

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4434341号
(P4434341)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G 18/10	(2006.01)	CO8G	18/10
CO8G 18/50	(2006.01)	CO8G	18/50 A
CO8L 75/04	(2006.01)	CO8L	75/04
CO8K 5/29	(2006.01)	CO8K	5/29
CO9J 175/04	(2006.01)	CO9J	175/04

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平10-272263	(73) 特許権者	000105648 コニシ株式会社
(22) 出願日	平成10年9月25日(1998.9.25)		大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
(65) 公開番号	特開2000-104037(P2000-104037A)	(74) 代理人	100089152 弁理士 奥村 茂樹
(43) 公開日	平成12年4月11日(2000.4.11)	(72) 発明者	古賀 重之 大阪府大阪市鶴見区鶴見4丁目7-9 コニシ株式会社大阪研究所内
審査請求日	平成17年9月20日(2005.9.20)	(72) 発明者	杉田 博 埼玉県浦和市西堀5丁目3-35 コニシ株式会社 浦和研究所内
		(72) 発明者	佐藤 慎一 埼玉県浦和市西堀5丁目3-35 コニシ株式会社 浦和研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物及びその製造方法

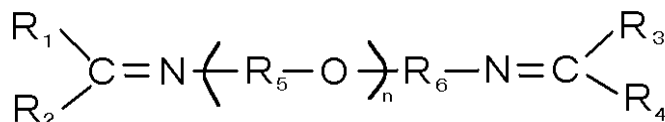
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主鎖構造にポリオキシアルキレン構造単位を持ち、末端基がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーと、下記一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンと、ゼオライト粉末とを含有することを特徴とする1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物。

一般式(1)：

【化1】

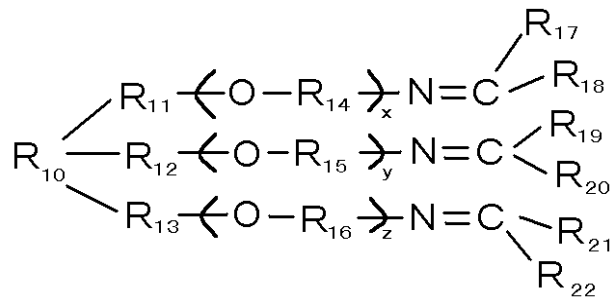


(一般式(1)中、 R_1, R_2, R_3, R_4 は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 R_5, R_6 は炭素数1~4のアルキレン基を表し、 n は1~20の任意の整数を表す。)

2)

一般式(2)：

【化 2】



10

(一般式(2)中、 R_{10} は、炭素数1～6の炭化水素残基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 x 、 y 及び z は0又は任意の整数であり、 $x + y + z = 1 \sim 20$ である。)

【請求項 2】

ウレタンプレポリマー100重量部に対して、親水性ケチミンが1～8重量部及びゼオライト粉末が10～15重量部配合されている請求項1記載の1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物。

【請求項 3】

ウレタンプレポリマーが、ポリオキシプロピレンポリオールを10重量%以上含有するポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させて得られたものであり、且つ一般式(1)の R_5 がプロピレンであり、又は一般式(2)の R_{14} 、 R_{15} 及び R_{16} がプロピレンである請求項1又は2記載の1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物。

20

【請求項 4】

請求項1乃至3のいずれか一項に記載の1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を含む石材用接着剤。

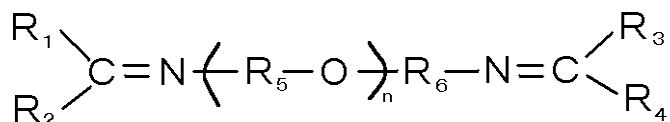
【請求項 5】

ゼオライト粉末に、下記一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンを吸着させる工程を経ずに、主鎖構造にポリオキシアルキレン構造単位を持ち、末端基がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーと、該親水性ケチミンと該ゼオライト粉末とを混合することを特徴とする1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物の製造方法。

30

一般式(1)：

【化 1】

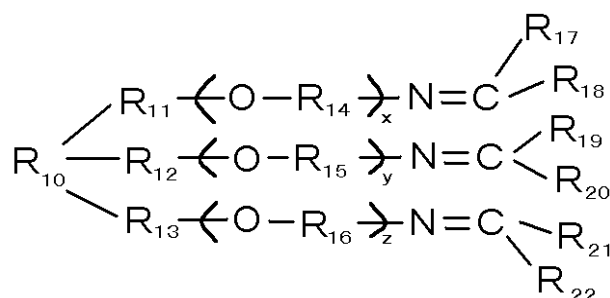


(一般式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R_5 、 R_6 は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 n は1～20の任意の整数を表す。)

40

一般式(2)：

【化2】



10

(一般式(2)中、 R_{10} は、炭素数1～6の炭化水素残基を表し、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R_{17} 、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 、 R_{22} は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 x 、 y 及び z は0又は任意の整数であり、 $x + y + z = 1 \sim 20$ である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、速硬化性で、長期貯蔵安定性に優れ、且つ硬化時における発泡が防止された1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物及びその製造方法に関する。また、石材を壁等に施工する際に用いる接着剤として、好適に使用しうる1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

従来より、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを含有するウレタン樹脂組成物は、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤等と広く産業界で使用されている。このウレタン樹脂組成物は、空気中の水分とイソシアネート基が反応し、架橋硬化する。従って、1液湿気硬化型として用いることができ、使用前に硬化剤を配合するタイプの2液型ウレタン樹脂組成物に比べて、作業性に優れている。

【0003】

しかし、この1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、2液型ウレタン樹脂組成物に比べて、速硬化性が得難いという難点がある。この難点を解決するため、従来から、オキサゾリン、ケチミン、アルジミン等のケチミン類を硬化促進剤として配合する手段がよくとられている。これらのケチミン類は、脂肪族化合物、芳香族化合物或いは複素環化合物の残基を骨格とするアミン化合物と、カルボニル化合物との脱水縮合反応物であり、共通項は骨格が疎水性である。このようなケチミン類は、空気中の水分によって容易に加水分解し、生成した活性水素が、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基と反応し、架橋硬化反応を促進せしめるのである。

30

【0004】

確かに、ケチミン類を配合した1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、速硬化性が得られる反面、貯蔵中に硬化しやすく、長期貯蔵安定性が低下するという欠点があった。この欠点を解決する手段として、ケチミン類をゼオライト粉末のような多孔質無機充填材に吸着させて、ウレタンプレポリマーに配合することが提案されている(特公平6-835号公報)。しかし、この場合、ゼオライト粉末自身が水分を吸着しやすいという性質を持っているため、ケチミン類が空気中の水分で加水分解しにくくなり、ウレタン樹脂組成物の速硬化性が低下するということがあった。

40

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明者等は、速硬化性と長期貯蔵安定性とを兼ね備えた1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を開発すべく、鋭意研究を重ねた結果、特願平10-212907号に係る

50

発明（以下、「先願発明」と言う。）に到った。即ち、この先願発明は、従来の疎水性骨格を持つケチミン類に代えて、オキシアルキレン構造単位を持つ親水性ケチミンを用いれば、速硬化性と長期貯蔵安定性とを兼ね備えた1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物が得られるとの発見に基づくものである。

【0006】

本発明は、この先願発明の利用発明に係るものであり、1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物に速硬化性と長期貯蔵安定性と、更に硬化時における低発泡性を与えようとするものである。

【0007】

従来より、硬化時に発泡する1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物に、発泡ガスである二酸化炭素ガスを吸着するゼオライト粉末を配合することは知られている。しかし、ゼオライト粉末は水分もよく吸着するため、前記した特公平6-835号公報に係る発明の如く、空気中の水分をゼオライト粉末が吸着してしまい、親水性ケチミンが加水分解しにくくなり、ウレタン樹脂組成物の速硬化性が低下すると考えられた。しかるに、先願発明を利用すれば、親水性ケチミンの加水分解が阻害されにくくなり、ウレタン樹脂組成物の速硬化性が低下しにくいことが判った。本発明は、先願発明を利用しながら、このような知見に基づいてなされたものである。

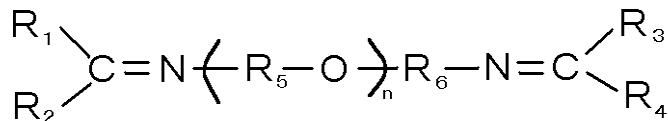
【0008】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明は、主鎖構造にポリオキシアルキレン構造単位を持ち、末端基がイソシアネート基であるウレタンプレポリマーと、下記一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンと、ゼオライト粉末とを含有することを特徴とする1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。また、この組成物を用いた石材用接着剤に関するものでもある。ここで、一般式(1)及び一般式(2)は以下のとおりである。

一般式(1)：

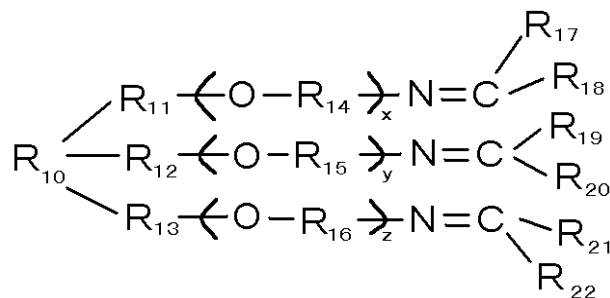
【化3】



(一般式(1)中、 R_1, R_2, R_3, R_4 は、水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 R_5, R_6 は炭素数1~4のアルキレン基を表し、 n は1~20の任意の整数を表す。)

一般式(2)：

【化4】



(一般式(2)中、 R_{10} は、炭素数1~6の炭化水素残基を表し、 $R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}$ は炭素数1~4のアルキレン基を表し、 $R_{17}, R_{18}, R_{19}, R_{20}, R_{21}, R_{22}$ は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表し、 x, y 及び z は0又は任意の整数であり、 $x+y+z=1~20$ である。)

【0009】

本発明に用いるウレタンプレポリマーは、主鎖構造にポリオキシアルキレン構造単位を持ち、末端基がイソシアネート基で形成されているものである。一般的には、ポリオキシアルキレンポリオールと、このポリオキシアルキレンポリオールの当量に対して過剰のポリイソシアネートとを反応させることにより、ポリオキシアルキレンポリオール残基（ポリオキシアルキレンポリオールの末端水酸基を除いた基であり、従って、ポリオキシアルキレン構造単位を含む。）を主鎖構造とし、その末端にイソシアネート基が結合しているウレタンプレポリマーを用いることができる。

なお、ここで言うポリオキシアルキレン構造単位とは、 $-(RO)_n-$ なる式で表されるものであるが、Rは、炭化水素基であり、アルキレン基のみでなく、スチレン基等の芳香環を含む基であっても良い。また、nは2以上の整数である。

10

【0010】

ポリオキシアルキレンポリオールとしては、一般的に、ポリオキシアルキレンジオールやポリオキシアルキレントリオール等が用いられ、その他に、一分子中に水酸基を四個以上持つ、ポリオキシアルキレンテトラオール等も用いられる。ポリオキシアルキレンジオールとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等やこれらの共重合体が用いられる。ポリオキシアルキレントリオールとしては、例えば、グリセリンやトリメチロールプロパン等のトリオールに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、スチレンオキシド等を付加重合させたものが用いられる。特に、本発明においては、ポリオキシプロピレングリコールやプロピレンオキシドを付加重合させたトリオールを用いるのが好ましい。

20

【0011】

また、本発明においては、ポリオキシアルキレンポリオールと、その他のポリエーテル型ポリオールやポリエステル型ポリオール等を併用して、ポリイソシアネートとの反応を行い、ウレタンプレポリマーを得ても良い。その場合、ポリオキシアルキレンポリオール100重量部当たり、その他のポリオールを10～1000重量部配合できる。特に、ポリオキシアルキレンポリオールとしてポリオキシプロピレンポリオールを用い、その他のポリオールを配合してなるポリオールを用いるのが好ましい。この場合、ポリオキシプロピレンポリオールは、全ポリオール中に10重量%以上配合されているのが、より好ましい。これは、親水性ケチミンとして、ポリオキシプロピレン構造単位を持つものが採用されることが多く、親水性ケチミンとウレタンプレポリマーとの親和性がより向上するからである。

30

【0012】

本発明において、ポリオールとして用いるポリオキシアルキレンポリオール或いはその他のポリオールを列挙すれば、以下のとおりである。

〔ポリエーテルポリオール〕

・エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA等のジオール類、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール類及びソルビトール等の水酸基を四個以上有するポリオール類よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上に、アンモニア、エチレンジアミン、尿素、モノメチルジエタノールアミン、モノエチルジエタノールアミン等のアミン類の1種又は2種以上の存在下で、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド及びスチレンオキサイド等よりなる群から選ばれた少なくとも1種以上を開環付加重合して得られるランダム又はブロック共重合体等、及びこれらの混合物等。

40

【0013】

〔ポリエステルポリオール〕

・マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、フタル酸等のジカルボン酸単独若しくは混合物と、上記ジオール類単独若しくは混合物を重縮合して得られる重合体。

・ ϵ -カプロラクトン、バレロラクトン等の開環重合体等。

50

・ヒマシ油等の活性水素を2個以上有する活性水素化合物等。

以上のポリエステルポリオールとしては、通常分子量が1000～20,000のものが使用され、それらは使用目的や性能によって使い分けられたい。

【0014】

〔ポリチオール〕

・一般式 $HS - (R - SS)_n - R - SH$ (但し、式中Rは、 $-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-$ 、 $-C_2H_4-O-C_2H_4-$ 、 $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$ 、 $-C_3H_6-O-C_3H_6-O-C_3H_6-$ 又は $-C_2H_4-O-(C_2H_4-O)_m-C_2H_4-$ であり、n及びmは、2～50の整数である。) で示される液状ポリサルファイド等。

【0015】

ポリオキシアルキレンポリオール等のポリオールに反応させるポリイソシアネートとしては、ジイソシアネート化合物、トリイソシアネート化合物、テトライソシアネート化合物等のポリイソシアネートを用いることができる。ジイソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジイソシアネート化合物等が挙げられる。また、トリイソシアネート化合物等のポリイソシアネート化合物としても、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリイソシアネート化合物等を挙げる事ができる。以下、一般的に使用される各種イソシアネート化合物を列挙する。

【0016】

脂肪族ジイソシアネート化合物：トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1, 2 - プロピレンジイソシアネート、1, 2 - ブチレンジイソシアネート、2, 3 - ブチレンジイソシアネート、1, 3 - ブチレンジイソシアネート、2, 4, 4 - 又は 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプロエート等。

【0017】

脂環式ジイソシアネート化合物：1, 3 - シクロペンレンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3 - シクロヘキサレンジイソシアネート、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4 - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル - 2, 4 - シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル - 2, 6 - シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート等。

【0018】

芳香脂肪族ジイソシアネート化合物：1, 3 - 若しくは 1, 4 - キシリレンジイソシアネート又はそれらの混合物、 α - ジイソシアネート - 1, 4 - ジエチルベンゼン、1, 3 - 若しくは 1, 4 - ビス(1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。

【0019】

芳香族ジイソシアネート化合物：m - フェニレンジイソシアネート、p - フェニレンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4 - 又は 2, 6 - トリレンジイソシアネート、4, 4 - トルイジンジイソシアネート、4, 4 - ジフェニルエーテルジイソシアネート等。

【0020】

脂肪族トリイソシアネート化合物：リジンエステルトリイソシアネート、1, 4, 8 - トリイソシアネートオクタン、1, 6, 11 - トリイソシアネートウンデカン、1, 8 - ジイソシアネート - 4 - イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6 - トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7 - トリメチル - 1, 8 - ジイソシアネート - 5 - イソシアネートメチルオクタン等。

【0021】

10

20

30

40

50

脂環式トリイソシアネート化合物：1, 3, 5 - トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5 - トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、2 - (3 - イソシアネートプロピル) - 2, 5 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、2 - (3 - イソシアネートプロピル) - 2, 6 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、3 - (3 - イソシアネートプロピル) - 2, 5 - ジ(イソシアネートメチル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 3 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、5 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン、6 - (2 - イソシアネートエチル) - 2 - イソシアネートメチル - 2 - (3 - イソシアネートプロピル) - ビシクロ[2, 2, 1]ヘプタン等。

10

【0022】

芳香脂肪族トリイソシアネート化合物：1, 3, 5 - トリイソシアネートメチルベンゼン等。

【0023】

芳香族トリイソシアネート化合物：トリフェニルメタン - 4, 4, 4 - トリイソシアネート、1, 3, 5 - トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6 - トリイソシアネートトルエン等。

【0024】

芳香族テトライソシアネート化合物：4, 4 - ジフェニルメタン - 2, 2, 5, 5 - テトライソシアネート等。

20

【0025】

以上の各種ポリイソシアネート化合物の使用に際し、黄変性が問題になる場合には、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族のポリイソシアネート化合物を使用するのが好ましい。

【0026】

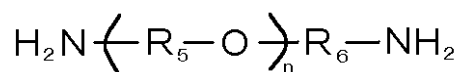
主鎖構造にポリオキシアルキレン構造単位を持っているイソシアネート末端のウレタンプレポリマーは、通常、上記したポリオキシアルキレンポリオールに、過剰のポリイソシアネート化合物を作用させて合成される。その合成方法にあたっては特に制限はなく、従来公知の方法で製造すればよい。

30

【0027】

本発明に用いる一般式(1)で表される親水性ケチミンは、下記化10で表されるジアミンと、モノアルキルケトン〔RHC(O)〕又はジアルキルケトン〔(R)₂C(O)〕とを脱水縮合して得られる。

【化10】



(式中、R₅, R₆は炭素数1~4のアルキレン基を表し、nは1~20の任意の整数を表す。)

40

なお、化10で表されるようなジアミンは、エチレンジアミンやプロピレンジアミン等のアルキレンジアミンに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを1~20モル付加させて得られるものである。

【0028】

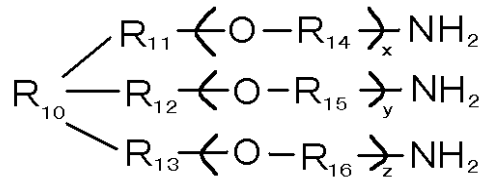
一般式(1)で表される親水性ケチミンの代表例としては、プロピレンジアミンにプロピレンオキサイドを1~6モル付加したオキシプロピレンジアミン1モルに、メチルイソブチルケトン等のジアルキルケトン2モルを脱水縮合して得られたケチミンが挙げられる。また、一般式(1)で表される親水性ケチミンの重量平均分子量は、100~1000程度が好ましく、特に300~700程度が良い。

【0029】

50

また、一般式(2)で表される親水性ケチミンは、下記化11で表されるトリアミンと、モノアルキルケトン〔RHC(O)〕又はジアルキルケトン〔(R)₂C(O)〕とを脱水縮合して得られる。

【化11】



10

(式中、R₁₀は、炭素数1~6の炭化水素残基を表し、R₁₁、R₁₂、R₁₃、R₁₄、R₁₅、R₁₆は炭素数1~4のアルキレン基を表し、x、y及びzは0又は任意の整数であり、x+y+z=1~20である。)

なお、化11で表されるようなトリアミンは、トリアミノイソヘキサン等のトリアミノイソアルカンに、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキシドを1~20モル付加させて得られるものである。

【0030】

一般式(2)で表される親水性ケチミンの代表例としては、1-アミノ-2-(ジアミノメチレン)ブタンにプロピレンオキシドを6モル程度付加したオキシプロピレントリアミン1モルに、メチルプロピルケトン等のジアルキルケトン3モルを脱水縮合して得られたケチミンが挙げられる。また、一般式(2)で表される親水性ケチミンの重量平均分子量は、200~1500程度が好ましく、特に400~900程度が良い。

20

【0031】

本発明で用いるゼオライト粉末は、アルミノシリケート化合物よりなる無機粉末である。この無機粉末は、内部に空洞を多数有し、この空洞は表面からの細孔に繋がっている。そして、この細孔は、極めて均一な径を有しているので、この径を通過しうる分子(被吸着物)だけが、空洞に吸着されるという特性を、ゼオライト粉末は帯有している。このようなゼオライト粉末を構成する化合物は、種々の化学組成を有するものであり、例えば、M_{2/n}O·Al₂O₃·xSiO₂·yH₂O(但し、Mは金属カチオン、nは原子価、x及びyは任意の整数を表す。)で示される化合物、又はM_z·AlO₂·xSiO₂·yH₂O(但し、z、x及びyは任意の整数を表す。)で示される化合物であったりする。

30

【0032】

ゼオライト粉末は、一般的に、その平均粒径が10μm以下であるのが好ましい。また、ゼオライト粉末には、天然産出品と合成品とがあるが、いずれであっても良い。特に好ましいゼオライト粉末としては、合成品であるゼオライト4Aを用いるのが良い。ゼオライト4Aは、Na₁₂[(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂]27H₂Oなる化学組成を有するものである。そして、このゼオライト4A粉末は、細孔径が4オングストロームであり、二酸化炭素ガスを良好に吸着するものである。なお、ゼオライト粉末としては、その外

40

【0033】

本発明において、一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンの配合量は、ウレタンプレポリマー100重量部に対して、1~8重量部であるのが好ましい。親水性ケチミンの配合量が1重量部未満になると、ウレタン樹脂組成物の速硬化性が低下する傾向が生じる。また、親水性ケチミンの配合量が8重量部を超えると、長期貯蔵安定性が低下する傾向が生じる。

【0034】

本発明において、ゼオライト粉末の配合量は、ウレタンプレポリマー100重量部に対して、10~15重量部であるのが好ましい。ゼオライト粉末の配合量が10重量部未満に

50

なると、ウレタン樹脂組成物の硬化時における発泡を抑制しにくくなる傾向が生じる、また、ゼオライト粉末の配合量が15重量部を超えると、ウレタン樹脂組成物の速硬化性が低下する傾向が生じる。

【0035】

本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物中には、ウレタンプレポリマー、一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミン及びゼオライト粉末の他に、公知の無機充填材、粘性改良剤、有機溶剤、可塑剤、親水性ケチミン以外のウレタン触媒等の各種改質剤或いは添加剤を所望量配合しても良い。なお、この組成物は、1液湿気硬化型であるため、水分の配合は極力控えるのが好ましい。例えば、無機充填材等の改質剤や添加剤に水分が含まれている場合には、加熱や減圧等の手段で脱水するのが好ましい。

10

【0036】

本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤等と広く使用することができる。また、上記した各種改質材或いは添加材を配合した組成物は、接着剤として好適であり、特に、石材用接着剤として用いるのに最適である。即ち、石材を壁等に接着剤を用いて施工する際には、下地が必ずしも平坦ではないため、接着剤によって下地を平坦にし、最終的な石材の面調整を行う。従って、接着剤が硬化時に発泡すると石材が動いて、この面調整に狂いが生じ、平坦な仕上がり面が得られにくくなる。本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、硬化時における発泡が抑制されているため、面調整に狂いが生じにくく、平坦な仕上がり面が得られ、美観を損なうことが少ないのである。依って、本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、石材用接着剤として優れているのである。

20

【0037】

本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を石材用接着剤として用いる際、接着施工しうる石材としては、大理石、花崗岩、テラゾブロック、砂岩、凝灰岩、粘板岩、雲母、安山岩、閃緑岩、角閃石、石英、方解石、石灰岩、長石、玄武岩、滑石、水晶、めのうなどが挙げられる。これらは天然、人造の如何、または仕上げ法の如何を問わず好適に接着施工できる。

【0038】

本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、石材用接着剤としてだけでなく、石材に類似の材料或いはその他の材料も好適に接着・施工しうる接着剤として採用することができる。例えば、石材に類似の材料としては、素焼き、セラミック、セメント等の成型物、レンガ、砥石、陶磁器質タイル、瓦、石綿セメント板、ロックウールボード、グラスウールボード、石綿セメント珪酸カルシウム板、石膏ボード、サイジングボード、ガラス、貝殻、各種金属、合金等を接着・施工する際に、好適に使用できる。その他の材料としては、合板、木材、スタイロフォーム、木レンガ、インシュレーションボード、パーティクルボード、フローリング材、繊維板、FRP(繊維強化プラスチック)、ビニル系床材等の内装仕上げ材類を接着・施工する際にも、好適に使用できる。

30

【0039】

石材等の各種材料を接着・施工する方法としては、下地或いは被着体又はその両方に、本発明に係るウレタン樹脂組成物を含む接着剤を塗布しておき、貼りあわせる方法により接着・施工することができる。接着剤の塗布形態としては、ある程度の厚みを持たせるためダンゴ状に点付けする方法、塗りつけた接着剤を左官ゴテやヘラ等を用いて平らに均す方法、クシ目ゴテを用いて筋状に塗布する方法、カートリッジや絞り器等を用いてビード状に塗布する方法、ローラーにより塗りつける方法、機械により自動的に塗布する方法等が挙げられ、この中から一種類又は二種類以上を組み合わせ好適に塗布することができる。

40

【0040】

本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物の製造方法は、一つの反応・加工釜で一貫して配合することもでき、また、反応釜でウレタンプレポリマーを合成し、これを加工釜に移送して配合することもできる。ここでは、後者の方法について説明する。

50

【 0 0 4 1 】

攪拌機、コンデンサー、減圧脱水装置、窒素気流装置を備えた密閉式反応釜に、上記したポリオキシアルキレンポリオール及びその他のポリオールを仕込み減圧脱水後、NCO/OH比を1以上の当量に設定したポリイソシアネートを配合して、窒素気流下で70~100にて3~8時間程度反応させ、設計NCO含有量に近似するまで重合を続け、冷却後これを取り出す。その後、このウレタンプレポリマーを、攪拌機、コンデンサー、減圧脱水装置、窒素気流装置を備えた密閉式加工釜に仕込み、接着剤、シーラント、塗料、コーティング剤など最終用途に応じた公知の改質剤を配合する。これら改質剤を大量に配合することで、組成物中に水分が多く含まれる恐れがある場合は、事前に或いは配合後に充分脱水処理を行うのが好ましい。また、改質剤と共に脱水剤であるp-トルエンスルホン

10
ニルイソシアネートのようなモノイソシアネート化合物を添加配合しても良い。この後、一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミン及びゼオライト粉末を配合し、好ましくは水分の影響を極力回避するために窒素気流下で、均質混合して、1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得る。なお、一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンとゼオライト粉末とは、ゼオライト粉末に親水性ケチミンを吸着させるような工程を経なければ、同時に添加混合しても、相前後して添加混合しても良く、基本的にはどのような添加混合方法であっても差し支えない。ゼオライト粉末に一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンを吸着させると、ゼオライト粉末の細孔がふさがれてしまい、硬化時に生じる発泡ガスを吸着しにくくなる恐れがあるため、好ましくない。そして最後に、窒素置換を施した密閉容器に、この1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を収納すれば、最終製品と

20
なる。

【 0 0 4 2 】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。本発明は、先願発明の利用発明であって、先願発明に係る組成物にゼオライト粉末を添加配合しても、速硬化性が殆ど低下せず、硬化時における発泡が良好に防止しうるとい

う発見に基づくものであるとして、解釈されるべきである。

【 0 0 4 3 】

実施例及び比較例で用いられた各化合物は、下記のとおりである。

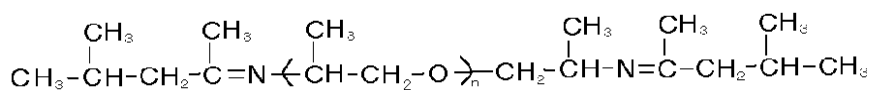
〔ウレタンプレポリマー(A)〕

反応容器に、プレミノール4010(旭硝子株式会社製、平均分子量1000のポリオキシプロピレンポリオール)を1000重量部、G-1500(旭電化工業株式会社製、平均分子量1500のポリオキシプロピレンポリオール)を100重量部及びスミジュール44V20〔住友バイエルウレタン株式会社製のクルードMDI(4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート)を27.1重量部投入し、窒素雰囲気下、攪拌しながら90で3時間反応させて、ウレタンプレポリマー(A)を得た。このウレタンプレポリマー(A)の末端イソシアネート基(NCO)の含有量は5.0重量%であった。

【 0 0 4 4 】

〔親水性ケチミン(1)〕

【化5】



(但し、nは1~6の範囲である。)

〔親水性ケチミン(2)〕

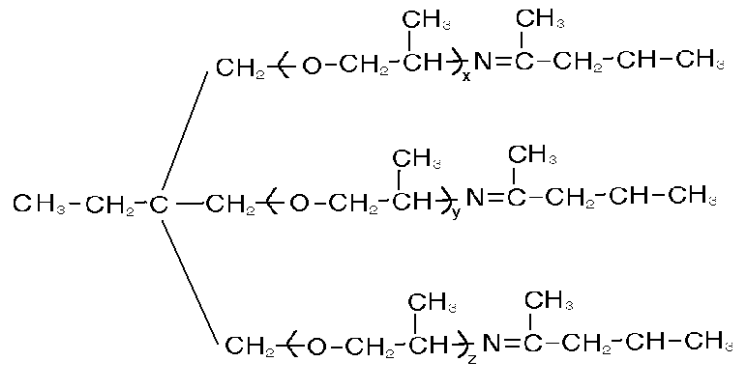
【化6】

10

20

30

40



10

(但し、 $x + y + z$ は約 5 . 3 である。)

【0045】

〔ゼオライト粉末〕

ゼオライト 4 A 粉末 (細孔径 4 オングストロームで平均粒径 10 μm 以下の粉末である。栗田工業株式会社製、商品名: バイリット L)

20

【0046】

〔充填材〕

炭酸カルシウム (日東粉化工業株式会社製、商品名: NS100) を含水率 200 ppm になるように乾燥したものである。

〔ウレタン触媒〕

錫触媒 (三共有機合成株式会社製、商品名: スタン B L) である。

〔層分離防止剤〕

疎水性シリカ微粉末 (一般的にヒュームドシリカと呼ばれる。日本アエロジル株式会社製、商品名: R972)

〔脱水剤〕

モノイソシアネート化合物 (住友バイエルウレタン株式会社製、商品名: アディティブ T I)

30

【0047】

実施例 1

ウレタンプレポリマー 400 重量部、充填材 900 重量部及びヒュームドシリカ 30 重量部を、減圧下で混合攪拌する。その後、親水性ケチミン (1) を 12 重量部、バイリット L を 40 重量部、錫触媒を 0.2 重量部及び脱水剤を 10 重量部添加し、減圧攪拌して、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【0048】

実施例 2

親水性ケチミン (1) に代えて、親水性ケチミン (2) を用いた他は、実施例 1 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

40

【0049】

実施例 3

バイリット L の配合量を 60 重量部に変更した他は、実施例 1 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【0050】

実施例 4

親水性ケチミン (1) に代えて、親水性ケチミン (2) を用いた他は、実施例 3 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

50

【 0 0 5 1 】

実施例 5

親水性ケチミン (1) の配合量を 3 0 重量部に変更した他は、実施例 3 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 2 】

実施例 6

親水性ケチミン (1) に代えて、親水性ケチミン (2) を用いた他は、実施例 5 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 3 】

比較例 1

バイリット L を配合しない他は、実施例 1 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 4 】

比較例 2

親水性ケチミン (1) の配合量を 3 0 重量部に変更した他は、比較例 1 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 5 】

比較例 3

親水性ケチミン (1) を配合しない他は、実施例 3 と同様にして、1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を得た。

【 0 0 5 6 】

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 で得られた各 1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物について、長期貯蔵安定性、速硬化性及び発泡性を以下の方法で評価した。そして、表 1 及び表 2 に、その結果を示した。

〔 長期貯蔵安定性 〕

1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を、アルミバックに充填密閉して、5 0 °C で 2 週間及び 5 0 °C で 4 週間放置した後、粘度の観察を行った。そして、以下の判定基準で、長期貯蔵安定性を評価した。

○ : 増粘は認められない。

○ : わずかに増粘が認められる。

○ : 著しい増粘が認められる。

× : ゲル化が認められる。

【 0 0 5 7 】

〔 速硬化性 〕

1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物を、石材に厚みが 1 0 mm となるように塗布し、5 下で壁面に張り込んだ。そして、1 6 時間後に石材のズレを観察し、以下の基準によって判定した。

○ : 石材のズレは発生しない。また、人力で剥がすことはできない。

○ : 石材のズレは発生しない。しかし、無理に剥がそうと思えば剥がすことができる。

○ : 石材のズレは発生しない。しかし、簡単に人力で剥がすことができる。

× : 石材のズレが発生する。

【 0 0 5 8 】

〔 発泡性 〕

図 1 に基づいて、発泡性の評価を説明する。1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物 1 を石材 2 に厚みが 1 0 mm になるように塗布し、2 0 °C 、 6 5 % R H 下でコンクリート平板 3 に張り込み、電動式ダイヤルゲージ 4 を用いて経時の発泡性変位 (mm) を検出することで評価した。評価の基準は、以下のとおりである。

○ : 発泡性変位が 0 . 3 mm 未満のもの。

○ : 発泡性変位が 0 . 3 ~ 0 . 5 mm のもの。

× : 発泡性変位が 0 . 5 mm 以上のもの。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

【 表 1 】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ウレタンプレポリマー A		400	400	400	400	400	400
NS100		900	900	900	900	900	900
ヒュームドシリカ		30	30	30	30	30	30
スタンBL		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
モノイソシアネート		10	10	10	10	10	10
親水性ケチミン (種類)		ケチミン1	ケチミン2	ケチミン1	ケチミン2	ケチミン1	ケチミン2
親水性ケチミン (量)		12	12	12	12	30	30
バイリットL		40	40	60	60	60	60
貯蔵安定性	50°C×14日	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	50°C×28日	○	○	○	○	○	○
16時間経過後硬化性		◎	◎	◎	◎	◎	◎
2時間経過後変位 (mm)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4時間経過後変位 (mm)		0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
8時間経過後変位 (mm)		0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
16時間経過後変位 (mm)		0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
32時間経過後変位 (mm)		0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
64時間経過後変位 (mm)		0.02	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01
128時間経過後変位 (mm)		0.03	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01
256時間経過後変位 (mm)		0.03	0.03	0.01	0.02	0.01	0.01
発泡評価		○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【 0 0 6 0 】

【 表 2 】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	
プレポリマー A		400	400	400	
NS100		900	900	900	
ヒュームドシリカ		30	30	30	10
スタン B L		0.2	0.2	0.2	
モノイソシアネート		10	10	10	
ケチミン (種類)		ケチミン1	ケチミン1	————	
ケチミン (量)		12	30	————	
バイリット L		————	————	60	
貯蔵安定性	50°C × 14日	◎	◎	◎	20
	50°C × 28日	○	○	◎	
16時間経過後硬化性		◎	◎	×	
2時間経過後変位 (mm)		0.00	0.00	0.00	
4時間経過後変位 (mm)		0.00	0.01	0.00	
8時間経過後変位 (mm)		0.02	0.01	0.01	30
16時間経過後変位 (mm)		0.05	0.06	0.03	
32時間経過後変位 (mm)		0.09	0.09	0.03	
64時間経過後変位 (mm)		0.11	0.13	0.03	
128時間経過後変位 (mm)		0.15	0.14	0.03	
256時間経過後変位 (mm)		0.16	0.16	0.03	
発泡評価		×	×	△	40

【 0 0 6 1 】

以上の実施例と比較例 1 及び 2 の結果から分かるように、主鎖構造にポリオキシアルキレン構造単位を持つイソシアネート末端のウレタンプレポリマーと、一般式 (1) 又は (2) で表される親水性ケチミンと、ゼオライト粉末とを配合してなる実施例に係る 1 液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、ゼオライト粉末を配合しない比較例 1 及び 2 に係る組成

物に比べて、硬化時における変位が少なく、硬化時に発生する発泡ガスである二酸化炭素ガスがゼオライト粉末に良く吸着されていることが分かる。また、実施例に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物の貯蔵安定性や速硬化性は、比較例1及び2に係る組成物と同等であり、ゼオライト粉末を配合したことにより、これらの性能が殆ど阻害されていないことが分かる。また、実施例に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、一般式(1)又は(2)で表される親水性ケチミンを配合していない比較例3に係る組成物に比べて、速硬化性の点で格段に優れていることが分かる。更に、硬化時における変位についても、比較例3に係る組成物に比べて優れている。従って、実施例に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、長期貯蔵安定性及び速硬化性を兼ね備えていると共に、更に硬化時における発泡も良好に防止されているものであることが分かる。

10

【0062】

【作用】

本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物が、長期貯蔵安定性、速硬化性及び硬化時における発泡抑制の三者を満足させる理由は、定かではない。本発明者等は、ウレタンプレポリマーのポリオキシアルキレン基と、親水性ケチミンのオキシアルキレン基との分子構造の類似性により、親和性が良好で、このため各成分が安定した状態で存在しているため、長期貯蔵安定性が得られると推測している。また、ウレタンプレポリマー及び親水性ケチミンが水分となじみやすいため、ゼオライト粉末に選択的に水分が吸着されにくく、これによって速硬化性が得られると推測している。更に、水分を多量に吸着していないゼオライト粉末は、硬化時に生成する二酸化炭素ガスを良く吸着しうるため、硬化時における発泡を抑制しうるかと推測している。

20

【0063】

【発明の効果】

以上説明したとおり、本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、長期貯蔵安定性、速硬化性及び硬化時における発泡抑制のいずれをも満足するものであり、従来これらを併立させることが困難であった性質を実現させたものである。従って、長期に亙って保存しておいても、安定して使用することができ、また使用にあたっては、速やかに硬化し、更に硬化時において発泡しにくいという効果を奏するものである。

【0064】

依って、本発明に係る1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物は、接着剤、シーリング剤、塗料、コーティング剤として有効に使用できる。特に、壁面に石材を施工する際、発泡による石材の動きが少なく、きれいに石材を接着施工しうるため、石材用接着剤として有益である。

30

【図面の簡単な説明】

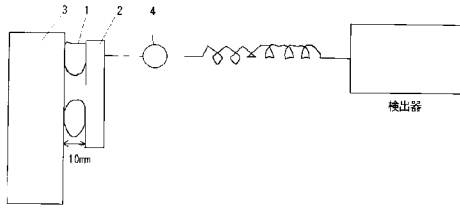
【図1】1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物の硬化時における発泡性を評価するために用いた装置の模式的概略図である。

【符号の説明】

- 1 1液湿気硬化型ウレタン樹脂組成物
- 2 石材
- 3 コンクリート平板
- 4 電動式ダイヤルゲージ

40

【図1】



フロントページの続き

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開平07-048430(JP,A)
特許第4135807(JP,B2)
特開平07-018051(JP,A)
特開昭62-091522(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
C08L 1/00-101/16
C09J 175/00-175/16
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)