

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2015-528039

(P2015-528039A)

(43) 公表日 平成27年9月24日(2015.9.24)

(51) Int.Cl.

C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

F 1

C08G 18/02
C08G 18/16
C08G 18/28
C08G 18/76
C08G 59/40

Z

テーマコード(参考)

4 J 0 3 4
4 J 0 3 6

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2015-522010 (P2015-522010)
(86) (22) 出願日 平成25年6月18日 (2013.6.18)
(85) 翻訳文提出日 平成27年2月13日 (2015.2.13)
(86) 國際出願番号 PCT/EP2013/062597
(87) 國際公開番号 WO2014/012728
(87) 國際公開日 平成26年1月23日 (2014.1.23)
(31) 優先権主張番号 12176644.8
(32) 優先日 平成24年7月17日 (2012.7.17)
(33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 500030150
ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー
アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト
・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ
500
(74) 代理人 100140109
弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人 100075270
弁理士 小林 泰
(74) 代理人 100101373
弁理士 竹内 茂雄
(74) 代理人 100118902
弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中間体ポリイソシアヌレート含有材料

(57) 【要約】

ポリイソシアヌレート(中間体ポリイソシアヌレート含有材料)を含み、さらによる硬化し
うる安定な部分硬化ポリイソシアネート組成物が開示されている。さらに、中間体(部分
硬化)ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法、および部分硬化ポリイソシアヌレート
組成物をさらに硬化させる方法が開示されている。さらに、部分硬化中間体ポリイソシア
ヌレート含有材料から製造されるか又は得ることができるポリイソシアヌレート含有材料
、および部分硬化ポリイソシアヌレート含有組成物(中間体材料)をさらに硬化させる方法
が開示されている。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

安定でさらなる硬化が可能な中間体ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法であって、

該ポリイソシアヌレート含有材料が、遊離イソシアネート(NCO)基を含み、5~30重量% (さらに好ましくは15~25重量%) のNCO値を有し、

該ポリイソシアヌレート含有材料が、20 の室温および周囲圧力に少なくとも数時間、さらに好ましくは5時間以上、最も好ましくは24時間超保持されたときに、ポリイソシアヌレート化合物の最終濃度が、NCO値の変化としての算出にてその初期値から10%超は変化しないものであり、

ポリイソシアネート組成物を供給する工程；

ポリイソシアネート組成物に構造-CO-NH₂を有する基を含む化合物を合わせて混合する工程；

引き続きもしくは同時に、ポリイソシアネート組成物に三量化触媒化合物を、[構造-CO-NH₂を有する基を含む化合物の当量数]対[三量化触媒の当量数]が0.75超で4未満に、好ましくは1~3の範囲に、さらに好ましくは1~2の範囲に、最も好ましくは1~最大1.5の範囲になるように合わせて混合する工程；

該組成物を反応させる工程；次いで、

必要に応じて、該組成物を冷却する工程；
を含む、上記方法。

【請求項 2】

組成物を反応させる工程において、90 未満の高温にし、そして組成物を室温まで自然冷却する、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 3】

ポリイソシアネート組成物が、モノオール組成物あるいはポリオール組成物をさらに含み、ここで、このモノオール組成物あるいはポリオール組成物が、好ましくは32~6000の平均分子量と好ましくは1~8の平均公称官能価を有するポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールを含むのが好ましい、請求項 3 または 4 に記載の方法。

【請求項 4】

ポリイソシアネート組成物中のポリイソシアネート化合物が、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートから選択され、メチレンジフェニルジイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物またはそのようなポリイソシアネートの混合物である、請求項3~5のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

三量化触媒化合物が1種以上の有機塩から選ばれ、好ましくは該有機塩が、アルカリ金属有機塩、アルカリ土類金属有機塩、及び/又は第四アンモニウム有機塩から選ばれ、さらに好ましくは該有機塩が、酢酸カリウム、ヘキサン酸カリウム、エチルヘキサン酸カリウム、オクタン酸カリウム、乳酸カリウム、ナトリウムエトキシド、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸カリウム、およびこれらの混合物等のカルボン酸塩及び/又はアルコキシドから選ばれる、請求項3~6のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

三量化触媒化合物が、LiClとエポキシ樹脂を含有する組成物から選ばれ、但し[LiCl]の当量数]対[エポキシの当量数]が1:2~1:80の範囲、さらに好ましくは1:2~1:40の範囲、最も好ましくは1:4~1:30の範囲である、請求項3~6のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

構造-CO-NH₂の基を有する化合物を含むポリイソシアネート組成物と三量化触媒化合物とを反応させる工程の前または後に、ポリイソシアネート組成物にエポキシ樹脂を、[ポリイソシアネート組成物中の-CO-NH₂基を有する化合物の当量数]が[エポキシの当量数]以下となるような量にて追加する工程をさらに含む、請求項3~8のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

10

20

30

40

50

請求項1~7のいずれかに記載の製造方法によって得られる、安定でさらなる硬化が可能な中間体ポリイソシアヌレート含有材料。

【請求項 9】

木材チップ、木粉、木材フレーク、木材プレート；細断状または層状の紙や段ボール；砂、バーミキュライト、クレー、セメント、および他のケイ酸塩；粉碎ゴム、粉碎熱可塑性樹脂、粉碎熱硬化性材料；段ボール、アルミニウム、木材、およびプラスチック等の任意材料のハニカム；金属粒子や金属プレート；粒状形態または層状形態のコルク；亜麻、麻、およびサイザル繊維等の天然繊維；ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアラミド繊維、ポリエステル繊維、および炭素繊維等の合成繊維；ガラス繊維やロックウール繊維等の鉱物繊維； BaSO_4 や CaCO_3 等の鉱物フィラー；クレー、無機酸化物、および炭素等のナノ粒子；ガラスピーズ、粉碎ガラス、中空ガラスピーズ；発泡ビーズまたは発泡性ビーズ；ミルド廃棄物、チョップト廃棄物、破碎廃棄物、粉碎廃棄物、および特にフライアッシュ等の未処理もしくは処理廃棄物；織布や不織布；およびこれら材料の2種以上の組み合わせ；などの添加剤及び/又は結合させようとする材料をさらに含む、請求項8に記載のさらなる硬化が可能な中間体ポリイソシアヌレート含有材料。

10

【請求項 10】

請求項1~7のいずれかに記載の方法で得られる中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させる方法であって、

該組成物がエポキシ樹脂を含み、該方法が、該中間体ポリイソシアヌレート含有材料を、少なくとも90 の、好ましくは少なくとも100 の、さらに好ましくは少なくとも120 の、最も好ましくは125 以上の高温にて少なくとも数分～最大2時間加熱する工程を含む、上記方法。

20

【請求項 11】

前記組成物を少なくとも90 の高温にて加熱する工程の前に、中間体ポリイソシアヌレート含有材料に、好ましくは請求項7~8のいずれかに記載の触媒化合物の1種以上から選ばれる三量化触媒を追加する工程をさらに含む、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

前記組成物を少なくとも90 の高温にて加熱する工程の前に、中間体ポリイソシアヌレート含有材料に、木材チップ、木粉、木材フレーク、木材プレート；細断状または層状の紙や段ボール；砂、バーミキュライト、クレー、セメント、および他のケイ酸塩；粉碎ゴム、粉碎熱可塑性樹脂、粉碎熱硬化性材料；段ボール、アルミニウム、木材、およびプラスチック等の任意材料のハニカム；金属粒子や金属プレート；粒状形態または層状形態のコルク；亜麻、麻、およびサイザル繊維等の天然繊維；ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアラミド繊維、ポリエステル繊維、および炭素繊維等の合成繊維；ガラス繊維やロックウール繊維等の鉱物繊維； BaSO_4 や CaCO_3 等の鉱物フィラー；クレー、無機酸化物、および炭素等のナノ粒子；ガラスピーズ、粉碎ガラス、中空ガラスピーズ；発泡ビーズまたは発泡性ビーズ；ミルド廃棄物、チョップト廃棄物、破碎廃棄物、粉碎廃棄物、および特にフライアッシュ等の未処理もしくは処理廃棄物；織布や不織布；およびこれら材料の2種以上の組み合わせ；等の添加剤及び/又は結合させようとする材料を加えて混合する工程、およびその後にポリイソシアネート組成物に三量化触媒化合物を合わせて混合する工程をさらに含む、請求項10~11のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 13】

後硬化工程をさらに含む、請求項10~12のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 14】

請求項10~13のいずれかに記載の方法によって得ることができるポリイソシアヌレート含有材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリイソシアヌレートを含んでいて、さらに硬化しうる安定な部分硬化ポリ

50

イソシアネート組成物〔「中間体ポリイソシアヌレート含有材料」(intermediate polyisocyanurate comprising material)と呼ぶ〕に関する。

【0002】

本発明はさらに、中間体(部分硬化)ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法、および本発明の三量化触媒組成物を使用して、部分硬化ポリイソシアヌレート組成物をさらに硬化させる方法に関する。

【0003】

本発明はさらに、このような部分硬化中間体ポリイソシアヌレート含有材料から製造される、あるいは得ることができるポリイソシアヌレートを含む材料、および該部分硬化ポリイソシアヌレート含有組成物(中間体材料)をさらに硬化させる方法に関する。 10

【0004】

本発明はさらに、ポリイソシアネート組成物からスタートして、「安定」で「部分硬化」された中間体ポリイソシアヌレート含有材料を製造することを可能にする、本発明の三量化触媒組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0005】

国際公開第2010/023060号は、ポリオール、無水物、および三量化触媒を含むイソシアネート反応性混合物とポリイソシアネートとを組み合わせることによる硬化性組成物およびポリイソシアヌレートの製造方法を開示している。三量化触媒は、アルカリ金属カルボキシレート、第四アンモニウムカルボキシレート、およびこれらの混合物から選ばれ、該カルボキシレートは1~12個の炭素原子を有する。 20

【0006】

米国特許第3,970,600号では、アミド基及び/又はアシルウレア基を含有するイソシアヌレート-ポリイソシアネートの安定な溶液が説明されている。それらの溶液は、イソシアヌレート基を含むポリイソシアネート中にいて、微細もしくは粗大結晶質固体の析出が起こるのを防止する。最初に、ポリイソシアネートと多塩基性カルボン酸とを反応させてアミド基及び/又は“置換された”アシルウレア基含有ポリイソシアネートを製造する。次いで、このポリイソシアネートを三量化してイソシアヌレート-ポリイソシアネートを形成させ、酸を加えることによってこの転化反応を停止させる。

【0007】

特開平2-110123では、触媒を使用して、そしていったん所望の程度の転化率に達したら不活性化剤を使用して(言い換えると、不活性化剤は、三量化反応を停止させるための末端停止剤として使用される)、脂肪族ジイソシアネートを三量化させてイソシアヌレート構造を有するポリイソシアネートを製造する。不活性化剤は構造-CO-NH₂または-SO-NH₂を有し、ウレア、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、フェニルカルバメート、エチルカルバメート、またはブチルカルバメートであってよい。引き続き、不活性化された触媒、過剰のジイソシアネート、および溶媒(使用される場合)を取り除く。不活性化剤を使用することによって、ポリイソシアヌレート構造を含むポリイソシアネートは、より低い変色度を示すようになる。特開平2-110123は、さらなる硬化性ポリイソシアヌレート含有材料を開示していない。 30

【0008】

EP0435060は、ポリイソシアネートと、イソシアネート基対エポキシド基の当量比が約1.2:1~約500:1に相当する量の少なくとも2つのエポキシド基を含有する有機化合物、および触媒としての第三アミンとを、少なくとも1種のアルキル化用スルホン酸アルキルエステルを含む安定化用成分を加えることにより、最大で65%のイソシアネート基転化率を有する中間体生成物が得られるまで反応させることによって製造される液体キャスティング組成物を開示している。この反応は、自動的には停止しないので、プロセスを極めて進めにくくする反応を停止させるために、最大で65%のイソシアネート基転化率が達成されたら安定化剤を加えなければならない。さらなる反応は、引き続き、有機ホスホン酸のアルキル化用エステルもしくは酸性エステルの第三及び/又は第四アンモニウム塩から選ばれ 40

る熱活性化可能な触媒を加えることによって、及び/又は、三ハロゲン化ホウ素と第三アミンとの錯体を加えることによって果たすことができる。

【0009】

米国特許出願第2004/0176562号は、イソホロンジイソシアネート(IPDI)の安定で低臭気のモノマー含有ポリイソシアヌレートの製造方法を開示している。この製造方法は、第四ヒドロキシアルキルアンモニウム化合物の存在下での三量化と、それに続く100~160℃での触媒の熱不活性化を含む。

【0010】

国際公開第2008/068198号と米国特許出願第2010/0022707号は、触媒を使用してオリゴマー化ポリイソシアネートを製造する方法を開示しており、該製造方法によれば、いったん所望の転化率が得られたら不活性化剤を使用し、次いで転化されなかったポリイソシアネートを除去する。不活性化剤は、特に、ウレアとウレア含有化合物から選ぶことができる。

10

【0011】

EP585835は、三量化触媒の存在下でジイソシアネートを部分環化し、所望の転化率が達成されたときに三量化触媒を不活性化し、そして引き続き、生成したイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートとヒドロキシル化合物とを反応させてから、ジイソシアネートモノマーを分離することによる、イソシアヌレートとウレタン基含有ポリイソシアネートとの混合物の製造方法を開示している。

20

【0012】

三量化を停止させる上で異なる方法を使用する、部分三量化ポリイソシアネート組成物に関するさらなる開示が、EP447093、米国特許第4,284,730号、米国特許第4,537,961号、米国特許第4,697,014号、米国特許第4,743,627号、米国特許第5,124,370号、米国特許第5,221,743号、および米国特許第7,553,963号においてなされている。これら特許文献のいずれも、本発明の開示内容を明らかにしていないか、または本発明の方向性を示していない。

20

【0013】

米国特許第7,071,353号では、イソシアネートとカルボン酸の反応生成物が開示されている。最初にアミドが形成され、次いでアミドが、さらなるイソシアネート基との反応によってアシルウレアを形成する。

30

【0014】

米国特許第6,127,308号には、熱により活性化されるPIR触媒が開示されている。

米国特許第5,817,732号には、ウレアとアミドがブロッキング剤として開示されている。

30

【0015】

米国特許第4,302,351号は、イソシアヌレートと酸性水素含有ブロッキング剤を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0016】

40

【特許文献1】国際公開第2010/023060号

【特許文献2】米国特許第3,970,600号

【特許文献3】特開平2-110123

【特許文献4】欧州特許EP0435060

【特許文献5】米国特許出願第2004/0176562号

【特許文献6】国際公開第2008/068198号

【特許文献7】米国特許出願第2010/0022707号

【特許文献8】欧州特許EP585835

【特許文献9】欧州特許EP447093

【特許文献10】米国特許第4,284,730号

50

【特許文献 1 1】米国特許第4,537,961号
 【特許文献 1 2】米国特許第4,697,014号
 【特許文献 1 3】米国特許第4,743,627号
 【特許文献 1 4】米国特許第5,124,370号
 【特許文献 1 5】米国特許第5,221,743号
 【特許文献 1 6】米国特許第7,553,963号
 【特許文献 1 7】米国特許第7,071,353号
 【特許文献 1 8】米国特許第6,127,308号
 【特許文献 1 9】米国特許第5,817,732号
 【特許文献 2 0】米国特許第4,302,351号

10

【発明の概要】

【0 0 1 7】

本発明の第1の態様によれば、安定でさらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料が開示される。

本発明による、さらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、遊離イソシアネート基(NCO)を含み、5~30重量%(さらに好ましくは15~25重量%)のNCO値を有し、そして室温(約20)および周囲圧力にて少なくとも数時間(さらに好ましくは少なくとも5時間、最も好ましくは24時間超)保持したときに、その初期値から10%超は変わらない(NC0値の変化として算出される)、というポリイソシアヌレート化合物の最終濃度を有する。

【0 0 1 8】

本発明の第1の態様による、さらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、フィラー材料や繊維等の添加剤を中間体ポリイソシアヌレート含有材料に加えることができる、という利点を有する。したがって、さらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料はさらに、木材チップ、木粉、木材フレーク、木材プレート；紙や段ボール(どちらも細断状であろうと層状であろうと)；砂、バーミキュライト、クレー、セメント、および他のケイ酸塩；粉碎ゴム、粉碎熱可塑性樹脂、粉碎熱硬化性材料；段ボール、アルミニウム、木材、およびプラスチック等の任意材料のハニカム；金属粒子や金属ブレート；粒状形態または層状形態のコルク；亜麻、麻、およびサイザル繊維等の天然繊維；ポリアミド繊維、ポリオレフィン繊維、ポリアラミド繊維、ポリエステル繊維、および炭素繊維等の合成繊維；ガラス繊維やロックウール繊維等の鉱物繊維；BaSO₄やCaCO₃等の鉱物フィラー；クレー、無機酸化物、および炭素等のナノ粒子；ガラスピーブ、粉碎ガラス、中空ガラスピーブ；発泡ビーズまたは発泡性ビーズ；ミルド廃棄物、チョップト廃棄物、破碎廃棄物、または粉碎廃棄物(特にフライアッシュ)等の未処理もしくは処理廃棄物；織布や不織布；およびこれら材料の2種以上の組み合わせ；等の添加剤及び/又は結合させようとする材料(to be bonded material)を含んでよい。

20

【0 0 1 9】

本発明の、さらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、ポリイソシアヌレートへの所望のポリイソシアネート転化率を意図的に達成するために、したがってポリイソシアネート材料を意図的にアンダーキュアにするために、ポリイソシアヌレートの形成(PUR反応)を停止(中断)させることができる材料である、というさらなる利点を有する。まだ遊離NCO基を含む最先端のポリイソシアヌレート含有材料は、さらに硬化することが、但し極めて高い温度でのみ硬化することができる(一般に「後硬化」と呼ぶ)。本発明の範囲においては、さらなる硬化は、約125 という比較的低い温度での硬化を意味する。本発明によるさらなる硬化は、常に250 未満の温度で果たされる。

30

【0 0 2 0】

本発明の第2の態様によれば、本発明の第1の態様による、さらに硬化しうる安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法が開示される。

さらに硬化しうる安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法は、少なくとも、ポリイソシアネート組成物を供給する工程；次いで、該ポリイソシアネート組成物に、構造-CO-NH₂を有する基を含む化合物を合わせて混合する工程；引き続きあるいは同時

40

50

に、該ポリイソシアネート組成物に、三量化触媒化合物を、[構造-CO-NH₂]を有する基を含む化合物の当量数]対[三量化触媒の当量数]が0.75超で4未満(好ましくは1~3の範囲、さらに好ましくは1.2~2の範囲、最も好ましくは1~1.5)となるような量にて合わせて混合する工程；次いで、該組成物を反応させる工程；そして次に、必要に応じて該組成物を冷却する工程；を含む。

【0021】

一実施態様によれば、組成物を反応させる工程において90 未満の高温となり、室温に自然冷却する。

一実施態様によれば、ポリイソシアネート組成物はさらに、好ましくは32~6000の平均分子量と好ましくは1~8の平均公称官能価を有するポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールを含むのが好ましいモノオール組成物またはポリオール組成物を含む。

10

【0022】

一実施態様によれば、ポリイソシアネート組成物中のポリイソシアネート化合物は、トルエンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物、またはこのようなポリイソシアネートの混合物から選ばれる。

【0023】

一実施態様によれば、三量化触媒化合物は1種以上の有機塩から選ばれる。該有機塩は、アルカリ金属有機塩、アルカリ土類金属有機塩、及び/又は第四アンモニウム有機塩から選ばれるのが好ましく、酢酸カリウム、ヘキサン酸カリウム、エチルヘキサン酸カリウム、オクタン酸カリウム、乳酸カリウム、ナトリウムエトキシド、ギ酸ナトリウム、ギ酸カリウム、酢酸ナトリウム、安息香酸カリウム、およびこれらの混合物等のカルボン酸塩及び/又はアルコキシドから選ばれるのがさらに好ましい。

20

【0024】

一実施態様によれば、三量化触媒化合物はLiClとエポキシ樹脂を含有する組成物から選ばれ、但し[LiClの当量数]対[エポキシの当量数]が1:2~1:80の範囲であり、さらに好ましくは1:2~1:40の範囲であり、さらに好ましくは1:4~1:30の範囲である。

【0025】

一実施態様によれば、さらに硬化しうる安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法はさらに、構造-CO-NH₂を有する基を有する化合物を含むポリイソシアネート組成物と三量化触媒化合物とを、ポリイソシアネート組成物中における構造-CO-NH₂を有する基を有する化合物の当量数が、エポキシの当量数以下であるような量にて反応させる工程の前に、あるいは後に、ポリイソシアネート組成物にエポキシ樹脂を(追加として)加える工程を含む。

30

【0026】

本発明の第3の態様によれば、さらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるプロセス、およびさらなる硬化後に得られる該ポリイソシアヌレート含有材料が開示される。

40

【0027】

本発明の中間体ポリイソシアヌレート含有材料、または本発明の第2の態様に従った方法を使用して得られる中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるプロセスは、エポキシ樹脂の存在下で行われる。前記エポキシ樹脂は、ポリイソシアネート組成物を部分硬化させるプロセスの前でも後でも加えることができる。

【0028】

中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるプロセスは、エポキシ樹脂を含む前記中間体ポリイソシアヌレート含有材料を、少なくとも90 の高温にて、好ましくは少なくとも100 の高温にて、さらに好ましくは少なくとも120 の高温にて、そして最も好ましくは少なくとも125 の高温にて少なくとも数分~最大で2時間加熱する工程を含む。

50

【0029】

本発明の第3の態様の一実施態様によれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるプロセスはさらに、前記組成物を少なくとも90 の高温にて加熱する工程の前に、中間体ポリイソシアヌレート含有材料に三量化触媒を追加する工程を含む。

【0030】

本発明の第3の態様の一実施態様によれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるプロセスはさらに、前記組成物を少なくとも90 の高温にて加熱する工程の前に、木材チップ、木粉、木材フレーク、木材プレート；紙や段ボール(どちらも細断状であろうと層状であろうと)；砂、バーミキュライト、クレー、セメント、および他のケイ酸塩；粉碎ゴム、粉碎熱可塑性樹脂、粉碎熱硬化性材料；段ボール、アルミニウム、木材、およびプラスチック等の任意材料のハニカム；金属粒子や金属プレート；粒状形態または層状形態のコルク；亜麻、麻、およびサイザル纖維等の天然纖維；ポリアミド纖維、ポリオレフィン纖維、ポリアラミド纖維、ポリエステル纖維、および炭素纖維等の合成纖維；ガラス纖維やロックウール纖維等の鉱物纖維； $BaSO_4$ や $CaCO_3$ 等の鉱物フィラー；クレー、無機酸化物、および炭素等のナノ粒子；ガラスピーツ、粉碎ガラス、中空ガラスピーツ；発泡ビーズまたは発泡性ビーズ；ミルド廃棄物、チヨップト廃棄物、破碎廃棄物、または粉碎廃棄物(特にフライアッシュ)等の未処理もしくは処理廃棄物；織布や不織布；およびこれら材料の2種以上の組み合わせ；等の添加剤及び/又は結合させようとする材料を中間体ポリイソシアヌレート含有材料に加えて混合する工程を含む。

10

【0031】

20

本発明の第3の態様の一実施態様によれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるプロセスはさらに、さらなる追加のポストキュア工程を含む。

上記のプロセスによって得ることができるポリイソシアヌレート含有材料も開示されている。

【0032】

独立クレームと従属クレームは、本発明の特定の特徴と好ましい特徴を説明している。従属クレームからの特徴は、独立クレームまたは他の従属クレームの特徴と組み合わせることができる。

【0033】

本発明の上記の特性、特徴、および利点、ならびに他の特性、特徴、および利点は、後述の「詳細な説明」を、本発明の原理を説明する付随の実施例と関連させて考察することで明らかとなろう。

30

【0034】

用語の定義

本発明の文脈において、下記の用語は以下のような意味を有する。

(1) イソシアネートインデックス、NCOインデックス、またはインデックスは、[NCO基]対[配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子]の比であり、[NCO] × 100 / [反応性水素] のパーセント値として表示される。

【0035】

40

つまり、NCOインデックスは、配合物中に使用されているイソシアネート反応性水素の量と反応するのに理論的に必要とされるイソシアネート量に対する、配合物中に実際に使用されているイソシアネート量のパーセント値を表わす。

【0036】

実施例に示すNCO値は、滴定に基づいた測定法を使用して測定される。イソシアネートと過剰のジ-n-ブチルアミンとを反応させてウレアを形成させる。次いで未反応のアミンを標準硝酸で、プロモクレゾールグリーン指示薬の色が変わるまで、あるいは、電位差滴定の終点まで滴定する。NCO%またはNCO値は、生成物中に存在するNCO基の重量%と定義される。

【0037】

50

さらに、留意しておかねばならないことは、本明細書で使用しているイソシアネートイ

ンデックスは、イソシアネート成分とイソシアネート反応性成分とを含む材料を製造する実際の重合プロセスの観点から考えられている、という点である。変性ポリイソシアネート（当業界においてプレポリマーと呼ばれているようなイソシアネート誘導体を含む）を製造するための予備段階において消費されるイソシアネート基、あるいは予備段階（例えば、イソシアネートと反応させて変性ポリオールもしくは変性ポリアミンを生成させる）において消費される活性水素は、イソシアネートインデックスの算出において考慮されない。実際の重合段階にて存在する遊離イソシアネート基と遊離イソシアネート反応性水素（水が使用される場合は、水の遊離イソシアネート反応性水素を含む）だけが考慮される。

【0038】

10

(2) イソシアネートインデックスを算出するために本明細書で使用されている「イソシアネート反応性水素原子」とは、反応性組成物中に存在するヒドロキシル基とアミン基中の活性水素原子の合計を表わしており、このことは、実際の重合プロセスにおけるイソシアネートインデックスを算出する上で、1つのヒドロキシル基が1つの反応性水素を含むと見なし、1つの第一アミン基が1つの反応性水素を含むと見なし、そして1つの水分子が2つの活性水素を含むと見なす、ということを意味している。

【0039】

(3) 反応系：ポリイソシアネートが、イソシアネート反応性成分とは別の1つ以上の容器中に保持される、という成分の組合せ。

(4) 「平均公称ヒドロキシル官能価」（簡単に言えば「官能価」）という用語は、本明細書では、これが、ポリオールもしくはポリオール組成物の製造において使用される開始剤の数平均官能価（1分子当たりの活性水素原子の数）であると仮定して、ポリオールもしくはポリオール組成物の数平均官能価（1分子当たりのヒドロキシル基の数）を示すのに使用される（しかしながら実際には、幾らかの末端不飽和のためにやや低いことが多い）。

20

【0040】

(5) 「平均」は、特に明記しない限り数平均を表わす。

(6) 「液体」は、20 °CでのASTM D445-11aに従った測定にて10Pa.s未満の粘度を有することを意味している。

30

【0041】

(7) 本発明による「(安定な)触媒組成物」は、少なくとも1)本発明による三量化触媒化合物および2)本発明による構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物、を含む組成物である。触媒組成物中の個々の化合物の最終濃度は、室温(約20 °C)および周囲圧力にて少なくとも数ヶ月保持されたときに、その初期濃度から10%超の変化を起こさない。三量化触媒がLiClをベースとする触媒である場合、LiClは常に、[LiClの当量数]対[エポキシの当量数]が1:2~1:80の範囲、さらに好ましくは1:2~1:40の範囲、そしてさらに好ましくは1:4~1:30の範囲となるように、エポキシ樹脂と組み合わせて使用される(「LiCl/エポキシ」触媒と呼ぶ)。

【0042】

40

(8) 本発明による「さらに硬化しうる(安定な)中間体ポリイソシアネート含有組成物」または「中間体ポリイソシアヌレート含有材料」は、さらに硬化させることができるポリイソシアヌレート含有材料であって、なおも遊離イソシアネート(NCO)基を含んでいて、5~30重量%(さらに好ましくは15~25重量%)のNCO値を有し、このときポリイソシアヌレート化合物の最終濃度が、室温(約20 °C)および周囲圧力にて少なくとも数時間~最大で数日、そしてさらには最大で数週間(好ましくは1時間、さらに好ましくは少なくとも5時間、最も好ましくは24時間超)保持されたときに、その初期濃度値から10%超は変化しない(NCO値の変化として算出)部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料が得られるよう、本発明に従った特定量での(三量化)触媒組成物、ポリイソシアネート組成物、および必要に応じてエポキシ樹脂をある特定時間反応させることによって(これにより最高で80 °Cまでの温度に、但し必ず90 °C未満の温度にすることによって)得られるポリイソシアヌレー

50

ト含有材料である。

【0043】

(9) 本発明による「さらに硬化したポリイソシアヌレート含有材料」は、未反応の(the left over)遊離イソシアネート基が反応してポリイソシアヌレート含有化合物を形成するよう、本発明のさらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料を少なくとも90 の温度に(好ましくは少なくとも100 の温度に、さらに好ましくは少なくとも120 の温度に、そして最も好ましくは少なくとも125 の温度に)少なくとも数分間加熱することによって得られるポリイソシアヌレート含有材料である。上記のさらに硬化したポリイソシアヌレート含有材料は、中間体ポリイソシアヌレート含有材料と比較してイソシアネート転化率が増大しており、遊離の反応性イソシアネート基がより少ないか、あるいは殆ど残っていない。
10

【0044】

(10) 本明細書で使用している「保存寿命」(shelf-life)とは、周囲条件(室温および周囲圧力)下で保存したときの、ある化合物の、またはある化合物を液体にて含んでなる組成物(例えば、本発明の三量化触媒組成物)の安定性を表わしており、該化合物もしくは該組成物が、所定の処理において使用する上で充分に低い粘度を保持していて、その意図する用途に対して適切な状態のままである時間として算出される。

【0045】

(11) 本明細書で使用している「ポットライフ」とは、周囲条件(室温および周囲圧力)下で保存したときの液体反応性組成物(例えば、本発明の硬化性組成物)の安定性を表わしており、反応開始剤と混合し、及び/又は、反応開始条件に付した(例えば、高温にて処理した)後に、該反応性組成物が、その意図する処理に対して適切な状態のままである時間として算出される。
20

【0046】

(12) 本明細書で使用している「三量化触媒」とは、ポリイソシアネートからのイソシアヌレート基の形成を触媒する(促進する)ことのできる触媒を表わしている。

(13) 構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる化合物も、本発明において「開始剤」と呼ぶことができる。

【0047】

(14) 本発明の少なくとも1種の三量化触媒化合物を含む組成物と、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物との組み合わせも、本明細書では「三量化触媒組成物」または「触媒組成物」と呼ぶ。
30

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料に対する幾つかの実施例の製造における温度プロフィール

【図2】部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料に対する幾つかの実施例の製造における温度プロフィール

【図3】FTIRスペクトルの幾つかの例

【図4】FTIRスペクトルの幾つかの例

【発明を実施するための形態】

【0049】

本発明の第1の態様によれば、さらに硬化しうる安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料が開示される。

本発明のさらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、遊離イソシアネート基(NCO)を含み、5~30重量%(さらに好ましくは15~25重量%)のNCO値を有し、室温(約20)および周囲圧力にて少なくとも数時間(さらに好ましくは少なくとも5時間、最も好ましくは24時間超)保持したときに、その初期値から10%超は変わらない、というポリイソシアヌレート化合物の最終濃度を有する。さらに硬化しうる中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、構造-CO-NH₂の基を有する化合物と三量化触媒化合物を含むのが好ましい
40

10

20

30

40

50

。

【0050】

本発明の第2の態様によれば、三量化触媒組成物を使用することによる、さらに硬化し
うる安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料の製造方法が開示される。

三量化触媒組成物は、三量化触媒を、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化
合物と組み合わせて含む安定な組成物である。前記の安定な三量化触媒組成物は、20 お
よび周囲圧力にて少なくとも数ヶ月以上という長い保存寿命を有する。

【0051】

驚くべきことに、ポリイソシアネート組成物中のポリイソシアネート三量化触媒の触媒
活性を中断する(停止させる)ことができる、ということを本発明者らは見出した。前記の
中断を達成するためには、最新技術において得られる、構造-CO-NH₂を有するカルボキサ
ミド基を含む化合物と、ポリイソシアネートとを組み合わせることで、ポリイソシアヌレ
ート含有材料を製造するのに適した任意の三量化触媒を使用することができた。このよう
な触媒の例としては、金属カルボキシレート、第四アンモニウムカルボキシレート、金属
アルコキシド、第四アンモニウムアルコキシド、第三アミン誘導体、およびLiClとエポキ
シとの組み合わせ(LiCl/エポキシ触媒)などがある。

10

【0052】

驚くべきことに、ポリイソシアネート組成物中のポリイソシアネート三量化触媒の触媒
活性は中断・再活性化することができる、ということを本発明者らは見出した。三量化触
媒は、有機塩から選ぶのが好ましく、アルカリ金属有機塩、アルカリ土類金属有機塩、及
び/又は第四アンモニウム有機塩から選ぶのが好ましい。該有機塩は、カルボキシレート
、アルコキシド、およびこれらの混合物から選ぶのがさらに好ましく、このときカルボキ
シレート基/アルコキシド基は1~12個の炭素原子を有するのが好ましい。好ましい例は、
カルボン酸ナトリウム、カルボン酸カリウム、ナトリウムアルコキシド、およびカリウム
アルコキシドである。これとは別に、ポリイソシアネート組成物中のポリイソシアネート
三量化触媒活性は、[LiClの当量数]対[エポキシの当量数]が1:2~1:80(さらに好ま
しくは1:2~1:40、さらに好ましくは1:4~1:30)の範囲であるLiCl/エポキシ触媒を使用す
ることによって中断・再活性化することができる。ポリイソシアネート三量化触媒の触媒
活性の中断及び/又は再活性化は、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物
から選ばれる化合物と三量化触媒との組み合わせをポリイソシアネート組成物に、[カルボ
キサミド基を含む化合物]対[触媒]の比が所定の比に相当するように加え、そして引き続
き、ポリイソシアネート組成物を所定の加熱工程にて処理することによって達成される。

20

【0053】

本発明の触媒組成物をポリイソシアネート(組成物)に加え、引き続きこの組成物(必要
に応じて少なくとも1種のエポキシ樹脂化合物を含む)を反応させることで、高温(90 未
満)を生じさせる。組成物の異なる成分間の比とプロセシング条件に応じて、程度の差は
あるが高温(90 未満)に達する。反応がある特定の時点で停止し、反応混合物が室温に冷
え(自然に)、したがって安定な部分硬化ポリイソシアネート組成物または中間体ポリイソ
シアヌレート含有材料が得られる。ポリイソシアヌレート含有材料の形成が発熱反応なので
、追加の熱を加えなくても約80 の高温を達成することができる。

30

【0054】

こうした三量化反応の中断により、最終的な硬化生成物を製造する前にある特定の粘度
を必要とするプロセスに従って生成物を製造しようとする場合に特に望ましい部分硬化ポ
リイソシアネート材料(または、言い換えれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料)が
もたらされる。これらのプロセス全てにおいて、ある程度の粘度を有していて、そしてこ
のようなプロセスにおいて処理できるよう、周囲条件である所定時間にわたってほとんど
又は全く反応を起こさない一成分組成物が出発材料として望ましい。

40

【0055】

驚くべきことに、[三量化触媒]対[構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化
合物]のある特定の比を有する三量化触媒組成物を使用することにより、後で部分硬化ポリイ

50

ソシアネット組成物もしくは中間体ポリイソシアヌレート材料の最終的な硬化に悪影響を及ぼすことなく、中間体(部分硬化)ポリイソシアヌレート含有材料のポットライフが最大で数日以上となることがある、ということを本発明者らは見出した。

【0056】

触媒組成物は、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる化合物を含み、このことは、ポリイソシアネット組成物に加えた後に、-CO-NH-CO-基を含む化合物、およびさらに詳細に言えば構造-CO-NH-CO-NH-を有するアシルウレア基を有する化合物が、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物とポリイソシアネット化合物との反応生成物として形成される、ということを意味する。

【0057】

三量化反応の中止を可能にするためには、ポリイソシアネット組成物に加えられる、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる化合物の当量数が、ポリイソシアネット組成物に加えられる三量化触媒の当量数の4倍より小さく、ポリイソシアネット組成物に加えられる三量化触媒の当量数の0.75倍より大きい。本発明による「安定な」中間体ポリイソシアヌレート含有材料を形成させるためには、[構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる化合物の当量数]対[三量化触媒の当量数]が1~3の他範囲であり、さらに好ましくは1.2~2の範囲である。[構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物の当量数]対[三量化触媒の当量数]が1~1.5の範囲であるのがさらに好ましい。[構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物の当量数]対[三量化触媒の当量数]の比は、1または1に近くてよい。

10

20

【0058】

全ての場合において、前記ポリイソシアネット組成物中の-CO-NH-CO-基を含む化合物の最終濃度は、[-CO-NH-CO-基の数]対[イソシアネート基の数]が高くて1、好ましくは高くて0.01、さらに好ましくは高くて0.0015であるような濃度である。

【0059】

本発明の第1の態様の好ましい実施態様によれば、三量化触媒は有機塩から(好ましくは、アルカリ金属有機塩、アルカリ土類金属有機塩、及び/又は第四アンモニウム有機塩から)選ぶ。前記有機塩は、カルボン酸塩もしくはアルコキシド(カルボキシレート基/アルコキシド基は1~12個の炭素原子を有するのが好ましい)、およびこれらの混合物から選ぶのがさらに好ましい。好ましい例は、カルボン酸カリウム、カルボン酸ナトリウム、カリウムアルコキシド、およびナトウムアルコキシドである。環構造を有するカルボン酸塩/アルコキシド(例えば、安息香酸ナトリウムや安息香酸カリウム)も好適な三量化触媒である。最も好ましい例は、酢酸カリウム、ヘキサン酸カリウム、エチルヘキサン酸カリウム、オクタン酸カリウム、乳酸カリウム、オクタン酸N-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム、ギ酸N-ヒドロキシトリメチルアンモニウム、およびこれらの混合物である。好適な触媒が市販されており、例えば、Huntsman社から市販のCatalyst LB、またはAir Products社から市販のDabco K2097(酢酸カリウムを含む)やDabco K15(オクタン酸カリウムを含む)などがある。これとは別に、三量化触媒はLiCl/エポキシ触媒から選ばれ、但し[LiClの当量数]対[エポキシの当量数]が1:2~1:80の範囲、さらに好ましくは1:2~1:40の範囲、そしてさらに好ましくは1:4~1:30の範囲である。

30

40

【0060】

カルボキサミドを含む化合物は、式NH₂-CO-R₆に従った化合物から選ぶのが好ましく、ここでR₆は、1)水素(-H)、2)-NR₈R₉、3)1~20個の炭素原子を有していて、ヒドロキシ基、エーテル基、ハロゲン基、及び/又はアミン基を含んでもよいヒドロカルビル、または4)-R₁₀-CO-NH₂であり、R₈とR₉は、互いに独立して、水素、ヒドロキシ基、ハロゲン基、ならびに、1~10個の炭素原子を有していて、ヒドロキシ基、エーテル基、ハロゲン基、及び/又はアミン基を含んでもよいヒドロカルビル基から選ばれ、R₁₀は、最大で8個の炭素原子を有する二価の炭化水素基である。これらカルボキサミドの混合物も使用することができる。このようなカルボキサミドは、高くて499の分子量を有するのが好ましい。これらカルボキサミド中のヒドロカルビル基は、直鎖または分岐鎖であってよく、飽和また

50

は不飽和であってよく、および環式または非環式であってよい。該ヒドロカルビル基は、脂肪族、芳香族、またはアリール脂肪族であってよい。

【0061】

より好ましいカルボキサミドは、R₆が、1)-NR₈R₉、2)1~10個の炭素原子を有していて、1~3個のヒドロキシ基及び/又はエーテル基を含んでもよいアルキル、3)フェニル、または4)トリルであって、R₈とR₉が、互いに独立して、水素、ヒドロキシ、フェニル、トリル、および1~6個の炭素原子を有していて、ヒドロキシ基及び/又はエーテル基を含んでもよいアルキルから選ばれる、という場合のカルボキサミドである。こうしたより好ましい化合物の混合物もより好ましい。

【0062】

極めて有用なカルボキサミド(NH₂-CO-R₆)の例としては下記のようなものがある。

【0063】

【表1】

R ₆	名前
-NH ₂	カルバミド(ウレア)
-NHOH	ヒドロキシカルバミド(ヒドロキシウレア)
-NH(CH ₃)	N-メチルカルバミド(N-メチルウレア)
-N(CH ₃) ₂	1,1-ジメチルカルバミド(1,1-ジメチルウレア)
-N(C ₂ H ₅) ₂	1,1-ジエチルカルバミド(1,1-ジエチルウレア)
-NH-C ₆ H ₅	フェニルカルバミド(フェニルウレア)
-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	トリルカルバミド(トリルウレア)
-H	ホルムアミド
-CH ₃	エタンアミド
-C ₂ H ₅	プロピオンアミド
-OC ₂ H ₅	エチルカルバメート
-OC ₄ H ₉	ブチルカルバメート
-OC ₆ H ₅	フェニルカルバメート
-OCH ₂ -CH ₂ OH	ヒドロキシエチルカルバメート
-OCH(CH ₃)-CH ₂ OH	ヒドロキシプロピルカルバメート
-CH(CH ₃)-OH	ラクトアミド
-C ₆ H ₅	ベンズアミド
	ニコチンアミド

【0064】

カルバミド(ウレア)を使用するのが最も好ましい。留意しておかねばならないことは、カルボキサミドの当量数を算出する際に、カルボキサミド(ウレア)は、2つのカルボキサミド基を含むものと見なされるという点である。

【0065】

一実施態様によれば、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる抑制剤化合物に三量化触媒を加えて混合して、安定な三量化触媒組成物を形成させる。三量化触媒を混合する前に、最初に三量化触媒及び/又はカルボキサミド基を含む化合物を、有機溶媒(例えば、メタノールやエタノール等のアルコール)のような溶媒中に溶解するのが適切である。引き続き、必要であれば溶媒をストリッピング除去することができる。予備混合と混合は、周囲条件下もしくは高温(例えば40~70℃)にて行い、通常の攪拌によって行う。

【0066】

10

20

30

40

50

一般には、本発明に従ったポリイソシアネート化合物は、脂肪族ポリイソシアネートおよび好ましくは芳香族ポリイソシアネートから選ぶことができる。好ましい脂肪族ポリイソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキシルジイソシアネート、およびシクロヘキサンジイソシアネートであり、好ましい芳香族ポリイソシアネートは、トルエンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、および特に、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI)とメチレンジフェニルジイソシアネートを含むポリイソシアネート組成物(いわゆるポリメリックMDI、クルドMDI、ウレトンイミン変性MDI、および、MDIとMDIを含むポリイソシアネートから製造される、遊離イソシアネート基を有するプレポリマー等)、ならびにこのようなポリイソシアネートの混合物である。MDIとMDIを含むポリイソシアネート組成物が最も好ましく、1)少なくとも35重量%(好ましくは少なくとも60重量%)の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDI)を含むジフェニルメタンジイソシアネート;2)ポリイソシアネート1)のカルボジイミド修飾変性体及び/又はウレトンイミン修飾変性体、該変性体は20重量%以上のNCO価を有する;3)ポリイソシアネート1)及び/又は2)のウレタン修飾変性体、該変性体は、20重量%以上のNCO価を有し、過剰のポリイソシアネート1)及び/又は2)と、2~4の平均公称ヒドロキシル官能価と高くても1000の平均分子量を有するポリオールとの反応生成物である;4)3つ以上のイソシアネート基を有する同族体を含むジフェニルメタンジイソシアネート;5)5~30重量%のNCO価を有し、ポリイソシアネート1)~4)のいずれか1種以上と、2~4の平均公称ヒドロキシル官能価と1000超~最大800までの平均分子量を有するポリオールとの反応生成物であるプレポリマー;および6)上記ポリイソシアネートのいずれかの混合物;から選択されるものが特に好ましい。
10

【0067】

ポリイソシアネート1)は、少なくとも35重量%の4,4'-MDIを含む。このようなポリイソシアネートは当業界に公知であり、ピュア4,4'-MDI、および4,4'-MDIと2,4'-MDIと2,2'-MDIとの異性体混合物を含む。留意しておかねばならないことは、異性体混合物中の2,2'-MDIの量は、どちらかと言えば不純物レベルの量であり、一般には2重量%を超えず、残部は4,4'-MDIと2,4'-MDIである、という点である。これらのポリイソシアネートは当業界に公知であって市販されている;例えばHuntsman社から市販のSuprasec(登録商標)MPRとSuprasec(登録商標)1306[Suprasecは、1つ以上の国(全ての国というわけではないが)に登録されている、Huntsman社もしくはその関連会社の商標である]。上記ポリイソシアネート1)のカルボジイミド修飾変性体及び/又はウレトンイミン修飾変性体も当業界に公知であり市販されている[例えば、Huntsman社から市販のSuprasec(登録商標)2020]。上記ポリイソシアネート1)のウレタン修飾変性体も当業界に公知である(例えば、「The ICI Polyurethanes Book」G.Woods 1990, 第2版, 32-35ページを参照)。ポリイソシアネート4)も広く知られていて市販されている。これらのポリイソシアネートはしばしば、クルドMDIまたはポリメリックMDIと呼ばれる。例えば、Huntsman社から市販のSuprasec(登録商標)2185、Suprasec(登録商標)5025、およびSuprasec(登録商標)DNRなどである。
20

【0068】

プレポリマー(ポリイソシアネート5)も広く知られていて市販されている。例えば、Suprasec(登録商標)2054とSuprasec(登録商標)2061(どちらもHuntsman社から市販)などである。上記ポリイソシアネートの混合物も使用することができる(例えば「The ICI Polyurethanes Book」G.Woods 1990, 第2版, 32-35ページを参照)。このような市販ポリイソシアネートの例としては、Huntsman社から市販のSuprasec(登録商標)2021がある。
30

【0069】

本発明に従った-CO-NH₂基を有する化合物を加えた後の、ポリイソシアネート組成物のNCO値は、10~48重量%の範囲であってよく、好ましくは20~33重量%の範囲である。

一実施態様によれば、本発明の安定な中間体ポリイソシアヌレート含有組成物を形成させるために、構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる化合物をポリイソシアネート組成物に加えることによって、-CO-NH-CO-基を有する化合物を、ポリ
50

イソシアネート組成物中にてその場で形成させる。三量化触媒は、カルボキサミド基を含む化合物の付加と同時に加えることもできるし、あるいはカルボキサミド基を含む化合物をポリイソシアネート組成物中に付加した直後に加えることもできる。三量化触媒が、カルボキサミド基を含む化合物の付加と同時に加えられる場合、[構造-CO-NH₂]を有するカルボキサミド基を含む化合物の当量数]対[触媒化合物の当量数]が、4未満で0.75超でなければならない。[構造-CO-NH₂]を有するカルボキサミド基を含む化合物の当量数]対[触媒化合物の当量数]は、1~3の範囲であるのが好ましく、1.2~2の範囲であるのがさらに好ましい。[構造-CO-NH₂]を有するカルボキサミド基を含む化合物の当量数]対[触媒化合物の当量数]は、1~最大1.5の範囲であるのが最も好ましい。[構造-CO-NH₂]を有するカルボキサミド基を含む化合物の当量数]対[三量化触媒の当量数]の比は、1または1により近くてよい。

10

【0070】

別の実施態様によれば、本発明による三量化触媒組成物を、最初にモノオール/ポリオールに加えることができる。触媒化合物、または構造-CO-NH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物から選ばれる抑制剤化合物は、単独または組み合わせにてポリオール組成物に加えることができる。前記ポリオール組成物は、32~6000の平均分子量と1~8の平均公称官能価を有するポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールを含むのが好ましい。次いで前記ポリオール組成物をポリイソシアネート組成物に加えることができ、これにより、ポリイソシアネートプレポリマーをさらに含んだ本発明による安定な中間体ポリイソシアヌレート含有組成物の形成がもたらされることがある。安定な中間体ポリイソシアヌレート含有組成物中の前記プレポリマーは、遊離のNCO基を残しており、5~30重量%(さらに好ましくは15~25重量%)のNCO値を有し、1種以上のポリイソシアネート化合物と1種以上のポリオール化合物との反応生成物である。

20

【0071】

安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、ポリイソシアネート組成物に上記の安定な三量化触媒組成物を加えて混合する工程;およびこの組成物を必要に応じて少なくとも1種のエポキシ樹脂化合物と反応させる工程;を含むプロセスを経て得ることができる。反応混合物が反応し始め、次いで高温(90未満)に達し、そして自然に停止する(室温に冷える)。言い換えると、反応混合物が高温(90未満)に達するものの、その後、組成物中にある程度の抑制剤分子が存在するためにさらに反応すること(硬化すること)を停止する。

30

【0072】

本発明による安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、さまざまな用途に使用することができる。例えば、ボンネット下の部品としての自動車用途に適した高いT_gを有するプリント基板を製造するためのプレプレグを造るのに特に適している。さらに、大きくて軽量の複合部品を造るための反応性中間体としてのシート成形コンパウンド(SMC)もしくはバルク成形コンパウンド(BMC)を製造するにも使用することができる。予備反応させたポリイソシアヌレート組成物(本発明による中間体ポリイソシアヌレート含有材料および部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料)、またはこれら(例えばプレプレグ)から製造される市販製品は、ポットライフを伸ばすために、特定の制御された条件下〔例えば、減圧下、窒素雰囲気下、もしくは低温にて(フリーザー中にて)〕で保存することができる。

40

【0073】

必要に応じて、モノオール及び/又はポリオールから選ばれる(好ましくはポリエステルポリオール及び/又はポリエーテルポリオールから選ばれる)アルコールを、安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料にさらに加えることができる。

【0074】

本発明の第3の態様によれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料をさらに硬化させるための方法が開示される。

本発明の第1の態様に従った中間体ポリイソシアヌレート含有材料は安定であり、これ

50

を使用してさらに硬化させることができる。このようなさらに硬化したポリイソシアヌレート含有組成物は、少なくとも、中間体ポリイソシアヌレート含有組成物にエポキシ樹脂を加え(まだ存在していない場合)、そして90 超(好ましくは100 超、さらに好ましくは120 超、最も好ましくは125 以上)の高温に加熱することによって得られる。中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、該材料をどの程度まで反応させるか(第1の態様に従って)に応じて、液体形態やペースト形態であってよく、あるいは固体形態でもよい。

【0075】

本発明の中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、さらなる硬化を可能にするために、及び/又は、完全に硬化したポリイソシアヌレート材料を得るために、少なくともエポキシ樹脂を含まなければならない。中間体ポリイソシアヌレート含有材料中の、-CO-NH-CO-基を有する化合物の当量数は、該中間体ポリイソシアヌレート含有組成物中に存在する、及び/又は、該中間体ポリイソシアヌレート含有組成物に加えられるエポキシの当量数以下であるのが好ましい。10

【0076】

一実施態様によれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料を製造するのに使用される三量化触媒は、本発明の第1の態様による実施態様に記載されている、最新技術による任意の三量化触媒から選ぶことができる。

【0077】

部分硬化ポリイソシアネート組成物または中間体ポリイソシアヌレート材料内の三量化反応を中断させた後に、本発明の第1の態様に記載のアルカリ金属有機塩触媒、アルカリ土類金属有機塩触媒、第四アンモニウム有機塩触媒、及び/又は、LiCl/エポキシ触媒から選ばれる三量化触媒物質を必要に応じてさらに加え、そして引き続き該中間体ポリイソシアヌレート材料を90 超(好ましくは100 超、さらに好ましくは120 超、最も好ましくは125 以上)の温度に加熱することにより、該部分硬化ポリイソシアネート組成物をさらに硬化させることができる。三量化触媒は、カルボキシレート塩、アルコキシド塩、およびこれらの混合物から選ぶのがさらに好ましく、カルボキシレート基/アルコキシド基は1~12個の炭素原子を有するのが好ましい。20

【0078】

一実施態様によれば、中間体ポリイソシアヌレート含有材料を製造するのに使用される三量化触媒は、有機塩から、好ましくはアルカリ金属有機塩触媒、アルカリ土類金属有機塩触媒、第四アンモニウム有機塩触媒、及び/又は、LiCl/エポキシ触媒から選ばれる。該有機塩三量化触媒は、カルボキシレート塩、アルコキシド塩、およびこれらの混合物(カルボキシレート基/アルコキシド基は、1~12個の炭素原子を有するのが好ましい)、ならびに本発明の第1の態様の実施態様に記載のこれらの混合物から選ばれるのがさらに好ましい。好ましい例は、カルボン酸カリウム、カルボン酸ナトリウム、カリウムアルコキシド、およびナトリウムアルコキシドである。部分硬化ポリイソシアネート組成物または中間体ポリイソシアヌレート材料内の三量化反応を中断させた後に、該中間体ポリイソシアヌレート材料を90 超(好ましくは100 超、さらに好ましくは120 超、最も好ましくは125 以上)の温度に加熱することにより、三量化触媒の触媒活性を再活性化することができる。中間体ポリイソシアヌレート含有材料は、さらなる硬化を可能にするために、及び/又は完全硬化ポリイソシアヌレート材料を得るために、少なくともエポキシ樹脂を含まなければならない。エポキシ樹脂が、LiCl/エポキシ三量化触媒の一部として既に存在している場合、LiCl/エポキシ三量化触媒中に存在するエポキシ樹脂の量が、さらなる硬化のためには充分でないことがあり、その場合にはエポキシ樹脂を、さらなる硬化のために追加しなければならない。30

【0079】

安定な中間体ポリイソシアヌレート含有組成物を最終的に硬化させる前に、安定な中間体ポリイソシアヌレート含有組成物を、ある特定の形状をもたせるべく金型中に、または目的物にポリイソシアヌレート含有内装品を組み込むべく目的物のキャビティ中に、または表面にポリイソシアヌレート含有カバーをもたらすべく表面上に供給することもできる40

50

し、あるいは目的物(特にパイプ)の内面及び/又は外面上に塗布することによって目的物を補修するのに、該中間体ポリイソシアヌレート含有組成物を使用することができる。

【0080】

使用するエポキシ樹脂は、20にて液体である任意のエポキシ樹脂から選ばれるのが好ましい。

エポキシ樹脂の例としては以下のようなものがある。

【0081】

I)分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物と、それぞれエピクロロヒドリンおよび-メチルエピクロロヒドリンとを反応させることによって得られるポリグリシジルエステルおよびポリ(-メチルグリシジル)エステル。この反応は、塩基の存在下で行うのが好都合である。脂肪族ポリカルボン酸を、分子中に少なくとも2つのカルボキシル基を有する化合物として使用することができる。このようなポリカルボン酸の例としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリシン酸、スペリン酸、アゼライン酸、および二量化もしくは三量化リノール酸などがある。しかしながら、たとえばテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、または4-メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式ポリカルボン酸も使用することができる。さらに、たとえばフタル酸、イソフタル酸、またはテレフタル酸等の芳香族ポリカルボン酸も使用することができる。

10

【0082】

II)少なくとも2つの遊離アルコール性ヒドロキシル基及び/又は遊離フェノール性ヒドロキシル基を有する化合物と、エピクロロヒドリンまたは-メチルエピクロロヒドリンとを、アルカリ性条件下もしくは酸性触媒の存在下で反応させ、引き続きアルカリで処理することによって得ることができるポリグリシジルエーテルまたはポリ(-メチルグリシジル)エーテル。このタイプのグリシジルエーテルは、例えば、非環式アルコール〔たとえばエチレングリコール、ジエチレングリコールもしくは高級ポリ(オキシエチレン)グリコール、プロパン-1,2-ジオールもしくはポリ(オキシプロピレン)グリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、ペンタン-1,5-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘキサン-2,4,6-トリオール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、またはソルビトール〕やポリエピクロロヒドリンから誘導される。このタイプのさらなるグリシジルエーテルは、例えば1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)メタン、または2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の脂環式アルコールから、あるいはN,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリンやp,p'-ビス(2-ヒドロキシエチルアミノ)-ジフェニルメタン等の、芳香族基及び/又はさらなる官能基を有するアルコールから誘導される。グリシジルエーテルはさらに、例えばp-tert-ブチルフェノール、レゾルシノール、またはヒドロキノン等の单核フェノールをベースにしても、あるいはたとえばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,2,2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、または2,2-ビス(3,5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン等の多核フェノールをベースにしてもよい。グリシジルエーテルを製造する上で好適なさらなるヒドロキシ化合物は、アルデヒド(例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、クロラール、またはフルフラルアルデヒド)と、未置換であるかまたは塩素原子もしくはC₁-C₉アルキル基で置換されたフェノール類またはビスフェノール類(例えばフェノール、4-クロロフェノール、2-メチルフェノール、または4-tert-ブチルフェノール)との縮合反応によって得られるノボラックである。

20

30

40

【0083】

III)少なくとも2つのアミン水素原子を有するアミンとエピクロロヒドリンとの反応生成物の脱塩化水素によって得ることができるポリ(N-グリシジル)化合物。これらのアミンは、例えばアニリン、n-ブチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)メタン、m-キシリレンジアミン、またはビス(4-メチルアミノフェニル)メタンである。ポリ(N-グリシジル)化合物

50

はさらに、トリグリシジルイソシアヌレート、シクロアルキレンウレア(例えば、エチレンウレアや1,3-プロピレンウレア)のN,N'-ジグリシジル誘導体、およびヒダントイン(例えば5,5-ジメチルヒダントイン)のジグリシジル誘導体を含む。

【0084】

IV) ポリ(S-グリシジル)化合物〔例えば、エタン-1,2-ジチオールやビス(4-メルカプトメチルフェニル)エーテル等のジチオールから誘導されるジ-S-グリシジル誘導体〕。

V) 脂環式エポキシ樹脂〔例えばビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、2,3-エポキシシクロペンチルグリシジルエーテル、1,2-ビス(2,3-エポキシシクロペンチルオキシ)エタン、または3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート〕。

10

【0085】

1,2-エポキシ基が異なるヘテロ原子もしくは官能基に結合しているエポキシ樹脂も使用することができる。これらの化合物としては、例えば4-アミノフェノールのN,N,O-トリグリシジル誘導体、サリチル酸のグリシジルエーテル-グリシジルエステル、N-グリシジル-N'-(2-グリシジルオキシプロピル)-5,5-ジメチルヒダントイン、または2-グリシジルオキシ-1,3-ビス(5,5-ジメチル-1-グリシジルヒダントイン-3-イル)プロパンなどがある。

【0086】

特に好ましいのはIとIIに記載の化合物であり、最も好ましいのはIIに記載の化合物である。

ヒドロキシル基または他のイソシアネート反応性水素を含有するエポキシ樹脂が使用される場合、これらのヒドロキシル基と水素は、インデックスまたはヒドロキシル当量数を算出する際に考慮されない。

20

【0087】

安定な中間体ポリイソシアヌレート含有材料が形成される前に、あるいはこれとは別に該ポリイソシアヌレート含有材料が形成された後に、例えば通常の製造方法を使用して複合材料が得られるように、添加剤を、該ポリイソシアヌレート含有材料に、あるいは該ポリイソシアヌレート含有材料の成分に加えることができる。添加剤の例は、フィラー、纖維、…である。添加剤(最新技術では「結合させようとする材料」(to-be-bonded material)とも呼ばれる)は、室温にて固体物質であるのが好ましい。使用できる材料の例は、木材チップ、木粉、木材フレーク、木材プレート；紙や段ボール(どちらも細断状であろうと層状であろうと)；砂、バーミキュライト、クレー、セメント、および他のケイ酸塩；粉碎ゴム、粉碎熱可塑性樹脂、粉碎熱硬化性材料；段ボール、アルミニウム、木材、およびプラスチック等の任意材料のハニカム；金属粒子や金属プレート；粒状形態または層状形態のコルク；亜麻、麻、およびサイザル纖維等の天然纖維；ポリアミド纖維、ポリオレフィン纖維、ポリアラミド纖維、ポリエステル纖維、および炭素纖維等の合成纖維；ガラス纖維やロックウール纖維等の鉱物纖維；BaSO₄やCaCO₃等の鉱物フィラー；クレー、無機酸化物、および炭素等のナノ粒子；ガラスピーブ、粉碎ガラス、中空ガラスピーブ；発泡ビーズまたは発泡性ビーズ；ミルド廃棄物、チョップト廃棄物、破碎廃棄物、または粉碎廃棄物(特にフライアッシュ)等の未処理もしくは処理廃棄物；織布や不織布；およびこれら材料の2種以上の組み合わせ；である。

30

【0088】

添加剤のさらなる例は、さらに他の非イソシアネート反応性溶媒、ポリオールやモノオール、他の触媒、発泡剤、界面活性剤、水スカベンジャー(オルトギ酸アルキル、特にオルトギ酸トリ-イソプロピル)、抗菌剤、難燃剤、防煙剤、紫外線安定剤、着色剤、可塑剤、内部離型剤、レオロジー改質剤、湿潤剤、分散剤、およびフィラーである。

40

【0089】

本発明において必要に応じて使用されるモノオール及び/又はポリオールは、1~8の平均公称ヒドロキシル官能価と32~8000の平均分子量を有するのが好ましい。モノオール及び/又はポリオールの混合物も使用することができる。

【0090】

50

このようなモノオールの例は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、フェノール、シクロヘキサノール、および脂肪族モノオールやポリエーテルモノオール等の、32～6000の平均分子量を有する炭化水素モノオールである。ポリオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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、トリプロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ソルビトール、スクロース、グリセロール、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、これらの化合物より多くの炭素原子を有していて、最大で8000の分子量を有する芳香族ポリオール及び/又は脂肪族ポリオール、200～8000の平均分子量を有するポリエステルポリオール、200～8000の平均分子量を有するポリエーテルポリエステルポリオール、および200～8000の平均分子量を有するポリエーテルポリオールである。このようなモノオールとポリオールは市販されている。有用な例は、Daltocel F555とDaltocel F442(どちらもHuntsman社から市販のポリエーテルトリオール)；Voranol P400とAlcupol R1610(それぞれDow社とRepsol社から市販のポリエーテルポリオール)；Priplast 1838とPriplast 3196(Croda社から市販の高分子量ポリエステルポリオール)；Capa 2043ポリオール(Perstorp社から市販の、約400の平均分子量を有する線状ポリエステルジオール)；K-flex ポリオール188とK-flex ポリオールA308(King Industries社から市販の、それぞれ約500と430の分子量を有するポリエステルポリオール)；Stepanpol PH56やStepanpol BC180等の芳香族ポリエステルポリオール(それぞれ約2000と約600の平均分子量を有する)；およびNeodol 23E(Shell社から市販の脂肪族モノオール)；である。最も好ましいのは、32～6000の平均分子量と1～8の平均公称官能価を有するポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールである。

10

20

30

40

【0091】

イソシアネート反応性基をもたない溶媒(必要に応じて使用することができる)は、20にて液体である有機溶媒であるのが好ましい。ASTM D445-11aに従った測定にて、20で3000mPa.s以下の粘度を有する溶媒を液体溶媒と見なす。最も好ましいのは、-CO-NH-CO-基を含むある特定の化合物を、20にて溶媒1リットル当たり1mg超溶解することができる有機液体溶媒である。当業者は、ある有機溶媒が、本発明における溶媒として使用するのに好適であるか否かを、上記の指針に従って簡単に確実に決定することができる。好適な溶媒の例は、エステル(例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピレンカーボネート、またはフタレートエステル)、ケトン(例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、またはシクロヘキサン)、脂肪族炭化水素(例えばシクロヘキサンやヘプタン)、塩素化炭化水素(例えばクロロホルムやジクロロメタン)、芳香族溶媒(例えばベンゼンやトルエン)、エーテル(例えばジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、またはテトラヒドロフラン)、およびこれらの混合物である。周囲圧力または減圧にて低い沸点を有する溶媒を選択するのが最も好ましい(硬化性組成物から溶媒を容易に取り除くことができるからである)。溶媒は、溶媒1kg当たり、少なくとも10gのカルボキサミドを溶解できるのが好ましい。溶媒の量は広い範囲で変わってよい。下限は、カルボキサミドを含む化合物の所望のタイプと量、および選択された溶媒に対するその溶解性によって決まる。上限は、扱いやすさとコスト(少ないほどよい)によって決まる。

50

【0092】

以下に実施例を挙げて本発明を説明する。

【実施例】

【0093】

使用した化学物質

- ・Suprasec 2020ポリイソシアネート(Huntsman社)
ウレトンイミン変性ポリイソシアネート、以下の実施例ではS2020と記す。
- ・Acros Organics社製のCarbamide(ウレア)99%+
- ・Araldite DY-T(Huntsman社)
トリメチルールプロパンのトリグリシジルエーテル、以下の実施例ではDY-Tと記す。
- ・Alcupol R1610(Repsol社)

50

- グリセロールを開始剤とするポリオキシプロピレンポリオール（OH価：160mgKOH/g）。
- ・Dabco K2097（Air Products社）
酢酸カリウムの50重量%ジエチレングリコール溶液。
 - ・Jeffcat TR-90（Huntsman社）
1,3,5-トリス(3-(ジメチルアミノ)プロピル)-ヘキサヒドロ-s-ヒドラジン触媒。
 - ・Daltocel F526（Huntsman社）
ポリエチレントリオールであり、F526と呼ぶ（OH価：127mgKOH/g）。
 - ・ギ酸テトラメチルアンモニウム(>99.99%純度)の30重量%水溶液
Sigma Aldrich社製。本明細書ではTMAホルメートと呼ぶ。

【0094】

10

Araldite、Suprasec、Jeffamine、Jeffcat、およびDaltocelは、Huntsman社またはその関連会社の商標であり、1つ以上の国(全ての国というわけではない)に登録されている。

下記実施例のいずれにおいても、ビウレットの形成は観察されなかった。

【0095】

20

実施例1～9は、構造-CONH₂を有するカルボキサミド基を含む化合物と三量化触媒とを含んでなる、本発明による安定な三量化触媒組成物の製造を説明している。実施例10～18は、本発明による安定な部分硬化ポリイソシアヌレート含有組成物の製造を説明している。実施例19～27は、本発明による最終硬化ポリイソシアヌレート含有組成物の製造を説明している。

【0096】

実施例1～5：三量化触媒としてのDabco K2097の使用

最初に実施例1～5の触媒組成物を製造するのに必要な量のウレアカルバミドをDaltocel F526の必要量に加え、攪拌しながら、100℃に予熱されたこのポリオール中に溶解させた。約1時間の反応後、ウレアカルバミドの透明で均一なDaltocel F526中溶液が得られた。次いで、あらかじめ調製した溶液の必要量と、Alcupol R1610およびDabco K2097の必要量とを室温で約15分混合して、表1に記載の安定な三量化触媒組成物を製造した。

【0097】

実施例6・7：三量化触媒としてのギ酸テトラメチルアンモニウムの使用

30

実施例1～5の場合と同じ手順に従って安定な三量化触媒組成物6と7を製造した。但し、Dabco K2097の代わりにギ酸テトラメチルアンモニウムの30重量%水溶液を三量化触媒として使用した。Daltocel F526、ウレアカルバミド、Alcupol R1610、およびギ酸テトラメチルアンモニウムの相対量を表1に示す。

【0098】

実施例8・9：三量化触媒としてのJeffcat TR-90の使用

実施例1～5の場合と同じ手順に従って安定な三量化触媒組成物8と9を製造した。但し、Dabco K2097の代わりにJeffcat TR-90を三量化触媒として使用した。Daltocel F526、ウレアカルバミド、Alcupol R1610、およびJeffcat TR-90の相対量を表1に示す。

【0099】

40

実施例10～18：本発明による安定な部分硬化ポリイソシアヌレート含有組成物の製造

本発明による部分硬化ポリイソシアヌレート含有組成物を製造するために、適切な体積の容器中に室温にて攪拌状態の85重量部のSuprasec2020に、表1に記載の安定な三量化触媒組成物14重量部を徐々に加えた(1分当たり約1g)。

【0100】

反応が起こるにつれて、追加の外部エネルギー源の必要なしに反応混合物の温度が徐々に上昇し、そしていったん予備反応段階が完了すると、再び温度が自然に低下した。このようにして得た部分硬化ポリイソシアヌレート組成物を室温に冷却し、使用するまで、窒素雰囲気下で密閉容器中に保存した。

【0101】

50

部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料に対する幾つかの実施例の製造における温度プ

ロフィールを図1と2に示す。

これら全ての実施態様において、 1410cm^{-1} と 1705cm^{-1} 付近に特徴的な吸光度をもたらすポリイソシアヌレート基の存在が、ATRセットアップを(ATR set-up)使用する赤外線分光法(FTIR)によって確認された。このようなFTIRスペクトルの幾つかの例を図3と4に示す。

【0102】

最後に、いったん室温に冷えたら(製造してから約1.5時間後)、部分硬化ポリイソシアヌレート組成物のNCO値を、NCO滴定に関するHuntsman社の社内手順(イソシアネートと過剰のn-ジブチルアミンとを反応させてウレアを形成させることからなる)に従って滴定した。次いで未反応アミンを標準硝酸で、プロモクレゾールグリーン指示薬の色変化まで、または電位差滴定の終点まで滴定した。NCOのパーセント値すなわちNCO値は、生成物中に存在するNCO基の重量%と定義される。これらブレンドの安定性を評価するために、NCO値を、24時間後に同じ手順に従って再度チェックした。室温にて24時間後の変化は10%未満であった。

【0103】

使用した成分、重量部表示の量、フレッシュな組成物と1日経過後の組成物のNCO値、および $-\text{CONH}_2$ を有するカルボキサミド分子の触媒に対する当量比を表2に示す。

実施例19～27：本発明による最終硬化ポリイソシアヌレート含有組成物の製造

あらかじめ作製したポリイソシアヌレート含有材料をより液状にするために、室温で保持された、あるいは再度40～50℃に短時間加熱されたあらかじめ作製したポリイソシアヌレート含有材料に、所定量のAraldite DY-Tエポキシ樹脂を加え、数分混合して、さらに他の硬化性ポリイソシアヌレート組成物を得た。

【0104】

実施例28では、再び、実施例18と同じ部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料を製造した。室温に冷却した後に、6重量%のDabco K2097を含んだ5重量部のAlcupol R1610と、10重量部のAraldite DY-Tとを加え、数分混合した。

【0105】

このようにして得た実施例19～28の樹脂組成物30gを、深さ4mmの開放金型中にて150℃で2時間硬化させて、本発明の完全硬化ポリイソシアヌレート含有材料を製造した。

得られた材料のガラス転移温度(T_g)は、3℃/分の加熱速度と1Hzの周波数を使用して、TA Q800装置による示差機械的熱分析(DMTA)によって決定した(ASTM 4065に従って測定)。 T_g は、TAユニバーサル分析ソフトウェアを使用して得られる貯蔵モジュラス(E')曲線の最初の変曲点であると定義される。

【0106】

使用した成分、硬化ポリイソシアヌレート含有材料の T_g 、および[エポキシ基]対 $[-\text{CONH}_2]$ 基を有する分子]の当量比を表3に示す。

【0107】

10

20

30

【表2】

表1

<u>安定な 触媒組成物</u>	<u>Daltocel F526</u> <u>(g)</u>	<u>ウレアカルバミド</u> <u>(ミリ当量)⁽¹⁾</u>	<u>Alcupol R1610</u> <u>(g)</u>	<u>触媒の種類/量</u> <u>(g)</u>	<u>触媒⁽²⁾</u> <u>(ミリモル)</u>
<u>1</u>	<u>55.4</u>	<u>57.1</u>	<u>138.6</u>	<u>Dabco K2097 / 4.3</u>	<u>14.1</u>
<u>2</u>	<u>56.3</u>	<u>27.1</u>	<u>138.6</u>	<u>Dabco K2097 / 4.3</u>	<u>14.2</u>
<u>3</u>	<u>56.7</u>	<u>14.1</u>	<u>138.6</u>	<u>Dabco K2097 / 4.3</u>	<u>14.2</u>
<u>4</u>	<u>57.0</u>	<u>5.4</u>	<u>141.4</u>	<u>Dabco K2097 / 1.4</u>	<u>5.4</u>
<u>5</u>	<u>57.0</u>	<u>4.4</u>	<u>141.4</u>	<u>Dabco K2097 / 1.4</u>	<u>5.4</u>
<u>6</u>	<u>55.4</u>	<u>57.1</u>	<u>137.7</u>	<u>TMA formate / 5.2</u>	<u>14.1</u>
<u>7</u>	<u>57.0</u>	<u>5.4</u>	<u>141.1</u>	<u>TMA formate / 1.7</u>	<u>5.4</u>
<u>8</u>	<u>56.7</u>	<u>14.1</u>	<u>141.4</u>	<u>Jeffcat TR-90 / 1.5</u>	<u>14.1⁽³⁾</u>
<u>9</u>	<u>55.4</u>	<u>57.1</u>	<u>141.4</u>	<u>Jeffcat TR-90 / 1.5</u>	<u>14.1⁽³⁾</u>

(1) ウレアカルバミドは二官能性分子であると考えられる。

(2) Daltocel F526 中に不純物として存在する 0.24 重量%の乳酸カリウム触媒も考慮した触媒の総量。

(3) Jeffcat TR-90 は三官能性分子であると考えられる。

【0108】

【表3】

表2

実施例	イソシアネートの種類 /量(重量部)	触媒組成物 /量(重量部)	当量比 CONH ₂ / catalyst	フレッシュな部分硬化 組成物の NCO ⁽¹⁾ 値	1 日経過の部分硬化 組成物の NCO 値
10	S2020 / 85	実施例 1 / 14	4.0	19.26	19.12
11	S2020 / 85	実施例 2 / 14	1.9	17.31	17.29
12	S2020 / 85	実施例 3 / 14	1.0	n.a. ⁽²⁾	n.a. ⁽²⁾
13	S2020 / 85	実施例 4 / 14	1.0	17.09	16.92
14	S2020 / 85	実施例 5 / 14	0.8	15.84	15.29
15	S2020 / 85	実施例 6 / 14	4.0	21.71	21.35
16	S2020 / 85	実施例 7 / 14	1.0	17.59	17.51
17	S2020 / 85	実施例 8 / 14	1.0	19.49	19.32
18	S2020 / 85	実施例 9 / 14	4.0	22.53	21.88

n.a. は適用不可を意味する。

(1) 対照標準としてのピュア S2020 の NCO 値は 29.21% であり、これと比較して 4 重量部の Daltocel F526 および 10 重量部の Alcupol R1610 と 85 重量部の S2020 とから造られるフレッシュなポリマーに対する NCO 値は 23.83% である(従来の例の平均的組成物であるが、触媒も -CONH₂ 基を含有する化合物も含まない)。

(2) あまりにも高粘度のブレンドであるため、サンプリングも滴定もできない。NVO 値は 15%未満と推定される。

【0109】

10

20

30

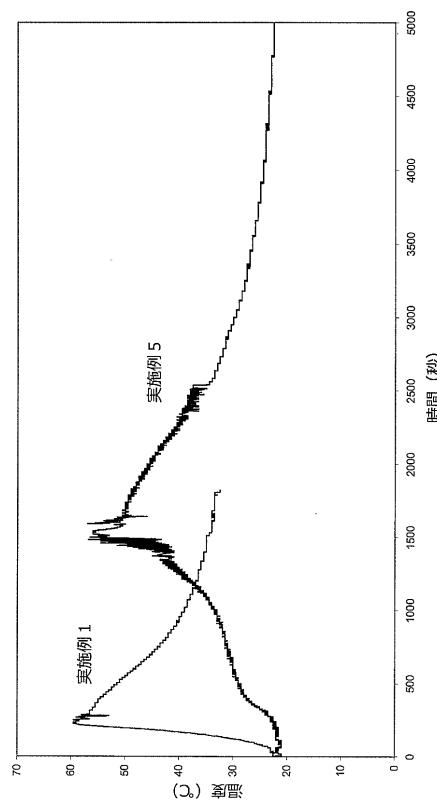
【表4】

表3

実施例	部分硬化ポリイソシアヌレート組成物 /量 (重量部)	エポキシの種類 /量 (重量部)	エポキシ/R-CONH ₂ の当量比	Tg (E') °C
19	実施例 10 / 99	10.0	20.0	> 275
20	実施例 11 / 99	4.8	20.0	> 275
21	実施例 12 / 99	2.5	20.0	> 275
22	実施例 13 / 99	1.0	20.0	198.3
23	実施例 14 / 99	0.8	20.0	200.2
24	実施例 15 / 99	10.0	20.0	194.2
25	実施例 16 / 99	1.0	20.0	189.0
26	実施例 17 / 99	2.5	20.0	170.8
27	実施例 18 / 99	10.0	20.0	156.0
28	実施例 18 / 99	10.0	20.0	> 275

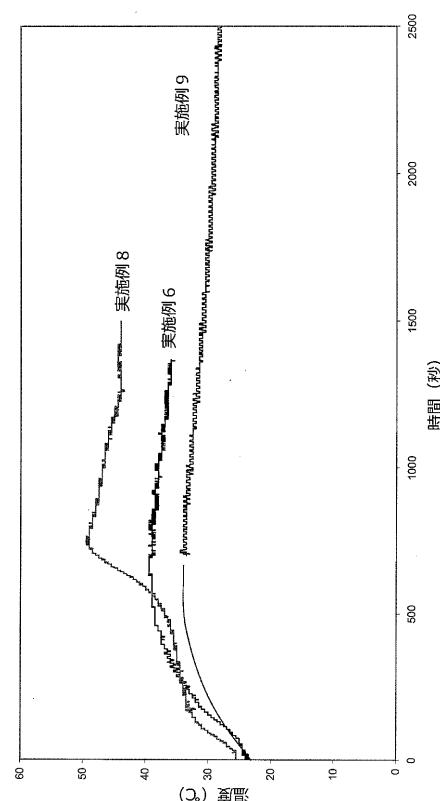
【図1】

部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料の形成の温度プロファイル



【図2】

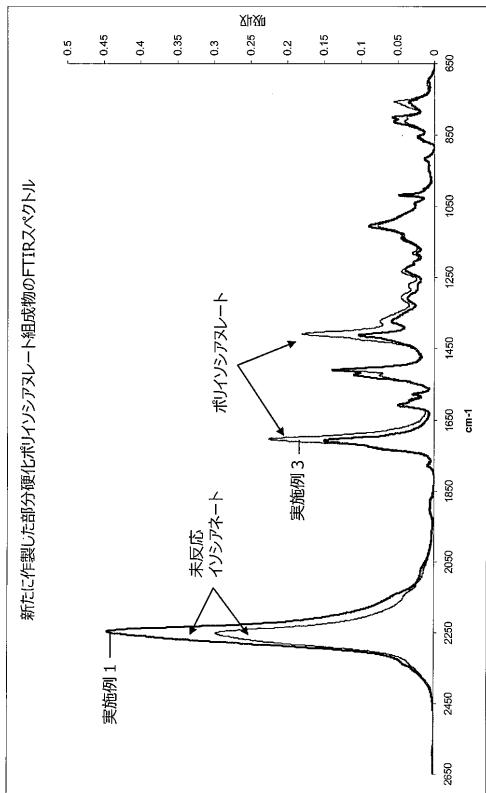
部分硬化ポリイソシアヌレート含有材料の形成の温度プロファイル



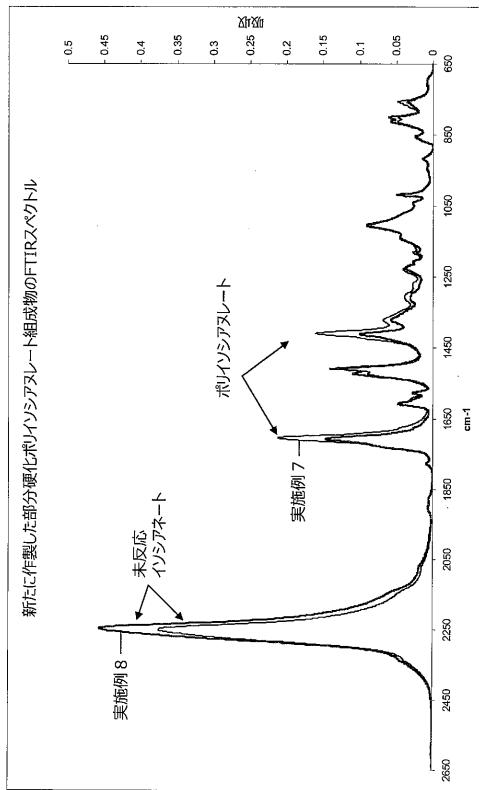
10

20

【図3】



【図4】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/062597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G18/00 C08G18/08 C08G18/09 C08G18/48 C08G18/79
C08K5/21 C08G18/54

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	WO 2012/103965 A1 (HUNTSMAN INT LLC [US]; DEBIEN CHRISTIAAN [BE]; ESBELIN CHRISTIAN [BE];) 9 August 2012 (2012-08-09) page 1, lines 1-9, 18-22 page 9, line 10 - page 10, line 2 page 15, lines 28-29 page 16, lines 27-28; claims; examples -----	1-14
Y	EP 0 435 060 A2 (BAYER AG [DE]) 3 July 1991 (1991-07-03) page 1, lines 1-3, 39-43 page 2, lines 22-49; examples -----	1-14
A	EP 1 454 933 A1 (DEGUSSA [DE]) 8 September 2004 (2004-09-08) paragraphs [0001], [0009], [0016], [0017]; examples -----	1-14
	-/-	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 August 2013

03/09/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eigner, Markus

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2013/062597

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2 110123 A (ASAHI CHEMICAL IND) 23 April 1990 (1990-04-23) abstract -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/062597

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 2012103965	A1	09-08-2012	CA TW WO	2820786 A1 201231543 A 2012103965 A1		09-08-2012 01-08-2012 09-08-2012
EP 0435060	A2	03-07-1991	CA DE EP JP	2030599 A1 3942890 A1 0435060 A2 H04120118 A		24-06-1991 27-06-1991 03-07-1991 21-04-1992
EP 1454933	A1	08-09-2004	CA DE EP JP US	2459595 A1 10309432 A1 1454933 A1 2004269879 A 2004176562 A1		05-09-2004 16-09-2004 08-09-2004 30-09-2004 09-09-2004
JP 2110123	A	23-04-1990				

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,H,R,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 エスペリン , クリストイアン

ベルギー国 1030 スカールベーク , リュ・アルタン 68

(72)発明者 ヴァーベケ , ウーゴ

ベルギー国 3012 ウィルセレ , アルフォンス・ステッセルストラート 12

(72)発明者 ヴァーベケ , ハンス・ゴッデリーウェ・グイド

ベルギー国 3210 ルブベーク , ランゲベークストラート 24

F ターム(参考) 4J034 AA04 CA01 CA02 CA03 CA04 CA05 CA13 CA15 CA17 CA36
CB01 CB02 CC03 CC05 CC07 CC08 CC09 CC12 CC27 CC33
CC45 DA01 DB01 DB03 DB04 DB05 DF01 DG01 DG03 DG04
DK00 DK02 DK03 DK05 DK06 DK08 DK09 HA01 HA02 HA06
HA07 HB05 HB06 HB07 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC33
HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71 HC73 JA25
JA30 JA42 KA01 KA04 KB03 KC02 KD01 KD02 KD04 KD07
KD11 KD12 KD25 KE01 KE02 KE03 QA01 QA02 QA03 QA05
QA07 QB03 QB17 QC05 RA05 RA08 RA09 RA10
4J036 AB01 AB02 AB03 AB07 AF01 AF03 AF06 AG04 AG06 AG07
AH01 AH04 AH07 AJ18 FB10 JA06