司 WANHUA CHEMICAL GRO UP CO., LTD. 中国山東省烟台市経済技術開発区天山路 17号264006 No. 17, Tianshan Rd, YEDA Yantai, Shando ng 264006 China
(86)(22)出願日	平成30年12月27日(2018.12.27)	(73)特許権者	521227399 万華化学(寧波)有限公司 WANHUA CHEMICAL (NI NGBO) CO., LTD. 中国浙江省寧波市大 シャ 開発区環島 北路39号万華工業園315812 最終頁に続く
(65)公表番号	特表2022-509658(P2022-509658 A)		
(43)公表日	令和4年1月21日(2022.1.21)		
(86)国際出願番号	PCT/CN2018/124350		
(87)国際公開番号	WO2020/133062		
(87)国際公開日	令和2年7月2日(2020.7.2)		
審査請求日	令和3年5月26日(2021.5.26)		

(54)【発明の名称】 反応型シーラント樹脂の調製方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) ポリエーテルポリオール調製の調製：アルカリ触媒の作用下で、水酸基含有開始剤をエポキシ化合物と重合させて第1のポリエーテルポリオールを得る工程と、

(2) ポリエーテル変性：工程(1)で得られた第1のポリエーテルポリオールにアルコキシド化試薬を加えて二重結合含有のハロゲン化末端封鎖剤と反応させて二重結合末端ポリエーテルの粗製品を得、得られた粗製品を精製して変性ポリエーテル製品を得る工程と、

(3) シラン末端封鎖：工程(2)で得られた変性ポリエーテルを原料として、水素含有シランとヒドロシリル化触媒の作用下でシラン末端封鎖反応を行って目標生成物である反応型シーラント樹脂を得る工程と、を含み、

前記ヒドロシリル化触媒は、担持型白金金属触媒であり、前記担持型白金金属触媒は、軟質ポリウレタンフォームを担体として塩化白金酸溶液を含浸させ還元することにより得られ、前記軟質ポリウレタンフォームは、第2のポリエーテルポリオールを含む原料を発泡反応させて調製され、そのうち、第2のポリエーテルポリオールを調製するための重合性モノマーに分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドが含まれ、その重合性モノマーにおける含有量が1wt%~40wt%である反応型シーラント樹脂の調製方法。

【請求項2】

工程(1)において、前記第1のポリエーテルポリオールの分子量が3000~500000g/molであり、官能基数が2~8であり、

好ましくは、第1のポリエーテルポリオールは、分子量が8000～35000 g/molであり、官能基数が2～6である、ことを特徴とする請求項1に記載の調製方法。

【請求項3】

工程(1)において、第1のポリエーテルポリオールは、n段階の重合により得られ、 $n \geq 2$ であり、

各段階の重合における目標分子量を、順次に $M_1 \dots M_i \dots M_n$ とする場合、 $M_1 = 10000$  g/mol、且つ $M_i - M_{(i-1)} = 12000$  g/molであり、好ましくは $M_i - M_{(i-1)} = 10000$  g/molであり、そのうち、 $i$ が1～nの整数であり、 $i = 1$ の場合の $M_0$ が水酸基含有開始剤の分子量である、ことを特徴とする請求項1または2に記載の調製方法。

【請求項4】

$M_i = 10000$  g/molの場合、 $M_i - M_{(i-1)} = 5000$  g/molであり、好ましくは $M_i - M_{(i-1)} = 4000$  g/molである、ことを特徴とする請求項3に記載の調製方法。

【請求項5】

工程(1)において、前記エポキシ化合物は、エチレンオキシドおよびプロピレンオキシドまたはそれらの任意の割合の混合物であり、好ましくは、プロピレンオキシド、またはエチレンオキシドの含有量が15 wt%以下のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物である、ことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項6】

工程(1)において、前記水酸基含有開始剤は、分子量が400以下の小分子ポリオールであり、好ましくは、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グルコース、ショ糖、キシリトールのうちの1種または複数種であり、より好ましくは、1,2-プロパンジオールおよび/またはグリセリンであり、

好ましくは、工程(1)の反応系において、前記アルカリ触媒の含有量が10～100 ppmであり、好ましくは20～80 ppmであり、より好ましくは30～60 ppmであり、前記アルカリ触媒は、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルキル酸化物、複合金属シアン化物およびホスファゼン触媒のうちの1種または複数種であり、好ましくは複合金属シアン化物であり、

好ましくは、工程(1)において、第1のポリエーテルポリオールを調製するための反応温度が90～180℃であり、好ましくは、100～160℃であり、反応圧力が0.05～0.8 MPaであり、好ましくは0.2～0.6 MPaである、ことを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項7】

工程(2)において、前記アルコキシド化試薬が、アルカリ金属ナトリウム、水素化ナトリウムおよびナトリウムメトキシドのうちの1種または複数種であり、用いられる二重結合含有のハロゲン化物が、塩化アリルまたは塩化メチルアリルである、ことを特徴とする請求項1～6のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項8】

工程(2)において、前記アルコキシド化試薬の使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1～3:1であり、好ましくは1.2～2.4:1であり、前記二重結合含有のハロゲン化物の使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1～3:1であり、好ましくは1.2～2.4:1である、ことを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の調製方法。

【請求項9】

工程(2)において、前記ポリエーテルポリオールを変性して二重結合末端ポリエーテルを調製するための反応温度が80～160℃であり、好ましくは100～140℃であり、反応時間が3～18時間であり、好ましくは5～15時間である、ことを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載の調製方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 10】

工程(2)において、粗製品を精製する際に、まず、中和剤で中和した後、水および有機溶媒を添加し、そして合一分離機器で粗製品中の水を分離し、有機溶媒を蒸発除去して、変性ポリエーテル製品を得、

好ましくは、前記有機溶媒、水およびポリエーテル粗製品の質量比が0.1~3:0.1~2:1であり、好ましくは0.5~1.5:0.3~1:1であり、

好ましくは、前記中和剤は、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、および乳酸のうちの1種または複数種であり、好ましくは酢酸または乳酸であり、使用量がポリエーテル粗製品の質量に対して0.1~5wt%であり、好ましくは0.5~3wt%であり、

好ましくは、前記有機溶媒は、アルカン、ベンゼン系化合物またはニトリル系化合物であり、好ましくはn-ヘキサンである、ことを特徴とする請求項1~9のいずれか一項に記載の調製方法。

10

## 【請求項 11】

工程(3)において、前記水素含有シランは、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびメチルジエトキシシランのうちの1種または複数種の混合物であり、好ましくはメチルジメトキシシランおよび/またはトリメトキシシランであり、

好ましくは、前記水素含有シランの使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量とのモル比が0.9~2:1であり、好ましくは1~1.5:1であり、反応温度が50~140であり、好ましくは60~120であり、反応時間が1~8時間であり、好ましくは2~6時間である、ことを特徴とする請求項1~10のいずれか一項に記載の調製方法。

20

## 【請求項 12】

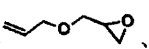
工程(3)において、担持型白金金属触媒の、白金含有量での使用量が0.1ppm~50ppmであり、好ましくは1ppm~30ppmである、ことを特徴とする請求項1~11のいずれか一項に記載の調製方法。

## 【請求項 13】

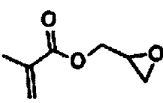
第2のポリエーテルポリオールを調製するための重合性モノマーに、分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドの含有量が10wt%~30wt%である、ことを特徴とする請求項1に記載の調製方法。

## 【請求項 14】

前記C=C二重結合を含有するエポキシドは、

アリルグリシジルエーテル 

メチルアリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、

メタクリル酸グリシジル 

40

のうちの1種または複数種である、ことを特徴とする請求項1に記載の調製方法。

## 【請求項 15】

前記第2のポリエーテルポリオールは、水酸基含有開始剤と前記分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドを含む重合性モノマーを、アルカリ触媒の作用下で重合させて得られ、前記第2のポリエーテルポリオールの分子量が700~10000g/molであり、公称官能基数が1~6であり、好ましくは2~6であり、

好ましくは、前記重合性モノマーは、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのうちの

50

少なくとも1種、および前記分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドからなり、さらに好ましくは、重合性モノマーを添加する過程で、まず、前記分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドを添加する、ことを特徴とする請求項1に記載の調製方法。

【請求項16】

含浸時、塩化白金酸溶液に軟質ポリウレタンフォームを添加し、反応温度10~80で含浸した後、還元剤を添加し、10~30h反応させた後、取り出して洗浄し、乾燥させて前記担持型白金金属触媒を得、

好ましくは、含浸溶液における塩化白金酸のモル量が $0.01 * n \sim 0.6 * n$ であり、nは、添加する軟質ポリウレタンフォームに含まれる不飽和度で計算する二重結合のモル量である、ことを特徴とする請求項1に記載の調製方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、シーラント分野に関し、特に、弾性シーラントの調製に主に用いられる反応型シーラント樹脂の調製方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1980年以来、都市建築の現代化発展、および建築機能に対する要求の向上に伴い、中国では、建築構造の目地シール用高性能シーラントは、種類および数量がますます多くなっている。最も早く建築に用いられたものは、ポリスルフィド型であり、その後、相次いでアクリル酸、シリコンおよびポリウレタン型のシーラントが開発されており、発展が非常に急速である。そのうち、シリコン型シーラントは、発展が最も速く、硬化速度が速く、耐高温および耐候性に優れるなどの利点を有するが、強度が低く、表面が塗装できないなどの欠陥がある。ポリウレタン型シーラントは、強度が高く、耐油・耐溶媒性および耐摩耗性がよいが、硬化過程で発泡しやすく、耐候性が悪く、接着にプライマーが必要となるなどの欠陥がある。市場の発展に伴い、シーラントの適応性および信頼性を効果的に改良し向上させるために、総合機能および経済性がより良いシーラントを要求している。

20

【0003】

反応型シーラントは、その硬化メカニズムが、触媒の作用下で、その末端アルコキシ基を空気における水と反応させ、小分子アルコールを除去し、主鎖を架橋させて三次元網目構造を形成することであるので、有機ケイ素およびポリウレタンの両方の利点が結び付けられている。近年、このような反応型シーラントは、ますます注目されており、欧米などの国家で広く適用されており、広い接着範囲及び基材に対する適応性を有するので、建築、自動車、軌道交通、コンテナ、機器製造及び産業などの各分野で用いられることで、広い応用見通しがあることを示している。

30

【0004】

末端封鎖反応型シーラントのベースポリマーは、末端シロキサンポリエーテルであり、現在、主に以下の方法により実現される。

【0005】

40

1、末端封鎖変性ポリウレタンシーラントは、末端-NCOポリエーテルプレポリマーとアリルアルコールを反応させて変性ポリエーテルを合成し、塩化白金酸の触媒作用下で、有機ケイ素化合物（例えば、メチルジメトキシシラン）とヒドロシリル化（hydro-silylation）反応させて末端シロキサンポリエーテルを調製する。用いられるポリエーテルの分子量が低く、調製された有機ケイ素変性ポリエーテルの主鎖に複数のウレタン基を含むので、水素結合を形成しやすく、ポリマーの粘度が大きく、シーラントを調製する時のフィラーの添加量が相対的に低減するが、混合操作も困難である。

【0006】

2、まず、一端が二重結合、一端が水酸基の高分子量ポリエーテルを合成した後、カップリング剤（例えば、ジイソシアネートなど）で、分子量がより大きな変性ポリエーテル

50

に倍増させ、末端封鎖プロセスにより末端シロキサンポリエーテルを調製する。用いられるポリエーテルの分子量が高く、分子鎖に含まれるウレタン基が少なく、カップリング剤で一回のカップリング反応を行うことができ、ポリマーの粘度にあまり影響せず、カップリング反応による副生成物がなく、プロセス操作が簡単であるが、製品にカップリング剤が残留するとともに、耐候性が悪い。

【0007】

3、Williams onエーテル合成法で、分子量の低い末端水酸基ポリエーテルとアルカリ金属またはアルカリ金属水酸化物を反応させ、ジクロロメタンでカップリングさせてその分子量を倍増させた後、塩化アリルと反応させて末端二重結合ポリエーテルを生成し、ヒドロシリル化反応により末端シロキサンポリエーテルを調製するが、ジクロロメタンで鎖延長した生成物の分子量分布が広く、直接的にシーラントの性能に影響を及ぼすとともに、2官能樹脂の調製にのみ使用できる。

10

【0008】

4、バイメタル触媒で高分子量の末端水酸基ポリエーテルを合成した後、ポリエーテルを変性し、ヒドロシリル化反応により末端シロキサンポリエーテルを調製するが、過程において副生成物である塩の除去が難点となるので、現在、合理的な解決策がない。

【発明の概要】

【0009】

本発明は、従来技術における不足に対して、反応型シーラント樹脂をより良く調製するために、反応型シーラント樹脂の調製方法を提供することを目的とする。

20

【0010】

上記した発明の目的を達成するために、本発明は、以下の技術案を講じた。

【0011】

反応型シーラント樹脂の調製方法であって、

(1)ポリエーテルポリオール調製：アルカリ触媒の作用下で、水酸基含有開始剤をエポキシ化合物と重合させて第1のポリエーテルポリオールを得る工程と、

(2)ポリエーテル変性：工程(1)で得られた第1のポリエーテルポリオールにアルコキシド化試薬を加えて二重結合含有のハロゲン化末端封鎖剤と反応させて二重結合末端ポリエーテルの粗製品を得、得られた粗製品を精製して変性ポリエーテル製品を得、精製時に、まず、中和剤で中和した後、水および有機溶媒を添加し、そして合一分離機器(c o a l e s c e n c e s e p a r a t o r)で分離し、溶媒を除去した後、変性ポリエーテル製品を得る工程と、

30

(3)シラン末端封鎖：工程(2)で得られた変性ポリエーテルを原料として、水素含有シランとヒドロシリル化触媒の作用下でシラン末端封鎖反応を行って目標生成物である反応型シーラント樹脂を得る工程と、を含む反応型シーラント樹脂の調製方法。

【0012】

ポリエーテルポリオール調製

【0013】

本発明の工程(1)において、第1のポリエーテルポリオールを調製するための水酸基含有開始剤、アルカリ触媒およびエポキシ化合物(重合性モノマーとも呼ばれる)は、いずれも当該分野でよく知られているポリエーテルポリオールを調製するための慣用原料であってもよい。そのうち、前記水酸基含有開始剤は、分子量が400以下の小分子1価アルコールまたは小分子ポリオール、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ショ糖、グルコース、およびキシリトールのうちの1種または複数種であってもよく、好ましくは1,2-プロパンジオールおよび/またはグリセリンである。

40

【0014】

前記アルカリ触媒は、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルキル酸化物、複合金属シアン化物およびホスファゼン触媒のうちの1種

50

または複数種であってもよく、好ましくは、前記アルカリ触媒は、複合金属シアン化物、例えばヘキサシアノコバルト酸亜鉛である。工程(1)の反応系において、前記アルカリ触媒の含有量が10~100ppmであってもよく、好ましくは20~80ppmであり、より好ましくは30~60ppmである。

#### 【0015】

前記エポキシ化合物は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、イソブチレンオキシドおよびテトラヒドロフランのうちの1種または複数種であってもよく、好ましくはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドであり、より好ましくはプロピレンオキシド、またはエチレンオキシドの含有量が15wt%以下のエチレンオキシドとプロピレンオキシドの混合物である。

10

#### 【0016】

一実施形態において、工程(1)において、ポリエーテルポリオールを調製するための反応温度が90~180であり、好ましくは100~160であり、反応圧力が0.05~0.8MPa、例えば0.1MPa、0.3MPaまたは0.5MPaであり、好ましくは0.2~0.6MPaである。

#### 【0017】

本発明の方法によれば、好ましくは、前記第1のポリエーテルポリオールの分子量が3000~50000g/molであり、官能基数が2~8であり、さらに好ましくは、第1のポリエーテルポリオールの分子量が8000~35000g/molであり、官能基数が2~6である。

20

#### 【0018】

ポリエーテルポリオールの調製は、当該分野でよく知られており、本発明では、好ましくは、工程(1)において、第1のポリエーテルポリオールは、n段階の重合により得られ、n=2、例えば4、6、8または10である。本発明では、「n段階の重合により」とは、前の段階の重合が完了した後、n段階の重合が完了するまで、一定量のエポキシドを添加して新たな段階の重合を継続することをいう。当業者にとっては、最終的なポリエーテルの目標分子量が大きいほど、nが大きく設定されてもよいことを理解する。例えば、最終的なポリエーテルの目標分子量が18000g/mol以上の場合、n=5であることが好ましい。検討によれば、段階的な重合により、1段階の重合に対して、目標生成物におけるポリエーテルポリオール分子同士の分子量の差を効果的に低下させ、分子量分布が狭いポリエーテルポリオールを得ることができることが分かった。各段階の重合における目標分子量を順次にM<sub>1</sub>...M<sub>i</sub>...M<sub>n</sub>とする場合、その重合経路は、水酸基含有開始剤-M<sub>1</sub>-...、...-M<sub>n</sub>と表され、M<sub>n</sub>が最終的なポリエーテルポリオール製品の目標分子量である。例えば、n=5の場合、その重合経路は、水酸基含有開始剤-M<sub>1</sub>-M<sub>2</sub>-M<sub>3</sub>-M<sub>4</sub>-M<sub>5</sub>と表され、好ましくは、M<sub>1</sub>=1000g/mol、且つM<sub>i</sub>-M<sub>(i-1)</sub>=1200g/mol、例えば2000、4000、6000、8000または10000g/molであり、即ち、隣接段階における目標分子量を差が大き過ぎるように設定すべきでなく、最終的なポリエーテルポリオール製品の分子量分布を低減することに有利である。そのうち、iが1~nの整数であり、例えばn=2の場合、iが1または2であり、n=3の場合、iが1、2または3であり、M<sub>0</sub>が開始剤の分子量を表す。

30

40

#### 【0019】

例えば、前記ポリエーテルポリオールの合成は、小分子ポリオールを開始剤として、段階的な重合プロセスにより、分子量分布が狭く、粘度が低く、分子量が高いポリエーテルポリオール製品を調製する。重合経路は、2官能アルコール-400g/mol-200

50

0 g / mol - 8 0 0 0 g / mol - 1 2 0 0 0 g / mol - 1 8 0 0 0 g / mol - 2 4 0 0 0 g / mol であるか、或いは3官能アルコール - 8 0 0 g / mol - 3 0 0 0 g / mol - 1 2 0 0 0 g / mol - 1 8 0 0 0 g / mol - 2 4 0 0 0 g / mol - 3 0 0 0 0 g / mol であるか、或いは4官能アルコールまたは5官能アルコールまたは6官能アルコール - 8 0 0 g / mol - 4 0 0 0 g / mol - 8 0 0 0 g / mol - 1 2 0 0 0 g / mol - 1 8 0 0 0 g / mol - 2 4 0 0 0 g / mol - 3 0 0 0 0 g / mol - 4 0 0 0 0 g / mol である。

#### 【0020】

本発明では、分布が狭く、粘度が低い製品を得るために、段階的な重合プロセスを用いて、原料の添加量を制御することにより中間体の分子量を制御することで、上記重合経路を実現する。具体的には、各段階で添加するエポキシドの平均分子量をX、水酸基含有開始剤の分子量をYとする場合（水酸基含有開始剤が混合物の場合は平均分子量である）、第i段階で添加すべきエポキシドのモル量が開始剤のモル量のZ倍であり、 $Z = (M_i - M(i-1)) / X$ を満たし、そのうちiが1～nの整数であり、i = 1の場合、 $M_0 = Y$ である。

10

#### 【0021】

ポリエーテルポリオール変性

#### 【0022】

本発明では、Williamson反応によりポリエーテルポリオールを変性して、二重結合末端ポリエーテルの粗製品を得る。上記変性処理に用いられるアルコキシド化試薬は、アルカリ金属、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシ化合物のうちの1種または複数種の組合せであってもよく、好ましくは、アルカリ金属ナトリウム、水素化ナトリウムまたはナトリウムメトキシドのうちの1種または複数種である。用いられるポリエーテル変性化合物である二重結合含有のハロゲン化物は、塩化アリルまたは塩化メチルアリルであることが好ましい。

20

#### 【0023】

一実施形態において、前記アルコキシド化試薬の使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量（すなわち、ポリエーテルポリオールにおける水酸基の合計モル量）とのモル比が1～3：1であり、好ましくは1.2～2.4：1、例えば1.5：1または2：1であり、前記二重結合含有のハロゲン化物の使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1～3：1であり、好ましくは1.2～2.4：1、例えば1.5：1または2：1である。

30

#### 【0024】

一実施形態において、前記ポリエーテルポリオールを変性して二重結合末端ポリエーテルを調製するための反応温度が80～160 であり、好ましくは100～140、例えば120 または130 であり、反応時間が3～18時間であり、好ましくは5～15時間、例えば8、10または12時間である。

#### 【0025】

変性により得られるものは二重結合末端ポリエーテルの粗製品であり、さらに精製して不純物を除去する必要がある。精製時、まず、中和剤で中和し、例えばpH値4～8になるまで中和した後、水および有機溶媒を添加し、そして合一分離機器で水（および溶解した塩）を分離し、さらに有機溶媒を除去して変性ポリエーテル製品を得る。例えば、減圧蒸留により有機溶媒を除去し、利用可能な装置は、薄膜蒸発器であってもよい。用いられる中和剤は、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、および乳酸のうちの1種または複数種であってもよく、好ましくは酢酸または乳酸であり、使用量がポリエーテル粗製品の使用量に対して0.1～5wt%であり、好ましくは0.5～3wt%、例えば1wt%または2wt%である。前記有機溶媒は、アルカン、ベンゼン系化合物またはニトリル系化合物であり、好ましくはn-ヘキサンであり、前記有機溶媒、水および粗製品の質量比は、0.1～3（例えば1または2）：0.1～2（例えば0.5、0.8または1.5）：1であり、好ましくは0.5～1.5：0.3～1：1である。

40

50

## 【 0 0 2 6 】

シラン末端封鎖

## 【 0 0 2 7 】

本発明では、上記変性ポリエーテルと水素含有シランとは、ヒドロシリル化触媒（例えばK a r s t e d t触媒）の作用下でシラン末端封鎖反応が行われる。当該末端封鎖反応は、反応型シーラント樹脂の調製によく用いられる。そのうち、用いられる水素含有シランは、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシランおよびメチルジエトキシシランのうちの1種または複数種であってもよいが、好ましくはメチルジメトキシシランおよび/またはトリメトキシシランである。一実施形態において、前記水素含有シランの使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量（すなわち、変性ポリエーテルにお

10

## 【 0 0 2 8 】

一実施形態において、前記ヒドロシリル化触媒は、ヒドロシリル化反応を触媒するための担持型白金金属触媒であり、白金含有量で、工程（3）の反応系における使用量が0.1 ppm ~ 50 ppmであり、好ましくは1 ppm ~ 30 ppm、例えば5 ppm、10 ppmまたは20 ppmである。

20

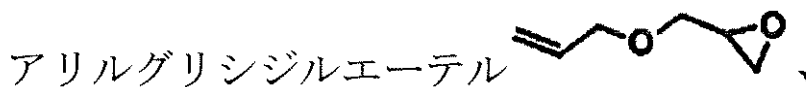
## 【 0 0 2 9 】

担持型白金金属触媒

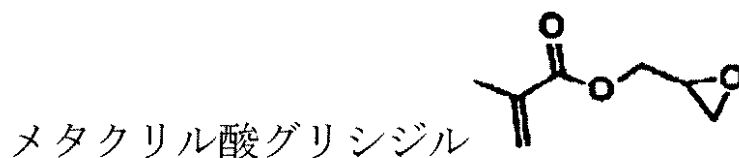
## 【 0 0 3 0 】

一実施形態において、前記担持型白金金属触媒は、軟質ポリウレタンフォームを担体として塩化白金酸溶液を含浸させ、還元し、乾燥させて得られる。前記軟質ポリウレタンフォームは、第2のポリエーテルポリオールを含む原料を発泡反応させて得られる。そのうち、第2のポリエーテルポリオールを調製するための重合性モノマーに分子にC=C二重結合を含有するエポキシドが含まれ、重合性モノマーにおける含有量が1 wt % ~ 40 wt %であり、好ましくは10 wt % ~ 30 wt %、例えば20 wt %である。好ましくは、前記C=C二重結合を含有するエポキシドは、

30



メチルアリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、



40

のうちの1種または複数種である。

## 【 0 0 3 1 】

一実施形態において、前記第2のポリエーテルポリオールは、水酸基含有開始剤と前記分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドを含む重合性モノマーを、アルカリ触媒の作用下で重合させて得られる。好ましくは、前記重合性モノマーは、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのうちの少なくとも1種、および前記分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドからなる。さらに好ましくは、重合性モノマーを添加する過程で、最後に添加した重合性モノマーは、前記分子中にC=C二重結合を含有するエポキシドを含まず

50



、例えば、まず、前記分子中に C = C 二重結合を含有するエポキシドを添加する。そのうち、前記水酸基含有開始剤、アルカリ触媒および反応条件は、前述の通りであってもよい。好ましくは、前記第 2 のポリエーテルポリオール分子量が、700 ~ 10000、例えば 1000、3000、5000 または 8000 であり、公称官能基数が 1 ~ 6 であり、好ましくは 2 ~ 6、例えば 3 または 5 である。得られた第 2 のポリエーテルポリオールをさらに精製して不純物を除去し、例えば、得られた第 2 のポリエーテルポリオールの粗製品（粗ポリエーテル）を中和した後、水、吸着剤および濾過助剤を添加し、濾過して精製した第 2 のポリエーテルポリオールを得る。一実施形態において、中和剤は、リン酸水溶液であってもよく、リン酸の使用量が粗ポリエーテルの合計質量に対して 0.1% ~ 1% であり、水の使用量が粗ポリエーテルの合計質量に対して 1% ~ 10% である。前記吸着剤は、ケイ酸マグネシウムであり、使用量が粗ポリエーテルの合計質量に対して 0.1% ~ 8% であり、前記濾過助剤は、珪藻土であり、使用量が粗ポリエーテルの合計質量に対して 0.01 ~ 1% である。

10

## 【0032】

前記軟質ポリウレタンフォームの配合および調製方法は、いずれも当業者に知られており、例えば、特許 CN 102408538 A などの関連文献に開示された軟質ポリウレタンフォームの配合および調製方法を参照することができる。一実施形態において、前記軟質ポリウレタンフォームは、以下の重量部での配合を用いて発泡して得られる。

## 【0033】

第 2 のポリエーテルポリオール：100 部（重量部、以下同じ）

20

## 【0034】

水：1 ~ 10 部

## 【0035】

物理発泡剤：0.01 ~ 50 部

## 【0036】

シリコンオイル：0 ~ 5 部

## 【0037】

架橋剤：0 ~ 5 部

## 【0038】

発泡触媒：0.01 ~ 1 部

30

## 【0039】

ゲル触媒：0.01 ~ 1 部

## 【0040】

酸化防止剤：0 ~ 1 部

## 【0041】

黄変防止剤：0 ~ 1 部

## 【0042】

イソシアネート：30 ~ 100 部

## 【0043】

イソシアネート指数：50 ~ 200。

40

## 【0044】

そのうち、物理発泡剤は、141b、ジクロロメタン、アセトンから選ばれる 1 種または複数種である。

## 【0045】

架橋剤は、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、グリセリン、トリメチロールプロパンから選ばれる 1 種または複数種である。

## 【0046】

発泡触媒は、第三級アミン系触媒、市販型番 A1、A33 などから選択することができ、触媒には、上記商品化された触媒が含まれるが、これらに限定されない。ゲル触媒は、スタナスオクトエート（T9）、スタナスジラウレート（T12）などから選択すること

50

ができ、上記商品化された触媒が含まれるが、これらに限定されない。

【0047】

酸化防止剤は、たとえば1135のようなヒンダードフェノール系製品から選ばれ、黄変防止剤は、リン酸エステル系製品から選ばれる。

【0048】

含浸時、塩化白金酸溶液に軟質ポリウレタンフォームを添加し、反応温度10～80、例えば20、40または60で含浸した後、還元剤を添加し、10～30h、例えば15、20または25h反応させた後、フォームを取り出し、溶媒で洗浄し、乾燥させた後、使用のための前記担持型白金金属触媒を得る。上記反応過程における圧力が特に限定されず、例えば、常圧またはマイクロ陽圧（常圧の10%以下）であってもよい。好ましくは、含浸溶液における塩化白金酸の物質量は、 $0.01 * n \sim 0.6 * n$ である（nは、添加する軟質ポリウレタンフォームに含まれる不飽和度で計算する二重結合の物質質量である）。

10

【0049】

塩化白金酸溶液に用いられる溶媒は、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロパノールのうちの1種または複数種であってもよく、洗浄に用いられる溶媒は、同様である。用いられる還元剤は、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのうちの1種または複数種であってもよく、還元剤の使用量が塩化白金酸の質量に対して100%～1000%であってもよい。

【0050】

本発明に記載される圧力は、いずれも絶対圧力であり、前記分子量は、特に説明のない限り、数平均分子量である。

20

【0051】

従来技術と比べ、本発明の有益な効果は以下の通りである。

【0052】

1. 本発明により調製される反応型シーラント樹脂は、小分子ポリオールを原料として、ポリエーテルポリオールの調製、変性および末端封鎖などのプロセスによって反応型シーラント樹脂をより良く調製する。特に、変性プロセスは、合一分離プロセスを用いて、濾過および固形廃棄物の処理などのプロセスの難題を回避する。

【0053】

2. 本発明により調製される反応型シーラント樹脂は、分子量分布が狭く、製品の粘度が低く、官能基の末端封鎖率が高いなどの特徴を有するため、使用しやすく、性能に優れており、直接的にシーラントの調製に用いられることができる。優れた力学性能、耐候性、耐汚性、良好な接着性および塗装可能性、低毒・環境保護などの性能を有しているため、主に弾性シーラントの調製に用いられ、建築、家庭用装飾、産業などの各分野で広く使用されている。

30

【0054】

3. 本発明における担持型白金金属触媒は、比表面積が高い軟質ポリウレタンフォームに担持されたKarstedt触媒であり、触媒配位子であるビニルブリッジが反応によりポリウレタンフォームに固定されるので、配位子によりキレート化された0価の白金触媒もよく担持されるとともに、脱落・流失しにくい。当該触媒は、比表面積が高く、回収しやすく、触媒効率がよく、触媒が失活しにくく、触媒の外形が制御できるなどの利点を有する担持型白金金属触媒であり、触媒の触媒効率がよく、特に、溶解性が高く、触媒が流失しやすく、失活系の付加反応、特にヒドロシリル化反応に適するとともに、フォームがモジュール化してカスタマイズできるため、触媒は、産業化拡大により適する。

40

【発明を実施するための形態】

【0055】

以下は、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲が以下の実施例に限定されることを理解すべきではない。本発明の上記方法構想から逸脱しない限り、当該分野における公知常識および慣用手段に基づいて行われるあらゆる切替えまたは変更

50

は、いずれも本発明の範囲に含まれるべきである。

【0056】

以下の実施例／比較例において、特に説明のない限り、用いられる試薬は、分析純であり、前記含有量は、質量含有量である。

【0057】

実施例または比較例に係る試験方法において、水酸基価の試験は、GB/T 12008.3-2009を参照して行われる。酸価の試験は、GB/T 12008.5-2010を参照して行われる。不飽和度は、GB/T 12008.6-2010を参照して測定される。含水量の試験は、GB/T 22313-2008（プラスチックがポリウレタンの製造に用いられるポリオールの含水量の測定）を参照して行われる。フォーム触媒の比表面積は、GB/T 19587-2004（ガス吸着BET法で固形物質比表面積を測定する）を参照して測定される。

10

【0058】

発泡触媒：A1、A33（アラジン試薬）であり、ゲル触媒は、スタナスオクトエート（T9）（アラジン試薬）から選ばれる。

【0059】

酸化防止剤は、ヒンダードフェノール系製品1135（BASF）から選ばれ、黄変防止剤は、リン酸エステル系黄変防止剤168（東莞同達化学工業製）から選ばれる。

【0060】

物理発泡剤は、ジクロロメタンであり、架橋剤は、ジエタノールアミンである。

20

【0061】

GPC計器型番がWaters-2707-1515-2414、設備メーカーがWaters、用いられるカラムが安捷倫PL1113-6500（300×7.5mm）である。分析試験方法は、0.04gのサンプルを量り、4mlのサンプルボトルに添加し、使い捨てスポイトでテトラヒドロフランを加えて、サンプルを1%程度の濃度に希釈し、0.45μmのナイロン濾過膜で濾過した後、GPC分析を行う。

【0062】

核磁気共鳴スペクトロメーター型番がAVANCE III 400MHz、設備メーカーがBrukerである。分析試験条件は、5mm BBOプローブ、試験型PROTON、パルスシーケンスzg30、スキャン回数64回、温度298Kである。

30

【0063】

担持型白金金属触媒の調製

【0064】

実施例1

【0065】

1Lの釜に、開始剤としてメタノール32g（1mol）を投入し、触媒である水酸化ナトリウム0.7gを添加し、窒素ガスで置換した。

【0066】

6.68gのアリルグリシジルエーテルを添加し、100℃に昇温し、0.05MPaに加圧して、1h反応させた。そして、460.92gのプロピレンオキシドを添加し、圧力が変化しなくなるまで反応させた後、エチレンオキシド200.4gを添加し、合計反応時間が1hである。反応圧力が変化しなくなった後、1h熟成した後、粗ポリエーテル生成物を得、粗ポリエーテルの合計質量に対して0.1%の中和剤であるリン酸、1%の水、0.1%の吸着剤であるケイ酸マグネシウムおよび0.01%の濾過助剤である珪藻土を添加し、濾過した後、精製された第2のポリエーテルポリオールを得た。

40

【0067】

測定により、製品の含水量、酸価が合格であり（水分<0.05%、酸価<0.1mg KOH/g、以下同じ）、水酸基価が80.1mg KOH/g（理論水酸基価80.14mg KOH/g）である。分子量が計算分子量700に達したことを証明し、測定された不飽和度が0.08mmol/g（理論不飽和度が0.084mmol/g）である。

50

## 【 0 0 6 8 】

軟質ポリウレタンフォームを調製するための配合は、以下の通りである。

## 【 0 0 6 9 】

第 2 のポリエーテルポリオール：100部（重量部、以下同じ）

## 【 0 0 7 0 】

水：3.3部

## 【 0 0 7 1 】

物理発泡剤：10部

## 【 0 0 7 2 】

シリコンオイル：0.5部

10

## 【 0 0 7 3 】

架橋剤：1部

## 【 0 0 7 4 】

発泡触媒：0.01部

## 【 0 0 7 5 】

ゲル触媒：0.02部

## 【 0 0 7 6 】

酸化防止剤：0.3部

## 【 0 0 7 7 】

黄変防止剤：0.2部

20

## 【 0 0 7 8 】

イソシアネート（TDI）：47部

## 【 0 0 7 9 】

イソシアネート指数：100

## 【 0 0 8 0 】

上記配合中のイソシアネート（TDI）以外の成分を予め均一に混合し、室温に冷却し、室温でイソシアネートを添加し、急速に攪拌した後、発泡型に投入し、発泡が完了し、老化が終了した後、離型させて、密度 $40\text{ kg/m}^3$ 、外観が白色で、通気性がよいフォームを調製した。実際に測定された製品の不飽和度が $0.05\text{ mmol/g}$ である。

## 【 0 0 8 1 】

100gのフォームを取り、 $1\text{ cm}^3$ の小塊に切断し、塩化白金酸（ $0.05\text{ mmol}$ ）、10gのトルエンを添加し、分散させた後、重炭酸ナトリウム $0.0205\text{ g}$ を添加した。反応温度 $10^\circ\text{C}$ で10h反応させた後、30gのトルエンでフォームを洗浄した後、 $50^\circ\text{C}$ で1h乾燥させて、最終的な担持型白金金属触媒を調製した。触媒の比表面積が $2300\text{ m}^2/\text{g}$ である。

30

## 【 0 0 8 2 】

当該触媒を検証するために、3Lの反応ボトルに、100gのアリルポリエーテル（分子量1000、二重結合官能基数2、不飽和度 $2\text{ mmol/g}$ ）を添加し、 $80^\circ\text{C}$ に加熱した。上記担持型白金金属触媒を反応器に添加した後、水素含有シリコンオイル（分子量2000、シリコン水素結合含有量 $0.1\text{ mmol/g}$ ） $2100\text{ g}$ （シリコン水素：二重結合=1.05：1）を添加し、1h反応させた後、触媒を取り出し、冷却させて排出した。不飽和度検出により、反応液の不飽和度が微量であるので、反応効率が極めて高いことを示している。

40

## 【 0 0 8 3 】

上記シラン末端封鎖反応を100回繰り返した。反応終了ごとに、触媒を調製する時に用いられる溶媒と同様な溶媒でフォームを洗浄し、サイクル寿命試験を検証したところ、反応収率が基本的に変化しないことを発見した（各回の反応収率同士の差が収率平均値の $\pm 0.5\%$ 以下）。

## 【 0 0 8 4 】

実施例 2

50

## 【0085】

1 Lの釜に、開始剤としてエタノール2.3 g (0.05 mol)、グリセロール4.6 g (0.05 mol)を投入し、触媒である水酸化カリウム10 gを添加し、窒素ガスで置換した。

## 【0086】

14 gのメチルアリルグリシジルエーテル、13.7 gのアクリル酸グリシジルを添加し、150 に昇温し、0.5 MPaに加圧して10 h反応させた。反応圧力が変化しなくなった後、5 h熟成させた後、粗ポリエーテル生成物を得、粗ポリエーテルの合計質量に対して1%の中和剤であるリン酸、10%の水、8%の吸着剤であるケイ酸マグネシウムおよび1%の濾過助剤である珪藻土を添加し、濾過した後、精製された第2のポリエーテルポリオールを得た。

10

## 【0087】

測定により、製品の含水量、酸価が合格であり、上記製品の測定された水酸基価が11.2 mg KOH / g (理論水酸基価11.22 mg KOH / g)であり、分子量が計算分子量10000に達したことを証明し、測定された不飽和度が0.022 mmol / g (理論不飽和度が0.235 mmol / g)である。

## 【0088】

軟質ポリウレタンフォームを調製するための配合は、以下の通りである。

## 【0089】

第2のポリエーテルポリオール：100部

20

## 【0090】

水：3.3部

## 【0091】

物理発泡剤：10部

## 【0092】

シリコンオイル：0.5部

## 【0093】

架橋剤：1部

## 【0094】

発泡触媒：0.01部

30

## 【0095】

ゲル触媒：0.02部

## 【0096】

酸化防止剤：0.3部

## 【0097】

黄変防止剤：0.2部

## 【0098】

イソシアネート(TDI)：47部

## 【0099】

イソシアネート指数：100

40

## 【0100】

密度40 kg / m<sup>3</sup>、外観が白色で、通気性がよいフォームを調製した。実際に測定された製品の不飽和度が0.15 mmol / gである。

## 【0101】

100 gのフォームを1 cm<sup>3</sup>の小塊に切断し、塩化白金酸(0.09 mol)、68.5 gの25%キシレンおよび75%のメタノールの混合溶媒を添加し、分散させた後、重炭酸カリウム36.9 gを添加した。反応温度80 で30 h反応させた後、205 gの上記溶媒でフォームを洗浄した後、120 で20 h乾燥させて、最終的な担持型白金金属触媒を調製した。触媒の比表面積が2100 m<sup>2</sup> / gである。

## 【0102】

50

## 実施例 3

## 【0103】

10 Lの釜に、開始剤として、エチレングリコールモノメチルエーテル0.38 g、1,2-プロパンジオールモノメチルエーテル0.45 g、ジエチレングリコールモノメチルエーテル2.4 g、エチレングリコール0.62 g、1,2-プロパンジオール/1,3-プロパンジオール3.04 g、ネオペンチルグリコール1.04 gおよび無水ソルビトール1.64 gを投入し、触媒であるナトリウムメトキシド2.5 gを添加し、窒素ガスで置換した。

## 【0104】

250 gのメチルアリルグリシジルエーテル、750 gのアクリル酸グリシジルを添加し、125 に昇温し、0.3 MPaに加圧して5 h反応させた。そして、80 gのプロピレンオキシドを添加し、圧力が変化しなくなるまで反応させ、合計反応時間が5 hであり、2.5 h熟成させた後、粗ポリエーテル生成物を得、粗ポリエーテルの合計質量に対して0.5%の中和剤であるリン酸、5%の水、4%の吸着剤であるケイ酸マグネシウムおよび0.5%の濾過助剤である珪藻土を添加し、濾過した後、精製された第2のポリエーテルポリオールを得た。

10

## 【0105】

測定により、製品の含水量、酸価が合格であり、水酸基価が21.4 mg KOH/g (理論水酸基価21.32 mg KOH/g)であり、分子量が計算分子量5000に達したことを証明し、測定された不飽和度が0.020 mmol/g (理論不飽和度0.235 mmol/g)である。

20

## 【0106】

軟質ポリウレタンフォームを調製するための配合は、以下の通りである。

## 【0107】

第2のポリエーテルポリオール：100部

## 【0108】

水：3.3部

## 【0109】

物理発泡剤：10部

## 【0110】

シリコンオイル：0.5部

30

## 【0111】

架橋剤：1部

## 【0112】

発泡触媒：0.01部

## 【0113】

ゲル触媒：0.02部

## 【0114】

酸化防止剤：0.3部

## 【0115】

黄変防止剤：0.2部

40

## 【0116】

イソシアネート(TDI)：47部

## 【0117】

イソシアネート指数：100

## 【0118】

密度40 kg/m<sup>3</sup>、外観が白色で、通気性がよいフォームを調製した。実際に測定された製品の不飽和度が0.15 mmol/gである。

## 【0119】

100 gのフォームを1 cm<sup>3</sup>の小塊に切断し、18.4 gの塩化白金酸(0.045

50

mol)、35.52gの50%エタノールおよび50%イソプロパノールの混合溶媒を添加し、分散させた後、重炭酸カリウム92gを添加した。反応温度45で20h反応させた後、106.56gの上記溶媒でフォームを洗浄した後、85で10h乾燥させて、最終的な担持型白金金属触媒を調製した。触媒の比表面積が2200m<sup>2</sup>/gである。

【0120】

実施例4

【0121】

10Lの釜に、開始剤として水1.8g、エチレングリコール0.62g、1,2-プロパンジオール3.04g、ネオペンチルグリコール1.04g、トリメチロールプロパン134g、ソルビトール1.82gおよびグルコース3.6gを添加し、触媒であるカリウムメトキシド2.5gを投入し、窒素ガスで置換した。

10

【0122】

27.5gのメチルアリルグリシジルエーテル、22.5gのメタクリル酸グリシジルを添加し、125に昇温し、0.3MPaに加圧して5h反応させた。そして、99gのエチレンオキシドを添加し、圧力が変化しなくなるまで反応させ、合計反応時間が5hである。反応圧力が変化しなくなった後、2.5h熟成させて粗ポリエーテル生成物を得、粗ポリエーテルの合計質量に対して1%の中和剤であるリン酸、10%の水、8%の吸着剤であるケイ酸マグネシウムおよび1%の濾過助剤である珪藻土を添加し、濾過した後、精製された第2のポリエーテルポリオールを得た。

20

【0123】

検出により、製品の含水量、酸価が合格であり、水酸基価が21.4mg KOH/g(理論水酸基価21.32mg KOH/g)であり、分子量が計算分子量5000に達したことを証明し、測定された不飽和度が0.020mmol/gである。

【0124】

軟質ポリウレタンフォームを調製するための配合は、以下の通りである。

【0125】

第2のポリエーテルポリオール：100部

【0126】

水：3.3部

【0127】

物理発泡剤：10部

【0128】

シリコンオイル：0.5部

【0129】

架橋剤：1部

【0130】

発泡触媒：0.01部

【0131】

ゲル触媒：0.02部

【0132】

酸化防止剤：0.3部

【0133】

黄変防止剤：0.2部

【0134】

イソシアネート(TDI)：47部

【0135】

イソシアネート指数：100

【0136】

密度40kg/m<sup>3</sup>、外観が白色で、通気性がよいフォームを調製した。実際に測定された製品の不飽和度が0.15mmol/gである。

50

## 【0137】

100 gのフォームを1 cm<sup>3</sup>の小塊に切断し、塩化白金酸(0.045 mol)、35.52 gの50%エタノールおよび50%イソプロパノールの混合溶媒を添加し、分散させた後、炭酸ナトリウム92 gを添加した。反応温度45 で20 h反応させた後、106.56 gの上記溶媒でフォームを洗浄した後、50 で10 h乾燥させて、最終的な担持型白金金属触媒を調製した。検出により、触媒の比表面積が2300 m<sup>2</sup>/gである。

## 【0138】

## 実施例5

## 【0139】

実施例5のプロセス条件は、エチレンオキシドの代わりにプロピレンオキシドを用い、炭酸カリウムを還元剤とする以外、基本的に実施例4と同様である。検出により、調製した触媒の比表面積が2100 m<sup>2</sup>/gである。

10

## 【0140】

## 反応型シーラント樹脂の調製

## 【0141】

以下の実施例6~10において、第1のポリエーテルポリオールを調製する際に、各段階で添加したエポキシドの平均分子量をX、水酸基含有開始剤の分子量をYとすれば、第i段階で添加すべきエポキシドのモル量が小分子ポリオール開始剤のモル量のZ倍であり、 $Z = (M_i - M_{(i-1)}) / X$ を満たし、そのうちiが1~nの整数であり、iが1である場合、 $M_0 = Y$ である。

20

## 【0142】

## 実施例6

## 【0143】

適量の1,2-プロパンジオールを反応釜に投入した。ヘキサシアノコバルト酸亜鉛を触媒として、使用量が30 ppmであり(反応時の反応系の合計重量に基づく、以下同じ)、反応温度を120、反応圧力を0.4 MPaとするように制御した。プロピレンオキシドを添加し、1,2-プロパンジオール-500 g/mol-2000 g/mol-8000 g/molの重合経路に応じて、第1のポリエーテルポリオールを調製した。GPC分析により、ポリエーテルの分子量が7950 g/mol、分子量分布が1.02、粘度が2000 cp@25 である。

30

## 【0144】

上記工程で得られた第1のポリエーテルポリオールを原料として、120 に昇温し、触媒である金属ナトリウムを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1.2:1である。そして、塩化アリルを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1.4:1である。恒温で12時間反応させて二重結合末端変性ポリエーテル粗製品を得た。その後、変性ポリエーテル粗製品の質量に対して0.5%の酢酸、50%のn-ヘキサン溶媒および30%の水を添加し、2時間攪拌して混合した。その後、合一分離機器で水を分離した後、薄膜蒸発器で減圧蒸留して有機溶媒を除去して、精製された変性ポリエーテル製品を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品の二重結合封鎖率>99.8%、粘度が2050 cp@25、分子量分布が1.073である。

40

## 【0145】

上記工程で得られた変性ポリエーテルを原料として、60 に昇温した。実施例1における担持型白金金属触媒を添加し、使用量が30 ppmである(白金含有量で、反応時の反応系の合計質量に基づく、以下同じ)。そして、メチルジメトキシシランを連続的に添加し、使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量とのモル比が1:1である。恒温で3時間反応させた後、最終製品である反応型シーラント樹脂を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品のシラン末端封鎖率>99.5%、粘度が2100 cp@25、分子量分布が1.073である。

## 【0146】

50



## 実施例 7

## 【0147】

適量の1, 2-プロパンジオールを反応釜に投入した。ヘキサシアノコバルト酸亜鉛を触媒として、使用量が30ppmであり、反応温度を160、反応圧力を0.2MPaとするように制御した。プロピレンオキシドおよびエチレンオキシドを添加し、エチレンオキシドの使用量がエポキシ化合物の全量に対して10%である。1, 3-プロパンジオール-500g/mol-2000g/mol-8000g/mol-12000g/mol-18000g/molの重合経路に応じて、第1のポリエーテルポリオールを調製した。GPC分析により、ポリエーテルの分子量が17800g/mol、分子量分布が1.105、粘度が16000cp@25である。

10

## 【0148】

上記工程で得られた第1のポリエーテルポリオールを原料として、100に昇温した。触媒である水素化ナトリウムを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が2:1である。そして、塩化メチルアリルを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1.8:1である。恒温で6時間反応させて二重結合末端変性ポリエーテル粗製品を得た。そして、変性ポリエーテル粗製品の質量に対して1%の酢酸、100%のn-ヘキサン溶媒および50%の水を添加し、2時間攪拌して混合した。そして、実施例6を参照して水および有機溶媒を分離して、最終的な変性ポリエーテル製品を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品の二重結合末端封鎖率>99.5%、粘度が16200cp@25、分子量分布が1.106である。

20

## 【0149】

上記工程で得られた変性ポリエーテルを原料として、80に昇温した。実施例7における担持型白金金属触媒を添加し、使用量が15ppmである。そして、トリメトキシシランを連続的に添加し、使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量とのモル比が1.2:1である。恒温で2時間反応させた後、最終製品である反応型シーラント樹脂を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品のシラン末端封鎖率>99.2%、粘度が16500cp@25、分子量分布が1.110である。

## 【0150】

## 実施例 8

## 【0151】

適量のグリセリンを反応釜に投入した。ヘキサシアノコバルト酸亜鉛を触媒として、使用量が50ppmであり、反応温度を110、反応圧力を0.3MPaとするように制御した。プロピレンオキシドを添加し、3官能アルコール-800g/mol-3000g/mol-12000g/mol-18000g/molの重合経路に応じて第1のポリエーテルポリオールを調製した。GPC分析により、ポリエーテルの分子量が17900g/mol、分子量分布が1.090、粘度が6000cp@25である。

30

## 【0152】

上記工程で得られた第1のポリエーテルポリオールを原料として、140に昇温した。触媒であるナトリウムメトキシドを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が2.4:1である。そして、塩化メチルアリルを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が2:1である。恒温で10時間反応させて二重結合末端変性ポリエーテル粗製品を得た。そして、変性ポリエーテル粗製品の質量に対して3%の酢酸、150%のn-ヘキサン溶媒および50%の水を添加し、2時間攪拌して混合した。そして、実施例6を参照して水および有機溶媒を除去して、最終的な変性ポリエーテル製品を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品の二重結合末端封鎖率>99.2%、粘度が6000cp@25、分子量分布が1.091である。

40

## 【0153】

上記工程で得られた変性ポリエーテルを原料として、120に昇温した。実施例3における担持型白金金属触媒を添加し、使用量が5ppmである。そして、トリメトキシシランを連続的に添加し、使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量とのモル比が1.3:

50

1である。恒温で4時間反応させて、最終製品である反応型シーラント樹脂を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品のシラン末端封鎖率 > 99%、粘度が6100 cp @ 25、分子量分布が1.093である。

【0154】

実施例9

【0155】

適量のソルビトールを反応釜に投入した。ヘキサシアノコバルト酸亜鉛を触媒として、使用量が30 ppmであり、反応温度を140、反応圧力を0.3 MPaとするように制御した。プロピレンオキシドを添加し、ソルビトール - 800 g/mol - 4000 g/mol - 8000 g/mol - 12000 g/mol - 18000 g/mol - 24000 g/mol - 30000 g/mol - 40000 g/molの重合経路に応じて第1のポリエーテルポリオールを調製した。GPC分析により、ポリエーテルの分子量が38000 g/mol、分子量分布が1.152、粘度が9000 cp @ 25 である。

10

【0156】

上記工程で得られた第1のポリエーテルポリオールを原料として、120 に昇温した。触媒である金属ナトリウムおよびナトリウムメトキシドを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が0.8 : 0.8 : 1である。そして、塩化メチルアリルを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1.6 : 1である。恒温で10時間反応させて二重結合末端変性ポリエーテル粗製品を得た。そして、変性ポリエーテル粗製品の質量に対して2%の酢酸、80%のn-ヘキサン溶媒および60%の水を添加し、2時間攪拌して混合した。そして、実施例6を参照して水および溶媒を除去して、最終的な変性ポリエーテル製品を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品の二重結合末端封鎖率 > 99.5%、粘度が9200 cp @ 25、分子量分布が1.159である。

20

【0157】

上記工程で得られた変性ポリエーテルを原料として、100 に昇温した。実施例4における担持型白金金属触媒を添加し、使用量が1 ppmである。そして、定量の水素含有シランを連続的に添加し、使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量とのモル比が1 : 1である。恒温で2時間反応させた後、最終製品である反応型シーラント樹脂を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品のシラン末端封鎖率 > 99.1%、粘度が9200 cp @ 25、分子量分布が1.160である。

30

【0158】

実施例10

【0159】

適量のグリセリンを反応釜に投入した。ヘキサシアノコバルト酸亜鉛を触媒として、使用量が30 ppmであり、反応温度を120、反応圧力を0.4 MPaとするように制御した。定量のプロピレンオキシドを添加し、3官能アルコール - 800 g/mol - 3000 g/mol - 12000 g/mol - 18000 g/mol - 24000 g/molの重合経路に応じて、第1のポリエーテルポリオールを調製した。GPC分析により、ポリエーテルの分子量が24200 g/mol、分子量分布が1.125、粘度が10000 cp @ 25 である。

40

【0160】

上記工程で得られた第1のポリエーテルポリオールを原料として、120 に昇温した。触媒であるナトリウムメトキシドを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1.8 : 1である。そして、塩化アリルを添加し、使用量とポリエーテルポリオールの水酸基当量とのモル比が1.8 : 1である。恒温で12時間反応させて二重結合末端変性ポリエーテル粗製品を得た。そして、変性ポリエーテル粗製品の質量に対して1.5%の酢酸、120%のn-ヘキサン溶媒および60%の水を添加し、2時間攪拌して混合した。そして、実施例6を参照して、水および溶媒を除去した後、最終的な変性ポリエーテルの製品を得た。核磁気共鳴およびGPC分析により、製品の二重結合末端

50

封鎖率 > 99.4%、粘度が 10100 cp@25、分子量分布が 1.126 である。

【0161】

上記工程で得られた変性ポリエーテルを原料として、100 に昇温した。実施例 5 における担持型白金金属触媒を添加し、使用量が 8 ppm である。そして、メチルジメトキシシランを連続的に添加し、使用量と変性ポリエーテルの二重結合当量とのモル比が 1.1 : 1 である。恒温で 6 時間反応させて、最終製品である反応型シーラント樹脂を得た。核磁気共鳴および GPC 分析により、製品のシラン末端封鎖率 > 99.2%、粘度が 10500 cp@25、分子量分布が 1.126 である。

【0162】

比較例 1

【0163】

1.5 mol のグリセリンを開始剤とする適量の分子量 1000 のポリエーテルポリオールを反応釜に投入した。そして、ヘキサシアノコバルト酸亜鉛を触媒として、使用量が 30 ppm であり、反応温度を 120、反応圧力を 0.4 MPa とするように制御した。定量のプロピレンオキシド（ポリエーテルポリオールの目標分子量 24000 に基づく）を添加して、直接的に反応させて、ポリエーテルポリオールを得た。

【0164】

実施例 10 における変性ポリエーテルを調製する方法と同様に、上記ポリエーテルポリオールを変性して精製し、二重結合末端の変性ポリエーテルポリオールを得た。GPC 分析により、ポリエーテルポリオールの分子量が 24800 g/mol、分子量分布が 1.20 である。

【0165】

1 mol の上記変性ポリエーテルポリオールを取り、100 に昇温した。3 mol のメチルジメトキシシランを添加し、触媒である塩化白金酸（Pt で、反応系における含有量が 8 ppm である）の作用下で反応させた。恒温で 6 時間反応させた後、シラン末端のポリアルコキシ化合物を生成した。GPC 分析により、生成物の分子量が 25100 g/mol、分子量分布が 1.20、製品の粘度が 15600 cp@25 である。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

39 Huandao Road (North), Wanhua Industrial Park  
Daxie Development Zone Ningbo, Zhejiang 315812  
China

(74)代理人 110001494

前田・鈴木国際特許弁理士法人

(72)発明者 鞠 昌迅

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

(72)発明者 劉 斌

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

(72)発明者 王 明永

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

(72)発明者 葉 天

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

(72)発明者 石 正陽

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

(72)発明者 黎 源

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

(72)発明者 華 衛 キ

中国山東省烟台市経済技術開発区天山路17号264006

審査官 三宅 澄也

(56)参考文献 特開2018-197287(JP,A)

特開2008-050510(JP,A)

特開平07-179744(JP,A)

特開2017-155225(JP,A)

(58)調査した分野 米国特許出願公開第2014/0288222(US,A1)

(Int.Cl., DB名)

C08G65/00-67/04