

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4065778号  
(P4065778)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008. 3. 26)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 D 175/04 (2006. 01)  
 B 3 2 B 27/18 (2006. 01)  
 B 3 2 B 27/40 (2006. 01)  
 C 2 3 C 26/00 (2006. 01)

C O 9 D 175/04  
 B 3 2 B 27/18 Z  
 B 3 2 B 27/40  
 C 2 3 C 26/00 A

請求項の数 20 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2002-553435 (P2002-553435)  
 (86) (22) 出願日 平成13年12月12日 (2001. 12. 12)  
 (65) 公表番号 特表2004-524392 (P2004-524392A)  
 (43) 公表日 平成16年8月12日 (2004. 8. 12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/047802  
 (87) 国際公開番号 W02002/051954  
 (87) 国際公開日 平成14年7月4日 (2002. 7. 4)  
 審査請求日 平成16年12月9日 (2004. 12. 9)  
 (31) 優先権主張番号 09/747, 471  
 (32) 優先日 平成12年12月22日 (2000. 12. 22)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 392010599  
 バイエル・コーポレーション  
 BAYER CORPORATION  
 アメリカ合衆国ペンシルヴァニア州152  
 05 ピッツバーグ、バイエルロード10  
 0  
 (74) 代理人 100100158  
 弁理士 鮫島 睦  
 (74) 代理人 100107180  
 弁理士 玄番 佐奈恵  
 (72) 発明者 リチャード・アール・ローズラー  
 アメリカ合衆国15090-7583ペン  
 シルベニア州ウェックスフォード、ヒルク  
 レスト・サークル863番

最終頁に続く

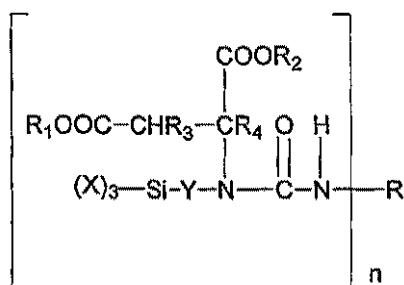
(54) 【発明の名称】 シラン系接着促進剤を含む2成分被覆組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) ポリイソシアネート成分及び  
 b) イソシアネート反応性成分、並びに  
 c) 前記成分 a) 及び b) の重量基準で 0.1 ~ 20 重量% の、式：

【化1】



[ 式中、X は、同じか若しくは異なる有機基であって、少なくとも1つがアルコキシ基であることを条件として、100 以下でイソシアネート基に対して不活性な基であり、

Y は、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖の若しくは分枝したアルキレン基であり、

R は、モノイソシアネート若しくはポリイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる残基であり、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の

温度でイソシアネート基に対して不活性な基であり、

$R_3$  及び  $R_4$  は、同じか若しくは異なってよく、 $100$  若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基若しくは水素であり、

$n$  は  $1 \sim 6$  の数値である。]

で示される、アルコキシシラン基及びスクシニル尿素基を含む化合物を含んでなる溶剤を含まないか又は溶剤系の 2 成分被覆組成物。

【請求項 2】

$R_1$  及び  $R_2$  は、同じか若しくは異なる、炭素原子数  $1 \sim 9$  のアルキル基であり、

$R_3$  及び  $R_4$  は水素であり、

$n$  は  $1 \sim 4$  の数値である

請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

成分 c) は、前記成分 a) 及び b) の重量基準で  $0.5 \sim 10$  重量% で存在し、

$R_1$  及び  $R_2$  は、同じか若しくは異なっていてよく、メチル基、エチル基又はブチル基から選ばれ、

$R_3$  及び  $R_4$  は水素であり、

$n$  は  $1 \sim 4$  の数値である

請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

$R$  は、ポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 5】

$R$  は、ポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基である請求項 2 記載の組成物。

【請求項 6】

$R$  は、ポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基である請求項 3 記載の組成物。

【請求項 7】

ポリイソシアネート成分 a) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b) は、ポリヒドロキシル化合物を有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

ポリイソシアネート成分 a) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b) は、ポリヒドロキシル化合物を有する請求項 2 記載の組成物。

【請求項 9】

ポリイソシアネート成分 a) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b) は、ポリヒドロキシル化合物を有する請求項 3 記載の組成物。

【請求項 10】

ポリイソシアネート成分 a) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b) は、ポリヒドロキシル化合物を有する請求項 4 記載の組成物。

【請求項 11】

ポリイソシアネート成分 a) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b) は、ポリヒドロキシル化合物を有する請求項 5 記載の組成物。

【請求項 12】

ポリイソシアネート成分 a) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b) は、ポリヒドロキシル化合物を有する請

10

20

30

40

50

求項 6 記載の組成物。

【請求項 1 3】

成分 b) は、ポリエーテルポリオールを有する請求項 7 記載の組成物。

【請求項 1 4】

成分 b) は、ポリエーテルポリオールを有する請求項 8 記載の組成物。

【請求項 1 5】

成分 b) は、ポリエーテルポリオールを有する請求項 9 記載の組成物。

【請求項 1 6】

成分 b) は、ポリエーテルポリオールを有する請求項 1 0 記載の組成物。

【請求項 1 7】

成分 b) は、ポリエーテルポリオールを有する請求項 1 1 記載の組成物。

【請求項 1 8】

成分 b) は、ポリエーテルポリオールを有する請求項 1 2 記載の組成物。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の被覆組成物によって被覆されていることを特徴とする基材。

【請求項 2 0】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれかに記載の被覆組成物によって被覆されていることを特徴とする金属基材。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

(技術分野)

本発明は、アスパルテートシラン系の接着促進剤を含む 2 成分被覆組成物、並びに向上した接着性、特に湿潤状態での接着性（以下、湿潤接着性ともいう）を有する被覆を調製するために前記組成物を用いる方法に関する。

【0 0 0 2】

(背景技術)

ポリイソシアネート成分及びイソシアネート反応性成分、好ましくはポリヒドロキシ化合物を含む 2 成分被覆組成物は知られており、これらは種々の基材の被覆に用いることができる。これらの被覆の 1 つの問題点に、これらが好適な湿潤接着性を有していないことがある。このことは、地下で用いられる被覆、例えば油及びガスを移送するパイプライン用の被覆にとって非常に重要な要件である。

【0 0 0 3】

この用途に従来用いられていた被覆は、その他の問題点も伴っていた。アスパルテート被覆は生分解性であって、長期間（例えば 2 0 ~ 5 0 年間）の使用には適さない。コーラル被覆は、毒性を有するために用いられない。液体エポキシ被覆は 5 5 以上（> 5 5 ）の適用温度を必要とし、その硬化は屋外での製造用途には時間がかかり過ぎる。ポリオレフィン被覆は、陰極防食では接着性を維持できない。

【0 0 0 4】

高性能の被覆が必要とされているのである。既知のポリウレタン被覆は、迅速に硬化することができるという特性を有するが、この用途に必要とされる湿潤接着性は有していない。

【0 0 0 5】

従って、本発明の目的の 1 つは、向上した接着性、特に湿潤接着性を有する被覆を調製するために好適な被覆組成物を提供することである。

【0 0 0 6】

この目的は、特定のシラン系接着促進剤(adhesion promoters)を含む本発明の 2 成分被覆組成物によって達成することができる。シラン化合物は、1 又はそれ以上のイソシアネート基を有する化合物と以下に説明するアスパルテートシランとの反応によって調製され

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 0 7 】

本発明の組成物に用いられる接着促進剤は、米国特許第 5,908,948 号に記載されている。しかしながら、この特許文献に開示されている化合物は被覆組成物として用いられているのであって、2 成分被覆組成物の湿潤接着性を向上させるための接着促進剤としてその化合物を用いることは開示されていない。

【 0 0 0 8 】

シランを接着促進剤として用いることは示唆されてきている。OSi Specialtiesからの製品情報刊行物には、ポリウレタンを含めて種々の被覆樹脂用の接着促進剤として種々のシラン化合物を用いることが記載されている。しかしながら、記載されたシラン化合物の大部分は、本願明細書の比較例に示すように、2 成分ポリウレタン被覆組成物の接着性、特に湿潤接着性を向上させるためにあまり有効ではなかった。従って、ポリウレタンについてのその言及は、1 成分の十分に反応させたポリウレタンについてのものであることは明らかである。

【 0 0 0 9 】

本発明による接着促進剤は、OSi Specialties刊行物に開示されたシラン化合物と対比して、同程度の量で添加した場合に単位重量あたりのシラン含量がより少ないため、良好な接着性、特に湿潤接着性を提供することができるということは、予期されなかったことであって、驚くべきことであるということを経験する必要がある。更に、シラン含量が少ないため、本発明の接着促進剤はより低価格のものとなり、従って得られる被覆組成物の価格を低減することができる。

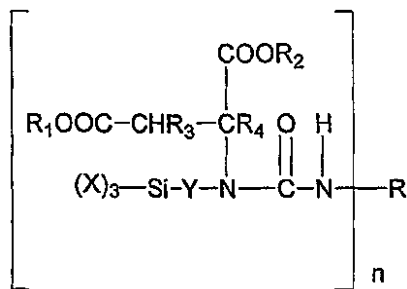
【 0 0 1 0 】

( 発明の要旨 )

本発明は、

- a ) ポリイソシアネート成分及び
- b ) イソシアネート反応性成分、並びに
- c ) 前記成分 a ) 及び b ) の重量基準で 0.1 ~ 20 重量 % の、式：

【 化 1 】



[ 式中、X は、同じか若しくは異なる有機基であって、少なくとも 1 つがアルコキシ基であることを条件として、100 以下でイソシアネート基に対して不活性な基であり、

Y は、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖の若しくは分枝したアルキレン基であり、

R は、モノイソシアネート若しくはポリイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる残基であり、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な基であり、

R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基若しくは水素であり、

n は 1 ~ 6 の数値である。]

で示される、アルコキシシラン基及び尿素基を含む化合物を含んでなる 2 成分被覆組成物に関する。

この発明は、これらの被覆組成物によって被覆された基材、特に金属基材にも関する。

【 0 0 1 1 】

10

20

30

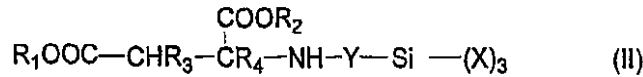
40

50

(発明についての説明)

本発明において、組成物中の成分 c ) として使用するアルコキシシラン基を有する化合物は、式 II ) :

【化 2】



で示されるようなアルコキシシラン基及びアスパルテート基(第2級アミノ基)を有する化合物と、1又はそれ以上のイソシアネート基を有する化合物との反応生成物をベースとするものである。

【0012】

式 II ) で示される化合物は、式 III ) :

【化 3】



で示されるアミノアルキルアルコキシシランと、式 IV ) :

【化 4】



で示されるマレイン酸若しくはフマル酸エステルとを反応させることによって調製される。

【0013】

上記の式 I ~ IV において、

X は、同じか若しくは異なる有機基であって、少なくとも1つがアルコキシ基であることを条件として、100 若しくはそれ以下でイソシアネート基に対して不活性な基、好ましくは炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基若しくはアルコキシ基、より好ましくはアルコキシ基であり、

Y は、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖の若しくは分枝したアルキレン基、好ましくは炭素原子数 2 ~ 4 の直鎖のアルキレン基若しくは炭素原子数 5 ~ 6 の分枝したアルキレン基、より好ましくは炭素原子数 3 の直鎖のアルキレン基であり、

R は、ポリイソシアネートの反復単位、ポリイソシアネート付加物若しくは NCO プレポリマー、好ましくはポリイソシアネートの反復単位若しくはポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基であり、

R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な基、好ましくは炭素原子数 1 ~ 9 のアルキル基、より好ましくはメチル基、エチル基若しくはブチル基であり、

R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基若しくは水素、好ましくは水素であり、並びに

n は 1 ~ 6 の数値、好ましくは 1 ~ 4 の数値である。

【0014】

上述した R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> の規定に関して、式 II ) の化合物が混合マレエート、例えばメチルエチルマレエートから調製される場合は、R<sub>1</sub> と R<sub>2</sub> とは異なるものであってよい。更に、1つの R<sub>1</sub> は、もう1つの R<sub>1</sub> と異なるものであってよい。例えば、アルコキシシラン基を有する化合物(例えば、ジメチル及びジエチルマレエートから調製される化合物)の混合物を用いて式 I ) の化合物を調製する場合、R<sub>1</sub> 基と R<sub>2</sub> 基との組合せ(一対)はメチル基であって、もう1つの組合せ(もう一対)はエチル基であってよいということになる。

特に好ましい化合物は、X が、メトキシ基、エトキシ基又はプロポキシ基、より好ましくはメトキシ基又はエトキシ基、最も好ましくはメトキシ基であり、Y がプロピレン基である化合物である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

好適な式III)のアミノアルキルアルコキシシランの例には、2 - アミノエチル - ジメチルメトキシシラン、6 - アミノヘキシル - トリブトキシシラン、3 - アミノプロピル - トリメトキシシラン、3 - アミノプロピル - トリエトキシシラン、3 - アミノプロピル - メチルジエトキシシラン、5 - アミノペンチル - トリメトキシシラン、5 - アミノペンチル - トリエトキシシラン及び3 - アミノプロピル - トリイソプロポキシシランが含まれる。3 - アミノプロピル - トリメトキシシランと3 - アミノプロピル - トリエトキシシランが特に好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

式II)のポリアスパルテートの調製に用いるのに好適な、場合によって置換されているマレイン酸若しくはフマル酸エステルの例には、マレイン酸若しくはフマル酸のジメチルエステル、ジエチルエステル、ジブチルエステル(例えばジ - n - ブチルエステル)、ジアミルエステル、ジ - 2 - エチルヘキシルエステル、上述したような混合マレエート及び混合フマレート、並びに2位及び/若しくは3位がメチル基によって置換されている対応するマレイン酸若しくはフマル酸エステルが含まれる。マレイン酸のジメチルエステル、ジエチルエステル及びジブチルエステルが好ましく、ジエチルエステル及びジブチルエステルが特に好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

第1級アミンと、マレイン酸若しくはフマル酸エステルとを反応させてアスパルテートを形成することは、米国特許第5,126,170号、同第5,236,741号及び同第5,364,955号(これらの記載事項は引用することによって本明細書に含めることとする)に開示されている。式II)の化合物は、無色ないし薄黄色である。これらをポリイソシアネートと反応させると、更に精製することなく、式I)の化合物が得られる。

## 【 0 0 1 8 】

式I)の化合物の調製に好適なイソシアネートは、モノイソシアネート、ポリイソシアネートの反復単位、ポリイソシアネート付加物及びNCOプレポリマーから選ばれ、好ましくはポリイソシアネートの反復単位及びポリイソシアネート付加物から選ばれる。ポリイソシアネートは、1.8 ~ 6、好ましくは2 ~ 6、より好ましくは2 ~ 4の平均官能価(平均官能基数)を有する。

## 【 0 0 1 9 】

好適なジイソシアネート反復単位は、式： $R(NCO)_2$  [式中、Rは、約112 ~ 1000、好ましくは約140 ~ 400の分子量を有する有機ジイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる有機基である。]で示すことができる。本発明の方法に好ましいジイソシアネートは、上記式中、Rが炭素原子数4 ~ 40の2価脂肪族炭化水素基、好ましくは炭素原子数4 ~ 18の2価脂肪族炭化水素基、炭素原子数5 ~ 15の2価脂環式炭化水素基、炭素原子数7 ~ 15の2価芳香族 - 脂肪族(アリーラルキル)炭化水素基又は炭素原子数6 ~ 15の2価芳香族炭化水素基で示される化合物である。

## 【 0 0 2 0 】

好適な有機ジイソシアネートの例には、1,4 - テトラメチレンジイソシアネート、1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4 - トリメチル - 1,6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1,12 - ドデカメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン - 1,3 - 及び - 1,4 - ジイソシアネート、1 - イソシアナト - 2 - イソシアナトメチルシクロペンタン、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3,5,5 - トリメチル - シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート又はIPDI)、ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル)メタン、2,4' - ジシクロヘキシル - メタンジイソシアネート、1,3 - 及び1,4 - ビス(イソシアナトメチル) - シクロヘキサン、ビス - (4 - イソシアナト - 3 - メチル - シクロヘキシル) - メタン、, , ' , ' - テトラメチル - 1,3 - 及び/又は - 1,4 - キシリレンジイソシアネート、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4(3) - イソシアナトメチルシクロヘキサン、2,4 - 及び/又は2,6 - ヘキサヒドロトルレンジイソシアネート、1,3 - 及び/又は1,4 - フェニレンジイソシアネート、2,4 -

10

20

30

40

50

及び／又は 2, 6 - トルイレンジイソシアネート、2, 4 - 及び／又は 4, 4' - ジフェニル - メタンジイソシアネート、1, 5 - ジイソシアナトナフタレン並びにこれらの混合物が含まれる。

#### 【0021】

好適なモノイソシアネートには、式： $R - NCO$  [式中、Rは上述のように規定される。]に対応する化合物が含まれる。

#### 【0022】

3個又はそれ以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート、例えば 4 - イソシアナトメチル - 1, 8 - オクタメチレンジイソシアネート、及び芳香族ポリイソシアネート、例えば 4, 4', 4'' - トリフェニルメタントリイソシアネート、並びにアニリン／ホルムアルデヒド縮合物をホスゲン化することによって得られるポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートを用いることもできる。

#### 【0023】

好ましい有機ジイソシアネートには、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1 - イソシアナト - 3 - イソシアナトメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキサン（イソホロンジイソシアネート又は IPDI）、ビス - (4 - イソシアナトシクロヘキシル) - メタン、1 - イソシアナト - 1 - メチル - 4 (3) - イソシアナトメチルシクロヘキサン、2, 4 - 及び／又は 2, 6 - トルイレンジイソシアネート、2, 4 - 及び／又は 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートが含まれる。

#### 【0024】

式 I) の化合物の調製に好適なポリイソシアネート付加物は、上述したポリイソシアネートの反復単位、及び、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、ウレタン基、アロファネート基、イミノオキサジアジンジオン基、カルボジイミド基及び／又はオキサジアジントリオン基を有する化合物である。ポリイソシアネート付加物は、5 ~ 30 重量%の NCO 含量を有することが好ましく、以下のものが含まれる。

#### 【0025】

1) ドイツ特許 (DE - PS) 第 2, 616, 416 号、欧州特許公開 (EP - OS) 第 3, 765 号、同 (EP - OS) 第 10, 589 号、同 (EP - OS) 第 47, 452 号、米国特許 (US - PS) 第 4, 288, 586 号及び同 (US - PS) 第 4, 324, 879 号の記載に基づいて調製することができるイソシアヌレート基を有するポリイソシアネート。イソシアナト - イソシアヌレートは、一般に 3 ~ 3.5 の平均 NCO 官能価、及び、5 ~ 30 重量%、好ましくは 10 ~ 25 重量%、最も好ましくは 15 ~ 25 重量%の NCO 含量を有する。

#### 【0026】

2) 好適な触媒、例えばトリアルキルホスフィン触媒の存在下、ジイソシアネートのイソシアネート基の一部をオリゴマー化することによって得られ、他の脂肪族及び／又は脂環式ポリイソシアネート、特に上記 1) に記載したイソシアヌレート基を有するポリイソシアネートとの混合物で用いることができるウレトジオンジイソシアネート。

#### 【0027】

3) 米国特許第 3, 124, 605 号、同第 3, 358, 010 号、同第 3, 644, 490 号、同第 3, 862, 973 号、同第 3, 906, 126 号、同第 3, 903, 127 号、同第 4, 051, 165 号、同第 4, 147, 714 号又は同第 4, 220, 749 号に記載の方法に従って、共反応体 (co-reactants)、例えば水、第 3 級アルコール、第 1 級及び第 2 級モノアミン、並びに第 1 級及び／又は第 2 級ジアミン等を用いて得られる、ビウレット基を有するポリイソシアネート。これらのポリイソシアネートは、18 ~ 22 重量%の NCO 含量、及び、3 ~ 3.5 の平均 NCO 官能価を有することが好ましい。

#### 【0028】

4) 米国特許第 3, 183, 112 号に記載の方法に従って、過剰な量のポリイソシアネート、好ましくはジイソシアネートを、400 以下の分子量を有する低い分子量のグリコール及びポリオール、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、1, 2 - ジヒドロキ

10

20

30

40

50

シプロパン及びそれらの混合物と反応させることによって得られるウレタン基を有するポリイソシアネート。ウレタン基を有するポリイソシアネートは、12～20重量%の最も好ましいNCO含量、及び、2.5～3の(平均)NCO官能価を有する。

【0029】

5) 米国特許第3,769,318号、同第4,160,080号及び同第4,177,342号に記載されている方法に従って得られるアロファネート基を有するポリイソシアネート。アロファネート基を有するポリイソシアネートは、12～21重量%の最も好ましいNCO含量、及び、2～4.5の(平均)NCO官能価を有する。

【0030】

6) 米国特許第5,124,427号、同第5,208,334号及び同第5,235,018号(これらの刊行物の記載事項は引用することによって本明細書に含めることとする)に記載されている方法に従って得られるイソシアヌレート基及びアロファネート基を有するポリイソシアネート、好ましくは約10:1～1:10、より好ましくは約5:1～1:7のモノイソシアヌレート基のモノアロファネート基に対する比でこれらの基を含むポリイソシアネート。

【0031】

7) ドイツ特許公開(DE-A)第19611849号に記載されているような特定のフッ素を含む触媒の存在下で得られるイミノオキサジアジンジオン基及び場合によりイソシアヌレート基を有するポリイソシアネート。これらのポリイソシアネートは、一般に、3～3.5の平均NCO官能価、及び、5～30重量%、好ましくは10～25重量%、最も好ましくは15～25重量%のNCO含量を有する。

【0032】

8) ドイツ特許(DE-PS)第1,092,007号、米国特許(US-PS)第3,152,162号並びにドイツ特許公開(DE-OS)第2,504,400号、同第2,537,685号及び同第2,552,350号に記載されているような、既知のカルボジイミド化触媒の存在下で、ジ又はポリイソシアネートをオリゴマー化することによって得られるカルボジイミド基を有するポリイソシアネート。

【0033】

9) オキサジアジントリオン基を有し、2モルのジイソシアネートと1モルの二酸化炭素との反応生成物を含むポリイソシアネート。

【0034】

好ましいポリイソシアネート付加物は、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、ビウレット基、イミノオキサジアジンジオン基及び/又はアロファネート基を有するポリイソシアネートである。

【0035】

式I)の化合物の調製に用いることもできるNCOプレポリマーは、上述したポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物、好ましくはポリイソシアネートの反復単位、及び、少なくとも2つのヒドロキシ基を有するポリヒドロキシ化合物から調製することができる。これらのポリヒドロキシ化合物には、500～約10000、好ましくは800～約8000、より好ましくは1800～8000の分子量を有する高分子量化合物、及び場合によって、500以下の分子量を有する低分子量化合物が含まれる。この分子量は、数平均分子量(Mn)であって、末端基の分析(OH価)によって測定される。ポリイソシアネートを専ら低分子量化合物と反応させて得られる生成物は、ウレタン基を有するポリイソシアネート付加物であって、NCOプレポリマーとは考えられない。

【0036】

高分子量化合物の例には、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリヒドロキシポリカーボネート、ポリヒドロキシポリアセタール、ポリヒドロキシポリアクリレート、ポリヒドロキシポリエステルアミド及びポリヒドロキシポリチオエーテルがある。ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオールが



好ましい。特に好ましいものはポリエーテルポリオールである。

【0037】

好適な高分子量ポリヒドロキシ化合物の例には、好適な出発物質をアルコキシ化する既知の方法にて得られるポリエーテルポリオールが含まれる。好適な出発物質の例には、ポリオール、水、少なくとも2つのN-H結合を有する有機ポリアミン、並びにこれらの混合物が含まれる。アルコキシ化反応に好適なアルキレンオキシドは、好ましくはエチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシドであって、逐次用いることもできるし、又は混合物で用いることもできる。

【0038】

プレポリマーの調製にも好適であるのは、低分子量アルコール及び多塩基(多価)カルボン酸、例えば、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、これらの酸の無水物及びそれらの酸及び/又は酸無水物の混合物から得られるポリエーテルポリオールである。ヒドロキシル基を有するポリラクトン、特にポリ-ε-カプロラクトンも、プレポリマーの調製に好適である。

【0039】

その他の好適なポリオールには、ヒドロキシル基を有するポリカーボネートであって、ジオールとホスゲンとの反応によって調製することができるポリカーボネート、又はジアリールカーボネート、例えばジフェニルカーボネート等が含まれる。

【0040】

低分子量化合物及び出発物質、並びに高分子量ポリヒドロキシ化合物の調製方法についての更に詳細な事項は、米国特許第4,701,480号に記載されており、ここで引用することによってその記載事項を本明細書に含めることとする。

【0041】

これらのNCOプレポリマーは、0.3~35重量%、好ましくは0.6~25重量%、最も好ましくは1.2~20重量%のイソシアネート含量を有することが好ましい。NCOプレポリマーは、ジイソシアネートとポリオール成分とを40~120、好ましくは50~100の温度で、1.3:1~20:1、好ましくは1.4:1~10:1のNCO/OH当量比にて反応させることによって調製される。イソシアネートプレポリマーの調製の間にウレタン基によって鎖長を延ばすことを望む場合には、1.3:1~2:1のNCO/OH当量比が選択される。鎖長を延ばすことを望まない場合には、過剰のジイソシアネートを用いることが好ましく、これに対応してNCO/OH当量比は4:1~20:1、好ましくは5:1~10:1となる。反応が完了すると、所望により薄層蒸留(thin layer distillation)によって過剰のジイソシアネートを除去することもできる。本発明によれば、NCOプレポリマーは、ウレタン基を有するプレポリマーに加えて、未反応の出発ポリイソシアネートを有するNCOセミプレポリマーも含み得る。

【0042】

アルコキシシラン基及び尿素基を有する式I)の化合物は、ポリイソシアネートモノマー及び/又は付加物と式II)の化合物とをアスパルテート基(即ち、第2級アミノ基)のイソシアネート基に対する当量比を約1:1として反応させることによって調製される。反応は、ポリイソシアネートに対してアスパルテートを増やしながら添加して行うことが好ましい。尿素基を形成する反応は、10~100、好ましくは20~80、より好ましくは20~50の温度にて行われる。

【0043】

本発明によれば、式II)のアルコキシシラン基及びアスパルテート基を有する化合物とポリイソシアネートとの反応によって最初に生成する尿素基は、場合によって触媒の存在下、高い温度で化合物を加熱する等の既知の方法によって、ヒダントイン基へ転化させることができる。従って、「尿素基」という用語は、「N-CO-N」基、例えばヒダントイン基を有する他の化合物をも含むことを意図している。

【0044】

本発明の組成物における成分a)として用いるのに好適なポリイソシアネートは、式I

10

20

30

40

50

）の化合物の製造に用いることについて上述したポリイソシアネート、好ましくはポリイソシアネート付加物及びNCOプレポリマー、より好ましくはNCOプレポリマーから選択することができる。

【0045】

本発明の組成物における成分b)として用いるのに好適なイソシアネート反応性成分は、NCOプレポリマーの製造について上述した高分子量及び低分子量のポリオールである。上述したポリオールの末端ヒドロキシル基をアミノ基に転化して得られる既知の高分子量アミン官能性化合物、及び米国特許第5,466,771号に開示されている高分子量ポリアルドイミンも同様に好ましい（これらの記載事項は引用することによって本明細書に含めることとする）。高分子量ポリオールが好ましい。

10

【0046】

本発明の2成分被覆組成物は、個々の成分を混合することによっても調製することもできる。成分a)と成分b)とは、イソシアネート基のイソシアネート反応性基（イソシアネート反応性を有する基）、好ましくはヒドロキシル基との当量比が0.8:1~1.2:1、好ましくは0.9:1~1.1:1、更に好ましくは1:1~1.1:1となるのに十分な量で存在する。成分c)は、成分a)及び成分b)の重量基準で0.1~20%、好ましくは0.5~10%、より好ましくは0.5~5%、最も好ましくは1~3%の量で存在する。

【0047】

2成分組成物は、一般に、溶媒を含まなくてもよいし、又は成分a)及び成分b)の重量基準で、70%まで、好ましくは60%までの有機溶媒を含むことができる。好適な有機溶媒には、ポリウレタン化学の分野で知られている溶媒が含まれる。

20

【0048】

組成物は、既知の添加剤、例えば、触媒、均展剤(leveling agent)、湿潤剤、流れ調整剤、皮張り防止剤、消泡剤、充填剤（例えば、シリカ、アルミニウムシリケート及び高沸点ワックス）、粘度調整剤、可塑剤、顔料、染料、紫外線(UV)吸収剤、並びに、熱劣化及び酸化劣化に対する安定剤を含むこともできる。

【0049】

2成分組成物は、いずれか所望の基材、例えば、木材、プラスチック、皮革、紙、繊維製品、ガラス、セラミックス、プラスター（石膏）、石材(masonry)、金属及びコンクリート等に適用することができる。これらは、標準的方法、例えばスプレーコーティング、スプレッドコーティング、流しコーティング、キャストリング、ディップコーティング、ロールコーティング等によって適用することができる。被覆組成物は無色であっても、着色されていてもよい。

30

【0050】

2成分組成物は、基材、好ましくは金属基材、例えば湿気の多い環境に曝されることになるパイプを被覆することに特に好適である。

【0051】

2成分組成物は、周囲温度又は高い温度、好ましくは周囲温度にて硬化させることができる。

40

【0052】

以下の実施例によって本発明について更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例において、特に断らない限り、部及び%の記載はすべて重量基準である。

【0053】

(実施例)

(ポリイソシアネート1)

44.4%の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、19.0%の2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2.6%の2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート及び残部の25 にて約41mPasの粘度及び32.6%のイソシアネート含量を有する

50

高い官能性の同族体を含むアニリン / ホルムアルデヒド縮合生成物。

【 0 0 5 4 】

( ポリイソシアネート 2 )

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートから調製され、25℃にて3000 mPa sの粘度及び0.2%以下 (< 0.2%) のジイソシアネート反復単位含量及び21.6%のイソシアネート含量を有するイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート (Bayer CorporationからDesmodur N3300として入手可能)。

【 0 0 5 5 】

( ポリイソシアネート 3 )

65%の2, 4'-MDI及び35%の4, 4'-MDIを含有するジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 組成物の蒸留物556 gを60℃にて攪拌した。これに65℃の最高温度が保たれるように、プロピレングリコール (OH価112) をプロポキシ化して得られるポリエーテルジオール222 gと、エチレンジアミン (OH価60) をプロポキシ化して得られる4官能性ポリエーテル222 gとの混合物を滴下して加えた。NCO含量が16%に達したところで、プレポリマーを40.5%の2, 4-MDI、49.5%の4, 4'-MDI及び10%のポリマー性MDIを含有する粗MDI 1000 gによって希釈した。最終的な半プレポリマーは23℃にて220 mPa sの粘度及び24%のNCO含量を有していた。

【 0 0 5 6 】

( ポリエーテルポリオール 1 )

官能価3、OH価370及び152の当量を有し、トリメチロールプロパンから誘導されたポリプロピレンオキシドポリオール。

【 0 0 5 7 】

( ポリエーテルポリオール 2 )

グリセリンから誘導され、エチレンオキシドが添加され (PO : EO当量比83 : 17)、官能価3、OH価35及び1600の当量を有し、トルエンジイソシアネート及びヒドラジンの等モルの反応生成物20%を含むポリプロピレンオキシドポリオール (全体のOH価28)。

【 0 0 5 8 】

( シランアスパルテート 1 )

攪拌機、熱電対、窒素導入口及び凝縮器付きの滴下ロートが取り付けられた5リットルのフラスコに3-アミノプロピルトリメトキシシラン1482部 (8.27当量) を入れた。ジエチルマレエート1423.2部 (8.27当量) を滴下ロートから2時間で滴下して加えた。攪拌の間、反応器の温度を25℃に維持した。更に5時間の間、反応器を25℃に維持し、生成物をガラス容器に移して、窒素雰囲気にてシールした。1週間後の不飽和度 (指数) は0.6であって、約99%程度反応が完了したことが示された。生成物のN-(3-トリメトキシシリルプロピル) アスパラギン酸ジエチルエステルは、25℃にて11 mPa sの粘度を有していた。

【 0 0 5 9 】

( 式 I のアルコキシシラン基を有する化合物 1 )

攪拌機、熱電対、窒素導入口及び凝縮器が取り付けられた1リットルの3口丸底フラスコに367部 (1当量) のシランアスパルテート1及び129部 (1当量) のポリイソシアネート1を入れた。発熱を伴って尿素基を形成する反応が進行した。尿素生成物中にイソシアネート基が残存することをIRスペクトルが示さないようになるまで、ウォーターバスを用いて80℃の温度を維持して、反応を3時間行った。

【 0 0 6 0 】

( 式 I のアルコキシシラン基を有する化合物 2 )

攪拌機、熱電対、窒素導入口及び凝縮器が取り付けられた5リットルの3口丸底フラスコに669部 (1.7当量) のシランアスパルテート1及び331部 (1.7当量) のポリイソシアネート2を入れた。発熱を伴って尿素基を形成する反応が進行し、反応混合物

10

20

30

40

50

は 80 になった。尿素生成物中にイソシアネート基が残存することを IR スペクトルが示さないようになるまで、反応は 80 の温度を維持して 14 時間で行った。

#### 【0061】

(式 I のアルコキシシラン基を有する化合物 3)

攪拌機、熱電対、窒素導入口及び凝縮器が取り付けられた 500 ミリリットルの 3 口フラスコに 100 部 (0.254 当量) のシランアスパルテート 1 及び 21.4 部 (0.254 当量) の 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを入れた。発熱を伴って尿素基を形成する反応が進行し、反応混合物は 80 になった。尿素生成物中にイソシアネート基が残存することを IR スペクトルが示さないようになるまで、反応は 80 の温度を維持して 3 時間で行った。

10

#### 【0062】

以下の成分から 2 成分被覆組成物を調製した：

成分 I	部
ポリエーテルポリオール 1	120
ポリエーテルポリオール 2	60
1,4-ブタンジオール	130
3,5-ジエチル-トルエンジアミン	5
タルク	125
ラミラシリケート <sup>1</sup>	70
二酸化チタン	30
分子篩/ヒマシ油 1:1 配合物 <sup>2</sup>	50
ジブチルスズジラウレート	0.4
シリコーン流れ助剤	0.2

20

#### 【0063】

成分 II	部
ポリイソシアネート 3	490
シラン添加剤	表参照
ブラックペースト	5

<sup>1</sup> - Novacite 207 (Malvern から入手可能)

<sup>2</sup> - Baylith L paste (Bayer から入手可能)

30

#### 【0064】

以下の表に記載のシラン添加剤の種類及び量並びに上記の成分から 2 成分被覆組成物を調製した。組成物は、20 ~ 30 mil で、ホット・ロールされたサンドブラストスチールパネルに適用した。パネルは室温で 2 週間硬化させた。

#### 【0065】

乾燥状態及び湿潤状態での接着性を調べるため、被覆したパネルを容器内に立てて又は被覆の約 3 分の 2 が浸るように水中に載置した。30 日後、パネルを取り出して、直ぐに試験した。試験は、パネルの乾燥領域及び湿潤領域の両方を「X」字形状に引っ掻いて行った。「X」字の隅の部分をナイフを用いて引っ掻いた。以下のように 1 ~ 10 の評価等級を用いた：

40

- 1 - 接着性なし、パネルの被覆が取れた
- 5 - 接着性は中程度だが、パネルの被覆を剥がすことができる
- 7 - 接着性は強いが、パネルの被覆を剥がすことができる
- 8 - パネルの被覆を剥がすと、被覆は裂ける
- 10 - 被覆は切り離すことのみ可能

#### 【0066】

等級 7 は許容でき、等級 8 は良好な結果であり、等級 10 は優れた結果である。等級 6 又はそれ以下はパイプ被覆としては許容されない。

#### 【0067】

【表 1】

本発明の実施例

接着促進剤	量 (重量%)	接着性	
		乾燥状態	湿潤状態
アルコキシシラン基を有する 化合物 1	1	1 0	1 0
	2	—	1 0
	3	1 0	1 0
	5	1 0	1 0
	1 0	8	9
	1 5	1 0	1 0
アルコキシシラン基を有する 化合物 2	1	—	8
	2	—	9
	3	8	9
	5	9. 5	9
	1 0	8	9
	1 5	1 0	1 0
アルコキシシラン基を有する 化合物 3	5	7	8
	1 0	8	8
	2 0	8	7

10

20

【 0 0 6 8 】

【表 2】

比較例

接着促進剤	量 (重量%)	接着性	
		乾燥状態	湿潤状態
なし	0	2	2
3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン <sup>3</sup>	1	7	7
トリス-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート <sup>4</sup>	1	8	8
	2	—	10
	3	9	8.5
	5	8	9
	10	7	8
	15	7	7.5
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン <sup>5</sup>	1	10	10
	2	10	10
3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン <sup>6</sup>	1	3	3
	2	3	7
3-アミノプロピルトリメトキシシラン <sup>7</sup>	1	3	6
	2	10	10
N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン <sup>8</sup>	1	2	2
	2	3	5
トリアミノ官能性シラン <sup>9</sup>	1	3	3
	2	不適合 <sup>10</sup>	不適合 <sup>10</sup>
3-ウレイドプロピルトリアルコキシシラン <sup>11</sup>	1	3	3
	2	4	3
ビス-(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン <sup>12</sup>	1	3	3
	2	8	6
Silquest Wet Link 78添加剤	1	4	5
	2	8	9

<sup>3</sup> - Silquest A-1310<sup>4</sup> - Silquest Y-11597<sup>5</sup> - Silquest A-187<sup>6</sup> - Silquest A-189<sup>7</sup> - Silquest A-1110<sup>8</sup> - Silquest A-1120<sup>9</sup> - Silquest A-1130<sup>10</sup> - incompatible(不適合)<sup>11</sup> - Silquest A-1160<sup>12</sup> - Silquest A-1170

【0069】

上記実施例によって、本発明の接着促進剤を用いると、既知のシラン系接着促進剤の接

10

20

30

40

50

着性に匹敵するか又はそれを上回る接着性を提供することができ、それと同時に接着剤のコストを低減させ得るということが示される。

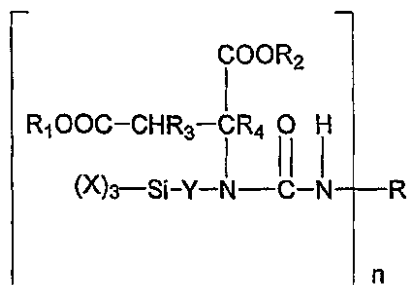
【 0 0 7 0 】

本発明について説明のために上記のように詳細に記載したが、これらの記載は説明を目的とするものに過ぎず、特許請求の範囲に規定され得る事項を除いて、本発明の精神及び範囲から離れることなく当業者が種々の変更を行うことができると理解されたい。

尚、本発明において好ましい態様例として、以下の例を挙げることができる：

( 1 ) a ) ポリイソシアネート成分及び b ) イソシアネート反応性成分、並びに c ) 前記成分 a ) 及び b ) の重量基準で 0 . 1 ~ 2 0 重量 % の、式：

【 化 1 】



[ 式中、X は、同じか若しくは異なる有機基であって、少なくとも 1 つがアルコキシ基であることを条件として、100 以下でイソシアネート基に対して不活性な基であり、Y は、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖の若しくは分枝したアルキレン基であり、R は、モノイソシアネート若しくはポリイソシアネートからイソシアネート基を除いて得られる残基であり、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な基であり、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、100 若しくはそれ以下の温度でイソシアネート基に対して不活性な有機基若しくは水素であり、n は 1 ~ 6 の数値である。 ]

で示される、アルコキシシラン基及びスクシニル尿素基を含む化合物を含んでなる 2 成分被覆組成物；

( 2 ) 上記第 1 の形態において、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同じか若しくは異なる有機基であって、炭素原子数 1 ~ 9 のアルキル基であり、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は水素であり、n は 1 ~ 4 の数値である被覆組成物；

( 3 ) 上記第 1 の形態において、成分 c ) は、前記成分 a ) 及び b ) の重量基準で 0 . 5 ~ 1 0 重量 % で存在し、R<sub>1</sub> 及び R<sub>2</sub> は、同じか若しくは異なっていてよく、メチル基、エチル基又はブチル基から選ばれ、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> は水素であり、n は 1 ~ 4 の数値である被覆組成物；

( 4 ) 上記第 1 の形態において、R は、ポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基である被覆組成物；

( 5 ) 上記第 2 の形態において、R は、ポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基である被覆組成物；

( 6 ) 上記第 3 の形態において、R は、ポリイソシアネートの反復単位又はポリイソシアネート付加物からイソシアネート基を除いて得られる残基である被覆組成物；

( 7 ) 上記第 1 の形態において、ポリイソシアネート成分 a ) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b ) は、ポリヒドロキシル化合物を有する被覆組成物；

( 8 ) 上記第 2 の形態において、ポリイソシアネート成分 a ) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b ) は、ポリヒドロキシル化合物を有する被覆組成物；

( 9 ) 上記第 3 の形態において、ポリイソシアネート成分 a ) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される NCO プレポリマーを有し、成分 b ) は、ポリヒドロキシル化合物を有する被覆組成物；

( 1 0 ) 上記第 4 の形態において、ポリイソシアネート成分 a ) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される N C O プレポリマーを有し、成分 b ) は、ポリヒドロキシル化合物を有する被覆組成物；

( 1 1 ) 上記第 5 の形態において、ポリイソシアネート成分 a ) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される N C O プレポリマーを有し、成分 b ) は、ポリヒドロキシル化合物を有する被覆組成物；

( 1 2 ) 上記第 6 の形態において、ポリイソシアネート成分 a ) は、ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとから調製される N C O プレポリマーを有し、成分 b ) は、ポリヒドロキシル化合物を有する被覆組成物；

( 1 3 ) 上記第 7 の形態において、成分 b ) は、ポリエーテルポリオールを有する被覆組成物；

10

( 1 4 ) 上記第 8 の形態において、成分 b ) は、ポリエーテルポリオールを有する被覆組成物；

( 1 5 ) 上記第 9 の形態において、成分 b ) は、ポリエーテルポリオールを有する被覆組成物；

( 1 6 ) 上記第 1 0 の形態において、成分 b ) は、ポリエーテルポリオールを有する被覆組成物；

( 1 7 ) 上記第 1 1 の形態において、成分 b ) は、ポリエーテルポリオールを有する被覆組成物；

( 1 8 ) 上記第 1 2 の形態において、成分 b ) は、ポリエーテルポリオールを有する被覆組成物；

20

( 1 9 ) 上記第 1 の形態の被覆組成物によって被覆されていることを特徴とする基材；並びに

( 2 0 ) 上記第 1 の形態の被覆組成物によって被覆されていることを特徴とする金属基材。



---

フロントページの続き

(72)発明者 ピー・リチャード・ハーゲンローサー

アメリカ合衆国 1 5 0 4 4 - 8 2 5 0 ペンシルベニア州ギブソニア、キャッシュリー・コート 5 0  
7 2 番

審査官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 8 7 7 2 5 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D 175/00-175/16

C08G 18/77