

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3672400号
(P3672400)

(45) 発行日 平成17年7月20日(2005.7.20)

(24) 登録日 平成17年4月28日(2005.4.28)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 8 L 75/12
C O 8 G 18/65
C O 8 G 18/83
C O 8 K 5/09C O 8 L 75/12
C O 8 G 18/65
C O 8 G 18/83
C O 8 K 5/09

Z

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-322662	(73) 特許権者	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成8年12月3日(1996.12.3)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
(65) 公開番号	特開平10-158504	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(43) 公開日	平成10年6月16日(1998.6.16)	(72) 発明者	井 坂 明 洋 神奈川県平塚市追分2番1号
審査請求日	平成14年12月5日(2002.12.5)	(72) 発明者	石 川 和 憲 神奈川県平塚市追分2番1号
			横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

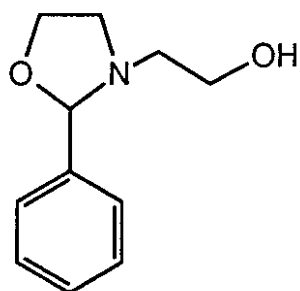
【請求項1】

(a) 下記式1で表される化合物を、ウレタンプレポリマーのNCO基/式1の化合物のOH基(モル比)がNCO/OH=100/5~100/60となるように、および、
(b) カルボン酸および/または前記カルボン酸のシリルエステルを、ウレタンプレポリマー100重量部に対して0.05~10重量部

含有するポリウレタン樹脂組成物であって、

前記カルボン酸が、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸から選ばれるポリウレタン樹脂組成物。

【化1】



(1)

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、貯蔵安定性、硬化性に優れる一液湿気硬化型ポリウレタン樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ウレタンの湿気硬化型潜在性硬化剤としては、オキサゾリジン系、エナミン系、シリルエーテル系、チオシリルエーテル系などが知られている。この中で、特にオキサゾリジン系が硬化性、貯蔵安定性のバランスのとれた硬化剤である（特公昭55-35407号公報、特公昭58-5913号公報、および特公昭58-5914号公報）。

20

【0003】

オキサゾリジン環の2位の置換基は、その加水分解速度に大きな影響を与えることが知られている。オキサゾリジン環の2位が2置換であると、加水分解が速すぎ、貯蔵安定性が悪い。そして、2位の置換基が無置換のフェニル基であると加水分解が遅いため、貯蔵安定性には優れるが、硬化性が悪い。また、2位の置換基が脂肪族炭化水素であると、比較的加水分解が速いが、添加量によっては貯蔵安定性が悪い。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、貯蔵安定性と硬化性に優れたポリウレタン樹脂組成物を提供しようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前述の問題を解決するために、単独では加水分解速度が遅いオキサゾリジン環の2位の置換基に無置換のフェニル基を有する化合物を使用し、その加水分解促進触媒として2-エチルヘキサン酸、オクタン酸から選ばれるカルボン酸またはそのシリルエステルを添加することにより本発明に至った。

40

【0006】

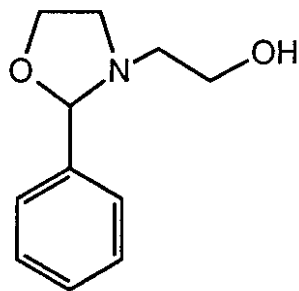
すなわち、本発明は、

(a) 下記式1で表される化合物を、ウレタンプレポリマーのNCO基/式1の化合物のOH基(モル比)がNCO/OH=100/5~100/60となるように、および、
 (b) カルボン酸および/または前記カルボン酸のシリルエステルを、ウレタンプレポリマー100重量部に対して0.05~10重量部含有するポリウレタン樹脂組成物であって、

前記カルボン酸が、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸から選ばれるポリウレタン樹脂組成物を提供する。

【化2】

50



(1)

10

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明をさらに詳細に説明する。

式1のオキサゾリジン¹は、ベンズアルデヒドとジエタノールアミンをベンゼンやトルエンを溶媒として使用し、反応温度100 ~ 150 で反応させることにより容易に合成される。式1のオキサゾリジン化合物は沸点が高いため蒸留による精製が困難である。そのため、ベンズアルデヒドをジエタノールアミンに対し1.1 ~ 1.3倍当量反応させ、反応終了後、過剰のベンズアルデヒドを減圧留去するのが好ましい。この方法により純度98%以上の式1のオキサゾリジンが得られる。

20

【0008】

式1のオキサゾリジンの本発明のポリウレタン樹脂組成物への添加法としては、式1のオキサゾリジンの水酸基は反応性が高いため、ウレタンプレポリマーと予め反応させて樹脂組成物の成分としても、配合時に式1のオキサゾリジンをウレタンプレポリマーと共に添加しても良い。予め反応させる場合は、室温 ~ 70 で2時間反応させる。添加量としては、ウレタンプレポリマーのNCO基に対しオキサゾリジンのOH基のモル比がNCO/OH = 100/5 ~ 100/60となる範囲で、特に100/20 ~ 100/50のモル比で添加することが好ましい。式1のオキサゾリジンの添加量が、OH基がウレタンプレポリマーのNCO基100モル%に対して5モル%未満では十分な硬化性は得られず、60モル%超では硬化不良を起こす。

30

【0009】

本発明においてオキサゾリジンの加水分解促進触媒として使用するカルボン酸としては、分散性の上から、室温で液体のものが好ましく、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸が用いられる。

【0010】

また、分散性を高める目的およびより貯蔵安定性を高めるために2-エチルヘキサン酸、オクタン酸をシリルエステルで保護して使用してもよい。シリルエステル化させることによりこれらのカルボン酸の融点を低下させることができる。これらのカルボン酸のシリルエステル自体には、オキサゾリジンの加水分解を促進させる働きはないが、水と容易に

40

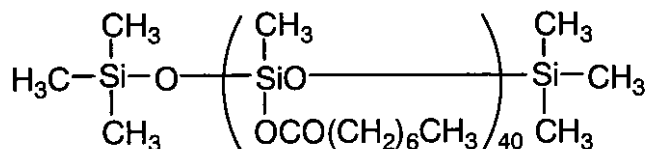
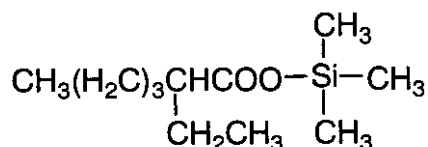
【0011】

これらのシリルエステルの合成法としては、種々の方法が知られているが(Protective Groups in Organic Synthesis、Theodora W. Greene著、John Wiley & Sons, New York, 1981)、本発明においてはカルボン酸ナトリウム塩とトリメチルシリルクロライドをn-ヘキサン、エーテルなどの溶媒を使用して合成される。または、メチルヒドロジェンポリシロキサンとカルボン酸とを白金などの触媒を用いて合成することができる。本発明では具体的には下記のようなカルボン酸シリルエステルを使用することができる。

【0012】

【化3】

50



10

【0013】

本発明に用いる 2 - エチルヘキサン酸、オクタン酸から選ばれるカルボン酸 および / または 該カルボン酸のシリルエステル の添加量としては、ウレタンプレポリマー 100 重量部に対し 0.05 ~ 5、特に 0.1 ~ 2 重量部添加することが硬化性、貯蔵安定性の点で好ましい。

20

【0014】

本発明のポリウレタン樹脂組成物に配合されるウレタンプレポリマーは、通常の一液型ポリウレタン樹脂組成物と同様、ポリオール化合物に過剰のポリイソシアネート化合物（すなわち、OH 基に対して過剰の NCO 基）を反応させて得られる反応生成物であって、一般に、0.5 ~ 5 重量% のイソシアネート基を分子末端に含有する。

【0015】

このようなウレタンプレポリマーを生成するポリイソシアネート化合物としては、通常の一液型ポリウレタン樹脂組成物と同様のものが各種例示され、具体的には、2, 4 - トリレンジイソシアネート (2, 4 - TDI)、2, 6 - トリレンジイソシアネート (2, 6 - TDI)、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (4, 4' - MDI)、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (2, 4' - MDI)、p - フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート (XDI)、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート (NDI) 等の芳香族ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート (TODI)；ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 等の脂肪族ポリイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、H₆XDI (水添 XDI)、H₁₂MDI (水添 MDI) 等の脂環式ポリイソシアネート；上記各ポリイソシアネートのカルボジイミド変性ポリイソシアネート、またはこれらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート等が好適に例示され、これらの 1 種あるいは 2 種以上の組み合わせとして使用される。

30

【0016】

他方、本発明に利用されるポリオールとは、通常の一液型ポリウレタン樹脂組成物と同様、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオールをいう。

40

具体的には、ポリエーテルポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、4, 4' - ジヒドロキシフェニルプロパン、4, 4' - ジヒドロキシフェニルメタンなどの 2 価アルコール；グリセリン、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、1, 2, 5 - ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の多価アルコール；エチレンジアミン、芳香族ジアミンなどのジアミン類；ソルビトールなどの糖類などの 1 種または 2 種以上に、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、

50

スチレンオキサイド等のアルキレンオキサイドの1種または2種以上を付加して得られるポリオール；ポリオキシテトラメチレンオキサイド等が挙げられる。

【0017】

また、ポリエステルポリオールは、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリオール、ポリカーボネートジオールに大別され、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、あるいはその他の低分子ポリオールの1種または2種以上と、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸、あるいはその他の低分子カルボン酸やオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合体；プロピオンラクトン、

10

【0018】

さらに、その他のポリオールとしては、主鎖が炭素-炭素結合よりなるポリオール、例えば、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素添加されたポリブタジエンポリオール等や、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール等の低分子ポリオールも好適に例示される。

【0019】

上述したポリオール化合物とポリイソシアネート化合物から末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを得る際のポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との混合割合は、通常、ポリオール化合物1当量(OH当量)当たり、ポリイソシアネート化合物1.2~5当量(NCO当量)、好ましくは1.5~3当量である。

20

また、このようなウレタンプレポリマーは、通常のウレタンプレポリマーと同様に、所定の量比で上記の2つの化合物を混合し、30~120、好ましくは50~100で加熱攪拌することによって製造される。

【0020】

本発明の一液型湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、基本的に上記の成分より構成されるが、必要に応じて、一液型ウレタン組成物に添加される各種の添加剤；例えば、ジオクチルフタレート等の可塑剤；フェノール系誘導体、芳香族アミン系誘導体、ピペリジン誘導体などの酸化防止剤；2-ヒドロキシベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸エステル系の紫外線吸収剤；フタロシアニン系などの有機顔料や無機顔料やインドール系、アクリジン系などの染料といった着色剤；二酸化チタン、カーボンブラック、クレイ等の充填剤；有機金属化合物やアミン等の硬化触媒(硬化促進剤)；またはミネラルスピリッツ、トルエン、キシレンといった溶剤などを添加してもよい。

30

フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、タルクあるいはこれらを脂肪酸、脂肪酸エステル、特願平08-76962号の明細書中に記載のウレタン処理剤で処理したものを添加してもよい。

さらに、特願平8-5871号の明細書中に記載の、メチルヒドロジェンポリシロキサンにステアリン酸やパルミチン酸を反応させた脱水剤を添加してもよい。

なお、これらの添加剤の配合量は、本発明の一液型湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物の用途に応じて、適宜決定すればよい。

40

【0021】

本発明のウレタン組成物の調製方法は特に限定されず、通常の一液型ウレタン組成物と同様に行えばよい。例えば、ウレタンプレポリマー、オルガノポリシロキサン、塩基性フィラー、および所望により可塑剤などを減圧下にて十分に混練し、均一に分散させることによって、調製することができる。

【0022】

本発明のポリウレタン樹脂組成物は、このような構成をとることにより貯蔵安定性、硬化性に優れる。このため、本発明に係る組成物は防水材料、シーラント、接着剤などに好適に用いることが出来る。

50

【0023】

以上、本発明の一液型湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物について詳細に説明したが、本発明は上記の例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の変更や改良を行うことが可能である。

【0024】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例になんら限定されるものではない。

(1) プレポリマーの合成

平均分子量 3,000 のポリプロピレングリコール 1,120 g、平均分子量 3,000 のポリプロピレントリオール 261 g、ジオクチルフタレート 520 g を攪拌機を備えた 2 L 反応容器に仕込み、90 で 5 時間減圧乾燥し、60 に冷却後トリレンジイソシアネート 122 g およびピスマス系触媒 15 mg を加え、80 で 12 時間攪拌し反応させてイソシアネート基含有率 0.93% のウレタンプレポリマーを合成した。 10

【0025】

(2) オキサゾリンの合成

表 1 のオキサゾリン I は、ベンズアルデヒド 1.1 モルとジエタノールアミン 1.0 モルをベンゼンを溶媒として 120 で反応させ、過剰のベンズアルデヒドを減圧留去して、純度 98% でオキサゾリン I を得た。一方、表 1 のオキサゾリン II は、2-メチルプロパナル 1.4 モルとジエタノールアミン 1.0 モルをベンゼンを溶媒として 120 で反応させ、過剰の 2-メチルプロパナル を減圧留去して、収率 95% でオキサゾリン II を得た。 20

【0026】

(3) ポリウレタン樹脂組成物の製造

上記のとおり合成したウレタンプレポリマー、オキサゾリンに他の添加剤や硬化剤を表 1 に記載のように加え、減圧下でプラネタリーミキサーで混練して、表 1 に記載の各種ポリウレタン樹脂組成物を得た。

【0027】

(4) 物性評価

得られた各一液型湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物について、製造直後の初期粘度、および 60 で 3 日放置後の粘度を B 型粘度計によって測定した。 30

貯蔵安定性は、60 で 3 日放置後の粘度が、製造直後の粘度を 1 としたときに何倍になったかを指標として評価した。

また、硬化性はタックフリータイムを指標とした。すなわち、表 1 記載の各一液型湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を各々ガラス板上に塗布し、20、相対湿度 65% の条件下で、ポリエチレンテレフタレートが上述した組成物に付着しなくなるまでの時間（硬化時間）を計測し、タックフリータイム（hr）として評価した。

結果を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

表 1

	実施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2		
ウレタンプレポリマー *1	100	100		100	100	100	100	100				
ウレタンプレポリマー			100							100	100	
ジオクチルフタレート	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
炭酸カルシウム *2	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
酸化チタン	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
2-エチルヘキサノ酸	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5	1					
2-エチルヘキサノ酸トリメチルシリル								0.5				
オキサゾリジン I *3			2									
オキサゾリジン II *4												1.8
NC0/OH(オキサゾリジン)	100/5	100/40	100/30	100/30	100/30	100/30	100/30	100/30	100/30	100/30	100/30	100/20
放置後の粘度 (倍数)	1.1	1.4	1.3	1.2	1.2	1.3	1.4	1.2	1.3	1.4	1.2	1.1
タックフリータイム (hr)	24	5	8	10	8	6	6	6	6	6	6	30

【0029】

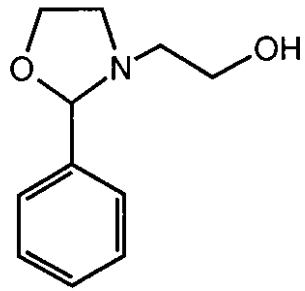
* 1 オキサゾリジン I をあらかじめプレポリマーと反応させた。

* 2 丸尾カルシウム、シーレッツ 200

【0030】

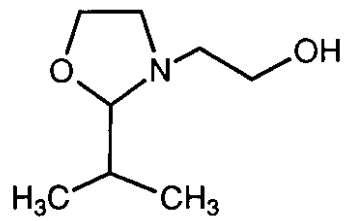
【化 4】

*3



10

*4



20

【 0 0 3 1 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明により貯蔵安定性、硬化性に優れる一液湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 細 田 浩 之

神奈川県平塚市追分2番1号

△株式会社 平塚製造所内

横浜ゴ

審査官 吉宗 亜弓

(56)参考文献 特開平06 - 293821 (JP, A)

特開平02 - 209914 (JP, A)

特開平08 - 034776 (JP, A)

特開平07 - 138336 (JP, A)

特開平09 - 169829 (JP, A)

特開平09 - 278857 (JP, A)

特開平10 - 101923 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08L 75/00- 75/16

C08G 18/00- 18/87

CA(STN)

REGISTRY(STN)