

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5386771号
(P5386771)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int.Cl.
C08G 18/22 (2006.01)

F I
C08G 18/22

請求項の数 6 (全 20 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2006-74994 (P2006-74994) (22) 出願日 平成18年3月17日 (2006.3.17) (65) 公開番号 特開2007-246829 (P2007-246829A) (43) 公開日 平成19年9月27日 (2007.9.27) 審査請求日 平成21年3月4日 (2009.3.4)</p>	<p>(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 (74) 代理人 100080159 弁理士 渡辺 望稔 (74) 代理人 100090217 弁理士 三和 晴子 (72) 発明者 旭 誠司 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 審査官 前田 孝泰</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機金属触媒およびこれを含有する2液型ポリウレタン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

有機酸ビスマスと有機酸カルシウムとを含み、

前記有機酸カルシウムのカルシウムの量が、前記有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0~10.0質量部であり、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との反応に使用される有機金属触媒。

【請求項2】

ポリイソシアネート化合物を含有する基剤と、

活性水素基を2個以上有する化合物と請求項1に記載の有機金属触媒とを含有する硬化剤とを有する2液型ポリウレタン組成物。

【請求項3】

ポリイソシアネート化合物を含有する基剤と、

活性水素基を2個以上有する化合物と有機酸カルシウムとを含有する硬化剤とを有する2液型ポリウレタン組成物であって、

前記基剤および前記硬化剤のうち的一方または両方に有機酸ビスマスが含有され、

前記有機酸ビスマスの含有量は、前記ポリイソシアネート化合物と前記活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して、ビスマス量換算で0.01~1質量部であり、

前記有機酸カルシウムのカルシウムの量が、前記有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0~10.0質量部であり、

前記有機酸ビスマスと前記有機酸カルシウムとは、前記ポリイソシアネート化合物と前記活性水素基を2個以上有する化合物との反応に使用される有機金属触媒である、2液型ポリウレタン組成物。

【請求項4】

前記ポリイソシアネート化合物が、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、前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、これらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート、及びウレタンプレポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項2または3に記載の2液型ポリウレタン組成物。

【請求項5】

前記基剤が、さらに、オキサゾリジン化合物を含有する請求項2～4のいずれかに記載の2液型ポリウレタン組成物。

【請求項6】

前記オキサゾリジン化合物の含有量が前記ポリイソシアネート化合物と前記活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して0.3～10質量部である請求項5に記載の2液型ポリウレタン組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機金属触媒およびこれを含有する2液型ポリウレタン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、シーリング材組成物として、ウレタンプレポリマーを含有する基剤と、ポリオールおよび硬化触媒を含有する硬化剤とを有する2液硬化型ポリウレタン組成物が知られている。これまで、硬化触媒としては、良好な硬化性の確保、水分との反応により発生する炭酸ガスによる発泡を抑える観点から有機酸鉛が用いられていた。

しかしながら、有機酸鉛は、環境や人体への悪影響が懸念されその使用が問題とされることから、代替触媒の検討がなされている。有機酸鉛に代わる硬化触媒としては、有機酸ビスマス等が提案されている。

【0003】

有機酸ビスマスを硬化触媒として含有するポリウレタン組成物として、例えば、特許文献1に、「末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー、硬化剤としてポリオール、硬化触媒として有機カルボン酸ビスマスと他の有機カルボン酸金属塩との混合物、および硬化触媒の安定剤としてカルボン酸を含有することを特徴とするシーリング材用ポリウレタン組成物。」が記載されている。

【0004】

特許文献2には、「(A)ジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートおよび/またはジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートの変成体を含有する主剤と、(B)活性水素化合物、(C)有機酸ビスマス塩および(D)脂肪酸カルシウム塩を含有する硬化剤とからなることを特徴とする二液硬化型ポリウレタン組成物。」が記載されている。

【0005】

特許文献3には、「ウレタンプレポリマー(A)を含む主剤と、ポリエーテルポリオール(B)を含む硬化剤とを含み、ウレタンプレポリマー(A)100重量部に対して、硬化触媒としてロジン酸ビスマスを0.6～4.7重量部、硬化助触媒としてオクチル酸カルシウムおよび/またはネオデカン酸カルシウムを0.03～1重量部および有機酸錫を0.003～0.3重量部含有する2液型ポリウレタンシーリング材組成物。」が記載されている。

【0006】

【特許文献1】特許第3696452号公報

10

20

30

40

50

【特許文献2】特開2003-40967号公報

【特許文献3】特開2003-165968号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1～2のポリウレタン組成物のように硬化剤が有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウムを含有する場合、組成物が水分の影響を受けて硬化遅延が起こり発泡やスリップのおそれが高まる、硬化後の物性低下が発生する、という問題点があることを、本発明者は見出した。

また、特許文献1について、硬化触媒の安定剤として含有されるカルボン酸がイソシアネートと反応して炭酸ガスを発生させる可能性が高く、特許文献1のシーリング材用ポリウレタン組成物が発泡しやすいこと、更に塗装を施した場合、塗膜を汚染する可能性があることを見出した。

また、本発明者は、特許文献3に記載されている発明の発泡性、可使時間、可使時間と硬化速度とのバランスについて改善の余地があることを見出した。

そこで、本発明は、発泡しにくく、十分な可使時間を有し、可使時間と硬化速度とのバランスに優れる2液型ポリウレタン組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、有機酸ビスマスと有機酸カルシウムとを特定の量で含む有機金属触媒を含有する2液型ポリウレタン組成物が、発泡しにくく、十分な可使時間を有し、可使時間と硬化速度とのバランスに優れることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

すなわち、本発明は、下記(1)～(6)を提供する。

(1) 有機酸ビスマスと有機酸カルシウムとを含み、

前記有機酸カルシウムのカルシウムの量が、前記有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0～10.0質量部であり、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との反応に使用される有機金属触媒。

(2) ポリイソシアネート化合物を含有する基剤と、

活性水素基を2個以上有する化合物と上記(1)に記載の有機金属触媒とを含有する硬化剤とを有する2液型ポリウレタン組成物(以下、「本発明の第1の態様の組成物」ということがある。)

(3) ポリイソシアネート化合物を含有する基剤と、

活性水素基を2個以上有する化合物と有機酸カルシウムとを含有する硬化剤とを有する2液型ポリウレタン組成物であって、

前記基剤および前記硬化剤のうち的一方または両方に有機酸ビスマスが含有され、

前記有機酸ビスマスの含有量は、前記ポリイソシアネート化合物と前記活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して、ビスマス量換算で0.01～1質量部であり、

前記有機酸カルシウムのカルシウムの量が、前記有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0～10.0質量部であり、

前記有機酸ビスマスと前記有機酸カルシウムとは、前記ポリイソシアネート化合物と前記活性水素基を2個以上有する化合物との反応に使用される有機金属触媒である、2液型ポリウレタン組成物(以下、「本発明の第2の態様の組成物」ということがある。)

(4) 前記ポリイソシアネート化合物が、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、前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、これらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネート、及びウレタンプレポリマーからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記(2)または(3)に記載の2液型ポリウレタン組成物。

10

20

30

40

50

(5) 前記基剤が、さらに、オキサゾリジン化合物を含有する上記(2)~(4)のいずれかに記載の2液型ポリウレタン組成物。

(6) 前記オキサゾリジン化合物の含有量が前記ポリイソシアネート化合物と前記活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して0.3~10質量部である上記(5)に記載の2液型ポリウレタン組成物。

【発明の効果】

【0010】

本発明の2液型ポリウレタン組成物は、発泡しにくく、十分な可使用時間を有し、可使用時間と硬化速度とのバランスに優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0011】

本発明について以下詳細に説明する。

まず、はじめに、本発明の有機金属触媒について説明する。

本発明の有機金属触媒は、

有機酸ビスマスと有機酸カルシウムとを含み、

前記有機酸カルシウムのカルシウムの量が、前記有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、1.0~10.0質量部であるものである。

【0012】

有機酸ビスマスについて以下に説明する。

本発明の有機金属触媒に含まれる有機酸ビスマスは、有機酸とビスマスとの塩であれば特に制限されない。

20

有機酸ビスマスの製造の際に使用される有機酸としては、例えば、オクチル酸、2-エチルヘキシル酸、ネオデカン酸、ドデカン酸、ネオドデカン酸、ケイ皮酸、p-オキシケイ皮酸などの鎖状脂肪族系カルボン酸；d-ピマル酸、イソ-d-ピマル酸、ポドカルピン酸、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ナフテン酸などの脂環族系カルボン酸；安息香酸、ナフトエ酸のような芳香族系カルボン酸が挙げられる。

【0013】

有機酸ビスマスとしては、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ロジン酸ビスマス等が挙げられる。なかでも、既に商用的に広く用いられているという観点から、オクチル酸ビスマス、ロジン酸ビスマスが好ましい。

30

有機酸ビスマスは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0014】

有機酸ビスマスはその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

また、有機酸ビスマスとして市販されているものを用いることができる。例えば、プキャット20T(ビスマス量：20質量%、日本化学産業社製)、プキャットB3(ビスマス量：3質量%、日本化学産業社製)、ネオスタンU660(ビスマス量：3質量%、日東化成社製)、ビスマスネオデカノエート(ビスマス量：20質量%、シェファードケミカル社製)が挙げられる。

40

【0015】

有機酸カルシウムについて以下に説明する。

本発明の有機金属触媒に含まれる有機酸カルシウムは、有機酸とカルシウムとの塩であれば特に制限されない。

有機酸カルシウムの製造の際に使用される有機酸は、上記と同義である。

有機酸カルシウムとしては、例えば、脂肪族系カルボン酸カルシウムが挙げられる。具体的には、例えば、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸カルシウム、ネオデカン酸カルシウムのような鎖状脂肪族系カルボン酸カルシウム；ナフテン酸カルシウムのような脂環族系カルボン酸カルシウムが挙げられる。

なかでも、有機酸カルシウムは、オクチル酸カルシウムおよびネオデカン酸カルシウム

50

が好ましい。

有機酸カルシウムは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0016】

有機酸カルシウムはその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

また、有機酸カルシウムとして市販されているものを用いることができる。例えば、ニッカオクチックスCa5%(T)(カルシウム量：5質量%、日本化学産業社製)、ナフテックスCa3%(T)(カルシウム量：3質量%、日本化学産業社製)、プキャットCa-5B(カルシウム量：5質量%、日本化学産業社製)が挙げられる。

10

【0017】

本発明の有機金属触媒において、有機酸カルシウムのカルシウムの量は、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、1.0~10.0質量部である。このような範囲の場合、有機酸カルシウムは有機酸ビスマスが水によって失活するのを防ぐことができる。有機酸ビスマスが水によって失活するのをより防ぐことができるという観点から、有機酸カルシウムのカルシウムの量は、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0~8.0質量部であるのが好ましく、4.0~6.0質量部であるのがより好ましい。

【0018】

本発明の有機金属触媒は、更に、有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩を含むことができる。

20

有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩は、有機酸とビスマスおよびカルシウム以外の金属との塩であれば特に制限されない。

このような有機酸金属塩の製造に使用される有機酸は、上記と同義である。

【0019】

有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩としては、例えば、上記と同様の有機酸と金属(例えば、錫、チタン、ジルコニウム、亜鉛、鉄、コバルト)との塩が挙げられる。

【0020】

また、有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩を構成する金属は、有機酸ビスマスとの共存下において良好な触媒作用を有する有機酸金属塩となり、可使用時間と硬化速度が良好となる理由から、メンデレーエフ周期表の1~3族の金属のいずれかであるのが好ましく、カリウムおよびセリウムからなる群から選択される少なくとも1種であるのがより好ましい。

30

有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩は、有機酸ビスマスとの共存下において良好な触媒作用を有する有機酸金属塩となり、可使用時間と硬化速度が良好となる理由から、2-エチルヘキシル酸カリウム、2-エチルヘキシル酸セリウムが好ましい。

有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0021】

有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩はその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

40

また、有機酸ビスマスおよび有機酸カルシウム以外の有機酸金属塩として市販されているものを用いることができる。例えば、プキャット15G(カリウム量：15質量%、日本化学産業社製)が挙げられる。

【0022】

本発明の有機金属触媒は、その目的を損ねない範囲で、添加剤を含むことができる。添加剤は、次に述べる本発明の2液型ポリウレタン組成物と同様である。

【0023】

本発明の有機金属触媒は、その製造について特に制限されない。例えば、従来公知のも

50

のが挙げられる。具体的には、例えば、有機酸ビスマスと有機酸カルシウムとを上記の量比で混合させる方法が挙げられる。

【0024】

本発明の有機金属触媒は、有機酸ビスマスを含むことにより、環境や人体への悪影響が懸念される鉛化合物を用いる必要がない。また、本発明の有機金属触媒は有機酸カルシウムのカルシウムの量が有機酸ビスマスのビスマスに対して上記の量となるように有機酸カルシウムを含むことにより、有機酸ビスマスが水によって失活するのを防ぐことができる。

【0025】

本発明の有機金属触媒の用途は、特に限定されないが、ポリウレタン組成物の硬化触媒として好適に用いることができる。

本発明の有機金属触媒を含有するポリウレタン組成物は、発泡しにくく、十分な可使用時間を有し、可使用時間と硬化速度とのバランスに優れるものとなりうる。

【0026】

本発明の有機金属触媒をポリウレタン組成物の硬化触媒として使用し、有機酸カルシウムのカルシウムの量が、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、1.0~10.0質量部である場合、得られるポリウレタン組成物は発泡しにくく、十分な可使用時間を有し、可使用時間と硬化速度とのバランスに優れるものとなる。ポリウレタン組成物がより発泡しにくく、より十分な可使用時間を有し、より可使用時間と硬化速度とのバランスに優れるという観点から、有機酸カルシウムのカルシウムの量は、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0~8.0質量部であるのが好ましく、4.0~6.0質量部であるのがより好ましい。

また、本発明の有機金属触媒をポリウレタン組成物の硬化触媒として使用し、有機酸カルシウムのカルシウムの量が、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、10.0質量部を超える場合、組成物の可使用時間を確保するには有機酸ビスマスの量が少なくなりすぎ発泡の危険性が高まり、更に、コスト面で不利である。

【0027】

本発明の有機金属触媒はその使用方法について特に制限されない。例えば、1液型ポリウレタン組成物に本発明の有機金属触媒を添加する方法、2液型ポリウレタン組成物の基剤（基剤はポリイソシアネート化合物を含有する。）および硬化剤（硬化剤は活性水素基を2個以上有する化合物を含有する。）のうちの少なくとも一方に、本発明の有機金属触媒を添加する方法が挙げられる。なかでも、貯蔵安定性の観点から、2液型ポリウレタン組成物の硬化剤に本発明の有機金属触媒を添加するのが好ましい。

【0028】

次に、本発明の第1の態様の組成物について以下に説明する。

本発明の第1の態様の組成物は、

ポリイソシアネート化合物を含有する基剤と、

活性水素基を2個以上有する化合物と本発明の有機金属触媒とを含有する硬化剤とを有する組成物である。

【0029】

基剤について以下に説明する。

本発明の第1の態様の組成物に用いられる基剤は、ポリイソシアネート化合物を含有するものであれば特に限定されない。

【0030】

ポリイソシアネート化合物は、イソシアネート基を2個以上有するものであれば特に制限されない。例えば、ウレタンプレポリマー、低分子量のポリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0031】

ウレタンプレポリマーとしては、例えば、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを、ヒドロキシ基に対してイソシアネート基（NCO基）が過剰となるように反応さ

10

20

30

40

50

せて得られる反応生成物が挙げられる。ウレタンプレポリマーは、0.5～5質量%のNCO基を分子末端に含有することができる。

【0032】

ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリイソシアネート化合物は、分子内にイソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。例えば、TDI（例えば、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)）、MDI（例えば、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)）、1,4-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)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、トリジンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリフェニルメタントリイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TM HD I)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBDI)などの脂肪族ポリイソシアネート；トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H₆XD I)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MD I)など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挙げられる。

【0033】

これらのうち、キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TM HD I)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H₆XD I)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MD I)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルナンジイソシアネートメチル(NBDI)であるのが、入手が容易である理由から好ましい。

また、キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)であるのが、比較的安価である理由から好ましい。

キシリレンジイソシアネート(XDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)であるのが、反応性が高い理由から好ましい。

得られる組成物の粘度が低くなるという観点から、トリレンジイソシアネート(TDI)が好ましい。

これらは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0034】

ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリオール化合物は、ヒドロキシ基を2個以上有するものであれば特に限定されない。例えば、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等が挙げられる。

なかでも、得られるウレタンプレポリマーの粘度が低く、作業性に優れ、硬化物が耐水性に優れたものとなる等の理由から、ポリエーテルポリオールが好ましい。

【0035】

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、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、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、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールから選ばれる少なくとも

1種に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ポリオキシテトラメチレンオキサイドなどから選ばれる少なくとも1種を付加させて得られるポリオール等が挙げられる。

【0036】

ポリエステルポリオールとしては、例えば、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、グリセリン、1,1,1-トリメチロールプロパン、その他の低分子ポリオールなどから選ばれる少なくとも1種と、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、ダイマー酸、その他の低分子脂肪族カルボン酸やオリゴマー酸などから選ばれる少なくとも1種との縮合重合体；プロピオンラクトン、バレロラクトンなどの開環重合体が挙げられる。

10

【0037】

その他のポリオールとしては、例えば、ポリマーポリオール、ポリカーボネートポリオール；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；アクリルポリオール；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が挙げられる。

【0038】

ウレタンプレポリマーとしては、上記で例示した各種ポリオール化合物と過剰量のポリイソシアネート化合物とを反応させることにより得られる反応生成物が挙げられる。

これらのうち、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)およびジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)からなる群より選択される少なくとも1種と、ポリプロピレングリコール(PPG)を反応させて得られる反応生成物が好ましい。

20

【0039】

ウレタンプレポリマーを製造する際のポリイソシアネート化合物とポリオール化合物との量は、NCO基/OH基(当量比)が、1.2~2.5となるのが好ましく、1.5~2.2となるのがより好ましい。当量比がこのような範囲である場合、得られるウレタンプレポリマーの粘度が適当となり、組成物がより発泡しにくくなる。

【0040】

ウレタンプレポリマーは、その製造について特に制限されない。例えば、上述の当量比のポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを、50~100で加熱かくはんすることによって行うことができる。また、必要に応じて、例えば、有機錫化合物、有機ビスマス、アミン等のウレタン化触媒を用いることができる。

30

【0041】

基剤に含有されるポリイソシアネート化合物としての低分子量のポリイソシアネート化合物は、特に制限されない。例えば、上記のウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリイソシアネート化合物が挙げられる。

なかでも、ポリイソシアネート化合物は、ウレタンプレポリマーの粘度が低いという観点から、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとポリオールとのウレタンプレポリマーが好ましい。

40

ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0042】

硬化剤について以下に説明する。

本発明の第1の態様の組成物に用いられる硬化剤は、活性水素基を2個以上有する化合物と本発明の有機金属触媒とを含有するものであれば特に限定されない。

【0043】

硬化剤に含有される活性水素基を2個以上有する化合物としては、例えば、ヒドロキシ基、メルカプト基およびアミノ基(イミノ基も含む、以下同様。)からなる群から選択される少なくとも1種の置換基を分子内に2個以上有する化合物が挙げられる。例えば、ヒ

50

ドロキシ基を2個以上有するポリオール化合物、メルカプト基を2個以上有するポリチオール化合物、アミノ基を2個以上有するポリアミン化合物が挙げられる。ポリオール化合物が好ましい態様の1つとして挙げられる。

【0044】

ポリオール化合物としては、例えば、上述のウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリオール化合物が挙げられる。

これらのうち、入手のしやすさ、硬化物の伸びと強度のバランス、価格の観点から、ポリプロピレングリコール（PPG）であることが好ましい。

【0045】

ポリチオール化合物としては、例えば、メタンジチオール、1,3-ブタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、1,3-ベンゼンジチオール、1,4-ベンゼンジチオール、1,10-デカンジチオール、1,2-エタンジチオール、1,6-ヘキサンジチオール、1,9-ノナンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,2-プロパンジチオール、1,3-プロパンジチオール、トルエン-3,4-ジチオール、3,6-ジクロロ-1,2-ベンゼンジチオール、1,5-ナフタレンジチオール、1,2-ベンゼンジメタンチオール、1,3-ベンゼンジメタンチオール、1,4-ベンゼンジメタンチオール、4,4'-チオビスベンゼンチオール、2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾール、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、1,5-ジメルカプト-3-チアペンタン、2-ジ-n-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン等が挙げられる。

10

20

【0046】

ポリアミン化合物としては、例えば、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、キシリレンジアミン、テトラメチルキシリレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、トリエチレントトラミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジイソプロピルエチレンジアミン、N,N-ジメチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジイソプロピル-1,3-プロパンジアミン、N,N-ジメチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N-ジエチル-1,6-ヘキサレンジアミン、N,N,N-トリメチルビス（ヘキサメチレン）トリアミン等が挙げられる。

30

活性水素基を2個以上有する化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0047】

本発明の第1の態様の組成物において、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との含有量は、活性水素基を2個以上有する化合物中の活性水素基に対する、ポリイソシアネート化合物中のイソシアネート基の比の値〔イソシアネート基/活性水素基（当量比）〕が、1.2~2.5となるのが好ましく、1.5~2.2となるのがより好ましい。当量比がこのような範囲である場合、得られるポリウレタンの粘度が適

40

【0048】

硬化剤に含有される有機金属触媒は、本発明の有機金属触媒であれば特に制限されない。本発明の有機金属触媒は、上述のとおりである。

【0049】

有機酸ビスマスの含有量は、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して、ビスマス量換算で0.01~1質量部であるのが好ましく、0.01~0.5質量部であるのがより好ましい。有機酸ビスマスのビスマスの含有量がこのような範囲である場合、得られる組成物の硬化速度に優れ、より発泡しにくくなる。

50

【0050】

有機酸カルシウムの含有量は、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して、カルシウム量換算で0.01~2質量部であるのが好ましく、0.02~1質量部であるのがより好ましい。有機酸カルシウムのカルシウムの含有量がこの範囲である場合、有機酸ビスマスが水によって失活するのをより防ぎ、得られる組成物の表面硬化性や深部硬化性に優れ、有機酸ビスマスの添加量を低減することができる。

【0051】

本発明の第1の態様の組成物において、基剤は、さらに、オキサゾリジン化合物を含有することができる。

オキサゾリジン化合物は、分子内にオキサゾリジン環を1個以上有する化合物であれば特に限定されない。

【0052】

オキサゾリジン化合物としては、例えば、N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジン、カーボネートオキサゾリジン、エステルオキサゾリジン、オキサゾリジン環とイソシアネート基とを有する化合物(以下、「イソシアネートオキサゾリジン化合物」という。)、オキサゾリジンシリルエーテル等が挙げられる。

【0053】

なかでも、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との硬化反応を阻害しないという理由から、イソシアネートオキサゾリジン化合物が好ましい。

【0054】

イソシアネートオキサゾリジン化合物は、オキサゾリジン環とイソシアネート基とを有するものであれば特に制限されない。例えば、オキサゾリジン環およびヒドロキシ基を有する化合物と、2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物との反応生成物が挙げられる。

【0055】

イソシアネートオキサゾリジン化合物の製造の際に使用されるオキサゾリジン環およびヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、N-ヒドロキシアルキルオキサゾリジンが挙げられる。具体的には、例えば、3-(2-ヒドロキシエチル)-2-(1-メチルブチル)オキサゾリジン、2-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン

が挙げられる。
なかでも、加水分解速度と貯蔵安定性のバランスがウレタン系シーリング材に好適に用いられる程度となる理由から、3-(2-ヒドロキシエチル)-2-(1-メチルブチル)オキサゾリジンおよび/または2-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジンであるのが好ましい。

オキサゾリジン環およびヒドロキシ基を有する化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0056】

イソシアネートオキサゾリジン化合物の製造の際に使用されるポリイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、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などの芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネートなど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などの脂環式ポリイソシアネート；キシレンジイソシアネートなどの芳香族脂肪族ポリイソシアネート；およびこれらのカルボジイミド変性またはイソシアヌレート変性ポリイソシアネートが挙げられる。

なかでも、キシリレンジイソシアネート(XDI)であるのが反応性の高さや安全性の観点から好ましい。また、入手しやすく安価である理由からは、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)およびトリレンジイソシアネート(TDI)であるのが好ましい。

ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0057】

イソシアネートオキサゾリジン化合物を製造する際の、オキサゾリジン環およびヒドロキシ基を有する化合物とポリイソシアネート化合物との量比は、オキサゾリジン環およびヒドロキシ基を有する化合物のヒドロキシル基1モルあたりポリイソシアネート化合物を1モルで反応させるのがよい。

【0058】

オキサゾリジン環およびヒドロキシ基を有する化合物とポリイソシアネート化合物との反応としては、例えば、反応温度50 ~ 100 程度で、常圧下で行うことができる。合成の際には、粘度を下げる目的でトルエン、キシレン等の溶剤を使用することができる。

10

【0059】

イソシアネートオキサゾリジン化合物としては、例えば、3-(2-ヒドロキシエチル)-2-(1-メチルブチル)オキサゾリジンおよび/または2-フェニル-3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジンと、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ジフェニルメタジイソシアネート(MDI)およびトリレンジイソシアネート(TDI)からなる群から選ばれる少なくとも1種との反応生成物が挙げられる。

なかでも、プレポリマーの粘度の観点からTDIの反応生成物が好ましく、人体への安全性の面からMDIの反応生成物が好ましい。

【0060】

20

オキサゾリジン化合物の含有量は、打設後の表面タックおよび内部発泡の発生を抑制し、貯蔵後の物性の低下を低減することができるという観点から、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して、0.3~10質量部であるのが好ましく、0.5~8質量部であるのがより好ましい。

【0061】

基剤がオキサゾリジン化合物を含有する場合、より十分な可使時間を有し、打設後の表面タックおよび内部発泡の発生を抑制し、貯蔵後の物性の低下を低減することができる。これは、湿気(水)によるオキサゾリジン環の開環が、結果として加水分解による有機酸ビスマスの失活を防ぎ、また、オキサゾリジン環の開裂により生じるアミノ基およびヒドロキシ基が硬化反応にも寄与することができるためであると考えられる。

30

【0062】

本発明の第1の態様の組成物は、上記各成分に加え、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、溶剤、可塑剤、充填剤、硬化触媒(有機酸ビスマス、有機酸カルシウムおよび有機酸鉛を除く)、チクソトロピー性付与剤、シランカップリング剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、分散剤、脱水剤、紫外線吸収剤が挙げられる。

【0063】

溶剤としては、例えば、ヘキサン、トルエンなどの炭化水素系；テトラクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系；酢酸エチルなどのエステル系、ミネラルスピリットが挙げられる。

40

【0064】

なかでも、揮発速度が適当であるという観点から、ミネラルスピリットが好ましい。

ミネラルスピリットは硬化剤に添加するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

ミネラルスピリットの含有量は、活性水素基を2個以上有する化合物100質量部に対して、0.1~50質量部であるのが好ましく、1~20質量部であるのがより好ましい。

【0065】

可塑剤としては、例えば、テトラヒドロフタル酸、アゼライン酸、安息香酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、

50

イタコン酸、クエン酸およびこれらの誘導体；ポリエステル、ポリエーテル、エポキシ系、パラフィン系、ナフテン系および芳香族系のプロセスオイルが挙げられる。

これらのうち、フタル酸系可塑剤、アジピン酸系可塑剤等のエステル系可塑剤が好ましい。

【0066】

フタル酸系可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）、ジラウリルフタレート（DLP）、ブチルベンジルフタレート（BBP）、ジイソデシルフタレート（DIDP）、ジイソノニルフタレート（DINP）、ジメチルフタレート、ジエチルフタレートが挙げられる。これらのうち、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレートが好ましい。

10

アジピン酸系可塑剤としては、例えば、ジオクチルアジペート（DOA）、ジイソノニルアジペート（DINA）、ジイソデシルアジペート、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステルが挙げられる。これらのうち、ジイソノニルアジペートが好ましい。

その他の可塑剤としては、例えば、セバシン酸ジブチル、コハク酸ジイソデシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル、オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル、トリオクチルフォスフェート、トリス（クロロエチル）フォスフェート、トリス（ジクロロプロピル）フォスフェート、リン酸トリクレジル、トリブチルトリメリテート（TBTM）、トリオクチルトリメリテート（TOTM）、エポキシシステアリン酸アルキル、エポキシ化大豆油；分子量500～10,000のブチルアクリレート等のアクリルオリゴマーが挙げられる。

20

【0067】

充填剤としては、各種形状の有機または無機のもの、例えば、炭酸カルシウム、カーボンブラック、シリカ（ホワイトカーボン）、クレー・タルク類、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、生石灰、炭酸塩類（例えば、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、胡粉）、アルミナ水和物（例えば、含水水酸化アルミニウム）、ケイソウ土、硫酸バリウム（例えば、沈降性硫酸バリウム）、マイカ、硫酸アルミナ、リトポン、アスベスト、グラファイト、二硫化モリブデン、軽石粉、ガラス粉、ケイ砂、ゼオライト；これらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル、高級アルコール付加イソシアネート化合物などによる表面処理物；ガラスバルーン；樹脂バルーンが挙げられる。

30

【0068】

炭酸カルシウムとしては、例えば、重質炭酸カルシウム、沈降炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム、コロイダル炭酸カルシウム）が挙げられる。また、これらを脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル、高級アルコール付加イソシアネート化合物等により表面処理した表面処理炭酸カルシウムも用いることができる。

表面処理されていない重質炭酸カルシウムとしては、例えば、ホワイトンSSB赤（白石工業社製）、スーパーS（丸尾カルシウム社製）等が挙げられ、表面処理された重質炭酸カルシウムとしては、ライトンA-4（備北粉化工業社製）、スノーライト（丸尾カルシウム社製）等が挙げられる。

また、表面処理されていない沈降炭酸カルシウムとしては、白艶華A、Brilliant-1500（ともに白石工業社製）等が挙げられ、表面処理された沈降炭酸カルシウムとしては、例えば、ピスコライトMBP（白石工業社製）、カルファイン200（丸尾カルシウム社製）等が挙げられる。

40

【0069】

カーボンブラックとしては、例えば、SAF（Super Abrasion Furnace）、ISAF（Intermediate Super Abrasion Furnace）、HAF（High Abrasion Furnace）、FEF（Fast Extruding Furnace）、GPF（General Purpose Furnace）、SRF（Semi-Reinforcing Furnace）、FT（Fine Thermal）、MT（Medium Thermal）等が挙

50

げられる。

S A Fとしてはシート9（東海カーボン社製）、I S A FとしてはショウブラックN 2 2 0（昭和キャボット社製）、H A Fとしてはシート3（東海カーボン社製）、F E FとしてはH T C # 1 0 0（中部カーボン社製）等が例示される。

また、G P Fとしては旭# 5 5（旭カーボン社製）、シート5（東海カーボン社製）、S R Fとしては旭# 5 0（旭カーボン社製）、三菱# 5（三菱化学社製）、F Tとしては旭サーマル（旭カーボン社製）、H T C # 2 0（中部カーボン社製）、M Tとしては旭# 1 5（旭カーボン社製）等が例示される。

【0070】

シリカとしては、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、無水微粉ケイ酸、含水微粉ケイ酸、含水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸カルシウム等が挙げられる。

10

クレーとしては、例えば、ろう石クレー、カオリン質クレー（カオリナイト、ハロイサイト）、パイロフィライト質クレー、セリサイト質クレー、焼成クレー等が挙げられる。

【0071】

充填剤の含有量は、ポリイソシアネート化合物と活性水素基を2個以上有する化合物との合計量100質量部に対して、100～200質量部であることが好ましい。充填剤の含有量がこの範囲である場合、組成物の粘度、垂れ性、混合性に優れることから作業性が向上し、硬化物の硬度、伸び物性に優れる。

【0072】

20

チクソトロピー性付与剤としては、例えば、エアロジル（日本エアロジル社製）、デイスパロン（楠本化成社製）等が挙げられる。

シランカップリング剤としては、例えば、トリメトキシビニルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0073】

顔料としては、無機顔料および有機顔料が挙げられる。

無機顔料としては、例えば、亜鉛華、酸化チタン、弁柄、酸化クロム、鉄黒、複合酸化物（例えば、チタンエロー系、亜鉛-鉄系ブラウン、チタン・コバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック）などの酸化物；黄鉛、モリブデートオレンジなどのクロム酸塩；紺青等のフェロシアン化物；カドミウムエロー、カドミウムレッド、硫化亜鉛などの硫化物；硫酸バリウムなどの硫酸塩；塩酸塩；群青などのケイ酸塩；炭酸カルシウムなどの炭酸塩；マンガンバイオレットなどのリン酸塩；黄色酸化鉄などの水酸化物；カーボンブラックなどの炭素；アルミニウム粉、ブロンズ粉などの金属粉；チタン被覆雲母が挙げられる。

30

【0074】

有機顔料としては、例えば、モノアゾレーキ系（例えば、レーキレッドC、パーマネンレッド2B、プリリアントカーミン6B）、モノアゾ系（例えば、トルイジンレッド、ナフトールレッド、ファストエローG、ベンズイミダロンボルドー、ベンズイミダゾロンブラウン）、ジスアゾ系（例えば、ジスアゾエローAAA、ジスアゾエローHR、ピラゾロンレッド）、縮合アゾ系（例えば、縮合アゾエロー、縮合アゾレッド、縮合アゾブラウン）、金属錯塩アゾ系（例えば、ニッケルアゾエロー）などのアゾ系顔料；銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン、臭素化銅フタロシアニングリーンなどのフタロシアニン系顔料；塩基性染料レーキ（例えば、ローダミン6レーキ）などの染付顔料；アンスラキノ系（例えば、フラバンスロンエロー、ジアンスラキノリルレッド、インダンスレンブルー）、チオインジゴ系（例えば、チオインジゴボルドー）、ペリノン系（例えば、ペリノンオレンジ）、ペリレン系（例えば、ペリレンスカーレット、ペリレンレッド、ペリレンマルーン）、キナクリドン系（例えば、キナクリドンレッド、キナクリドンマゼンタ、キナクリドンスカーレット）、ジオキサジン系（例えば、ジオキサジンバイオレット）、イソインドリノン系（例えば、イソインドリノンエロー）、キノフタロン系（例えば、キノフタロンエロー）、イソインドリン系（例えば、イソインドリンエロー）、ピロ

40

50

ール系（例えば、ピロールレッド）などの縮合多環顔料；銅アゾメチンエローなどの金属錯塩アゾメチン；アニリンブラック；昼光蛍光顔料が挙げられる。

【0075】

染料としては、例えば、直接染料、建染染料、硫化染料、ナフトール染料、酸性染料、分散染料等が挙げられる。

老化防止剤は、例えば、N, N - ジフェニル - p - フェニレンジアミン (DPPD)、N, N - ジナフチル - p - フェニレンジアミン (DNPD)、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ジヒドロキノリン (TMDQ)、N - フェニル - 1 - ナフチルアミン (PAN)、ヒンダードフェノール系化合物等が挙げられる。

酸化防止剤は、例えば、ブチルヒドロキシトルエン (BHT)、ブチルヒドロキシアニソール (BHA) などのヒンダードフェノール系化合物；亜リン酸トリフェニルが挙げられる。

10

帯電防止剤は、例えば、第四級アンモニウム塩、アミンなどのイオン性化合物；ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物が挙げられる。

難燃剤は、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチルメチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ジエチルビスヒドロキシエチルアミノホスフェート、ネオペンチルプロマイド・ポリエーテル、臭素化ポリエーテル等が挙げられる。

【0076】

接着性付与剤は、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン - フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂、各種シランカップリング剤等が挙げられる。

20

分散剤は、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、リノール酸カルシウム、ヒドロキシステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩；ステアリン酸エチル、ラウリン酸エチル、オレイン酸ブチル、アジピン酸ジオクチル、ステアリン酸モノグリセライドなどの脂肪酸エステルが挙げられる。

脱水剤は、例えば、メチルシアテアロキシポリシロキサン等が挙げられる。

紫外線吸収剤は、例えば、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤、フォルムアミジン系紫外線吸収剤、トリアジン環系紫外線吸収剤、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤等が挙げられる。

30

【0077】

本発明の第1の態様の組成物はその製造について特に限定されない。例えば、ポリイソシアネート化合物を含有する基剤をアジテーター付きの密閉容器にて室温下または加熱下（加熱温度は例えば50～100であり、80付近が好ましい態様として挙げられる。）で混合する。そして、これとは別に、活性水素基を2個以上有する化合物および本発明の有機金属触媒を含有する硬化剤とを、ロール、ニーダー、押出し機、万能かくはん機等を用いて室温下または加熱下（加熱温度は例えば40～60であり、40付近が好ましい態様として挙げられる。）で混合する。次に、基剤と硬化剤とを窒素ガス等の不活性ガスで置換された別々の容器に入れて密封することによって製造することができる。使用時に基剤と硬化剤を必要に応じて例えば着色剤や硬化速度調整剤等の第3の成分を添加し、ミキスタ（ミキスタ工業社製）等の混合機を用いて十分に混合して使用すればよい。

40

【0078】

次に、本発明の第2の態様の組成物について以下に説明する。

本発明の第2の態様の組成物は、

ポリイソシアネート化合物を含有する基剤と、

活性水素基を2個以上有する化合物と有機酸カルシウムとを含有する硬化剤とを有する2液型ポリウレタン組成物であって、

前記基剤および前記硬化剤のうち的一方または両方に有機酸ビスマスが含有され、

50

前記有機酸カルシウムのカルシウムの量が、前記有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、1.0~10.0質量部である組成物である。

【0079】

本発明の第2の態様の組成物において、基剤は、ポリイソシアネート化合物を含有する。

基剤に含有されるポリイソシアネート化合物は、本発明の第1の態様の組成物と同義である。なかでも、ポリイソシアネート化合物は、ウレタンプレポリマーの粘度が低いという観点から、トリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートとポリオールとのウレタンプレポリマーが好ましい。

【0080】

本発明の第2の態様の組成物において、硬化剤は、活性水素基を2個以上有する化合物と有機酸カルシウムとを含有する。

硬化剤に含有される活性水素基を2個以上有する化合物は、本発明の第1の態様の組成物と同義である。

また、硬化剤に含有される有機酸カルシウムは、本発明の有機金属触媒に含有される有機酸カルシウムと同義である。

【0081】

本発明の第2の態様の組成物において、基剤および硬化剤のうち的一方または両方に有機酸ビスマスが含有される。

有機酸ビスマスは、本発明の有機金属触媒に含有される有機酸ビスマスと同義である。

【0082】

本発明の第2の態様の組成物において、有機酸カルシウムのカルシウムの量は、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、1.0~10.0質量部である。

このような範囲の場合、有機酸カルシウムは有機酸ビスマスが水によって失活するのを防ぐことができる。有機酸ビスマスが水によって失活するのをより防ぐことができるという観点から、有機酸カルシウムのカルシウムの量は、有機酸ビスマスのビスマス1.0質量部に対して、3.0~8.0質量部であるのが好ましく、4.0~6.0質量部であるのがより好ましい。

【0083】

本発明の第2の態様の組成物において、基剤が、さらに、オキサゾリジン化合物を含有するのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

含有しうるオキサゾリジン化合物は、本発明の第1の態様の組成物と同義である。

【0084】

本発明の第2の態様の組成物は、上記各成分に加え、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、添加剤を含有することができる。添加剤としては、本発明の第1の態様の組成物と同様である。

【0085】

本発明の第2の態様の組成物は、その製造について、特に制限されない。例えば、本発明の第1の態様の組成物を製造する方法と同様のものが挙げられる。

【0086】

本発明の第1または第2の態様の組成物はその用途について特に制限されない。例えば、接着剤、シーリング材、防水剤、コーティング材が挙げられる。

本発明の第1または第2の態様の組成物を使用することができる被着体としては、例えば、モルタル、コンクリート、ガラス、プラスチック、金属、木材が挙げられる。

【0087】

従来、有機ビスマスとカルボン酸とを含有するポリウレタン組成物は、カルボン酸を含有するため、発泡性が劣るほか、塗膜に対する汚染性があった。

これに対して、本発明の第1または第2の態様の組成物は、カルボン酸を含有しないので、発泡性が低くこれにより接着強度が高い。また、塗膜を汚染することがほとんどない。

10

20

30

40

50

また、本発明の第1または第2の態様の組成物は、水分の影響を受けにくいので発泡しにくく、貯蔵後の硬化物性が低下しにくく、十分な可使用時間を確保しつつ、被着体に打設後翌朝には表面の硬化が十分進み、指で強く押ししても跡がつかない程度に硬化することができる。

なお、本発明の第1または第2の態様の組成物について、基剤と硬化剤とを混合してから2時間後に、JIS A 5758 : 2004に記載のカートリッジ式押し出し試験法において23 × 50%RHの条件下で押し出し試験を行い、組成物の押し出し時間が3.5秒以内である場合、十分な可使用時間を有すると言える。

以上のことから、本発明によれば、本発明の第1または第2の態様の組成物を被着体に打設した翌日には塗装等の次工程に進めるため、工期の短縮が可能で、計画的な工事をを行うことができる。また、誤って打設後の塗膜の表面に触ってしまっても、変形など外観上の問題を引き起こすことが少なく、これを修正するための作業をする必要性が低くなる。

【実施例】

【0088】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

1. ウレタンプレポリマー1(基剤1)の製造

数平均分子量3000の3官能型ポリプロピレングリコール(PPG)(エクセノール3030、旭硝子社製)1500質量部と、数平均分子量4000の3官能型ポリプロピレングリコール(PPG)(エクセノール4030、旭硝子社製)1500質量部とを反応容器に入れ、110、20mmHg以下で4時間減圧脱水し、ポリオール混合物とした。

このポリオール混合物を80に冷却し、455質量部のトリレンジイソシアネート(コスモネートT-80、三井武田ケミカル社製)をかくはんしながら加えた後、80で約24時間かくはんした時のNCO%は3.12質量%であった。その後、かくはんしながらオキサゾリジン化合物として5BO57.3質量部(ウォーターケム社製)を添加し、更に2時間かくはんしてウレタンプレポリマーを得た。得られたウレタンプレポリマーをウレタンプレポリマー1とする。

【0089】

2. 実施例1、参考例1、2および比較例1

上記のとおり得られたウレタンプレポリマー1と、下記第1表に示される配合の硬化剤とを、第1表に示す質量比で混合して組成物を得た。

【0090】

3. 評価

得られた各組成物の粘度およびチクソインデックス(T.I.)、硬度、タックおよび発泡性を、以下に示す測定方法により測定した。結果を第1表に示す。

【0091】

(1) 粘度およびチクソインデックス

得られた各組成物の23、65%RH(相対湿度)における、回転速度1rpmおよび10rpmでの粘度を、BS型粘度計にてNo.7ローターを用いて測定した。

また、チクソインデックス(T.I.)を、1rpmでの粘度と10rpmでの粘度との比(T.I. = 1rpmでの粘度 / 10rpmでの粘度)から求めた。

なお、粘度の測定は、基剤と硬化剤とを15分間混練し混練が終了した直後(混練直後)と、混練終了から2時間後の時点で測定した。

【0092】

(2) 硬度

得られた各組成物について、日本ゴム協会標準規格(SRIS)0101に準じてアスカ-C硬度を測定した。

アスカ-C硬度は、20、65%RHの環境下で硬化させ、1日後、3日後、7日後の硬度を、それぞれ測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 3 】

(3) 発泡性

発泡性は、得られた各組成物を、湿潤モルタル（サイズ：25 mm × 50 mm × 50 mm）の25 mm × 50 mmの部分（面）に、厚さ5 mmとなるように打設し、35、70 % RHの恒温恒湿槽内で硬化させた後の発泡状態を確認することにより評価した。

ここで、湿潤モルタルとは、上記サイズのモルタルを24時間以上水に浸し、水分をもらった状態のモルタルのことをいい、各組成物の打設は、打設面表面に残った水を拭き取った後に行った。

発泡状態の確認は、組成物の打設表面、モルタルとの界面および硬化した樹脂組成物の内部において発泡が見られるか否かを目視によって行った。

評価基準としては、3 mm以上の発泡が認められたり、1 mm以上の発泡が密に認められたものを「×」と評価し、3 mm未満の発泡が認められたものを「○」と評価し、発泡が認められなかったものを「△」とした。

【 0 0 9 4 】

(4) 24時間後のタック

上記発泡性の評価に用いられた湿潤モルタルにおいて、硬化した後の表面タックの残存度合いを、表面を指で触ることにより確認した。指をモルタル表面に押付けた後、引き上げた時にモルタルが持ち上がったものを「×」と評価し、持ち上がることはないが粘着感を感じたものを「○」と評価し、粘着感を殆ど感じなかったものを「△」と評価した。

【 0 0 9 5 】

10

20

【表 1】

第 1 表						
		参考例		実施例	比較例	
		1	2	1	1	
ウレタンプレポリマー1		100	100	100	100	
硬化剤	ポリオール	120	120	120	120	
	老化防止剤	0.7	0.7	0.7	0.7	
	炭酸カルシウム1	160	160	160	160	
	炭酸カルシウム2	110	110	110	110	
	酸化チタン	1.5	1.5	1.5	1.5	
	オクチル酸ビスマス	0.3	0.3	0.3	0.3	
	ビスマスの量	0.06	0.06	0.06	0.06	
	脂肪酸カルシウム	1.5	3.0	4.5	0.3	
	カルシウムの量	0.075	0.15	0.225	0.015	
	カルシウム/ビスマス(ビスマス1質量部に対するカルシウムの量)	1.25	2.5	3.75	0.25	
溶剤	6.0	6.0	6.0	6.0		
粘度	混合直後	1rpm	2424	2340	2280	2496
		10rpm	382	370	360	408
		T. I.	6.35	6.33	6.33	6.12
	2時間後	1rpm	2784	2784	2676	2832
		10rpm	467	455	444	464
		T. I.	5.96	6.12	6.03	6.10
硬度	1day	4	7	12	0	
	3day	17	32	37	10	
	7day	37	38	38	34	
24時間後のタック		○	○	○	未硬化	
発泡性	初期	○	○	○	○	
	貯蔵後	○	○	○	△	

【 0 0 9 6 】

第 1 表中の各成分は、以下のとおりである。

- ・ウレタンプレポリマー 1：上記のとおり製造されたウレタンプレポリマー
- ・ポリオール：数平均分子量 3 0 0 0 の 2 官能ポリオール（エクセノール 3 0 2 0、旭硝子社製）
- ・老化防止剤：チヌピン 3 2 6、チバスベシャリティーズ社製
- ・炭酸カルシウム 1：コロイダル炭酸カルシウム（ビスコライト M B P、白石工業社製）
- ・炭酸カルシウム 2：重質炭酸カルシウム（ライトン A - 4、備北粉化工業社製）
- ・酸化チタン：R - 8 2 0（石原産業社製）
- ・オクチル酸ビスマス：プキャット 2 0 T（ビスマス量：2 0 質量%、日本化学産業社

10

20

30

40

50

製)

・脂肪酸カルシウム：プキヤットCa-5B（カルシウム量：5質量%、日本化学産業社製）

・溶剤：Aソルベント（ミネラルスピリット、新日本石油社製）

【0097】

第1表に示す結果より、比較例1の組成物は、混合直後のチクソインデックスが低く、施工から1日後では未硬化のため硬度が極端に低く、貯蔵後使用すると組成物が発泡してしまった。

これに対して、実施例1、参考例1、2の2液型ポリウレタン組成物は、発泡がなく、十分な可使用時間を有し、施工から1日後には十分な硬度を有し表面にタックがなく可使用時間と硬化速度とのバランスに優れる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-040962(JP,A)
特開2003-040967(JP,A)
特開2005-226037(JP,A)
特開2006-249344(JP,A)
特開2006-282963(JP,A)
特開2007-308656(JP,A)
特許第3696452(JP,B2)
特開2003-165968(JP,A)
特開2005-054122(JP,A)
特開2003-040961(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C08G 83/00 - 85/00
CAplus/REGISTRY(STN)