

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成26年11月13日(2014.11.13)

【公開番号】特開2014-185269(P2014-185269A)

【公開日】平成26年10月2日(2014.10.2)

【年通号数】公開・登録公報2014-054

【出願番号】特願2013-62033(P2013-62033)

【国際特許分類】

C 08 G 18/22 (2006.01)

C 08 K 3/36 (2006.01)

C 08 L 75/04 (2006.01)

【F I】

C 08 G 18/22

C 08 K 3/36

C 08 L 75/04

【手続補正書】

【提出日】平成26年9月5日(2014.9.5)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒(a)、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール(b)、1分子中に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(c)、及びシリカ粒子を含有するウレタン硬化性組成物であって、

前記触媒(a)が、式(1)で表されるカルボン酸金属塩であり、

M(OCOR)<sub>n</sub> ··· (1)

(式中、MはLi、Na、K、R<sub>b</sub>又はC<sub>s</sub>であり、Rは炭素数1~20の飽和炭化水素基、鎖式不飽和炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれかである。nはMの原子価と同じ数である。)

前記(b)~(d)成分の合計重量に対し、前記ポリオール(b)を5~90重量%、前記シリカ粒子(d)を5~85重量%含有すると共に、

前記ポリイソシアネート(c)は、ポリイソシアネート(c)のイソシアネート基とポリオール(b)の水酸基の当量比(NCO/OH)が0.25~5.0の割合で配合されており、

前記触媒(a)を前記シリカ粒子(d)に対して0.1~2.0重量%とすることを特徴とする、ウレタン硬化性組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

すなわち、本発明の上記目的は、以下の手段により解決できる。

[1]触媒(a)、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール(b)、1分子中に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(c)、及びシリカ粒子(d)

を含有するウレタン硬化性組成物であって、

前記触媒( a )が、式( 1 )で表されるカルボン酸金属塩であり、

M ( O C O R ) n ··· ( 1 )

(式中、MはLi、Na、K、Rb又はCsであり、Rは炭素数1~20の飽和炭化水素基、鎖式不飽和炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基のいずれかである。nはMの原子価と同じ数である。)

前記( b )~( d )成分の合計重量に対し、前記ポリオール( b )を5~90重量%、前記シリカ粒子( d )を5~85重量%含有すると共に、

前記ポリイソシアネート( c )は、ポリイソシアネート( c )のイソシアネート基とポリオール( b )の水酸基の当量比(NCO/OH)が0.25~5.0の割合で配合されており、

前記触媒( a )をシリカ粒子( d )に対して0.1~2.0重量%とすることを特徴とする、ウレタン硬化性組成物。

### 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

(実施例1~15、比較例1~21、参考例1~13の配合)

上記( a )、( b )、( d )成分および希釈溶媒を表1に示す割合で配合し、十分攪拌し、下記の方法にしたがって触媒の溶解性について目視にて評価した。その後、上記( c )成分を表1に示す割合で加え、十分に攪拌した後、イソシアネート基の消費率及び触媒能を下記方法に従って評価した。各試験の結果は表2に記載する。

### 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

【表1】

配合成分			実施例									参考例	比較例	
			1~7	8	9	10	11	12	13	14	15		1,2	3~21
(b)ポリオール (g)	b-1	固体分	26.6					35.9	12.2	26.6	26.8	26.6	26.6	26.6
		溶媒	62.2					83.8	28.5	62.2	62.6	62.2	62.2	62.2
(c)ポリイソシアネート (g)	b-2	固体分		75.0	58.3	33.3	16.7							
	c-1	固体分	13.4	15.0	11.7	6.7	3.3	4.1	27.8	13.4		13.4	13.4	13.4
(d)シリカ粒子 (g)	c-2	固体分									13.2			
	d-1	固体分	60.0	10.0	30.0	60.0	80.0	60.0	60.0		60.0	60.0	60.0	60.0
		溶媒	140.0	23.3	70.0	140.0	186.7	140.0	140.0		140.0	140.0	140.0	140.0
	d-2	固体分								60.0				
		溶媒								140.0				
(b)+(c)+(d)の固体分の合計(g)			100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
希釈溶媒(g)			31.2	210.0	163.3	93.3	46.7	9.5	64.9	31.2	30.7	31.2	31.2	31.2
小計(g)			333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3	333.3
(1)ポリオール(b)のOH (mmol)			66.5	74.8	58.2	33.3	16.6	89.6	30.4	66.5	67.0	66.5	66.5	66.5
(2)ポリイソシアネート(c)のNCO (mmol)			73.1	82.3	64.0	36.6	18.3	22.4	152.2	73.1	73.7	73.1	73.1	73.1
(2)/(1)			1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	0.3	5.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
(a)触媒(g)			0.33	0.17	0.18	0.33	0.47	0.33	0.33	0.13	0.99	0.33	0.00	0.33
(a)の固体分/(d)の固体分(重量%)			0.56	1.65	0.58	0.56	0.58	0.55	0.56	0.22	1.65	0.56	0.00	0.56
(a)~(d)+希釈溶媒の合計(g)			333.7	333.5	333.5	333.7	333.8	333.7	333.7	333.5	334.3	333.7	333.3	333.7

### 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

【表2】

	触媒種	組成式	触媒の溶解性	加熱条件	NCO基消費率	触媒能	ポットライフ
実施例1	安息香酸リチウム	C6H5COOLi	◎	A	91.7%	◎	◎
実施例2	酢酸ナトリウム	CH3COONa	◎	A	99.7%	◎	◎
実施例3	オクタン酸ナトリウム	C7H15COONa	◎	A	98.2%	◎	◎
実施例4	ラウリン酸ナトリウム	C11H23COONa	◎	A	88.1%	◎	◎
実施例5	オレイン酸カリウム	C17H33COOK	◎	A	83.7%	◎	◎
実施例6	酢酸ルビジウム	CH3COORb	◎	A	96.8%	◎	◎
実施例7	酢酸セシウム	CH3COOCs	◎	A	84.7%	◎	◎
参考例1	酢酸マグネシウム・四水和物	Mg(CH3COO)2·4H2O	◎	A	71.4%	○	◎
参考例2	オクタン酸カルシウム	Ca(C7H15COO)2	○	A	58.0%	○	◎
参考例3				B	87.0%	○	◎
参考例4	オクタン酸ストロンチウム	Sr(C7H15COO)2	○	A	61.6%	○	◎
参考例5				B	87.7%	○	◎
参考例6	オレイン酸バリウム	Ba(C17H33COO)2	◎	A	75.4%	○	◎
参考例7	オクタン酸マンガン(II)	Mn(C7H15COO)2	◎	A	88.5%	◎	△
参考例8	ラウリン酸鉄(III)	Fe(C11H23COO)3	◎	A	89.2%	○	○
参考例9	オレイン酸コバルト(II)	Co(C17H33COO)2	◎	A	97.7%	○	△
参考例10	オレイン酸ニッケル(II)	Ni(C17H33COO)2	◎	A	90.3%	○	△
参考例11	ラウリン銅(II)	Cu(C11H23COO)2	◎	A	98.8%	○	△
参考例12	オレイン酸亜鉛(II)	Zn(C17H33COO)2	◎	A	88.9%	○	△
参考例13	オレイン酸鉛(II)	Pb(C17H33COO)2	◎	A	99.0%	○	△
実施例8			◎	A	90.1%	○	◎
実施例9			◎	A	99.1%	○	◎
実施例10			◎	A	95.2%	○	◎
実施例11			◎	A	83.2%	○	◎
実施例12			◎	A	99.7%	○	◎
実施例13			◎	A	98.3%	○	◎
実施例14			◎	A	98.3%	○	◎
実施例15			◎	A	99.7%	○	◎

比較例1	なし	—	—	A	8.6%	—	◎
比較例2				B	12.9%		
比較例3	ラウリン酸アルミニウム(III)	Al(C11H23COO)3	○	A	14.2%		
比較例4				B	52.9%	×	◎
比較例5	オレイン酸アルミニウム(III)	Al(C17H33COO)3	○	A	25.0%		
比較例6				B	42.6%	×	◎
比較例7	オクタン酸イットリウム(III)	Y(C7H15COO)3	◎	A	43.7%		
比較例8				B	75.5%	×	◎
比較例9	オクタン酸ジルコニウム(IV)	Zr(C7H15COO)4	◎	A	27.1%		
比較例10				B	58.6%	×	◎
比較例11	ラウリン酸化ジルコニウム(IV)	Zr(C11H23COO)2O	○	A	17.7%		
比較例12				B	57.1%	×	◎
比較例13	オクチル酸スズ(II)	Sn(C7H15COO)2	○	A	27.4%		
比較例14				B	77.4%	×	△
比較例15	ラウリン酸スズ(IV)	Sn(C11H23COO)4	◎	A	29.6%		
比較例16				B	73.5%	×	◎
比較例17	ジラウリン酸ジブチルスズ(IV)	(C4H9)2Sn(C11H23COO)2	◎	A	42.8%		
比較例18				B	77.8%	×	◎
比較例19	ジラウリン酸ジメチルスズ(IV)	(CH3)2Sn(C11H23COO)2	◎	A	44.6%		
比較例20				B	79.8%	×	◎
比較例21	1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン	N1(CC2)CCN2CC1	×	—	—	—	—