

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—191778

⑤ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 09 K 3/10 7419—4H
 // C 08 G 18/32 7019—4 J
 18/80 7019—4 J
 E 06 B 9/24 6828—2E
 F 16 J 15/14 7111—3 J

④ 公開 昭和58年(1983)11月9日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑤ ワンパッケージ熱硬化性シーラント組成物

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067ヤードリー・スタックハウス・ドライブ2115

⑥ 特 願 昭57—192348

⑦ 出 願 昭57(1982)11月1日

優先権主張 ⑧ 1982年4月28日 ⑨ 米国(US) ⑩ 372587

⑪ 発 明 者 ジョン・エイチ・マクミラン
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19002アムブラー・リンカーン・ドライブ2009

⑫ 発 明 者 ブルース・イー・ストリーター
アメリカ合衆国ペンシルバニア州19067モーリスヴィル・ライズ・ドライブ144

⑬ 出 願 人 チオコール・コーポレーション
アメリカ合衆国ペンシルバニア州18940ニュータウン・ピーオーボックス1000

⑭ 発 明 者 ユージン・アール・ペアトツジ
イ

⑮ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 ワンパッケージ熱硬化性シーラント組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 二種以上の反応体からなり、各反応体がプロック化剤と、反応せしめられ約100℃以下の温度で非反応性にされている組成物。

(2) A) i) イソシアネート末端プレポリマー
ii) イソシアネートプロック化剤
との約100℃以下の温度の反応生成物、
と

B) i) ポリアミン硬化剤
ii) ポリアミンプロック化剤
との約100℃以下の温度の反応生成物
からなる組成物。

(3) 上記ポリアミンプロック化剤が亜硫酸水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、p-トルエンスルホン酸、スルファミド酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(2)項記載の組成物。

(4) 上記ポリアミンプロック化剤がシス-9-オクタデセン酸、n-オクタデカン酸、イソステアリン酸、デカン酸、ヘキサノ酸、エタン酸、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(2)項記載の組成物。

(5) 上記ポリアミン硬化剤がエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、およびビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(2)項記載の組成物。

(6) 上記イソシアネートプロック化剤がn-ドデカントールおよびフェノールからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(2)項記載の組成物。

(7) 上記イソシアネート末端プレポリマーがポリブタジエンである特許請求の範囲第(2)項記載の組成物。

(8) 上記イソシアネート末端プレポリマーがポリスルフィドである特許請求の範囲第(2)項記載の組成物。

(9) A) i) アミン末端プレポリマー
ii) アミンプロック化剤

との約100℃以下の温度の反応生成物、
と

B) I) ポリイソシアネート硬化剤

II) ポリイソシアネートプロック化剤

との約100℃以下の温度の反応生成物
からなる組成物。

00 上記アミノプロック化剤が亜硫酸水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、p-トルエンスルホン酸、スルファミド酸、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(9)項記載の組成物。

(11) 上記アミノプロック化剤がシス-9-オクタデセン酸、n-オクタデカン酸、イソステアリン酸、アカン酸、ヘキサノ酸、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(9)項記載の組成物。

(12) 上記ポリイソシアネート硬化剤がエ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、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンメタンジイソシアネート、お

よびシクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネートからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(9)項記載の組成物。

(13) 上記ポリイソシアネートプロック化剤がn-ドデカントールおよびフェノールからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(9)項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、100℃を超えるまでは共に反応してはならず100℃を超えて迅速に共に反応する必要がある二種以上の反応性成分を含有する組成物に関する。これらの組成物はシーラント組成物の分野、高固形分被覆物の分野、及び反応射出成形の分野を含め種々の分野に有用である。

シーラント組成物の分野に於て、本発明はとりわけ断熱ガラスのシーリングに有用なワンパッケージ断熱化性組成物に関する。

断熱ガラスという用語は、ガラスの板からなる構造物をいい、このガラスの表面は隔置された関係にあり、これによりガラス板の間に該構造物に断熱性を付与する空間を与える。その量も広範な使用形態に於て、2つの平行なガラスの板は板の周辺付近に位置されかつ板の端部から近い距離押込められた金属製スペーサーにより隔置された関係に位置され、これによりU字型のチャンネルを形成し、このU字体の脚部はガラス板の内部表面端部からなりU字体の底部はスペーサーの脚部から

なる。典型的には、スペーサーは水吸収材料、例えばモレキュラーシーブが充填された中空部材であり、ガラス板の間に囲まれた空間を乾燥状態に保つ。上記構造物に於て、前記U字型チャンネルはシーラント、一般には重合体組成物で充填されるが、これは満足のいく使用のための性質の組合せをもつ必要がある。

上記シーラントは、極めて低い水蒸気透過(WVT)率をもつ必要があり、その結果水分がガラス板の間の乾燥空間に入ることが防止される。空間中の水分の存在は、その断熱値を減少する傾向がある。空間中の水分はまたガラス板に凝縮して美感上の問題を生起する。シーラントが十分な低いWVT率を有しない場合には、中空スペーサー中の水吸収材料の容量を越え水分が空間中に入っていくであろう。

上記シーラントは一般に日光、水分及び温度の大きな変化への暴露を含め通常の使用条件下で長期間にわたり崩壊されないガラスとの優れた結合を形成すべきである。

更に、シーラントはそれ自体ガラス板の間の空間に入る物質源であつてはならない。シーラントを構成する一種以上の成分が空間に揮発すると、しばしばガラス板の化学的變り^{と称される變り}が生じることがある。

温度変化は断熱ガラス構造物の収縮と膨脹を起す傾向がある。それ故、シーラントは少くとも100%の伸び、好ましくは少くとも200%の伸びをもつべきである。

シーラントはまた通常のコーキング材及びパテとの接触による劣化に耐えるべきである。

シーラント組成物はツウパッケージ配合またはワンパッケージ配合として分類し得る。ツウパッケージ配合は適用直前に一緒に混合される別々のパッケージにその反応体を貯蔵し、これにより早期硬化問題を避ける。しかしながら、いくつかの適用に於ては、予備混合を必要とすることは、ワンパッケージシーラント配合が解決せんと試みた決定的な商業的な欠点である。

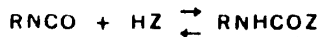
ワンパッケージシーラント配合は一つのパッケ

ージ中にその全ての反応体を貯蔵する。このような配合は室温で、あるいは水分もしくは空気の不在で無期限に安定でなければならない。これらのシーラントは380(100F)での“加熱貯蔵(hot storage)”中に硬化すべきではない。これらの反応体は一層高められた温度(100~200C)あるいは雰囲気水分もしくは空気に暴露されると活性化され、すなわち硬化し始める。理想的な配合は活性化の除去の際に硬化し続けるであろう。

有機合成中に不活性誘導体による反応性官能基のプロック化は公知の合成手段である。所望の合成上の変形が一旦達成されると、プロック化剤は遊離され、これによりもとの反応性官能基を再生する。プロック化剤の除去は化学反応により、しばしば昇温での熱解離により達成し得る。

“プロック化イソシアネート”は遊離のイソシアネート基を含有せず、室温では比較的の不活性であるが昇温下で遊離イソシアネートと同様の様式で反応する化合物である。イソシアネートから上

記化合物の形成は次式で示すことができる。



プロック化剤(HZ)は80~130Cの限界解離温度をもつべきであり、これにより雰囲気温度でのイソシアネート基の完全プロック化と典型的な押出温度での完全解離を確実にする。典型的なプロック化剤はフェノール類およびチオール類、三級アルコール類、二級芳香族アミン類、亜硫酸水素ナトリウム、イミド類および1,3-ジカルボニル化合物類の如き化合物類を含む。

通常のワンパッケージシーラント配合系の一例は、イソシアネート末端ポリマーおよび硬化剤、典型的にはアルコールまたはアミンを使用する。イソシアネート末端ポリマーと硬化剤との早期反応はイソシアネート基を熱解離プロック化剤でプロックすることにより防止される。

プロックが一旦はずれると、遊離イソシアネートが硬化剤と反応する。しかしながら、反応速度は商業的な適用にはしばしば許容できない程遅い。

錫塩の如き、ルイス酸触媒の添加は反応速度を大巾に増加する。しかし、プロック化イソシアネートのカルボニル基とのルイス酸の配位は、しばしばプロック化末端基への硬化剤の直接の攻撃を可能にし、室温硬化をもたらす。脂肪族もしくは芳香族のジアミンもしくはポリアミンの如き成種の硬化剤はイソシアネートと迅速に反応する。しかしながら、これらの化合物はプロック化イソシアネート末端基を攻撃するに充分塩基性であり、これにより数時間で室温硬化をもたらす。

N.シーガー(N. Seeger)の米国特許第2,801,990号(1957年8月6日)「合成弾性イソシアネート変性ポリマーおよびその製法」は、ポリイソシアネートと弾性ジイソシアネート変性ポリエステルまたはポリエステルアミドとの置換尿素反応生成物を開示する。ポリイソシアネートの反応性は少くとも一つで全部ではないイソシアネート基を熱解離ジイソシアネートプロック化剤でプロックすることにより制御される。プロックされるイソシアネート基の数は、ポリイソシ

アネートと該ポリイソシアネートをブロックするのに使用されるブロック化剤とのモル比を調節することにより制御し得る。

G. ボウザー (G. Bowser) の米国特許第 3,791,910 号 (1974 年 2 月 12 日) 「多艶付装置 (Multiple Glazed Unit)」は、フタルゴム、ポリイソブチレン、ポリブテン、ヒドロキシ基をもつシリカ顔料、二酸化鉛、およびパラキノンジオキシムからなるツーパッケージ断熱ガラスシーラント配合を開示する。この組成物は室温で徐々に硬化するのでツーパッケージ配合が必要とされる。このシーラントは約 2 週間と実質的に完全硬化を得る。

V. マックギニス (V. McGinniss) らの米国特許第 4,246,369 号 (1981 年 1 月 20 日) 「カルバモチオエート硬化剤を含有する組成物とその使用」は、感湿性カルバモチオール酸エステルを開示する。100~250°C の温度でこれらの化合物は遊離のイソシアネートと遊離のチオールに解離する。カルバモチオエート硬化剤は、イ

硬化性樹脂の反応射出成形 (RIM) の分野である。以下、ワンパッケージ断熱ガラスシーラント組成物に適用される本発明について説明する。

断熱ガラスシーラント組成物に適用される本発明は、プレポリマーおよび硬化剤の両者をブロックすることである。両反応体のブロック化は安定なワンパッケージシーラント配合を可能にする。硬化剤のブロック化は、昇温でブロックをはずされると遊離のプレポリマーと迅速に反応する高反応性の硬化剤の使用を可能にする。プレポリマーのブロック化は、プレポリマーを遊離硬化剤のみならず水分、その他の不安定化の可能性のある源に対しても非反応性により室温安定性を確保にする。

本発明の特別の具体例を、プレポリマーが各端部でイソシアネート基を有し、ジアミン化合物で硬化されるワンパッケージ断熱ガラスシーラント組成物へのその適用を記載することにより説明できる。迅速硬化時間を得るために強塩基性アミン硬化剤の使用が望ましい。しかしながら、これら

ソシアネートと反応性のある化合物 A とチオールと反応性のある化合物 B と組合せて使用される。

E. デ・クレール (E. de Cleur) らの米国特許第 4,248,978 号 (1981 年 2 月 3 日) 「粉状被覆組成物」は、反応性のヒドロキシル、カルボキシル、メルカプト、アミノ、アミド、ウレタン、尿素またはチオ尿素基をもつモノマーと分子当たり少くとも一つのウレトニイミン基をもつブロック化ポリイソシアネート化合物からなる安定な粉状被覆組成物を開示する。

本発明は、配合中の全ての反応性の基をブロックすることである。このようにして、反応性成分の全てはワンパッケージに配合し認められる相互作用もなく長期間貯蔵できる。全ての反応体のブロック化は、一成分のみをブロックする配合で現在可能であるものよりも一層高反応性の化合物の使用を可能にする。

本発明の一つの用途は、ワンパッケージ断熱ガラスシーラント組成物の分野、高固形分被覆物 (粉末およびワイヤーの両者) の分野、および熱

の強塩基性アミン硬化剤は室温でブロック化イソシアネート末端基を攻撃でき、それ故通常ワンパッケージ断熱ガラスシーラント組成物に於てはそれらの使用を除外する。上記ジアミン硬化剤のブロック化は、昇温でブロックをはずされると遊離イソシアネートと迅速に反応する強塩基性アミン類の使用を可能ならしめる。イソシアネート末端プレポリマーのブロック化は、感湿性および遊離イソシアネート末端プレポリマーの可能な不安定性を避ける。

明らかに、本発明はプレポリマーがイソシアネート末端ではなく硬化剤がポリアミンではないその他のワンパッケージシーラント組成物に適用し得る。例えば、本発明はまたプレポリマーがアミン基末端であり硬化剤がポリイソシアネートであるワンパッケージシーラント組成物に関する。必要とされる全てのことは両反応体がブロックされるということである。

イソシアネート末端プレポリマーは、前記の物理的性質：低い水蒸気透過、優れたガラス接着、

低揮発性、および良好な伸びをもつ硬化されたシラント組成物を与えるべきである。好適なプレポリマー類はイソシアネート末端ポリスルフィド類およびイソシアネート末端ビニル系ポリマー類、特にチオエーテル変性ビニル系ポリマー類を包含する。

好適なイソシアネート末端ビニル系ポリマー類は、ヒドロキシル末端ポリブタジエンおよびヒドロキシル末端ポリイソブレンからつくりることができる。これらのプレポリマー類はそれ自体それらの各々のモノマー類、1,3-ブタジエンおよび2-メチル-1,3-ブタジエンの遊離基付加重合によりつくりすることができる。ヒドロキシ末端ポリブタジエンは、ペンシルバニア/9101、フィラデルフィア、マーケットストリート/500のアルコ・ケミカル・カンパニー (Arco Chemical Company) からアルコ (ARCO) R45Mとして商業的に入手し得る。

上記のヒドロキシ末端プレポリマーをジイソシアネートと反応させてイソシアネート末端プレポ

リマーを形成する。多数のイソシアネートとビニルプレポリマーセグメントからポリウレタンを形成することよりむしろプレポリマーを各端部でイソシアネート基でキャップするだけのことを確実にするためにヒドロキシル対ジイソシアネートの1:1のモル比が必要である。

イソシアネート末端プレポリマーの調製に使用する好適なジイソシアネート類は、エチレンジイソシアネート、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、トルレンジイソシアネート、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、イソホロンジイソシアネート、および4,4'-ジフェニレンメタンジイソシアネートを包含する。

上記イソシアネートプロツク化剤は、少くとも80°C、好ましくは100°Cを超える限界解離温度をもつ室温で実質的に不可逆のプロツキングを生ずるべきである。以下のイソシアネートプロツク化剤が本発明の実施に使用し得る：

1. ターシヤリ-フチルアルコール、ターシヤリ-アミルアルコール、ジメチルエチニルカルビノール、ジメチルフエニルカルビノール、メチルジフェニルカルビノール、トリフェニルカルビノール、1-ニトロターシヤリ-フチルカルビノール、1-クロロターシヤリ-フチルカルビノール、およびトリフェニルシラノールの如き三級アルコール類；
2. ジフェニルアミン、o-ジトリルアミン、m-ジトリルアミン、p-ジトリルアミン、N-フェニルトルイジン、N-フェニルキシリジン、フェニル α -ナフチルアミン、フェニル β -ナフチルアミン、カルバゾールを含むジアリアル化合物類および2,2'-ジニトロジフェニルアミンおよび2,2'-ジクロロジフェニルアミンの如き核置換芳香族化合物類の如き、イソシアネート基と反応性の水素を有する唯一の基を含有する二級芳香族アミン類；
3. 2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトチアゾール、エチル2-メルカプトチア

- ゾール、ジメチル2-メルカプトチアゾール、 β -ナフチルメルカプタン、 α -ナフチルメルカプタン、フェニル2-メルカプトチアゾール、2-メルカプト5-クロロ-ベンゾチアゾール、メタンチオール、エタンチオール、プロパンチオール、ブタンチオール、ドデカンチオール、およびエチルジメチルチオカルビノールの如き、メルカプタン類；
4. ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、および β -プロピオラクタムの如きラクタム類；
5. カルバイミド、スクシンイミド、フタルイミド、ナフタルイミド、およびグルタルイミドの如き、イミド類；
6. フェノール、クレゾール類、キシレノール類、トリメチルフエノール類、エチルフエノール類、プロピルフエノール類、クロロフェノール類、ニトロフェノール類、チモール類、カルパタロール類、モノ α -フェニルエチルフエノール、ジ α -フェニルエチルフエノール、トリ α -フ

エニルエチルフエノール、およびターシャリー
ブチルフエノールの如き、イソシアネート基と
反応性の水素を含有する唯一の基がヒドロキシ
ル基である一価フェノール類；

7. アセト酢酸エステル、ジエチルマロネート、
エチル α -ブチルマロネート、エチルベンジル
マロネート、アセチルアセトン、アセトニルア
セトン、ベンズイミダゾール、および α -フェ
ニル- β -メチル γ -ピラゾロンの如きエノー
ル性水素を含有する化合物類；

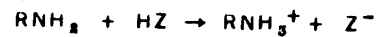
8. メチルエチルケトキシムおよびアセトフェノ
ンケトキシムを含むケトキシム類。

ポリイソシアネートプロック化剤として、価格、
毒性の点からメルカプタン類が好ましい。

上記のポリアミン硬化剤は、 130°C を越える
温度で遊離のイソシアネートを迅速に硬化するに
充分な塩基性をなければならぬ。上記ポリアミ
ン硬化剤は $1\sim 20$ 炭素原子のアルキル、アルコ
キシ、またはアリールであり得る。有効なポリア
ミン硬化剤はエチレンジアミン、ヘキサメチレン

ジアミン、およびビス(p -アミノシクロヘキシ
ル)メタンを包含する。価格の点からエチレンジ
アミンが好ましい。

「プロック化アミン」は、遊離のアミノ基を含
有せず、室温で比較的の不活性であるが、昇温で遊
離アミンと同様の様式で反応する化合物である。
アミン類からこのような化合物類の形成は次式で
示すことができる。



上記ポリアミンプロック化剤は、 100°C を越
える限界解離温度をもつ室温で実質的に不可逆の
プロッキングを生成すべきである。上記ポリアミ
ンプロック化剤は硬化中の発泡を防ぐため低揮発
性であるべきである。上記ポリアミンプロック化
剤として $1\sim 30$ 炭素原子のアルキルもしくはア
リールの一価もしくは多価カルボン酸類が使用し
得る。 $1:1$ 化学量論値を可能にすることから一
価カルボン酸類が好ましい。更に優れた熱安定性
の理由から飽和カルボン酸類が好ましい。有効な

ポリアミンプロック化剤はステアリン酸およびオ
レイン酸を包含する。

上記ポリアミンプロック化剤として、無機酸類
も使用し得る。好適な無機酸類は亜硫酸水素ナト
リウム、硫酸水素ナトリウム、 p -トルエンスル
ホン酸、およびスルファミド酸を包含する。

最適の断熱ガラス組成物特性を得る為、あるい
はポリアミンプロック化剤の価格を下げる為、二
種以上のポリアミンプロック化剤の組合せが使用
し得る。

最適のシーラント性能を得る為、断熱ガラスシ
ーラント配合に通常の添加剤を混入し得る。かか
る添加剤は典型的には可塑剤、ガラス接着促進剤、
酸化防止剤、強化充填剤、染料および顔料を包含
する。

好適な可塑剤は、低揮発性のフタレート類およ
び低揮発性の塩素化炭化水素ポリマー類を包含す
る。好適なフタレート類はベンジルフタレートお
よびアルキルベンジルフタレート類を包含する。
使用に過する塩素化炭化水素可塑剤は、 $16\sim 20$

炭素原子を含有するパラフィンまたはオレフィン
類を $52\sim 58$ 重量%塩素の最終塩素含有量に塩
素化したもの、およびこれらのブレンドである。
これらの可塑剤は全組成物重量を基準として $0\sim$
 30 重量%の範囲の量でシーラント配合中に包含
し得る。

好適なガラス接着促進剤は、 γ -グリシドキシ
プロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピ
ルトリエトキシシラン、 n -ビス(β -ヒドロキシ
エチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシラ
ン、および N - β (アミノエチル) γ -アミノプロ
ピルトリメトキシシランの如き、オルガノアル
コキシシラン類である。これらは全組成物重量を
基準として $0.5\sim 4$ 重量%の範囲の量でシーラ
ント配合中に混入し得る。 γ -メルカプトプロピ
ルトリメトキシシランはユニオン・カーバイド・コ
ーポレーション(Union Carbide Co.)からA-
189として商業的に入手し得る。

強化充填剤はカーボンブラック、シリカ、タル
ク、二酸化チタン、硫化亜鉛、ケイ酸カルシウム、

炭酸カルシウム、酸化カルシウム、および水和アルミニウムを包含する。早期の脱プロッキングの可能性をなくすように中和もしくは酸性の充填剤が好ましい。これらの充填剤は全組成物重量を基準として20~70重量%の範囲の量でシーラント配合中に混入し得る。

以下に実施例を示して本発明の実施および利点を説明するが、これらは本発明を限定するものではない。全てのものは特記しない限り組成物の全重量に対して測定する。

実施例1

N-ドデカカンチオールによるイソシアネート末端プレポリマーのプロック化。

予めn-ドデカカンチオールで一部(5モル%)飽和したイソシアネート末端ポリブタジエン339.5gを窒素下で95℃に加熱しn-ドデカカンチオール54.8gおよびトリエチルアミン触媒1gと混合した。18時間加熱した後、反応生成物の化学分析および赤外分析はイソシアネート基が存在しないことを示した。

ジオール誘導体(1,2-オキシシス-9-オクタデセン酸)でありバヨネ(Bayonne)、NJ 07002のカスケム・インコーポレーション(Cas Chem, Inc.)から商業的に入手できる。かくて調製した組成物を六つの試料にわけた。

第一の試料の硬化は150℃で23時間要したが、これは商業的通用にはあまりに遅すぎる。

硬化促進剤であるジブチルチンジアセテート(DBTDA)を夫々0.4重量%、2重量%および5重量%の量で三つの試料に添加した。ついで三つの試料を150℃に加熱した。0.4%DBTDAの試料は硬化に24時間要した。2%DBTDAの試料は硬化に約2時間要し、一方5%DBTDAの試料は約1時間要した。

ジブチルチンジアセテートを5重量%の量で残りの二つの試料に添加した。両試料を195℃に加熱した。一つの試料は約13分で硬化したが硬化シーラント中に発泡を示した。その他の試料は、膨潤または発泡を示すことなく約23分で硬化した。

上記のドデカカンチオールプロック化プレポリマーをプレポリマーAと称した。

実施例2

フェノールによるイソシアネート末端プレポリマーのプロック化。

予めn-ドデカカンチオールで一部(5モル%)飽和したイソシアネート末端ポリブタジエン59.4gを窒素下で70℃に加熱しフェノール3.1gと混合した。11時間加熱した後、反応生成物の化学分析および赤外分析はイソシアネート基が全く存在しないことを示した。

上記のフェノールプロック化プレポリマーをプレポリマーBと称した。

実施例3

N-ドデカカンチオールプロック化プレポリマーと非プロック化ジオール硬化剤を用いる通常のワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 80.02gとポリシン(POLYICIN) 53 / 1.4 / 1gとプラスチックビーカー中で充分混合した。このポリシン53はリシノール酸の

実施例4

フェノールプロック化プレポリマーと非プロック化ジオール硬化剤を用いる通常のワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーB 7.19gをプラスチックビーカー中でポリシン53 0.79gと充分混合した。この組成物を2インチ平方のシートモールド中に仕込み、145℃に加熱した。この組成物は硬化に8時間要した。硬化した組成物はシヨアA硬度25と伸び120を有していた。

プレポリマーB 7.75g、ポリシン53 0.85g、0.2重量%に相当する量のジブチルチンジアセテート(DBTDA)硬化促進剤を充分混合した。この組成物を2インチ平方のシートモールド中に仕込み145℃に加熱した。硬化に30分要した。硬化した組成物はシヨア-A硬度30を有していたが、伸びは劣っていた(僅々70%)。

実施例5

フェノールプロック化プレポリマーと硬化剤として非プロック化ヘキサメチレンジアミンとを使

用する通常のワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーB 5.6 / 8 をプラスチックビーカー中で粘度を低下するためのキシレン0.56 g と充分混合した。ついでヘキサメチレンジアミン0.170 g を反応混合物中へ添加したところ、これはプレポリマーを直に硬化した。

実施例6

N-ドデカンチオールプロック化プレポリマーと硬化剤として非プロック化ヘキサメチレンジアミンとを使用する通常のワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 25.69 g とヘキサメチレンジアミン1.02 g とをプラスチックビーカー中で充分に混合した。試料は150°Cで硬化するのに12分要し、ショア-A 硬度で65を示した。

室温に保つた試料は2時間以内に硬化した。

実施例7

N-ドデカンチオールプロック化プレポリマーと硬化剤として非プロック化アミン末端ポリスル

フィドとを使用する通常のワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 74.8 g とアミン末端液状ポリスルフィド / 26.3 g をプラスチックビーカー中で混合して白色サスペンションを形成した。試料を150°Cに加熱し、シーラント表面のみが硬化した。試料を195°C加熱し1時間硬化した。

表1に実施例3~7に示した通常のワンパッケージ熱硬化性組成物の種々の欠点をまとめる。

表 1

実施例	イソシアネートプロック化剤	硬化剤	室温安定性	硬化時間
3A	N-ドデカンチオール	ポリシン53*	良好	150°Cで23時間
3B	N-ドデカンチオール	ポリシン53/0.4% DBTDA**		150°Cで24時間
3C	N-ドデカンチオール	ポリシン53/2% DBTDA		150°Cで2時間
3D	N-ドデカンチオール	ポリシン53/5% DBTDA		150°Cで1時間
3E	N-ドデカンチオール	ポリシン53/5% DBTDA		195°Cで13分
3F	N-ドデカンチオール	ポリシン53/5% DBTDA		195°Cで23分
4A	フェノール	ポリシン53	良好	145°Cで8時間
4B	フェノール	ポリシン53/0.2% DBTDA	良好	145°Cで30分
5	フェノール	ヘキサメチレンジアミン	直に硬化	-----
6	N-ドデカンチオール	ヘキサメチレンジアミン	2時間	150°Cで12分
7	N-ドデカンチオール	アミン末端スルフィド	良好	195°Cで1時間

* ポリシン (POLYICIN) 53はニュージャージー107002のパヨンのペカー・カスター・オイル・カンパニー (Baker Castor Oil Company) から入手し得る、リンノール酸 (1,2-ヒドロキシ-シス-9-オクタデセン酸) のジオール末端誘導体である。

** 硬化促進剤として使用したジブチルチンジアセテート。

実施例8

N-ドデカントールプロック化プレポリマーとオレイン酸でプロックしたヘキサメチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 25.65gを、プラスチックビーカー中でオレイン酸(シス-9-オクタデセン酸) 4.97gと充分混合した。70℃に加熱して予め液状にしたヘキサメチレンジアミン1.02gを上記プラスチックビーカーに添加した。この混合物を迅速に充分混合した。白色はプロック化ジアミンすなわちヘキサメチレンジアンモニウムジステアートの形成を示した。

試料を150℃に加熱し、硬化に10分以下を要した。硬化した組成物はショア-A硬度約30を有し、硬化中発泡を示さなかつた。

未硬化試料は38℃(100F)で3週間以上未硬化状態のままであることをより有望な加熱貯蔵安定性を示した。

実施例9

化のままであつた。

実施例10

N-ドデカントールプロック化プレポリマーとイソステアリン酸でプロックしたヘキサメチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 34.48gをプラスチックビーカー中でイソステアリン酸6.63g(5%過剰)と充分に混合した。イソステアリン酸は主としてメチルが分岐した系列の $C_{17}H_{33}COOH$ 飽和酸類の混合物である。この反応混合物を温めて溶解を容易にした。温めた液状化ヘキサメチレンジアミン1.28gを反応混合物に添加し、ついでこれを充分に混合した。ミルク色のサスペンションはプロック化ジアミン塩の形成を示した。

試料を150℃に加熱し、硬化に8分要した。硬化した組成物はショア-A硬度25と最小の不快感でない臭気をもつものであつた。

熱安定性を評価するために150℃の炉中に24時間置いた硬化試料は暗色になり若干の脆さ

N-ドデカントールプロック化プレポリマーとステアリン酸でプロックしたヘキサメチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 23.01gを温め、プラスチックビーカーに注いだ。熱い液状化ステアリン酸(n-オクタデカン酸) 4.53g(10%過剰に相当)を上記ビーカーに添加した。混合物を激しく攪拌し、その間加熱してステアリン酸を溶解した。

温めた液状化ヘキサメチレンジアミン0.86gをビーカーに添加し、混合物を激しく攪拌した。ミルク色のサスペンションはプロック化アミンすなわちヘキサメチレンジアンモニウムジステアートの形成を示した。

試料を150℃に加熱し、硬化に8分要した。硬化した組成物はショア-A硬度45を有し、最小の不快感でない臭いを有し、発泡は示さなかつた。

未硬化試料は良好な加熱貯蔵安定性を示した。この試料は38℃(100F)で6週間後も未硬

を示したがまだかなり弾性であつた。

未硬化試料を38℃(100F)で1ヶ月加熱した。これは未硬化のままであつた。

実施例11

N-ドデカントールプロック化プレポリマーとヘキサン酸でプロックしたヘキサメチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA 20.75gをプラスチックビーカー中でヘキサン酸1.65gと充分に混合した。液状化ヘキサメチレンジアミン0.82gを上記ビーカーに添加し充分に混合した。白色のサスペンションはプロック化ジアミンすなわちヘキサメチレンジアンモニウムジヘキサノエートの形成を示した。

試料を150℃に加熱し、硬化に15分要した。硬化した組成物はショア-A硬度35を有していたが、不快臭を出した。

硬化した試料を150℃の炉に24時間置いてその熱安定性を評価したところ、若干暗色化した

がその弾性は保持していた。

実施例 / 2

N-ドアカンチオールプロック化プレポリマーとアカン酸でプロックしたヘキサメチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマー A 25.64g をプラスチックビーカー中で温めた液状化アカン酸 3.03g と混合した。温め液状化したヘキサメチレンジアミン 1.02g を反応混合物に添加し、ついでこれを充分混合した。ミルク色のサスペンションはプロック化ジアミン、すなわちヘキサメチレンジアミンモニウムジテカノエートの形成を示した。

試料を / 50 °C に加熱し、硬化に 8 分要した。硬化した組成物はショア-A 硬度 30 を有した。未硬化試料も硬化試料もいずれも不快な臭気は出さなかつた。

硬化した試料を / 50 °C の炉中に 24 時間置いて熱安定性を評価した。試料は暗色化した、その弾性は保持していた。

実施例 / 3

N-ドアカンチオールプロック化プレポリマーとカルバミド酸でプロックしたヘキサメチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマー A 23.16g を、アラウエア / 9898、ウイリントン、E. I. デュポン・デ・ニモアーズ・アンド・カンパニーから商業的に商品名ディアク (DIAC) として入手し得る、ヘキサメチレンジアミンジカーバメート 1.89g と混合した。

試料を / 50 °C に加熱し、硬化に / 0 分要し、ひどい発泡を示した。

表 2 にヘキサメチレンジアミンプロック化剤を変えた実施例 8 ~ / 3 に示したとおり、両反応体を熱的にプロックした熱硬化性組成物の迅速硬化時間と良好な加熱貯蔵安定性をまとめる。

表 2

実施例	ジアミンプロック化剤	/ 50 °C の硬化時間	加熱貯蔵	備考
8	オレイン酸	10 分以内	1 週間	
9	ステアリン酸	8 分	3 週間	
10	イソステアリン酸	8 分	4 週間	
11	ヘキサジン酸	15 分	---	不快臭
12	テカニン酸	8 分	---	
13	カルバミド酸	10 分	---	ひどい発泡

実施例 / 4 ~ / 6 に於て、硬化剤としてヘキサメチレンジアミンの代わりにエチレンジアミンを用い、種々のアミンプロック化剤を評価した。

実施例 / 4

N-ドアカンチオールプロック化プレポリマーとイソステアリン酸でプロックしたエチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

イソステアリン酸 (ステアリン酸の異性体、主としてメチル分岐系列の複雑な混合物であつて、これらの異性体は相互に可溶性であり実際は非分離性である) 6.29g (5% 過剰) を、温めた液状化プレポリマー A とプラスチックビーカー中で充分混合した。この反応混合物にエチレンジアミン 0.63g を添加し、ついでこれを充分混合した。ミルク色のサスペンションはプロック化ジアミン塩の形成を示した。

試料を / 50 °C に加熱し、硬化に 8 分要した。硬化した試料はショア-A 硬度 23 を有していた。未硬化試料は優れた加熱貯蔵安定性を示した。

これは380(100F)で4週間以上未硬化のままであり安定であつた。

硬化した試料を1500の炉中に置いて熱安定性を評価した。試料は24時間暴曬後に暗色化した。まだ可塑性であつた。

実施例15

N-ドデカンチオールブロック化プレポリマーとオクタン酸でブロックしたエチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA34.43gをオクタン酸3.35g(5%過剰)とプラスチックビーカー中で十分に混合した。この反応混合物にエチレンジアミン0.67gを添加し、ついでこれを充分混合した。ミルク色のサスペンションはエチレンジアミンモノオクタノエートであるブロック化ジアミン塩の形成を示した。

試料を1500に加熱し、硬化に8分要した。硬化した試料はシヨアA硬度30を有しており不快臭を示した。

硬化した試料を1500の炉中に24時間置い

てその熱安定性を評価した。試料は暗色化しもろくなつた。この貧弱な熱安定性はこの実施例に使用したオクタン酸の商業的試料中にあると予想される不純物によるものと思われる。

実施例16

N-ドデカンチオールブロック化プレポリマーと酢酸でブロックしたエチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマーA39.98gを酢酸1.62g(5%過剰)とプラスチックビーカー中で十分に混合した。この反応混合物にエチレンジアミン0.77gを添加し、これを再び充分に混合した。

試料を1500に加熱し硬化に10分要した。硬化した試料はシヨア-A硬度30、伸び約100を有していたが、不快臭を示した。

硬化した試料を1500の炉に24時間置いてその熱安定性を評価した。試料はその弾性を保持していた。

未硬化試料を380(100F)に保つたとすると3週間以上も未硬化のままであつた。

表3にポリアミン硬化剤としてエチレンジアミンを用いる実施例14~16で得られた結果をまとめる。

実施例	ジアミンブロック化剤	1500の硬化時間	加熱貯蔵	備考
14	イソステアリン酸	8分	4週間	
15	オクタン酸	8分		不快臭*
16	酢酸	10分	3週間以上	不快臭

* おそらく市販のオクタン酸中にあると思われる不純物による。

実施例 / 7 は第三のジアミン硬化剤を評価し、一方実施例 / 8 と / 9 は二つのジアミンプロック化剤の組合せを評価する。

実施例 / 7

N-ドデカンチオールプロック化プレポリマーとイソステアリン酸でプロック化したビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

プレポリマー A 3 2.17g をイソステアリン酸 6.18g (5% 過剰) とプラスチックビーカー中で十分に混合した。この反応混合物にビス(p-アミノシクロヘキシル)メタン 2.17g を添加し、これを再び十分に混合した。ミルク色のサスペンションはプロック化ジアミン塩の形成を示した。

試料を / 50°C に加熱し、硬化に 8 分要した。硬化した組成物はショア-A 硬度 22 を有し、強くない臭気を示した。

未硬化試料を 38°C (100°F) に加熱したところ、約 / 0 日間未硬化のままであった。

硬化した試料を / 50°C の炉中に置いて熱安定

硬化した組成物はショア-A 硬度 22 を有していたが、わずかに臭気を出した。

硬化した試料を / 50°C の炉で 24 時間置いてその熱安定性を評価したところ、暗色化したはその可撓性は保持していた。

未硬化試料を 38°C (100°F) に 6 週間加熱した。これは未硬化のままであった。

実施例 / 9

N-ドデカンチオールプロック化プレポリマーとイソステアリン酸及びデカン酸の組合せでプロックしたエチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

予め液状化したデカン酸 7.68g をイソステアリン酸 2.30g と混合し、これによりデカン酸 84.6 モル% とイソステアリン酸 / 5.4 モル% とからなる室温で液体のものを生成した。二日放置後、デカン酸の結晶化は見られなかつた。この溶液を "組合せプロック化剤 II" と称した。

プレポリマー A 3 4.26g を組合せプロック化剤 II 4.37g (5% 過剰) とプラスチックビカ

性を評価した。試料は 24 時間暴露後に暗色化したが大抵可撓性であった。

実施例 / 8

N-ドデカンチオールプロック化プレポリマーとイソステアリン酸及びデカン酸の組合せでプロックしたエチレンジアミンとを使用するワンパッケージ熱硬化性組成物の配合。

デカン酸 7.84g を液状化しイソステアリン酸 1.57g と混合し、これによりデカン酸 89 モル% とイソステアリン酸 / 11 モル% からなる室温で液体のものを生成した。溶液を一夜放置した後、若干のデカン酸の結晶化が見られた。この溶液を "組合せプロック化剤 I" と称した。

プレポリマー A 3 8.75g を組合せプロック化剤 I 4.81g (5% 過剰) とプラスチックビーカー中で混合した。この反応混合物にエチレンジアミン 0.75g を添加し、これを再び十分に混合した。ミルク色のサスペンションはプロック化ジアミン塩の形成を示した。

試料を / 50°C に加熱し、硬化に 8 分要した。

一中で混合した。この反応混合物にエチレンジアミン 0.66g を添加し、これを再び十分に混合した。ミルク色のサスペンションはプロック化ジアミン塩の形成を示した。

試料を / 50°C に加熱し、硬化に 8 分要した。硬化した組成物はショア-A 硬度 30 と最少量の不快臭を有していた。

硬化した試料を / 50°C で 24 時間炉中に置いてその熱安定性を評価したところ、暗色化したはその弾性は保持していた。

手 続 補 正 書

昭和 58. 3. 15 日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示 昭和57年特許願第192348号
2. 発明の名称 ワンパッケージ熱硬化性シーラント組成物
3. 補正をする者
事件との関係 出願人
名称 テオコール コーポレーション
4. 代理人
住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号(電話 代表 211-8741番)
氏 名 (5995)弁理士 中 村
5. 補正命令の日付 自 発
6. (本補正により特許請求の範囲に記載された発明の数は合計「2」となりました。)
7. 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄
8. 補正の内容 別紙記載の通り

ミン、ヘキサメチレンジアミン、およびビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。

- (5) 上記イソシアネートプロック化剤がn-ドデカントールおよびフェノールからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (6) 上記イソシアネート末端プレポリマーがポリブタジエンである特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (7) 上記イソシアネート末端プレポリマーがポリスルフィドである特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (8) A) i) アミン末端プレポリマー
ii) アミンプロック化剤
との約100℃以下の温度の反応生成物、と
B) i) ポリイソシアネート硬化剤
ii) ポリイソシアネートプロック化剤
との約100℃以下の温度の反応生成物

特許請求の範囲

- (1) A) i) イソシアネート末端プレポリマー
ii) イソシアネートプロック化剤
との約100℃以下の温度の反応生成物、と
B) i) 脂肪族ポリアミン硬化剤
ii) ポリアミンプロック化剤
との約100℃以下の温度の反応生成物からなる組成物。
- (2) 上記ポリアミンプロック化剤が亜硫酸水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、p-トルエンスルホン酸、スルファミド酸およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (3) 上記ポリアミンプロック化剤がシス-9-オクタデセン酸、n-オクタデカン酸、イソステアリン酸、デカン酸、ヘキサノ酸、エタン酸、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(1)項記載の組成物。
- (4) 上記脂肪族ポリアミン硬化剤がエチレンジアミンからなる組成物。
- (9) 上記アミンプロック化剤が亜硫酸水素ナトリウム、硫酸水素ナトリウム、p-トルエンスルホン酸、スルファミド酸、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(8)項記載の組成物。
- (10) 上記アミンプロック化剤がシス-9-オクタデセン酸、n-オクタデカン酸、イソステアリン酸、デカン酸、ヘキサノ酸、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる特許請求の範囲第(8)項記載の組成物。
- (11) 上記ポリイソシアネート硬化剤がエ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、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンメタンジイソシアネート、およびシクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネートからなる群から選ばれる特許請求の範囲第(8)項記載の組成物。
- (12) 上記ポリイソシアネートプロック化剤がn-ドデカントールおよびフェノールからなる群

から選ばれる特許請求の範囲第(8)項記載の組成物。