

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7691363号  
(P7691363)

(45)発行日 令和7年6月11日(2025.6.11)

(24)登録日 令和7年6月3日(2025.6.3)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 G 65/48 (2006.01) C 0 8 G 65/48  
C 0 8 G 18/08 (2006.01) C 0 8 G 18/08 0 3 8

請求項の数 11 (全29頁)

(21)出願番号	特願2021-520568(P2021-520568)	(73)特許権者	506416400
(86)(22)出願日	令和1年11月11日(2019.11.11)		シーカ テクノロジー アクチェンゲゼル
(65)公表番号	特表2022-504946(P2022-504946 A)		シャフト
(43)公表日	令和4年1月13日(2022.1.13)		スイス国, ツェーハー - 6 3 4 0 パー
(86)国際出願番号	PCT/EP2019/080859	(74)代理人	100099759
(87)国際公開番号	WO2020/099316		弁理士 青木 篤
(87)国際公開日	令和2年5月22日(2020.5.22)	(74)代理人	100123582
審査請求日	令和4年11月1日(2022.11.1)		弁理士 三橋 真二
(31)優先権主張番号	18206317.2	(74)代理人	100092624
(32)優先日	平成30年11月14日(2018.11.14)		弁理士 鶴田 準一
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(74)代理人	100117019
前置審査			弁理士 渡辺 陽一
		(74)代理人	100108903
			弁理士 中村 和広

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 芳香族カルボン酸又はスルホン酸のための溶媒

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一つの芳香族カルボン酸又はスルホン酸の酸溶液を得るための溶媒としての、ブロックされたヒドロキシル基を有する少なくとも一つのポリエーテルの使用であって、前記酸溶液は、ポリウレタン製造用硬化性組成物に用いるものであり、

前記芳香族カルボン酸又はスルホン酸が安息香酸、2-ニトロ安息香酸、サリチル酸及びp-トルエンスルホン酸からなる群から選択され、

前記ポリエーテル中の繰り返し単位の70重量%~100重量%は、1,2-プロピレンオキシ基からなり、かつ前記ポリエーテル中の繰り返し単位の0重量%~30重量%は、1,2-エチレンオキシ基からなり、

前記ブロックされたヒドロキシル基が、アセテート基である、ポリエーテルの使用。

【請求項2】

前記ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、移動相としてのテトラヒドロフラン、屈折率検出器及び200g/molからの評価を用いて、標準としてのポリスチレンに対するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定される、600~10,000g/molの範囲の平均分子量M<sub>n</sub>を有することを特徴とする、請求項1に記載の使用。

【請求項3】

前記ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルが、以下のものからなる群から選択される少なくとも一つのヒドロキシ官能性ポリエーテル由来であることを特徴とす

る、請求項 1 又は 2 に記載の使用：

- アルコールを出発物質とする、 $25 \sim 90 \text{ mg KOH/g}$  の範囲の OH 価を有するポリオキシプロピレンモノオール、
- $12 \sim 155 \text{ mg KOH/g}$  の範囲の OH 価を有するポリオキシプロピレンジオール、
- トリメチロールプロパン又はグリセロールを出発物質とする、任意選択的にエチレンオキシド末端の、 $2.2 \sim 3$  の範囲の平均 OH 官能基数と  $22 \sim 230 \text{ mg KOH/g}$  の範囲の OH 価とを有するポリオキシプロピレントリオール、及び
- 糖アルコールを出発物質とする、 $3 \sim 6$  の範囲の平均 OH 官能基数を有するポリオキシプロピレンポリオール。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の使用から得られる酸溶液。

【請求項 5】

$2.5$  重量% ~  $25$  重量% の芳香族カルボン酸又はスルホン酸と、 $50$  重量% ~  $97.5$  重量% の、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルとが存在することを特徴とする、請求項 4 に記載の酸溶液。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の酸溶液を含む硬化性組成物。

【請求項 7】

以下を含むことを特徴とする、請求項 6 に記載の硬化性組成物：

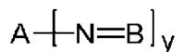
- 少なくとも一つのポリイソシアネート又はイソシアネート基を含有するポリマー、
- 少なくとも一つのアルジミノ基、ケチミノ基、エナミノ基又はオキサゾリジノ基を有する少なくとも一つの潜在性硬化剤、
- ブロックされたヒドロキシル基を有する少なくとも一つのポリエーテル、及び
- 少なくとも一つの芳香族カルボン酸又はスルホン酸。

20

【請求項 8】

前記潜在性硬化剤は、下記式のアルジミンであることを特徴とする、請求項 7 に記載の硬化性組成物：

【化 1】



30

(式中、 $y$  は、2 又は 3 であり、 $A$  は、 $2 \sim 23$  の炭素原子を有する有機基であり、かつ  $B$  は、 $6 \sim 30$  の炭素原子を有する有機基である)。

【請求項 9】

一成分型湿気硬化性組成物であることを特徴とする、請求項 7 又は 8 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

接着剤、シーラント、又はコーティングであることを特徴とする、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

40

【請求項 11】

請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載の硬化性組成物で接着、シーリング、又はコーティングされた物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族カルボン酸又はスルホン酸のための溶媒、それから得られる酸溶液及びそれらを含む硬化性組成物、特にポリウレタン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

50

芳香族カルボン酸又はスルホン酸は、例えば、ポリウレタン又はエポキシ樹脂に基づくポリマー組成物のための触媒として多くの場合に使用されている。これらの酸は、多くの場合、ポリマー組成物において使用するために溶解しなければならない高融点の固体である。しかし、従来の溶媒は、揮発性であり、可燃性であり、多くの場合に有毒であり、使用時にVOCの排出、収縮及び臭気を引き起こし、多くの場合に労働安全対策を必要とするため、これらの使用は、一層回避されている。代わりに、グリコール又はポリオールを不揮発性溶媒として使用することが可能である。しかしながら、これらは、そのヒドロキシル基成分のために非常に親水性であり、多くのポリマー組成物と相溶性を有さない。使用される不揮発性溶媒は、可塑剤、例えばフタル酸ジイソデシル(DI DP)又はアジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOA)などのフタル酸エステル又はアジピン酸エステルでもあり得る。しかし、ほとんどの可塑剤は、酸の溶解能力が不十分である。これは、非常に希薄な溶液のみが得られるか、又は酸の結晶化を防止するために溶液を一定に加熱する必要があることを意味する。加えて、可塑剤は、例えば、浸出又は染みなどの曇り又は移行作用の欠点をポリマー組成物に更に与える可能性がある。

10

**【0003】**

以上のことから、芳香族カルボン酸又はスルホン酸に対して高い溶解能力を有し、不揮発性且つ無毒であり、ポリマー組成物における使用に特に適している溶媒が必要とされている。

**【発明の概要】****【発明が解決しようとする課題】**

20

**【0004】**

したがって、本発明の目的は、溶解能力、揮発性及びポリマー組成物との相溶性に関する従来技術の欠点を克服する、芳香族カルボン酸又はスルホン酸のための溶媒を提供することである。

**【課題を解決するための手段】****【0005】**

この目的は、請求項1に記載の、ブロックされたヒドロキシル基を有する少なくとも1つのポリエーテルを使用することにより達成される。ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、そのポリマー構造にもかかわらず、芳香族カルボン酸又はスルホン酸に対する驚くほど高い溶解能力を示し、非常に不揮発性であり、且つ無毒である。これにより、驚くほど可動性があり、且つ酸の結晶化又は析出なしに加熱せずに長期間使用可能な高濃度の酸溶液が可能になる。したがって、そのような酸溶液は、容易に製造、運搬、輸送及び貯蔵することができる。これらは、ポリマー組成物、特にポリウレタン組成物への優れた配合性を有し、イソシアネート基と一緒にあっても、その中で非常に良好な相溶性を有し、移行作用又は曇りを引き起こさない。これらは、通常の分注システムの場合、少量の絶対量の溶液でのみ可能であり、そのため、十分な量の酸を確実に添加するために高い酸濃度が必要とされる、例えばカートリッジ又は管状バッグの充填において、組成物の分注の過程でのみ酸溶液が計量される場合に特に有利である。

30

**【0006】**

特に有利には、本発明の酸溶液は、イソシアネート基と、特にアルジミン又はオキサゾリジンなどの潜在硬化剤とを含有する一液型湿気硬化性ポリウレタン組成物中で使用される。芳香族カルボン酸又はスルホン酸は、ここで、潜在硬化剤の加水分解のための触媒として機能する。そのような組成物は、膨れなしで、湿気の影響下で臭気を発生させずに硬化し、硬化後に浸出又は染みなどの移行に関連する欠陥をほとんど示さず、接着剤、シーラント又はコーティングとして特に適している。先行技術では、アジピン酸ジ(2-エチルヘキシル)(DOA)は、典型的には、そのような組成物中の芳香族カルボン酸又はスルホン酸のための溶媒として使用される。しかしながら、これは、非常に希薄な溶液のみを実現することができ、またDOAは、移行作用を有する傾向がある。

40

**【0007】**

本発明の追加の態様は、別の独立請求項の主題である。本発明の特に好ましい実施形態

50

は、従属請求項の主題である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明は、少なくとも一つの芳香族カルボン酸又はスルホン酸のための溶媒としての、ブロックされたヒドロキシル基を有する少なくとも一つのポリエーテルの使用を提供する。

【0009】

「ポリエーテル」は、主にアルキレンオキシ繰り返し単位からなる分子又はオリゴマー状及び/若しくはポリマー状の分子の基を指す。

【0010】

「ブロックされたヒドロキシル基」は、化学反応により、イソシアネート基に対して非反応性の基に変換されたヒドロキシル基を指す。

10

【0011】

「分子量」は、分子又は分子残基のモル質量 ( $g/mol$ ) を指す。「平均分子量」は、オリゴマー状若しくはポリマー状の分子又は分子残基の多分散混合物の数平均分子量  $M_n$  を指す。これは、典型的には、標準としてのポリスチレンに対するゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって決定される。

【0012】

「芳香族」は、その酸又はイソシアネート基が芳香族炭素原子に直接結合している酸又はイソシアネートを指す。

【0013】

「硬化性組成物」は、重合可能な高分子を含有する組成物を指し、これは、その反応性基の架橋反応を通して硬化することができるか、又は機械的強度が上昇した状態を得ることができる。

20

【0014】

「可塑剤」は、ポリマー中に化学的に組み込まれず、且つそれに対して可塑化効果を発揮する、ポリマーの粘度を下げる不揮発性物質を指す。

【0015】

ポリアミン、ポリオール又はポリイソシアネートなどの「ポリ」で始まる物質名は、形式的な意味において、1つの分子当たりで、その名称中に現れる2つ以上の官能基を含有する物質を指す。

30

【0016】

「貯蔵安定性」又は「貯蔵可能」と呼ばれる硬化性組成物は、適切な容器内で室温において長期間、典型的には少なくとも3ヶ月~6ヶ月以上にわたり、この貯蔵によってその使用に関連する範囲でその用途又は使用特性が変更されることなく貯蔵可能なものである。

【0017】

「一級アミノ基」は、単一の有機基に結合しており、且つ2つの水素原子を有するアミノ基を指し；「二級アミノ基」は、一緒に環の一部を形成し得る2つの有機基に結合しており、且つ1つの水素原子を有するアミノ基を指し；「三級アミノ基」は、その2つ又は3つが1つ以上の環の一部であり得る3つの有機基に結合しており、且つ水素原子を有さないアミノ基を指す。

40

【0018】

「一液型（一成分型）」組成物は、組成物の全ての成分が同じ容器内で一緒に混合及び保管されており、水分で硬化する硬化性組成物を指す。

【0019】

「二液型（二成分型）」組成物は、組成物の成分が別々の容器内で保管され、組成物の塗布の直前又は塗布中まで互いに混合されない2つの異なる成分である硬化性組成物を指す。

【0020】

「室温」は、23 の温度を指す。

【0021】

50

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、本質的にブロックされていないヒドロキシル基を含まない。本明細書において、「本質的に含まない」とは、存在するヒドロキシル基の95%、好ましくは99%、特に99.9%、最も好ましくは100%がブロックされていることを意味する。

【0022】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、好ましくは、水分又は硬化性組成物中において、通常の成分との架橋反応に参与する反応性基を含まない。したがって、これは、特にイソシアネート基及びシラン基を含まない。

【0023】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、特に室温で液体である。

10

【0024】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、好ましくは、20で30~5,000 mPa·s、より好ましくは40~2,000 mPa·s、特に好ましくは50~1,000 mPa·s、特に50~500 mPa·sの範囲の粘度を有する。本明細書では、粘度は、コーン径25 mm、コーン角1°、コーンチップ-プレート間距離0.05 mm、せん断速度10 s<sup>-1</sup>のコーン-プレート粘度計を用いて決定される。これにより、取り扱いが容易な高い酸濃度の溶液が得られる。

【0025】

ブロックされたヒドロキシル基は、好ましくは、エステル基、アセトエステル基、カーボネート基及びウレタン基からなる群から選択される。

20

【0026】

これらのエステル基、アセトエステル基、カーボネート基及びウレタン基は、好ましくは、1~15の炭素原子を有する。

【0027】

エステル基又はウレタン基が特に優先される。ヒドロキシル基は、これらの基に特に容易に変換可能であり、これらは、特に安定であり、芳香族カルボン酸又はスルホン酸との相溶性を有する。

【0028】

エステル基、特に1~8つの炭素原子を有するエステル基が特に優先される。

【0029】

最も好ましいものは、アセテート基である。アセテート基の形態でブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、特に低粘度であり、非常に簡単な方法で得ることができ、特に安価である。

30

【0030】

同様に好ましいものは、ウレタン基、特にフェニルウレタン基又はp-トルエンスルホンウレタン基である。そのようなブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、扱いやすい粘度を有し、特に簡単な方法で調製可能である。

【0031】

好ましいアセトエステル基は、アセトアセテート基である。

【0032】

好ましいカーボネート基は、メチルカーボネート基である。

40

【0033】

これらは、低粘度であり、安価な原材料から得られる。

【0034】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテル中に存在する繰り返し単位は、好ましくは、1,2-エチレンオキシ、1,2-プロピレンオキシ、1,3-プロピレンオキシ、1,2-ブチレンオキシ又は1,4-ブチレンオキシ基、特に1,2-プロピレンオキシ基である。

【0035】

好ましくは、繰り返し単位の70重量%~100重量%、特に80重量%~100重量

50

%は、1, 2 - プロピレンオキシ基からなり、及び繰り返し単位の0重量% ~ 30重量%、特に0重量% ~ 20重量%は、1, 2 - エチレンオキシ基からなる。

【0036】

より好ましくは、繰り返し単位は、完全に1, 2 - プロピレンオキシ基からなる。

【0037】

そのようなポリエーテルは、容易に入手可能であり、疎水性であり、そのため、低い吸水性及び良好な安定性を有する硬化性組成物の成分として特に適している。

【0038】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、好ましくは、移動相としてのテトラヒドロフラン、屈折率検出器及び200 g/molからの評価を用いて、標準としてのポリスチレンに対するゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって決定される、600 ~ 10,000 g/mol、より好ましくは700 ~ 5,000 g/mol、特に800 ~ 2,500 g/molの範囲の平均分子量 $M_n$ を有する。

10

【0039】

ブロックされたヒドロキシル基を有するそのようなポリエーテルは、低粘度であり、その結果、取り扱いが容易であるような溶液を可能にし、また硬化性組成物において排出も臭気も生じない。

【0040】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、好ましくは、

- アルコールを出発物質とする、特にn - ブタノールを出発物質とする、25 ~ 90 mg KOH/g、好ましくは50 ~ 80 mg KOH/gの範囲のOH価を有するポリオキシプロピレンモノオール、

20

- 12 ~ 155 mg KOH/g、好ましくは22 ~ 125 mg KOH/g、特に45 ~ 125 mg KOH/gの範囲のOH価を有するポリオキシプロピレンジオール、

- トリメチロールプロパン又は特にグリセロールを出発物質とする、任意選択的にエチレンオキシド末端の、2.2 ~ 3の範囲の平均OH官能基数と22 ~ 230 mg KOH/g、好ましくは56 ~ 165 mg KOH/gの範囲のOH価とを有するポリオキシプロピレントリオール、及び

- 糖アルコールを出発物質とする、特に、トレイトール、エリスリトール、キシリトール、マンニトール又はソルビトールを出発分子(開始剤分子)とする、3 ~ 6の範囲の平均OH官能基数を有する、ポリオキシプロピレンポリオール

30

からなる群から選択される少なくとも1つのヒドロキシ官能性ポリエーテル由来である。ブロックされたヒドロキシル基を有するこのようなポリエーテルは、Sanflex(登録商標)SPX-80(Sanyo Chem. Ind.より)として市販されている。

【0041】

これらの中では、アルコールを出発物質とする、特にn - ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオール又はポリオキシプロピレンジオールが優先される。

【0042】

ポリオキシプロピレンジオールが特に優先される。これらは、特に安価である。

【0043】

ブロックされたヒドロキシル基を有する好ましいポリエーテルは、容易に入手可能な商品から単純な方法で調製可能であり、低粘度であり、取り扱いの容易さと相まって高濃度の酸溶液を可能にする。

40

【0044】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、特に、少なくとも1つのヒドロキシ官能性ポリエーテルを、ヒドロキシル基のための少なくとも1つの適切なブロック化剤と反応させることによって得られる。

【0045】

反応のために、ブロック化剤は、ヒドロキシル基に対して少なくとも化学量論量で使用され、その結果、ヒドロキシル基は、本質的に完全にブロックされ、したがって、得られ

50

るポリエーテルは、本質的にヒドロキシル基を含まない。ブロック化のためにそれぞれの反応性基について慣例的な方法が使用され、任意選択的に触媒又は溶媒が追加で使用される。ブロック化反応が脱離生成物を形成する場合、これらは、適切な方法、特に蒸留によって反応混合物から除去される。

【0046】

適切なブロック化剤は、ヒドロキシル基との付加反応又は置換反応を行う求核性化合物である。

【0047】

特に適切なものは、カルボン酸、塩化カルボニル、カルボン酸エステル又はカルボン酸無水物、ジケテン、2, 2, 5 - トリメチル - 4 H - 1, 3 - ジオキシシ - 4 - オン、アセト酢酸アルキル、炭酸ジアルキル、モノイソシアネート、(メタ)アクリルアミド、メチレンマロネート又はシアノアクリレートである。

10

【0048】

エステル基の形態でブロックされたヒドロキシル基の形成を伴うカルボン酸、塩化カルボニル、カルボン酸エステル又はカルボン酸無水物が優先される。これらの中でも、カルボン酸無水物又はカルボン酸エステル、特に無水酢酸が優先される。

【0049】

ブロック化剤としての無水酢酸の場合、反応により酢酸が放出され、アセテート基の形態でブロックされたヒドロキシル基が形成される。

【0050】

ブロック化剤としての酢酸イソプロペニルの場合、反応によりアセトンが放出され、同様にアセテート基の形態でブロックされたヒドロキシル基が形成される。

20

【0051】

更に、アセトエステル基の形態のブロック化されたヒドロキシル基の形成を伴うジケテン、2, 2, 5 - トリメチル - 4 H - 1, 3 - ジオキシシ - 4 - オン又は特にアセト酢酸 *tert* - ブチルなどの立体障害のあるアセト酢酸アルキルが優先される。

【0052】

更に、カーボネート基、特にメチルカーボネート基の形態でブロック化されたヒドロキシル基の形成を伴う炭酸ジアルキル、特に炭酸ジメチルが優先される。

【0053】

ウレタン基の形態でブロックされたヒドロキシル基の形成を伴うモノイソシアネートが更に優先される。フェニルイソシアネート又は *p* - トルエンスルホニルイソシアネートが優先される。

30

【0054】

適切なヒドロキシ官能化ポリエーテルは、特に、1 ~ 6 の範囲の平均OH官能基数と、500 ~ 10, 000 g / mol、より好ましくは600 ~ 5, 000 g / mol、特に700 ~ 2, 500 g / molの範囲の平均分子量とを有するものである。

【0055】

25 ~ 90 mg KOH / g、好ましくは50 ~ 80 mg KOH / gの範囲のOH価を有するポリオキシプロピレンモノオール、特にアルコールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオール、特にメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n* - ブタノール、イソブタノール、*tert* - ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2 - エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、アリルアルコール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール又はフェノールを出発物質とするものが優先される。これらの中でも、アルキルアルコールを出発物質とする、特にメタノール、エタノール又は *n* - ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオールが優先される。650 ~ 2, 000 g / mol、特に700 ~ 1, 500 g / molの範囲の平均分子量  $M_n$  を有する、*n* - ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオールが特に優先される。*n* - ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオールは、例えば、Synalox (登録商標) 100 - 20 B、Sy

40

50

nalox (登録商標) 100-40B 又は Synalox (登録商標) 100-85B (全て Dow DuPont Inc. より) として市販されている。

【0056】

12 ~ 155 mg KOH / g、好ましくは 22 ~ 125 mg KOH / g、特に 45 ~ 125 mg KOH / g の範囲の OH 価を有するポリオキシプロピレンジオールも好ましい。

【0057】

平均 OH 官能基数が 2.2 ~ 3 の範囲であり、22 ~ 230 mg KOH / g、好ましくは 56 ~ 165 mg KOH / g の範囲の OH 価を有する、トリメチロールプロパン又は特にグリセロールを出発物質とする、任意選択的にエチレンオキシドを末端とするポリオキシプロピレントリオールも好ましい。

10

【0058】

平均 OH 官能基数が少なくとも 3、特に 3 ~ 6 の範囲である、糖アルコールを出発物質とするポリオキシプロピレンポリオール、特にトレイトール、エリスリトール、キシリトール、マンニトール又はソルビトールを出発分子 (開始剤分子) とするものも好ましい。

【0059】

適切な芳香族カルボン酸又はスルホン酸は、特に安息香酸、サリチル酸、2-ニトロ安息香酸、2-クロロ安息香酸、p-トルエンスルホン酸又は前述の酸の 2 つ以上の混合物である。

【0060】

芳香族カルボン酸又はスルホン酸は、好ましくは、安息香酸、2-ニトロ安息香酸、サリチル酸及び p-トルエンスルホン酸からなる群から選択される。

20

【0061】

サリチル酸が特に優先される。

【0062】

好ましい芳香族カルボン酸又はスルホン酸は、容易に入手可能であり、アルジミノ、ケチミノ、エナミノ又はオキサゾリジノ基を有する潜在性硬化剤の特に迅速な加水分解を可能にする。これらは、固体であり、室温で高融点であるため、硬化性組成物において容易に利用可能な溶媒が必要とされる。

【0063】

本明細書に記載の使用により、酸溶液が得られる。

30

【0064】

したがって、本発明は、本明細書に記載の使用からの酸溶液を更に提供する。

【0065】

そのような酸溶液は、特にイソシアネート基を含む硬化性組成物において、アルジミノ、ケチミノ、エナミノ又はオキサゾリジノ基を有する潜在性硬化剤の加水分解のための触媒として特に適している。

【0066】

より具体的には、酸溶液は、室温で液体であり、溶解していない芳香族カルボン酸又はスルホン酸のフラクションを本質的に含有しない。

40

【0067】

この溶液は、好ましくは、4 で液体であり、芳香族カルボン酸又はスルホン酸のフラクションを結晶化することなく、密閉容器内で 4 において 7 日間保管することができる。

【0068】

酸溶液は、好ましくは、2.5 重量% ~ 25 重量% の芳香族カルボン酸又はスルホン酸と、50 重量% ~ 97.5 重量%、特に 75 重量% ~ 97.5 重量% の、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルとを含有する。

【0069】

酸溶液は、より好ましくは、5 重量% ~ 20 重量%、特に 7.5 重量% ~ 15 重量% の芳香族カルボン酸又はスルホン酸と、80 重量% ~ 95 重量%、特に 85 重量% ~ 92.5

50

5重量%の、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルとを含有する。

【0070】

酸溶液は、好ましくは、20 で40~8,000 mPa・s、より好ましくは50~4,000 mPa・s、特に好ましくは60~2,000 mPa・s、特に70~1,000 mPa・sの範囲の粘度を有する。本明細書では、この粘度は、コーン径25 mm、コーン角1°、コーンチップ-プレート間距離0.05 mm、せん断速度10 s<sup>-1</sup>のコーン-プレート粘度計を用いて決定される。

【0071】

酸溶液は、好ましくは、15~100、特に20~90の範囲の温度において、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルの最初の仕込量に攪拌しながら芳香族カルボン酸又はスルホン酸を量り入れることにより、又はブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルと芳香族カルボン酸又はスルホン酸とを含む混合物を15~100、特に20~90の範囲の温度で溶解させることにより調製される。いずれの場合にも、攪拌は、芳香族カルボン酸又はスルホン酸が完全に溶解するまで継続される。酸溶液は、好ましくは、その後の使用まで密閉容器内で保管される。

10

【0072】

必要に応じて、酸溶液は、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテル及び芳香族カルボン酸又はスルホン酸に加えて、追加の物質、特に可塑剤、追加の酸、酸エステル、酸無水物又は酸のシリルエステル又は触媒、特にイソシアネートの反応を促進するための少なくとも1つの触媒、特に有機スズ(IV)化合物、ビスマス(III)若しくはジルコニウム(IV)の錯体又は特に2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)などの三級アミノ基を含有する化合物を含み得る。

20

【0073】

溶液は、好ましくは、追加の物質を含まない。

【0074】

硬化性組成物の架橋のための触媒として酸溶液を使用することが優先される。

【0075】

硬化性組成物は、好ましくは、イソシアネート基及び/又はシラン基、特にイソシアネート基を有する。

【0076】

酸溶液は、好ましくは、少なくとも1つの潜在的硬化剤の加水分解を促進するために、イソシアネート基を含有する組成物中で使用される。ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、そのような組成物中で特に良好な相溶性を有し、イソシアネート基と一緒にあっても、特に非常に高い貯蔵安定性を有する。

30

【0077】

したがって、本発明は、本明細書に記載の酸溶液を含む硬化性組成物を更に提供する。

【0078】

組成物中に存在する酸溶液は、別途調製されて組成物に混合され得るか、又はこれは、任意の時点で組成物中に直接調製することができる。

【0079】

組成物中に存在する酸溶液は、好ましくは、別途調製される。

40

【0080】

硬化性組成物は、好ましくは、0.01重量%~0.5重量%、特に0.02重量%~0.25重量%の、溶解した芳香族カルボン酸又はスルホン酸を含有する。

【0081】

硬化性組成物は、好ましくは、

- 少なくとも1つのポリイソシアネート又はイソシアネート基を含有するポリマー、
- 少なくとも1つのアルジミノ基、ケチミノ基、エナミノ基又はオキサゾリジノ基を有する少なくとも1つの潜在性硬化剤、
- 上述したブロックされたヒドロキシル基を有する少なくとも1つのポリエーテル、

50

及び

- 少なくとも1つの芳香族カルボン酸又はスルホン酸を含む。

【0082】

脂肪族、脂環式又は芳香族のジイソシアネート、特にヘキサメチレン1,6-ジイソシアネート(HDI)、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナト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)、ペルヒドロ(ジフェニルメタン2,4'-及び/又は4,4'-ジイソシアネート)( $\eta$ H<sub>2</sub>MDI)、ジフェニルメタン2,4'-及び/若しくは2,2'-ジイソシアネートのフラクションあり若しくはなしのジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI)又はトリレン2,4-ジイソシアネート若しくはそれとトリレン2,6-ジイソシアネートとの混合物(TDI)、MDIとMDI類似体との混合物(ポリメリックMDI又はPMDI)又はオリゴマー状イソシアネートが優先される。

10

【0083】

適切なオリゴマー状イソシアネートは、特に、Desmodur(登録商標)N100若しくはN3200(Covestro AGより)、Tolonate(登録商標)HDB若しくはHDB-LV(Vencorex Holding SASより)又はDuramate(登録商標)24A-100(旭化成より)などのHDIビウレット; Desmodur(登録商標)N3300、N3600若しくはN3790 BA(全てCovestro AGより)、Tolonate(登録商標)HDT、HDT-LV又はHDT-LV2(Vencorex Holding SASより)、Duramate(登録商標)TPA-100若しくはTHA-100(旭化成株式会社より)又はCoronate(登録商標)HX(東ソー株式会社より)などのHDIイソシアヌレート; Desmodur(登録商標)N3400(Covestro AGより)などのHDIウレトジオン; Desmodur(登録商標)XP2410(Covestro AGより)などのHDIイミノオキサジアジンジオン; Desmodur(登録商標)VP LS 2102(Covestro AGより)などのHDIアロファネート; 例えばDesmodur(登録商標)Z4470(Covestro AGより)のような溶液中の又はVestanat(登録商標)T1890/100(Evonik Industries AGより)のような固体形態のIPDIイソシアヌレート; Desmodur(登録商標)ILL(Covestro AGより)などのTDIオリゴマー; 又はDesmodur(登録商標)HL(Covestro AGより)などのTDI/HDIに基づく混合イソシアヌレートである。

20

30

【0084】

特に好ましいポリイソシアネートは、HDI、IPDI、TDI、MDI又は室温で液体であるMDIの形態である。

【0085】

室温で液体であるMDIの形態は、部分的な化学修飾(特にカルボジイミド化又はウレトニンミン形成又はポリオールとの付加物形成)によって液化された4,4'-MDIであるか、又はこれは、4,4'-MDIと、ブレンドすることにより選択的に得たものであるか若しくは製造プロセスにより得たものである他のMDI異性体(2,4'-MDI及び/又は2,2'-MDI)、及び/又はMDIオリゴマー、及び/又はMDI類似体(ポリメリックMDI又はPMDI)との混合物である。

40

【0086】

更に特に好ましいポリイソシアネートは、IPDIイソシアヌレート若しくはTDIオリゴマー又はTDI/HDI若しくはHDIオリゴマーに基づく混合イソシアヌレートである。

【0087】

イソシアネート基を含有する適切なポリマーは、特に、少なくとも1つのポリオールと化学量論量より多い少なくとも1つのジイソシアネート、好ましくはMDI、TDI、I

50

PDI又はHDIとの反応から得られる。反応は、好ましくは、20～160、特に40～140の範囲の温度において、水分を排除して、任意選択的に適切な触媒の存在下で行われる。ポリマーは、任意選択的に、可塑剤又は溶媒を追加で使用して調製され、この場合、使用される可塑剤又は溶媒は、イソシアネートに対して反応性のある基を含有しない。

【0088】

二液型組成物において使用される場合、過剰のジイソシアネートは、好ましくは、イソシアネート基を含有するポリマー中において、全てのヒドロキシル基の反応後、ポリマー全体を基準として1重量%～30重量%、好ましくは1.5重量%～25重量%、より好ましくは2重量%～20重量%の範囲のイソシアネート基の含有量を残すように選択される。

10

【0089】

イソシアネート基を含有するそのようなポリマーは、好ましくは、350～6,000 g/molの範囲の平均分子量 $M_n$ を有する。

【0090】

一液型組成物において使用される場合、NCO/OH比は、好ましくは、1.3/1～10/1の範囲である。OH基の反応後に反応混合物中に残存しているモノマー状のジイソシアネートは、除去することができ、特に蒸留によって除去することができる。得られたポリマーは、好ましくは、0.5重量%～10重量%、特に1重量%～5重量%、より好ましくは1重量%～3重量%の範囲のイソシアネート基の含有量を有し、また好ましくは1,500～20,000 g/mol、特に2,000～15,000 g/molの範囲の平均分子量 $M_n$ を有する。過剰のモノマー状ジイソシアネートが蒸留により除去される場合、反応中のNCO/OH比は、好ましくは、4/1～7/1の範囲であり、得られるイソシアネート基含有ポリマーは、蒸留後、好ましくは0.5重量%以下、より好ましくは0.3重量%以下のモノマー状ジイソシアネートを含有する。モノマー状ジイソシアネートは、特に減圧下でのショートパス蒸留によって除去される。

20

【0091】

過剰のモノマー状ジイソシアネートがポリマーから除去されない場合、反応におけるNCO/OH比は、好ましくは、1.3/1～2.5/1の範囲である。

【0092】

適切なポリオールは、市販のポリオール又はそれらの混合物であり、特に以下のものである：

30

- ポリエーテルポリオール、特にポリオキシアルキレンジオール及び/又はポリオキシアルキレントリオール、特にエチレンオキシド、又は1,2-プロピレンオキシド、又は1,2-若しくは2,3-ブチレンオキシド、又はオキセタン、又はテトラヒドロフラン或いはこれらの混合物の重合生成物であり、これらは、2つ又は3つの活性水素原子を有する出発分子（開始剤分子）、特に水、アンモニア又は複数のOH若しくはNH基を有する化合物、例えばエタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-若しくは-1,3-ジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体ジプロピレングリコール若しくはトリプロピレングリコール、異性体ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、シクロヘキサン-1,3-若しくは-1,4-ジメタノール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセロール又はアニリン或いは前述した化合物の混合物などの出発分子（開始剤分子）を用いて重合され得る。同様に適切なものは、ポリマー粒子がその中に分散しているポリエーテルポリオール、特にスチレン/アクリロニトリル(SAN)粒子又はポリ尿素若しくはポリヒドラゾジカーボンアミド(PHD)粒子を含むものである。

40

【0093】

好ましいポリエーテルポリオールは、ポリオキシプロピレンジオール若しくはポリオキ

50

シプロピレントリオール又はいわゆるエチレンオキシド末端（EOでキャップされているかEOが先端の）ポリオキシプロピレンジオール若しくはトリオールである。後者は、混合ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレンポリオールであり、これらは、特に、ポリプロポキシ化反応の結果として、ポリオキシプロピレンジオール又はトリオールがエチレンオキシドで更にアルコキシ化され、結果として一級ヒドロキシ基を有することで得られる。

【0094】

好ましいポリエーテルポリオールは、0.02 meq/g未満、特に0.01 meq/g未満の不飽和レベルを有する。

- 公知のプロセス、特にヒドロキシカルボン酸若しくはラク톤の重縮合又は脂肪族及び/若しくは芳香族ポリカルボン酸と二価若しくは多価アルコールとの重縮合によって調製される、オリゴエステルとも呼ばれるポリエステルポリオール。特に、1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパン若しくは前述したアルコールの混合物などの二価アルコールと、有機ジカルボン酸又はその無水物若しくはエステル、例えば特にコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸若しくはシクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸或いは前述した酸の混合物との反応からのポリエステルジオール又は特にε-カプロラク톤などのラク톤から形成されるポリエステルポリオールが優先される。特に、アジピン酸又はセバシン酸又はドデカンジカルボン酸とヘキサジオール又はネオペンチルグリコールとから形成されるポリエステルポリオールが優先される。

- 例えば、ポリエステルポリオールを形成するために使用される上述したアルコールと、炭酸ジアルキル、炭酸ジアリール又はホスゲンとの反応により得られるポリカーボネートポリオール。

- 少なくとも2つのOH基を有し、上述したタイプのポリエーテル、ポリエステル及び/又はポリカーボネート構造を有する少なくとも2つの異なるブロックを有するブロックコポリマー、特にポリエーテルポリエステルポリオール。

- ポリアクリレート又はポリメタクリレートポリオール。

- ポリヒドロキシ官能性油脂、例えば天然油脂、特にヒマシ油；又は天然油脂の化学変性によって得られるポリオール（オレオケミカルポリオールと呼ばれる）、例えば不飽和油のエポキシ化と、それに続くカルボン酸若しくはアルコールによる開環とによって得られるエポキシポリエステル若しくはエポキシポリエーテル又は不飽和油のヒドロホルミル化及び水素化によって得られるポリオール；又はアルコール分解若しくはオゾン分解及びそれに続く例えばこのようにして得た分解生成物若しくはその誘導体のエステル交換若しくは二量化による化学結合などの分解プロセスによる、天然油脂から得られるポリオール。天然の油脂の適切な分解生成物は、特に脂肪酸及び脂肪族アルコール並びに脂肪酸エステル、特に例えばヒドロホルミル化及び水素化によってヒドロキシ脂肪酸エステルに誘導体化することができるメチルエステル（FAME）である。

- 特にポリヒドロキシ官能性ポリオレフィン、ポリイソブチレン、ポリイソプレンなど、オリゴヒドロカルボノール（oligohydrocarbonol）とも呼ばれるポリ炭化水素ポリオール；例えばKraton Polymersにより製造されているような、ポリヒドロキシ官能性エチレン/プロピレン、エチレン/ブチレン又はエチレン/プロピレン/ジエンコポリマー；特にアニオン重合により調製することも可能である、ジエン、特に1,3-ブタジエンのポリヒドロキシ官能性ポリマー；1,3-ブタジエン又はジエン混合物などのジエンと、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、イソブチレン又はイソプレンなどのビニルモノマーとのポリヒドロキシ官能性コポリマー、特に具体的にはエポキシド又はアミノアルコールとカルボキシ

10

20

30

40

50

ル末端アクリロニトリル/ブタジエンコポリマーとから調製することができるポリヒドロキシ官能性アクリロニトリル/ブタジエンコポリマー（例えば、Emerald Performance MaterialsからHypro（登録商標）CTBN又はCTBNX又はETBNという名称で市販）；又はジエンの水素化ポリヒドロキシ官能性ポリマー又はコポリマー。

【0095】

また、ポリオール混合物も特に適している。

【0096】

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオール又はポリブタジエンポリオールが優先される。

10

【0097】

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、特に脂肪族ポリエステルポリオール又はポリカーボネートポリオール、特に脂肪族ポリカーボネートポリオールが特に優先される。

【0098】

特に好ましいものは、ポリエーテルポリオール、特にポリオキシアルキレンポリオールである。

【0099】

最も好ましいものは、ポリオキシプロピレンジ - 若しくはトリオール又はエチレンオキシド末端ポリオキシプロピレンジ - 若しくはトリオールである。

20

【0100】

平均分子量Mnが400~20,000g/mol、好ましくは1,000~15,000g/molの範囲であるポリオールが優先される。

【0101】

1.6~3の範囲の平均OH官能基数を有するポリオールが優先される。

【0102】

室温で液体であるポリオールが優先される。

【0103】

イソシアネート基を含有するポリマーの調製において、二官能性又は多官能性アルコールのフラクション、特にエタン-1,2-ジオール、プロパン-1,2-ジオール、プロパン-1,3-ジオール、2-メチロールプロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,2-ジオール、ブタン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ペンタン-1,3-ジオール、ペンタン-1,5-ジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ヘキサン-1,2-ジオール、ヘキサン-1,6-ジオール、ヘプタン-1,7-ジオール、オクタン-1,2-ジオール、オクタン-1,8-ジオール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、シクロヘキサン-1,3-若しくは-1,4-ジメタノール、エトキシ化ビスフェノールA、プロポキシ化ビスフェノールA、シクロヘキサンジオール、水素化ビスフェノールA、二量体脂肪酸アルコール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、糖アルコール（特にキシリトール、ソルビトール若しくはマンニトールなど）又は糖（特にスクロースなど）或いは言及したアルコールのアルコキシ化誘導体又は言及したアルコールの混合物を使用することも可能である。

30

40

【0104】

特に1つ以上のポリイソシアネートと、1つ以上のイソシアネート基含有ポリマーとの組み合わせも優先される。

【0105】

ホットメルト接着剤における使用のために、室温で固体であるイソシアネート基含有ポリマーが好ましく、これは、室温で固体である少なくとも1つのポリオールと、ジイソシ

50

アネート、特にMDIとから出発して調製される。室温で固体である適切なポリオールは、室温で結晶であるか、部分的に結晶であるか、又はアモルファスである。その融点は、好ましくは、50～180、特に70～150の範囲である。ポリエステルポリオール、特にヘキサンジオールとアジピン酸又はドデカンジカルボン酸とから誘導されたもの又はアクリレートポリオールが優先される。

## 【0106】

潜在性硬化剤は、好ましくは、アルジミノ基、ケチミノ基、エナミノ基及びオキサゾリジノ基から選択される少なくとも1つの基と、ヒドロキシル基、一級及び二級アミノ基、アルジミノ基、ケチミノ基、エナミノ基及びオキサゾリジノ基から選択される少なくとも1つの更なる基とを含有する。

10

## 【0107】

ヒドロキシル基又は一級若しくは二級アミノ基を含有する潜在的硬化剤は、二液型又は多液型の組成物に特に適している。これらが一液型組成物において使用される場合、それらは、イソシアネートと混合されると反応し、アルジミノ基、ケチミノ基、エナミノ基又はオキサゾリジノ基を有する反応生成物を形成する。ここで、イソシアネート基を含有するポリマー中のモノマー状のジイソシアネートの含有量を下げることが可能であり、これは、毒物学的理由のために有利である。

## 【0108】

潜在硬化剤は、より好ましくは、アルジミノ基及びオキサゾリジノ基から選択される2つ又は3つの反応性基を含有する。そのような潜在硬化剤は、一液型組成物に特に適している。

20

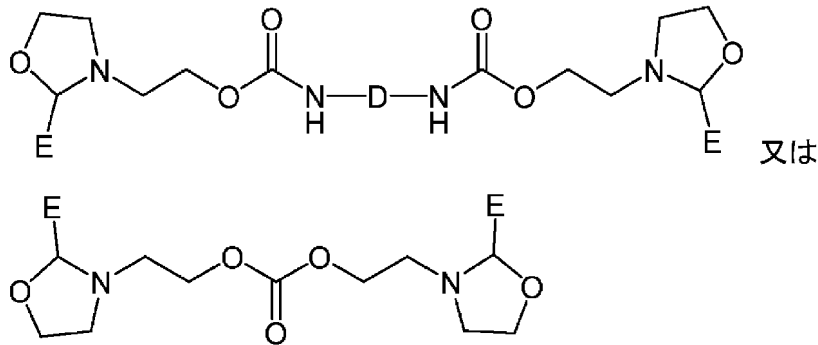
## 【0109】

ジ-又若しくはトリアルジミン又はビスオキサゾリジンが優先される。

## 【0110】

適切なビスオキサゾリジンは、特に、式

## 【化1】



30

(式中、Dは、6～15の炭素原子を有する二価のヒドロカルビル基、特に1,6-ヘキサメチレン又は(1,5,5-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)メタン-1,3若しくは4(2)-メチル-1,3-フェニレンであり、及び

Eは、3～30の炭素原子を有する有機基、特に2-プロピル、又は3-ヘプチル、又はフェニル、又はアルキル置換フェニル、特に4-デシルフェニル、4-ウンデシルフェニル、4-ドデシルフェニル、4-トリデシルフェニル又は4-テトラデシルフェニルであり、4-アルキル基は、主に分岐形態である)

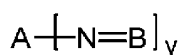
40

の化合物である。

## 【0111】

潜在硬化剤は、好ましくは、式

## 【化2】



50

(式中、 $y$  は、2又は3であり、 $A$  は、2～23の炭素原子を有する有機基であり、及び $B$  は、6～30の炭素原子を有する有機基である)

のアルジミンである。

【0112】

$A$  は、好ましくは、環状成分を任意選択的に有し得るアルキレン基又は5～15の炭素原子を有する二価若しくは三価のポリオキシアルキレン基、特に1,6-ヘキシレン、170～300 g/molの範囲の平均分子量 $M_n$ を有する(1,5,5-トリメチルシクロヘキサン-1-イル)メタン-1,3若しくは、-ポリオキシプロピレン又は330～500 g/molの範囲の平均分子量 $M_n$ を有するトリメチロールプロパンを出発物質とするトリス(-ポリオキシプロピレン)である。

10

【0113】

$B$  は、好ましくは、7～22の炭素原子を有する有機基、特に2,2-ジメチル-3-アセトキシプロピリデン、2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン、2,2-ジメチル-3-( $N$ -モルホリノ)プロピリデン、ベンジリデン又はアルキル置換ベンジリデン、特に4-デシルベンジリデン、4-ウンデシルベンジリデン、4-ドデシルベンジリデン、4-トリデシルベンジリデン又は4-テトラデシルベンジリデンであり、これらの中の4-アルキル基が主に分岐している。

【0114】

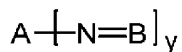
より好ましくは、 $B$  は、少なくとも15の炭素原子を有する基、特に2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン又はアルキル置換ベンジリデンである。そのようなアルジミンは、無臭である。

20

【0115】

式

【化3】



のアルジミンは、特に、縮合の水を除去しながら、式 $A-(NH_2)_y$ のアミンを式 $O=B$ のアルデヒドと反応させることによって得られる。

【0116】

好ましいアミン $A-(NH_2)_y$ は、脂肪族又は脂環式の一級ジアミン又はトリアミン、特にヘキサメチレン-1,6-ジアミン、イソホロンジアミン、200～350 g/molの範囲の平均分子量 $M_n$ を有する、-ポリオキシプロピレンジアミン、特にJeffamine(登録商標)D-230(Huntsman Corp.より)又はトリメチロールプロパンを出発物質とするトリス(-ポリオキシプロピレンジアミン)、特にJeffamine(登録商標)T-403(Huntsman Corp.より)である。

30

【0117】

好ましいアルデヒド $O=B$ は、カルボン酸のアルドールエステル、特に2,2-ジメチル-3-アセトキシプロパナール、2,2-ジメチル-3-ラウロキシロキシプロパナール、2,2-ジメチル-3-( $N$ -モルホリノ)プロパナール、ベンズアルデヒド又はアルキル基で置換されたベンズアルデヒド、特に4-アルキル基が主に分岐している4-デシルベンズアルデヒド、4-ウンデシルベンズアルデヒド、4-ドデシルベンズアルデヒド、4-トリデシルベンズアルデヒド又は4-テトラデシルベンズアルデヒド及びアルキル基によって置換されたこれらのベンズアルデヒドの混合物である。

40

【0118】

水分に触れると、潜在性硬化剤は、アミノ基と、場合によりヒドロキシル基とを放出し、これらは、イソシアネートと反応し、架橋剤として機能する。これにより、アルデヒド又はケトンが放出される。

【0119】

50

B が、長鎖基、特に 15 以上の炭素原子を有する基である式  $O = B$  の好ましいアルデヒドの場合、これは、臭気の問題を生じず、硬化後に組成物中に残り、これは、優れた相溶性を有し、可塑剤として機能する。

【0120】

水とイソシアネートとの直接反応と比較して、潜在硬化剤による架橋は、 $CO_2$  を放出しないという利点を有し、硬化の過程でプリスターが形成される傾向が大幅に低減される。

【0121】

組成物は、好ましくは、それから放出可能な反応性基の数とイソシアネート基の数との間の比が  $0.1 \sim 1.5$ 、好ましくは  $0.2 \sim 1.1$ 、特に  $0.3 \sim 1.0$  の範囲であるような量の潜在性硬化剤を含有する。

【0122】

硬化性組成物は、好ましくは、特に可塑剤、充填剤及びイソシアネート基の反応のための触媒から選択される 1 つ以上の更なる成分を更に含有する。

【0123】

適切な可塑剤は、特に、フタル酸エステル、特にフタル酸ジイソノニル (DINP)、フタル酸ジイソデシル (DIDP) 又はフタル酸ジ (2-プロピルヘプチル) (DPHP)、水素化フタル酸エステル又はシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート、特に水素化フタル酸ジイソノニル又はジイソノニルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボキシレート (DINCH)、テレフタル酸エステル、特にテレフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) (DOTP) 又はテレフタル酸ジイソノニル (DINT)、水素化テレフタル酸エステル又はシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、特に水素化テレフタル酸ビス (2-エチルヘキシル) 若しくはビス (2-エチルヘキシル) シクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート又は水素化テレフタル酸ジイソノニル若しくはジイソノニルシクロヘキサン-1, 4-ジカルボキシレート、イソフタル酸エステル、トリメリット酸エステル、アジピン酸エステル、特にアジピン酸ジオクチル、アゼライン酸エステル、セバシン酸エステル、安息香酸エステルなどのカルボン酸エステル、グリコールエーテル、グリコールエステル、特にブロックされたヒドロキシル基を有する本明細書に記載のポリエーテルなどのポリエーテル構造を有する可塑剤、有機リン酸エステル又はスルホン酸エステル、ポリブテン、ポリイソブテン又は天然の油脂 (特にエポキシ化大豆油又は亜麻仁油) 由来の可塑剤である。

【0124】

好ましい可塑剤は、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシル又はブロックされたヒドロキシル基を有する、本明細書に記載のポリエーテルである。

【0125】

適切な充填剤は、特に、任意選択的に脂肪酸 (特にステアリン酸エステル) でコーティングされ得る粉碎若しくは沈降炭酸カルシウム、重晶石、石英粉、石英砂、ドロマイト、ウォラストナイト、焼成カオリン、マイカ若しくはタルクなどの層状ケイ酸塩、ゼオライト、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、シリカ (熱分解プロセスからの微粉化されたシリカを含む)、セメント、石膏、フライアッシュ、工業的に製造されたカーボンブラック、黒鉛、金属粉末、例えばアルミニウム、銅、鉄、銀若しくは鋼、PVC 粉末又は中空ビーズである。

【0126】

任意選択的に脂肪酸 (特にステアリン酸エステル) でコーティングされ得る炭酸カルシウム、焼成カオリン又は工業的に製造されたカーボンブラックが優先される。

【0127】

イソシアネート基の反応を促進するための適切な触媒は、特に具体的には、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジメチルスズジラウレート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレート又はジオクチルスズジアセチルアセトネートなどの有機スズ (IV) 化合物; ビスマス (III) 又はジルコニウム (IV) の、特にアルコキシド、カル

10

20

30

40

50

ボキシレート、1,3-ジケトネート、オキシネート、1,3-ケトエステレート及び1,3-ケトアミデートから選択される配位子を有する錯体；又は特に2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)などの三級アミノ基を含有する化合物である。

【0128】

硬化性組成物は、特に以下の更なる添加剤を含有し得る：

- 無機又は有機顔料、特に二酸化チタン、酸化クロム又は酸化鉄；
- 繊維、特にガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、セラミック繊維、ポリマー繊維（ポリアミド繊維若しくはポリエチレン繊維など）又は天然繊維（ウール、セルロース、麻若しくはサイザルなど）；
- グラフェン又はカーボンナノチューブなどのナノフィラー； 10
- 染料；
- 乾燥剤、特にモレキュラーシーブ粉末、酸化カルシウム、p-トシルイソシアネートなどの高反応性イソシアネート、Incozol（登録商標）2（Incorezより）などのモノオキサゾリジン又はオルトギ酸エステル；
- 接着促進剤、特に有機アルコキシシラン、特に3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン若しくは3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどの特にエポキシシラン、（メタ）アクリロシラン、アンヒドリドシラン、カルバマトシラン、アルキルシラン若しくはイミノシラン又はこれらのシランのオリゴマー形態或いはチタネート；
- イソシアネート基の反応を促進する追加の触媒、特にスズ(II)、亜鉛、鉄、アルミニウム、モリブデン、ジオキソモリブデン、チタン又はカリウムの塩、石鹼又は錯体、特にスズ(II)2-エチルヘキサノエート、スズ(II)ネオデカノエート、亜鉛(II)アセテート、亜鉛(II)2-エチルヘキサノエート、亜鉛(II)ラウレート、亜鉛(II)アセチルアセトネート、乳酸アルミニウム、オレイン酸アルミニウム、ジイソプロポキシチタンビス（エチルアセトアセテート）又は酢酸カリウム；三級アミノ基を含有する化合物、特にN-エチルジイソプロピルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルアルキレンジアミン、ペンタメチルアルキレントリアミン及びそれらのより高次の類似体、ビス（N,N-ジエチルアミノエチル）アジペート、トリス（3-ジメチルアミノプロピル）アミン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデク-7-エン(DBU)、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン5-エン(DBN)、N-アルキルモルホリン、N,N'-ジメチルピペラジン；4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルイミダゾール、N-ビニルイミダゾール又は1,2-ジメチルイミダゾールなどの芳香族窒素化合物；ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド又はアルコキシル化三級アミンなどの有機アンモニウム化合物；及び公知の金属又はアミン触媒の変性物である、いわゆる「遅延作用」触媒；
- レオロジー調整剤、特に増粘剤、特にベントナイトなどの層状ケイ酸塩、ヒマシ油の誘導体、水添ヒマシ油、ポリアミド、ポリアミドワックス、ポリウレタン、尿素化合物、ヒュームドシリカ、セルロースエーテル又は疎水化変性ポリオキシエチレン；
- 溶媒、特にアセトン、酢酸メチル、酢酸tert-ブチル、酢酸1-メトキシ-2-プロピル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ジイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、アセタール（プロピラール、ブチラール、2-エチルヘキシラール、ジオキソラン、グリセロールホルマール又は2,5,7,10-テトラオキサウンデカン(TOU)など）、トルエン、キシレン、ヘプタン、オクタン、ナフサ、ホワイトスピリット、石油エーテル若しくはガソリン、特にSolveso<sup>TM</sup>グレード(ExxonMobil Chemical Co.より)及びプロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、p-クロロベンゾトリフルオリド又はベンゾトリフルオリド；
- ロジン、シェラック、亜麻仁油、ヒマシ油又は大豆油などの天然樹脂、油脂；
- 非反応性ポリマー、特に不飽和モノマーのホモポリマー又はコポリマー、特にエチ 50

レン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、イソプレン、酢酸ビニル又はアルキル（メタ）アクリレートを含む群から選択されるもの、特にポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリイソブチレン、エチレン/酢酸ビニルコポリマー（EVA）又はアタクチックポリ- - オレフィン（APO）；

- 難燃性物質、特に前述した水酸化アルミニウム又は水酸化マグネシウム充填剤並びに特にトリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、イソデシルジフェニルホスフェート、トリス（1，3-ジクロロ-2-プロピル）ホスフェート、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリス（クロロイソプロピル）ホスフェート、トリス（クロロプロピル）ホスフェート、イソプロピル化トリフェニルホスフェート、様々なイソプロピル化度のモノ-、ビス-若しくはトリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）又はアンモニウムポリホスフェートなどの特に有機リン酸エステル；

- 添加剤、特に湿潤剤、レベリング剤、消泡剤、脱気剤、酸化、熱、光若しくは紫外線に対する安定剤又は殺生物剤；又は硬化性組成物で一般的に使用される更なる物質。

【0129】

特定の物質を組成物中に混合する前にそれらを化学的又は物理的に乾燥させることが望ましい場合がある。

【0130】

硬化性組成物は、好ましくは、

- 10重量%～70重量%、特に20重量%～50重量%の、イソシアネート基を含有するポリマー、  
 - 0.1重量%～20重量%、特に1重量%～15重量%の潜在硬化剤、  
 - 20重量%～60重量%の充填剤、  
 - 5重量%～40重量%の可塑剤、及び  
 - 0.01重量%～0.5重量%、特に0.02重量%～0.25重量%の、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテル中に溶解した芳香族カルボン酸又はスルホン酸を含む。

【0131】

必要に応じて、ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルは、硬化性組成物中に可塑剤としても少なくとも部分的に存在し得る。

【0132】

硬化性組成物は、特に水分を排除して製造され、防湿容器内に周囲温度で保管される。適切な防湿容器は、特に任意選択的にコーティングされた金属及び/又はプラスチックからなり、特にドラム、輸送ボックス、ペール缶、バケツ、キャニスター、缶、バッグ、管状バッグ、カートリッジ又はチューブである。

【0133】

硬化性組成物は、一液型組成物の形態であり得るか、又は多液型、特に二液型の組成物であり得る。

【0134】

硬化性組成物は、好ましくは、一液型湿気硬化性組成物である。適切に包装及び貯蔵すると、これは、貯蔵安定性を有し、典型的には数か月～最大1年以上にわたって安定である。

【0135】

一実施形態では、硬化性組成物は、2つの成分を有し、少なくとも1つのポリオールを含有する第1の成分と、少なくとも1つのポリイソシアネート及び任意選択的な少なくとも1つのイソシアネート基含有ポリマーを含む第2の成分とからなる。本明細書に記載の

10

20

30

40

50

潜在性硬化剤又は酸溶液は、それぞれ2つの成分の一方又は両方中に存在し得る。適切なポリオールは、特にイソシアネート基を含有するポリマーの調製のために前述したポリオールである。

【0136】

硬化性組成物が塗布されると、硬化プロセスが開始する。

【0137】

一液型湿気硬化性組成物の場合、それは、そのまま塗布され、その後、湿気又は水の影響下で硬化を開始する。硬化を促進するために、水及び/若しくは触媒を含有若しくは放出する促進剤成分を塗布時に組成物中に混合することができるか、又は組成物をその塗布後にそのような促進剤成分と接触させることができる。

10

【0138】

二液型組成物の場合、二成分の混合後に塗布され、内部反応により硬化し始め、硬化は、外的な水分の作用により完了することができる。2つの成分は、動的ミキサー又は静的ミキサーを用いて、連続的に又はバッチ形式で混合することができる。

【0139】

硬化の過程において、存在するイソシアネート基は、水分の影響下で互いに且つ/又は組成物中に存在する任意の追加の反応性基、特にヒドロキシル基又はアミノ基と反応する。更に、イソシアネート基は、それらが加水分解される際に存在する潜在性硬化剤の反応性基と反応する。

【0140】

組成物中に存在する酸溶液は、特に潜在性硬化剤の加水分解を加速し、迅速且つ膨れのない硬化を促進する。

20

【0141】

湿気硬化型組成物の硬化に必要な水分は、好ましくは、空気からの拡散(空気の湿気)によって組成物中に入る。その過程において、空気と接触する組成物の表面に、硬化された組成物の固体層(スキン)が形成される。硬化は、外側から内側への拡散の方向に継続し、スキンは、一層厚くなり、最終的に塗布された組成物全体を取り囲む。水分は、組成物が塗布された1つ以上の基材から追加的若しくは完全に組成物中に入ることもでき、且つ/又は塗布時に組成物中に混合されるか、或いは例えば塗装又は噴霧によって塗布した後にそれと接触する促進剤成分からもたらされる場合がある。

30

【0142】

硬化性組成物は、好ましくは、周囲温度、特に約 - 10 ~ 50 の範囲、好ましくは - 5 ~ 45 の範囲、特に 0 ~ 40 で塗布される。

【0143】

組成物は、好ましくは、周囲温度で同様に硬化される。

【0144】

組成物は、様々な用途に適している。

【0145】

組成物は、好ましくは、接着剤、又はシーラント、又はコーティングである。

【0146】

接着剤、又はシーラント、又はコーティングは、好ましくは、弾性を有する。

40

【0147】

接着剤及び/又はシーラントとしての硬化性ポリウレタン組成物は、建設及び製造業又は自動車組み立てにおける接着及びシーリング用途において、特に寄木張りの接着、アセンブリ、取り付け可能な部品の接着、モジュールの接着、窓ガラスの接着、接合部のシーリング、車体のシーリング、シームシーリング又は空洞のシーリングに特に適している。

【0148】

自動車構造における弾性接着は、例えば、プラスチックカバー、トリムストリップ、フレンジ、フェンダー、運転室又は他の取り付け可能な構成要素などの部品の、特に自動車、トラック、バス、鉄道車両又は船舶である自動車の塗装された本体への接着取り付け又

50

は車体への窓ガラスの接着である。

【 0 1 4 9 】

シーラントとしての硬化性ポリウレタン組成物は、あらゆる種類の接合部、継ぎ目又は空洞、特に構成要素間の伸縮継手又は接合継手などの構造物の接合部又は土木における床接合部の弾性シーリングに特に適している。

【 0 1 5 0 】

コーティングとしての硬化性ポリウレタン組成物は、特にバルコニー、テラス、屋根、特に平らな屋根、若しくはわずかに傾斜した屋根の領域、若しくはルーフガーデンのために、又は濡れた部屋、若しくは台所の床タイル、若しくはセラミックプレートのような建物の内装において、又は回収パン、導管、シャフト、サイロ、タンク若しくは廃水処理システムにおいて、建築構造若しくはその一部を保護及び/又はシーリングするために特に適している。

10

【 0 1 5 1 】

例えば、目的に合わなくなった漏れのある屋根の膜若しくは床のカバーのシール若しくはコーティングとして修理の目的のために、又は反応性の高いスプレーシールの修復用コンパウンドとして使用することもできる。

【 0 1 5 2 】

硬化性組成物は、特に接着剤又はシーラントとして使用するために、高い降伏点を有し、ペースト状の稠度を有するように配合することができる。そのような組成物は、スパチュラ又は適切な装置により、例えばカートリッジガン、又はドラムポンプ、又は塗布ロボットによって圧力下で塗布することができ、組成物は、本質的に円形又は三角形の断面積を有するビードの形態で特に放出される。

20

【 0 1 5 3 】

硬化性組成物は、特にシーリングコンパウンド又はコーティングとして使用するために、流動性且つ「セルフレベルリング性」又はわずかのみチキソトロピー性を有するように配合することもできる。そのような組成物は、それを流し入れること又はスパチュラによって塗布することができる。その後、これは、コーティングの形態において、例えばローラー、ドクターブレード、クシメ鋳又はゴム製スクイージーにより、望みの厚さを得るために領域全体に分配することができる。1回の作業では、典型的には0.5 ~ 5 mm、特に1 ~ 3 mmの範囲の層の厚さが塗布される。

30

【 0 1 5 4 】

硬化性組成物を用いて接着又はシーリング又はコーティングすることができる適切な基材は、特に、

- ガラス、ガラスセラミック、コンクリート、モルタル、セメントスクリード、繊維セメント、特に繊維セメント板、レンガ、タイル、石膏、特に石膏板若しくは無水スクリード又は花崗岩若しくは大理石などの天然石；
- P C C (ポリマー変性セメントモルタル) 又は E C C (エポキシ樹脂変性セメントモルタル) に基づく補修又はレベルリング用コンパウンド；
- 亜鉛メッキ金属又はクロムメッキ金属などの表面仕上げされた金属又は合金を含む、アルミニウム、銅、鉄、鋼、非鉄金属などの金属又は合金；
- アスファルト又はピチューメン；
- 皮革、繊維製品、紙、木、樹脂 (フェノール樹脂、メラミン樹脂又はエポキシ樹脂など) と接着された木材、樹脂 / 繊維製品複合材料又はポリマー複合材料と呼ばれる更なる材料；
- 硬質及び軟質の P V C、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリアミド、P M M A、A B S、S A N、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、P U R、P O M、T P O、P E、P P、E P M 又は E P D M などのプラスチック、いずれの場合も未処理であるか、又は例えばプラズマ、コロナ若しくは炎により表面処理されたもの；
- 炭素繊維強化プラスチック (C F P)、ガラス繊維強化プラスチック (G F P) 及びシート成形コンパウンド (S M C) などの繊維強化プラスチック；

40

50

- 断熱発泡材、特にEPS、XPS、PUR、PIR、ロックウール、グラスウール又は発泡ガラス製のもの；

- コーティング又は塗装された基材、特に塗装されたタイル、コーティングされたコンクリート、粉体塗装された金属若しくは合金又は塗装された金属板；

- 塗料又はワニス、特に自動車のトップコート

である。

【0155】

必要に応じて、特に物理的及び/若しくは化学的洗浄方法又は活性化剤若しくはプライマーの塗布により、塗布前に基材を前処理することができる。

【0156】

同一の又は異なる基材を接着及び/又はシーリングすることが可能である。

【0157】

硬化性組成物の塗布及び硬化により、物品が得られる。

【0158】

したがって、本発明は、本明細書に記載の組成物を用いて接着、又はシーリング、又はコーティングされた物品を更に提供する。

【0159】

この物品は、特に、地上若しくは地下又はその一部の建築構造、特に橋、屋根、階段若しくはファサードであり得るか、又はこれは、工業製品又は消費者製品、特に窓、パイプ、風力タービンのローターブレード、家電製品又は輸送手段（特に自動車、バス、トラック、鉄道車両、船舶、航空機若しくはヘリコプター）或いはそれらの取り付け可能な構成要素である。

【0160】

硬化性組成物は、有利な特性を有する。特に低濃度であり、高い酸濃度を可能にする本発明の酸溶液のため、これは、製造が非常に容易である。これは、迅速に硬化し、膨れを生じず、臭気又は放出物を発生せず、また硬化後、酸溶液の優れた相溶性のため、浸出又は染みなどの移行に関連する欠点をほとんど示さない。

【実施例】

【0161】

以降では、記載された本発明を明らかにすることを目的とした実施例を提示する。当然のことながら、本発明は、これらの記載されている実施例に限定されない。

【0162】

「標準気候条件」（「SCC」）は、 $23 \pm 1$  の温度且つ  $50 \pm 5\%$  の空気の相対湿度を指す。

【0163】

別段の記載がない限り、使用した化学物質は、Sigma-Aldrich Chemie GmbHからのものであった。

【0164】

使用した市販の可塑剤：

DIDP：フタル酸ジイソデシル（Palatinol（登録商標）10-P、BASF SEより）

DOA：アジピン酸ジ（2-エチルヘキシル）（Plastomoll（登録商標）DOA、BASF SEより）

SPX-80：エステル化されたヒドロキシル基を有する分岐ポリエーテルポリオール、平均分子量約  $5,000 \text{ g/mol}$ （Sanflex（登録商標）SPX-80、Sanyo Chem. Ind.より）

【0165】

ブロックされたヒドロキシル基を有するポリエーテルの調製：

粘度は、サーモスタット付き Rheotec RC30 コーンプレート粘度計（コーン径  $25 \text{ mm}$ 、コーン角  $1^\circ$ 、コーンチップ-プレート距離  $0.05 \text{ mm}$ 、せん断速度  $10$

10

20

30

40

50

s<sup>-1</sup>)で測定した。

【0166】

赤外線スペクトル (FT-IR) は、ダイヤモンド結晶を有する水平ATR測定ユニットを備えた Thermo Scientific の Nicolet iS5 FT-IR 装置で未希釈フィルムとして測定した。吸収帯は、波数 (cm<sup>-1</sup>) で報告されている。

【0167】

<sup>1</sup>H NMR スペクトルは、Bruker Ascend 400 タイプの分光計で 400.14 MHz において測定した。ケミカルシフトは、テトラメチルシラン (TMS) に対する ppm で報告されている。真のカップリングパターンと疑似カップリングパターンとは、区別されなかった。

10

【0168】

ポリエーテル-1: n-ブタノールを出発物質とする平均分子量が約 800 g/mol のアセチル化 PPG モノオール

120.00 g の n-ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオール (Synalox (登録商標) 100-20B、平均分子量約 750 g/mol; Dow DuPont Inc. より) 及び 18.74 g の無水酢酸を、窒素雰囲気下、蒸留アタッチメントを備えた丸底フラスコ内に最初に入れた。次いで、酢酸を蒸留物として回収しながら、130 で穏やかな窒素流下で反応混合物を撹拌した。続いて、揮発性成分を 80 及び 10 mbar の減圧下で反応混合物から除去した。20 で 75 mPa·s の粘度を有する無色透明の液体が得られた。

20

【0169】

FT-IR: 2970, 2931, 2867, 1738, 1454, 1372, 1345, 1296, 1241, 1098, 1014, 959, 925, 866, 827.

【0170】

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.02 (hept., 1H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH-OAc), 3.75-3.34 (2xm, 約 39H, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O), 3.33-3.28 (m, 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 2.04 (s, 3H, O(CO)CH<sub>3</sub>), 1.55 (quint., 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.36 (sext., 2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1.22 (d, 3H, CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH-OAc), 1.17-1.10 (m, 約 36H, OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O), 0.91 (t, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

30

【0171】

ポリエーテル-2: n-ブタノールを出発物質とする平均分子量が約 1,150 g/mol のアセチル化 PPG モノオール

176.00 g の n-ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオール (Synalox (登録商標) 100-40B、平均分子量約 1,100 g/mol; Dow DuPont Inc. より) 及び 18.74 g の無水酢酸を、ポリエーテル-1 について説明した通りに変換した。20 で 140 mPa·s の粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0172】

40

ポリエーテル-3: n-ブタノールを出発物質とする平均分子量が約 1,850 g/mol のアセチル化 PPG モノオール

288.00 g の n-ブタノールを出発物質とするポリオキシプロピレンモノオール (Synalox (登録商標) 100-85B、平均分子量約 1,800 g/mol; Dow DuPont Inc. より) 及び 18.74 g の無水酢酸を、ポリエーテル-1 について説明した通りに変換した。20 で 350 mPa·s の粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0173】

ポリエーテル-4: 平均分子量が約 800 g/mol のジアセチル化 PPG ジオール

58.00 g のポリオキシプロピレンジオール (ポリプロピレングリコール、平均分子

50

量約725 g/mol; Sigma Aldrich Chemie GmbHより)及び18.74 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で100 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0174】

ポリエーテル-5:平均分子量が約1,100 g/molのジアセチル化PPGジオール80.00 gのポリオキシプロピレンジオール(Voranol(登録商標)P1010、OH価110 mg KOH/g; DowDuPont Inc.より)及び18.74 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で145 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0175】

ポリエーテル-6:平均分子量が約2,100 g/molのジアセチル化PPGジオール160.00 gのポリオキシプロピレンジオール(Voranol(登録商標)P2000L、OH価56 mg KOH/g; DowDuPont Inc.より)及び18.74 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で400 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0176】

ポリエーテル-7:平均分子量が約4,100 g/molのジアセチル化PPGジオール600.0 gのポリオキシプロピレンジオール(Acclaim(登録商標)4200、OH価28 mg KOH/g; Covestro AGより)及び33.7 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で1,150 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0177】

ポリエーテル-8:平均分子量が約8,100 g/molのジアセチル化PPGジオール600.0 gのポリオキシプロピレンジオール(Acclaim(登録商標)8200、OH価14 mg KOH/g; Covestro AGより)及び16.8 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で3,800 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0178】

ポリエーテル-9:平均分子量が約850 g/molのトリアセチル化PPGトリオール74.40 gのポリオキシプロピレントオール(Desmophen(登録商標)28HS98、OH価230 mg KOH/g; Covestro AGより)及び37.48 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で135 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0179】

ポリエーテル-10:平均分子量が約1650 g/molのトリアセチル化PPGトリオール80.00 gのポリオキシプロピレントオール(Arcol(登録商標)LHT-112、OH価112 mg KOH/g; Covestro AGより)及び18.74 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で285 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0180】

ポリエーテル-11:平均分子量が約3150 g/molのトリアセチル化PPGトリオール160.00 gのポリオキシプロピレントオール(Desmophen(登録商標)3061BT、OH価56 mg KOH/g; Covestro AGより)及び18.74 gの無水酢酸を、ポリエーテル-1について説明した通りに変換した。20で575 mPa・sの粘度を有する無色透明の液体が得られた。

【0181】

酸溶液の調製:

溶液L-1~L-24

10

20

30

40

50

小瓶中の表 1 に指定されている溶媒の 5 g の初期仕込量に、2.0 重量%、又は 4.8 重量%、又は 9.1 重量%、又は 13.0 重量%、又は 16.7 重量%、又は 20.0 重量%、又は 23.1 重量%の酸（100% = 酸 + 溶媒）の濃度になるように十分な量のサリチル酸又は 2-ニトロ安息香酸を添加し、混合物を空気循環式オープン中で 80℃まで加熱した。次いで、それぞれの場合に攪拌により酸の完全な溶解を試みた。これが可能であった場合、溶液を、その後、50℃の空気循環式オープン中で 7 日間、次いで 23℃で更に 7 日間、最後に 4℃の冷蔵庫で更に 7 日間保存し、各場合について、50℃、23℃及び 4℃での保管時間の終わりに、溶液から酸が結晶化したか否かについて評価を行った。最大安定濃度は、4℃で 7 日以内に酸の結晶化が観察されなかった溶液の濃度を指す。

【0182】

結果を表 1 に報告する。

【0183】

「(Ref.)」と表されている実施例は、比較例である。

【0184】

【表 1】

溶媒	溶液	サリチル酸	溶液	2-ニトロ安息香酸
ポリエーテル-1	L-1	16.7%	L-2	13.0%
ポリエーテル-2	L-3	20.0%	L-4	16.7%
ポリエーテル-3	L-5	20.0%	L-6	16.7%
ポリエーテル-4	L-7	16.7%	L-8	16.7%
ポリエーテル-5	L-9	16.7%	L-10	13.0%
ポリエーテル-6	L-11	20.0%	L-12	16.7%
ポリエーテル-9	L-13	16.7%	L-14	16.7%
ポリエーテル-10	L-15	20.0%	L-16	16.7%
ポリエーテル-11	L-17	20.0%	L-18	16.7%
SPX-80	L-19	16.7%	L-20	13.0%
DIDP (Ref.)	L-21 (Ref.)	2.0%	L-22 (Ref.)	2.0%
DOA (Ref.)	L-23 (Ref.)	4.8%	L-24 (Ref.)	2.0%

表 1: 最大安定濃度を有する酸溶液。

【0185】

溶液 L-25 ~ L-38

各場合において、表 2 に規定の酸 1.0 g を、表 2 に規定の溶媒 9.0 g に溶解し、その溶液を密閉容器内に保管することにより、10%の酸溶液を調製した。

【0186】

20℃における各溶液の粘度を上述した通りに測定した。

【0187】

結果を表 2 に報告する。

【0188】

10

20

30

40

50

【表 2】

溶液	溶媒	酸	粘度
L-25	ポリエーテル-1	p-トルエンスルホン酸	115 mPa·s
L-26	ポリエーテル-1	2-ニトロ安息香酸	120 mPa·s
L-27	ポリエーテル-1	サリチル酸	105 mPa·s
L-28	ポリエーテル-2	サリチル酸	235 mPa·s
L-29	ポリエーテル-3	サリチル酸	600 mPa·s
L-30	ポリエーテル-4	サリチル酸	160 mPa·s
L-31	ポリエーテル-5	サリチル酸	230 mPa·s
L-32	ポリエーテル-6	サリチル酸	640 mPa·s
L-33	ポリエーテル-7	サリチル酸	2,140 mPa·s
L-34	ポリエーテル-8	サリチル酸	5,550 mPa·s
L-35	ポリエーテル-9	サリチル酸	220 mPa·s
L-36	ポリエーテル-10	サリチル酸	455 mPa·s
L-37	ポリエーテル-11	サリチル酸	840 mPa·s
L-38	SPX-80	サリチル酸	1,420 mPa·s

表 2: 溶液 L-25 ~ L-38(10%溶液)の粘度

## 【0189】

硬化性（一液型）組成物の製造：

ポリマー P 1：

400 g のポリオキシプロピレンジオール（Acclaim（登録商標）4200、Covestro AG より；OH 価 28.5 mg KOH/g）及び 52 g のジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート（Desmodur（登録商標）44MCL、Covestro AG より）を公知の方法で 80 において反応させることで、室温で液体であり、イソシアネート基の含有量が 1.85 重量%である NCO 末端ポリマーを得た。

## 【0190】

ポリマー P 2：

1,300 g のポリオキシプロピレンジオール（Acclaim（登録商標）4200、Covestro AG より；OH 価 28 mg KOH/g）、2,600 g のエチレンオキシド末端ポリオキシプロピレントリオール（Voranol（登録商標）CP4755、DowDuPont Inc. より；OH 価 35 mg KOH/g）、600 g のジフェニルメタン 4,4'-ジイソシアネート（Desmodur（登録商標）44MCL、Covestro AG より）及び 500 g のフタル酸ジイソデシルを公知の方法で 80 において反応させることで、室温で液体であり、イソシアネート基の含有量が 2.05 重量%である NCO 末端ポリマーを得た。

## 【0191】

アルジミン - 1：N,N'-ビス（2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロピリデン）-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン（= 潜在性硬化剤）598 g（2.1 mol）の 2,2-ジメチル-3-ラウロイルオキシプロパノールを最初に窒素雰囲気下で丸底フラスコ内に入れた。次いで、170.3 g（1 mol）の 3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン（Vestamin（登録商標）IPD、Evonik Industries AG より）をよく攪拌しながら添加し、次いで揮発性成分を 80 及び 10 mbar の減圧下で除去した。アミン含有量が 2.73 mmol N/g である 732 g の無色の液体が得られ、これは、367 g/m

o 1 の計算されたアルジミン当量に相当する。

【0192】

組成物 Z 1 ~ Z 9

各組成物について、表 3 ~ 4 で指定した成分を、遠心ミキサー (Speed Mixer (商標) DAC 150、Flack Tek Inc.) を使用して、水分を排除しながら 3000 rpm で 1 分間指定された量 (重量部) で混合し、水分を排除して保管した。

【0193】

各組成物は、以下の通りに試験した。

【0194】

粘度は、サーモスタット付き Rheotec RC 30 コーンプレート粘度計 (コーン径 25 mm、コーン角 1°、コーンチップ - プレート距離 0.05 mm) を用いて、指定された温度において、0 での測定では  $5 \text{ s}^{-1}$  のせん断速度で、10、20 及び 30 での測定では  $10 \text{ s}^{-1}$  のせん断速度で測定した。

10

【0195】

各組成物は、以下の通りに試験した：オープンタイムの尺度としてスキンタイム (ST) を決定した。この目的のために、数グラムの組成物を約 2 mm の層厚さで段ボールに塗布し、標準気候条件下、組成物の表面を穏やかに叩くために使用される LDPE ピペット上に残留物がもう残らない最初の時間を決定した。

【0196】

ショア A 硬度は、標準気候条件下で 14 日間硬化した試験片で DIN 53505 により決定した。

20

【0197】

機械的特性を決定するために、組成物を、PTFE コーティングされたフィルムに塗布して厚さ 2 mm のフィルムを得てから、このフィルムを標準気候条件下で 14 日間保管し、30 mm のバー長さ及び 4 mm のバー幅を有する長さ 75 mm のいくつかのダンベルをフィルムから打ち抜き、これらを引張強さ (破断荷重)、破断点伸び、弾性率 5% (0.5% ~ 5% の伸び) 及び弾性率 25% (0.5% ~ 25% の伸び) について 200 mm/min のひずみ速度で DIN EN 53504 に従って試験した。

【0198】

製造したフィルムの外観を視覚的に評価した。「よい」は、膨れのない非粘着性のフィルムを表すために使用した。

30

【0199】

臭気は、製造したてのフィルムから 2 cm の距離において鼻で匂いを嗅ぐことによって評価した。「なし」は、臭いが知覚されなかったことを意味する。

【0200】

結果を表 3 ~ 4 に報告する。

【0201】

40

50

【表 3】

組成物	Z1	Z2	Z3
ポリマーP1	39.50	39.50	39.50
HDI 三量体 <sup>1</sup>	0.50	0.50	0.50
アルジミン-1	5.00	5.00	5.00
可塑剤	<b>DIDP</b> 20.70	<b>ポリエーテル-1</b> 20.70	<b>ポリエーテル-5</b> 20.70
カーボンブラック <sup>2</sup>	20.00	20.00	20.00
チョーク <sup>3</sup>	13.47	13.47	13.47
溶液	<b>L-27</b> 0.80	<b>L-27</b> 0.80	<b>L-31</b> 0.80
DBTDL <sup>4</sup>	0.03	0.03	0.03
粘度			
0℃	721	467	623
10℃	286	169	229
20℃	132	102	125
30℃	90	69	82
ST [min]	40	40	40
ショア A	45	39	41
引張強さ [MPa]	1.68	1.02	1.33
破断点伸び [%]	670	422	623
弾性率 5% [MPa]	2.52	2.14	2.50
弾性率 25% [MPa]	1.56	1.19	1.38
外観	よい	よい	よい
臭気	なし	なし	なし

表 3: Z1~Z3 の組成(重量部)及び特性。

<sup>1</sup> Desmodur® N 3300, NCO 含有量 21.8 重量%(Covestro AG より)<sup>2</sup> Monarch® 570 (Cabot Corp. より)<sup>3</sup> Omyacarb® 5-GU (Omya AG より)<sup>4</sup> ジブチルスズジラウレート

【 0 2 0 2 】

10

20

30

40

50

【表 4】

組成物	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8	Z9
ポリマーP2	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
アルジミン-1	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
可塑剤	<b>DIDP</b> 20.7	<b>DIDP</b> 20.7	<b>ポリエーテル-1</b> 20.7	<b>ポリエーテル-5</b> 20.7	<b>ポリエーテル-6</b> 20.7	<b>ポリエーテル-7</b> 20.7
カーボンブラック <sup>1</sup>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
チヨーク <sup>2</sup>	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
溶液	<b>L-31</b> 0.8	<b>L-32</b> 0.8	<b>L-27</b> 0.8	<b>L-31</b> 0.8	<b>L-32</b> 0.8	<b>L-33</b> 0.8
粘度 [Pa·s]						
0℃	1076	1089	734	1046	1297	1487
10℃	306	331	202	292	517	647
20℃	156	161	118	164	207	253
30℃	95	99	80	107	132	151
ST [min]	15	15	20	15	15	20
ショア A	58	57	53	55	50	49
引張強さ [MPa]	8.9	7.8	8.2	9.0	7.9	7.2
破断点伸び [%]	664	626	630	665	720	657
弾性率 5% [MPa]	3.30	3.42	2.76	3.04	2.29	2.59
弾性率 25% [MPa]	2.61	2.66	2.22	2.38	1.82	2.04
外観	よい	よい	よい	よい	よい	よい
臭気	なし	なし	なし	なし	なし	なし

表 4: Z4~Z9 の組成(重量部)及び特性。

<sup>1</sup> Monarch® 570 (Cabot Corp.より)<sup>2</sup> Omyacarb® 5-GU (Omya AG より)

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (74)代理人 100114018  
弁理士 南山 知広
- (74)代理人 100123593  
弁理士 関根 宣夫
- (72)発明者 ミハエル シュルンプ  
スイス国, 8143 シュタリコン, チューグニスシュトラーセ 4, 8143
- (72)発明者 アンドレアス クラマー  
スイス国, 8008 チューリッヒ, バルグリストシュトラーセ 106
- (72)発明者 ウルス ブルクハルト  
スイス国, 8049 チューリッヒ, アッカーシュタインシュトラーセ 207
- 審査官 今井 督
- (56)参考文献 特表2011-508801(JP, A)  
国際公開第2017/147030(WO, A1)  
特表2013-537220(JP, A)  
特開2004-042355(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08L、C09D、C09J、C08G65