

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 1 月 14 日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/006501 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/38 (2006.01) *C08G 18/24* (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068865
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 30 日(30.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-143313 2014 年 7 月 11 日(11.07.2014) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 荒木 公範 (ARAKI Kiminori); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2016/006501 A1

(54) Title: ONE-COMPONENT MOISTURE-CURABLE URETHANE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 1 液湿気硬化型ウレタン組成物及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a one-component moisture-curable polyurethane composition having exceptional adhesiveness to an adherend (coated plate), and a method for producing the same. The present invention is a one-component moisture-curable urethane composition containing: a prepared composition obtained by mixing together a urethane prepolymer, an aliphatic isocyanate A, and an aminosilane compound B; and a catalyst, as well as a method for producing this one-component moisture-curable urethane composition.

(57) 要約: 本発明は、被着体 (塗板) との接着性に優れた 1 液湿気硬化型ポリウレタン組成物及びその製造方法の提供を目的とする。本発明は、ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネート A とアミノシラン化合物 B とを混合して得られる予備組成物と、触媒とを含有する、1 液湿気硬化型ウレタン組成物、及び、その製造方法である。

明 細 書

発明の名称： 1 液湿気硬化型ウレタン組成物及びその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は 1 液湿気硬化型ウレタン組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、各種のウレタン樹脂組成物がシーリング剤、接着剤等として広く利用されている。

このようなウレタン樹脂組成物として、近年、現地施工における組成物の混合調整が不要で取扱いが容易である等の点から、空気中の湿気等によって硬化する 1 液湿気硬化型ポリウレタン組成物の利用が拡大している。

[0003] 例えば、特許文献 1 には、「(A) ウレタンプレポリマーと、(B) 分子量 500 以下のトリオール以上のポリオールとジイソシアネートとの反応物であって 1 分子中に 3 個以上の NCO 基を持つポリイソシアネート化合物と、2 級アミノアルコキシシランとを付加させて得られるシラン化合物 (B-1)、およびイソシアネート基を 2 個または 3 個有するリジンイソシアネートと 2 級アミノアルコキシシランとを付加させて得られるリジン骨格を有するシラン化合物 (B-2) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含み、1 分子あたり NCO 基を平均 1.5 個以上、加水分解可能なアルコキシ基を平均 1.5 個以上有するシラン化合物を含有する 1 液湿気硬化型ポリウレタン組成物。」が記載されている (特許文献 1)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2000-128949 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献 1 などに記載された従来公知の 1 液湿気硬化型ポリウレタン組成物は、被着体 (塗板) の種類によっては、接着性が劣る場合がある

ことが明らかとなった。

そこで、本発明は、被着体（塗板）との接着性に優れた 1 液湿気硬化型ポリウレタン組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ウレタンプレポリマーと、脂肪族イソシアネート A と、アミノシラン化合物 B とを混合して得られた予備組成物と、触媒とを含有することによって、被着体（塗板）との接着性が良好となることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0007] 1. ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネート A とアミノシラン化合物 B とを混合して得られる予備組成物と、

触媒とを含有する、1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

2. 前記ウレタンプレポリマーが、ポリプロピレングリコールとジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させることによって得られる、上記 1 に記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

3. 前記脂肪族イソシアネート A が、3 官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物、脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体、脂肪族ポリイソシアネートのヌレート体及び脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の脂肪族イソシアネート変性体 a である、上記 1 又は 2 に記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

4. 前記アミノシラン化合物 B が、1 分子中に、アルコキシシリル基と、芳香環及び水素原子が結合した窒素原子とを有する、上記 1～3 のいずれか 1 つに記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

5. 前記アルコキシシリル基が、メトキシシリル基又はエトキシシリル基である、上記 4 に記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

6. 前記ウレタンプレポリマー 100 重量部に対して、

前記脂肪族イソシアネートAの量が、0.8～10質量部であり、

前記アミノシラン化合物Bの量が、0.1～4質量部である、上記1～5のいずれか1つに記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

7. 前記触媒が、1,3-ジアセトキシ-1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比で1:0.8～1.2で反応させたもの、ジブチルスズアセチルアセテート、ジモルフォリノジエチルエーテル及びジアミノエチルモルフォリンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記1～6のいずれか1つに記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

8. 前記触媒が、有機スズ触媒としての、1,3-ジアセトキシ-1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比で1:0.8～1.2で反応させたもの及び／又はジブチルスズアセチルアセテートと、

ジモルフォリノジエチルエーテルと、

ジアミノエチルモルフォリンとを含む、上記1～7のいずれか1つに記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

9. 前記有機スズ触媒の量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.0005～0.3質量部である、上記8に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

10. 前記ジモルフォリノジエチルエーテルの量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.004～1.2質量部である、上記8又は9に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

11. 前記ジアミノエチルモルフォリンの量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、1質量部以下である、上記8～10のいずれか1つに記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

12. 前記予備組成物が、更にフィラーを含有する、上記1～11のいずれか1つに記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

13. 前記フィラーが、カーボンブラック及び／又は白色充填材である

、上記 1 2 に記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

1 4. 前記予備組成物が、更に可塑剤を含有する、上記 1 ～ 1 3 のいずれか 1 つに記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物。

1 5. ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネート A とアミノシラン化合物 B とを混合して予備組成物を得る混合工程 1 と、

前記予備組成物と触媒とを混合して、上記 1 ～ 1 4 のいずれか 1 つに記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物を製造する混合工程 2 とを有する、1 液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法。

1 6. 前記混合工程 1 において、更にフィラー及び／又は可塑剤を使用する、上記 1 5 に記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物は、被着体（塗板）との接着性に優れる。

本発明の製造方法によれば、被着体（塗板）との接着性に優れる 1 液湿気硬化型ウレタン組成物を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明について以下詳細に説明する。

本発明の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物（本発明の組成物）は、
ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネート A とアミノシラン化合物 B とを混合して得られる予備組成物と、
触媒とを含有する、1 液湿気硬化型ウレタン組成物である。

[0010] 本発明の組成物は、ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネート A とアミノシラン化合物 B とを混合することによって得られる予備組成物を含有することによって、被着体（塗板）との接着性に優れる。なお、本明細書において、被着体（塗板）との接着性に優れることを単に接着性に優れるということがある。

[0011] 本発明において、予備組成物は、ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネート A とアミノシラン化合物 B とを混合して製造されるものである。予備

組成物中、ウレタンプレポリマーとアミノシラン化合物Bとが反応してもよい。また、脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bとが反応してもよい。よって、予備組成物は、混合後に、更に、アミノシラン化合物Bが脂肪族イソシアネートAと反応した反応物、及び／又は、アミノシラン化合物Bがウレタンプレポリマーと反応した反応物を含むことができる。

[0012] ウレタンプレポリマーについて以下に説明する。本発明の組成物に使用されるウレタンプレポリマーは、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であれば特に制限されない。例えば、ポリイソシアネートと1分子中に2個以上の活性水素含有基を有する化合物（活性水素化合物）とを、活性水素化合物が有する活性水素含有基に対してポリイソシアネートが有するイソシアネート基が過剰になるように反応させたものが使用できる。ウレタンプレポリマーは、0.5～5質量%のイソシアネート基を分子末端に含有することができる。

[0013] ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリイソシアネートは、分子内にイソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。

ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI；例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリフェニルメタントリイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（H₆XDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

ネート ($H_{12}MDI$) のような、脂肪族及び／又は脂環式のポリイソシアネート；これらのカルボジイミド変性ポリイソシアネート；これらのイソシアヌレート変性ポリイソシアネートが挙げられる。

[0014] ポリイソシアネートは、それぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。

これらのうち、硬化性に優れる理由から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、 MDI がより好ましい。

[0015] ウレタンプレポリマーの製造の際に使用される１分子中に２個以上の活性水素含有基を有する化合物（活性水素化合物）は特に限定されない。活性水素含有基としては、例えば、水酸（ OH ）基、アミノ基、イミノ基が挙げられる。

活性水素化合物としては、例えば、１分子中に２個以上の水酸（ OH ）基を有するポリオール化合物等が好適に挙げられ、中でも、ポリオール化合物であるのが好ましい。

[0016] ポリオール化合物は、ヒドロキシ基を２個以上有する化合物であれば特に限定されない。例えば、ポリエーテルポリオール；ポリエステルポリオール；アクリルポリオール、ポリブタジエンジオール、水素添加されたポリブタジエンポリオールなどの炭素－炭素結合を主鎖骨格に有するポリマーポリオール；低分子多価アルコール類；これらの混合ポリオールが挙げられる。なかでも、ポリエーテルポリオールが好ましい態様の１つとして挙げられる。

[0017] ポリエーテルポリオールは、主鎖としてポリエーテルを有し、ヒドロキシ基を２個以上有する化合物であれば特に制限されない。ポリエーテルとは、エーテル結合を２以上有する基であり、その具体例としては、例えば、構造単位－ R^a-O-R^b －を合計して２個以上有する基が挙げられる。ここで、上記構造単位中、 R^a および R^b は、それぞれ独立して、炭化水素基を表す。炭化水素基は特に制限されない。例えば、炭素数１～１０の直鎖状のアルキレン基が挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシエチレンジオール

(ポリエチレングリコール)、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：PPG)、ポリオキシプロピレントリオール、エチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合体、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)、ポリテトラエチレングリコール、ソルビトール系ポリオール等が挙げられる。

[0018] ポリエーテルポリオールは、ポリイソシアネートとの相溶性に優れるという観点から、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオールが好ましい。

ポリエーテルポリオールの重量平均分子量は、イソシアネートとの反応によって得られるウレタンプレポリマーの粘度が常温において適度な流動性を有するという観点から、500～20,000であるのが好ましい。本発明において上記重量平均分子量は、GPC法(溶媒：テトラヒドロフラン(THF))により得られたポリスチレン換算値である。

活性水素化合物はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0019] ウレタンプレポリマーは、接着性により優れ、硬化性に優れるという観点から、ポリエーテルポリオールと芳香族ポリイソシアネートとを反応させるなるウレタンプレポリマーであるのが好ましく、ポリプロピレングリコール及び／又はポリオキシプロピレントリオールとジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させることによって得られるウレタンプレポリマーがより好ましい。

ウレタンプレポリマーはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0020] ウレタンプレポリマーの製造方法は特に制限されない。例えば、活性水素化合物が有する活性水素含有基(例えばヒドロキシ基)1モルに対し、1.5～2.5モルのイソシアネート基が反応するようにポリイソシアネートを使用し、これらを混合して反応させることによってウレタンプレポリマーを製造することができる。

なおウレタンプレポリマーは未反応の、ポリイソシアネート及び活性水素化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

[0021] 脂肪族イソシアネートAについて以下に説明する。本発明の組成物に使用される脂肪族イソシアネートAは、1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する脂肪族炭化水素化合物であれば特に制限されない。

脂肪族イソシアネートAが有する脂肪族炭化水素基は、特に制限されない。直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖状であるのが好ましい。飽和、不飽和のいずれであってもよく、飽和であるのが好ましい。

脂肪族イソシアネートAが1分子中に有するイソシアネート基は、接着性により優れるという観点から、2個以上であるのが好ましく、2～3個であるのがより好ましい。

[0022] 脂肪族イソシアネートAは、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHI)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H₆XDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)のような、脂肪族ポリイソシアネート(脂環式を含む。変性体を除く。以下上記脂肪族ポリイソシアネートを脂肪族ポリイソシアネートbということがある。)；脂肪族ポリイソシアネートの変性体が挙げられる。

脂肪族イソシアネートAは、接着性により優れ、特に硬化時の環境の違いによる接着性の幅が大きいという観点から、脂肪族ポリイソシアネートの変性体が好ましい。

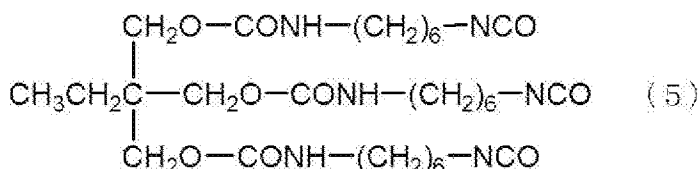
[0023] 脂肪族ポリイソシアネートの変性体は、接着性と硬化後の接着剤の物性バランスに優れるという観点から、3官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物、脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体、脂肪族ポリイソシアネートのヌレート体及び脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体からなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族イソシアネート変

性体 a であるのが好ましい。

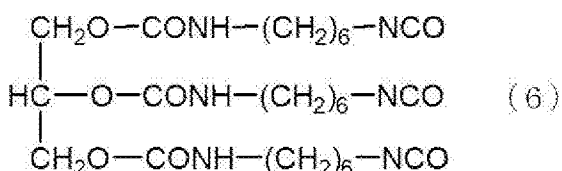
[0024] 脂肪族イソシアネート変性体 a に使用される脂肪族ポリイソシアネートは、1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する脂肪族炭化水素化合物であれば特に制限されない。例えば、脂肪族ポリイソシアネート b と同様のものが挙げられる。なかでも、接着性により優れ、添加量による発泡が起きにくいという観点から、直鎖状の脂肪族ポリイソシアネートであるのが好ましく、HDI がより好ましい。

[0025] 3 官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物としては、例えば、トリメチロールプロパン (TMP)、グリセリンのような 3 官能ポリオールと脂肪族ポリイソシアネート b との反応物が挙げられる。具体的には例えば、TMP と HDI との反応物 (例えば下記式 (5) で表される化合物)、グリセリンと HDI との反応物 (例えば下記式 (6) で表される化合物) が挙げられる。

[0026] [化1]



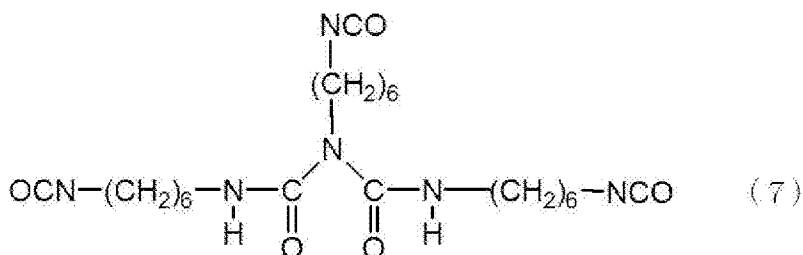
[0027] [化2]



[0028] 脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体としては、例えば、HDI のアロファネート体が挙げられる。アロファネート体を形成するために使用される 1 分子中にヒドロキシ基を 1 個有する化合物は特に制限されない。例えば、ペンタメチレンジイソシアネートが挙げられる。

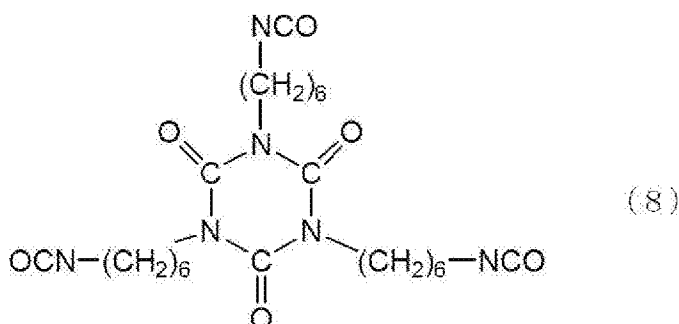
[0029] 脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体としては例えば、HDI のビウレット体が挙げられる。具体的には例えば、下記式 (7) で表される化合物が好適に挙げられる。

[化3]



[0030] 脂肪族ポリイソシアネートのヌレート体（イソシアヌレート体）としては、例えば、HDIのヌレート体（イソシアヌレート体）が挙げられる。具体的には例えば、下記式（8）で表される化合物が挙げられる。

[化4]



[0031] 脂肪族イソシアネートAはその製造について特に制限されない。例えば従来公知のものが挙げられる。脂肪族イソシアネートAはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0032] 脂肪族イソシアネートAの量は、接着性により優れ、高温多湿接着性、破断伸びに優れるという観点から、ウレタンプレポリマー100重量部に対して、0.8～15質量部であるのが好ましく、0.8～10質量部であるのがより好ましく、1～5質量部であるのがさらに好ましい。

[0033] アミノシラン化合物Bについて以下に説明する。本発明の組成物に使用されるアミノシラン化合物Bは、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）及び／又はイミノ基（ $-\text{NH}-$ ）と加水分解性シリル基とを有する化合物であれば特に制限されない。アミノ基、イミノ基と加水分解性シリル基とは有機基を介して結合することができる。

アミノシラン化合物Bがイミノ基を有する場合、イミノ基に結合する基は

芳香族炭化水素基であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

芳香族炭化水素基は、芳香環を少なくとも1個有する炭化水素基であれば特に制限されない。芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられる。

芳香環は、置換基を有してもよい。置換基としては例えば、アルキル基が挙げられる。

[0034] 加水分解性シリル基は、1つのケイ素原子に少なくとも1つの加水分解性基が結合したものが挙げられる。1つのケイ素原子に1つ又は2つの加水分解性基が結合する場合、同ケイ素原子に結合することができる他の基は特に制限されない。例えば、炭化水素基が挙げられる。

加水分解性シリル基としては例えば、アルコキシシリル基が挙げられる。具体的には例えば、メトキシシリル基（モノメトキシシリル基、ジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基）、エトキシシリル基（モノエトキシシリル基、ジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基）が挙げられる。

[0035] 有機基は特に制限されない。例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子のようなヘテロ原子を有してもよい炭化水素基が挙げられる。炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。不飽和結合を有してもよい。）、脂環式炭化水素基（不飽和結合を有してもよい。）、芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせが挙げられる。炭化水素基が有する炭素原子又は水素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。なかでも、脂肪族炭化水素基が好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0036] アミノシラン化合物Bは、接着性により優れ、接着剤の貯蔵安定性に優れるという観点から、1分子中にアルコキシシリル基とイミド基とを有する化合物であるのが好ましく、1分子中にアルコキシシリル基と芳香環及び水素原子が結合した窒素原子とを有する化合物であるのがより好ましい。

[0037] アミノシラン化合物Bとしては、例えば、下記式（1）で表される化合物が挙げられる。



式(1)中、 R^1 は芳香族炭化水素基を表し、 n は0又は1であり、 R^2 は2価の脂肪族炭化水素基を表し、3つの R^3 のうち少なくとも1個はアルコキシ基であり、3つの R^3 は同一でも異なってもよい。3つの R^3 のうち1又は2個がアルコキシ基である場合残りの R^3 はアルキル基であることが好ましい。

[0038] 芳香族炭化水素基としては例えば、フェニル基が挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。

アルコキシ基としては例えば、メトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

アルキル基としては例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0039] 具体的なアミノシラン化合物Bとしては、例えば、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0040] アミノシラン化合物Bはその製造について特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。アミノシラン化合物Bはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0041] アミノシラン化合物Bの量は、接着性により優れ、耐垂下性、破断伸びに優れるという観点から、ウレタンプレポリマー100重量部に対して、0.1～10質量部であるのが好ましく、0.1～4質量部であるのがより好ましく、0.5～2質量部であるのが更に好ましい。

[0042] 本発明において、予備組成物は更にフィラーを含有することができる。このような場合、接着剤塗布後の深部硬化性に優れる。

フィラーは特に制限されない。フィラーは、カーボンブラック及び／又は白色充填材であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。フィラーは、例えば、脂肪酸、樹脂酸、ウレタン化合物、脂肪酸エステルのような表面処理剤によって表面処理されたものであってもよい。

[0043] カーボンブラックは特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

カーボンブラックの量は、耐垂下性、吐出性、接着剤硬化後の物性に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー１００質量部に対して、３０～１５０質量部であるのが好ましく、５０～１２０質量部であるのがより好ましい。

[0044] 白色充填材としては、例えば、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム）、コロイダル炭酸カルシウムのような炭酸カルシウム；炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカのようなシリカ；ケイソウ土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレーが挙げられる。

[0045] 白色充填材の量は、深部硬化性、比重調整に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー１００質量部に対して、１０～８０質量部であるのが好ましく、２０～５０質量部であるのがより好ましい。

[0046] 本発明において、予備組成物は更に可塑剤を含有することができる。このような場合、粘度及び物性コントロール、塗布性に優れる。

可塑剤としては、例えば、ジイソノニルフタレート（D I N P）；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が挙げられる。

可塑剤はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせで使用することができる。

[0047] 可塑剤の量は、粘度及び物性コントロール、塗布性に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー１００質量部に対して、１０～１００質量部であるのが好ましく、３０～８０質量部であるのがより好ましい。

[0048] 触媒について以下に説明する。本発明の組成物に使用される触媒は、組成物の硬化に寄与するものであれば特に制限されない。また、触媒は、被着体

(塗板)との接着性がより良好となり、特に低温下においてプライマーを使用せずに被着体と接着できる理由から、接着性に寄与することができる機能を有する触媒を使用することが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0049] 組成物の硬化に寄与することができる触媒としては、例えば、アミン触媒、有機スズ触媒が挙げられる。

アミン触媒は、組成物の硬化速度を適切な範囲に調整する観点から、第3級アミン触媒であるのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

第3級アミン触媒としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、トリヘキシルアミン、トリオクチルアミン、トリラウリルアミン、ジメチルエチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルアミルアミン、ジメチルヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルラウリルアミン、トリアリルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルフォリン、4, 4'- (オキシジ-2, 1-エタンジイル) ビス-モルフォリン、N, N-ジメチルアミノエチルモルフォリン、N, N-ジメチルベンジルアミン、ピリジン、ピコリン、ジメチルアミノメチルフェノール、トリスジメチルアミノメチルフェノール、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-1, 1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、テトラメチルブタンジアミン、ジモルフォリノジエチルエーテル、ビス(2, 2-モルフォリノエチル)エーテル、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

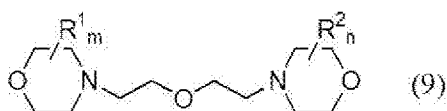
[0050] また、第3級アミン触媒は、本発明の効果により優れ、硬化性、貯蔵安定性に優れるという点で、ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含む化合物が好ましい。

ジモルフォリノジエチルエーテル構造は、ジモルフォリノジエチルエーテルを基本骨格とする構造である。

ジモルフォリノジエチルエーテル構造において、モルフォリン環が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。置換基は特に制限されない。例えば、アルキル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。

[0051] ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含むアミン系触媒としては、例えば、下記式（9）で表される化合物が挙げられる。

[化5]



上記式（9）中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立にアルキル基であり、 m 、 n はそれぞれ独立に0、1又は2である。

ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含むアミン系触媒としては、具体的には例えば、ジモルフォリノジエチルエーテル（DMDEE）、ジ（メチルモルフォリノ）ジエチルエーテル、ジ（ジメチルモルフォリノ）ジエチルエーテルが挙げられる。

[0052] これらのアミン触媒のうち、塗布時の接着剤（本発明の組成物）の形成性が良好となり、また、貯蔵安定性と硬化速度とのバランスが良好となる理由から、N，N－ジメチルアミノエチルモルフォリン、ジモルフォリノジエチルエーテル構造を含む化合物が好ましく、N，N－ジメチルアミノエチルモルフォリン、ジモルフォリノジエチルエーテルであるのがより好ましく、これらを併用するのが更に好ましい。

[0053] 接着性に寄与することができる機能を有する触媒として、有機スズ触媒を使用することができる。

有機スズ触媒としては、例えば、ジオクチルスズジラウレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、第一スズオクテート、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジオクチルスズマレエート等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記有機スズ化合物の他の具体例としては、1，3－ジアセトキシ－1，

1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比が1 : 0.8 ~ 1 : 1.2となるように反応させた反応物（以下、本段落において単に「ジスタノキサン反応物」と略す。）が挙げられる。

これらのうち、低温下において被着体（塗板）との接着性がより良好となり、また耐水接着性も良好となる理由から、ジブチルスズジアセチルアセトネート、ジスタノキサン反応物であるのが好ましく、ジスタノキサン反応物であるのがより好ましい。

ジスタノキサン反応物は、例えば、1, 3-ジアセトキシー1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比が1 : 0.8 ~ 1 : 1.2の範囲内となるように混合して100℃以上130℃以下の温度で1 ~ 3時間反応させることにより得ることができる。

[0054] 触媒は、有機スズ触媒及び／又はアミン触媒を含むのが好ましく、有機スズ触媒及び／又は第3級アミン触媒を含むのがより好ましく、1, 3-ジアセトキシー1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比で1 : 0.8 ~ 1.2で反応させたもの、ジブチルスズアセチルアセテート、ジモルフォリノジエチルエーテル及びジアミノエチルモルフォリンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含むのが更に好ましい。

[0055] また、触媒は、接着性により優れ、接着剤の貯蔵安定性、接着剤の硬化性に優れるという観点から、有機スズ触媒としての、1, 3-ジアセトキシー1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比で1 : 0.8 ~ 1.2で反応させたもの及び／又はジブチルスズアセチルアセテートと、ジモルフォリノジエチルエーテルと、ジアミノエチルモルフォリンとを含むのが好ましい。

[0056] 触媒の量は、ウレタンプレポリマー100質量部に対して0.5質量部以下であるのが好ましい。

[0057] 有機スズ触媒の量は、接着性により優れ、貯蔵安定性、耐熱接着性に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.0005 ~ 0.4質量部であるのが好ましく、0.0005 ~ 0.3質量部であ

るのがより好ましく、0.005～0.05質量部であるのが更に好ましい。

[0058] アミン触媒の量は、接着性により優れ、接着剤の貯蔵安定性、硬化性に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.004～2.2質量部であるのが好ましい。

[0059] ジモルフォリノジエチルエーテルの量は、接着性により優れ、硬化性、耐熱接着性に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.002～1.2質量部であるのが好ましく、0.004～1.2質量部であるのがより好ましく、0.05～0.3質量部であるのが更に好ましい。

[0060] ジアミノエチルモルフォリンの量は、接着性により優れ、接着性、耐発泡性、耐熱接着性に優れるという観点から、ウレタンプレポリマー100質量部に対して、1質量部以下であるのが好ましく、0.03～0.15であるのがより好ましい。

[0061] 本発明の組成物は、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、脂肪族イソシアネートA以外のイソシアネート化合物、アミノシラン化合物B以外のシランカップリング剤、接着付着剤、垂れ止め剤、老化防止剤、酸化防止剤、顔料（染料）、揺変性付与剤、紫外線吸収剤、難燃剤、界面活性剤（レベリング剤を含む）、分散剤、脱水剤、帯電防止剤などの添加剤を含有することができる。添加剤の量は適宜決めることができる。

[0062] 本発明の組成物の製造方法としては、例えば、後述する本発明の1液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法が挙げられる。

[0063] 本発明の組成物は、1液型である。

本発明の組成物は、湿気等の水分によって硬化することができる。例えば、大気中の湿気によって-20～+50℃の条件下で硬化することができる。

[0064] 本発明の組成物の用途としては、例えば、接着剤が挙げられる。

本発明の組成物を適用することができる被着体は特に制限されない。例え

ば、金属（塗板を含む。）、プラスチック、ゴム、ガラスが挙げられる。

被着体に対してプライマーを使用せずに本発明の組成物を被着体に適用することができる。

塗板は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。塗板に使用される塗装としては例えば、酸／エポキシ系塗料、アクリル／メラミン系塗料、アクリル／シリコン系塗料が挙げられる。

[0065] 本発明の１液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法について以下に説明する。

本発明の１液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法（本発明の製造方法）は、

ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネートＡとアミノシラン化合物Ｂとを混合して予備組成物を得る混合工程１と、

前記予備組成物と触媒とを混合して、本発明の１液湿気硬化型ウレタン組成物（本発明の組成物）を製造する混合工程２とを有する、１液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法である。

[0066] まず、混合工程１において、ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネートＡとアミノシラン化合物Ｂとを混合して予備組成物を得る。

混合工程１において使用される、ウレタンプレポリマー、脂肪族イソシアネートＡ、アミノシラン化合物Ｂは上記と同様である。

[0067] 混合工程１において、更にフィラー及び／又は可塑剤を使用することができる。

混合工程１において更にフィラー及び／又は可塑剤を使用する場合、ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネートＡとアミノシラン化合物Ｂとを初めに混合し、これにフィラー及び／又は可塑剤を添加して予備組成物を製造してもよい。

また、ウレタンプレポリマーと、脂肪族イソシアネートＡと、アミノシラン化合物Ｂと、フィラー及び／又は可塑剤とを同時に混合して予備組成物を製造してもよい。

また、例えば、ウレタンプレポリマー、可塑剤、脂肪族イソシアネート A を混合し、これにアミノシラン B を添加して混合し、次いでフィラーを添加して混合することによって、予備組成物を製造してもよい。

[0068] 混合工程 1 において、例えば、縦型ミキサー又は横型ミキサーを使用することができる。

混合工程 1 における混合温度は 40～90℃であるのが好ましい。

混合工程 1 は減圧下で行うのが好ましい。

[0069] 次に、混合工程 2 において、予備組成物と触媒とを混合して、本発明の組成物を製造する。

混合工程 2 において使用される触媒は上記と同様である。

[0070] 混合工程 2 において、例えば、縦型ミキサー又は横型ミキサーを使用することができる。

混合工程 2 における混合温度は 40～70℃であるのが好ましい。

混合工程 2 は減圧下で行うのが好ましい。

本発明の組成物が更に添加剤を含有する場合、混合工程 1 及び／又は 2 において添加剤を適宜添加することができる。

実施例

[0071] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし本発明はこれらに限定されない。

<組成物の製造>

まず、混合工程 1 において、下記第 1 表の混合工程 1 に示す各成分を第 1 表に示す組成（質量部）で用いて、これらを横型ミキサーで 40～70℃の条件下で 1 時間混合し、予備組成物を製造した。

[0072] 次いで、混合工程 2 において、上記のとおり製造された予備組成物に、下記第 1 表の混合工程 2 に示す各成分を第 1 表に示す組成（質量部）で用いて、これらを横型ミキサーで混合し、組成物を製造した。

[0073] <評価>

上記のとおり製造された組成物を用いて以下の評価を行った。結果を第 1

表に示す。

[0074] <塗板 1 ～ 2 に対する接着性>

下記の塗料 1 ～ 2 をそれぞれ鋼板に塗布して得られる塗板 1 ～ 2 に、それぞれプライマーを用いず直接上記のとおり製造した各組成物を塗布し、20℃、60%相対湿度の条件下で7日間放置させたあと、40℃の温水に7日間浸漬させ、その後水中から塗板を引き上げて20℃の条件下で乾燥させた。20℃、60%相対湿度の条件下で7日間放置させた後の組成物の硬化物の厚さは3mmであった（以下同様）。

その後、各組成物の硬化物の一端を把持して20℃の条件下で180度剥離し、破壊状態を観察した。硬化物が凝集破壊した場合を「CF」、界面剥離が観察された場合を「AF」と評価した。

・塗料 1 : 酸／エポキシ系塗料

・塗料 2 : アクリル／シリコン系塗料

[0075] <CF 発現までにかかる時間>

塗板 2 に、それぞれプライマーを用いず直接上記のとおり製造した各組成物を塗布し、20℃又は5℃、60%相対湿度の条件下で各組成物を硬化させた。

その後、各組成物の硬化物の一端を把持して20℃の条件下で180度剥離し、各組成物の硬化物が凝集破壊（CF）するまでの時間を評価した。

[0076] 20℃条件下で硬化させた試験においては、硬化開始から3日目に180度剥離試験を行い、このとき破壊状態がCFであった場合を「3日以内」とした。

4日目に180度剥離試験を行い、3日目の破壊状態はAFであったが4日目にはCFとなった場合を「4日」とした。

10日目に180度剥離試験を行い、このとき破壊状態がAFであった場合を「10日以上」とした。

[0077] 5℃条件下で硬化させた試験においては、硬化開始から7日目に180度剥離試験を行い、このとき破壊状態がCFであった場合を「7日」とした。

8日目に180度剥離試験を行い、7日目の破壊状態はAFであったが8日目にはCFとなった場合を「8日」とした。

9日目に180度剥離試験を行い、8日目の破壊状態はAFであったが9日目にはCFとなった場合を「9日」とした。

10日目に180度剥離試験を行い、9日目の破壊状態はAFであったが10日目にはCFとなった場合を「10日」とした。

15日目に180度剥離試験を行い、10日目の破壊状態はAFであったが15日目にはCFとなった場合を「15日」とした。

21日目に180度剥離試験を行い、このとき破壊状態がAFであった場合を「3W以上」とした。

[0078] <硬化性（硬化速度）>

上記のとおり製造した各組成物を、20℃、65%相対湿度の条件下で硬化させた際のタックフリータイムを測定した。

タックフリータイムが20～120分であるものを硬化性が良好であるものとして「○」と評価し、タックフリータイムが120分を超えるものを硬化性に劣るものとして「×」と評価した。

[0079] <貯蔵安定性>

上記のとおり製造した各組成物を容器に密封し、50℃で7日間貯蔵した後のSOD粘度（Pa・s）を測定し、貯蔵前のSOD粘度からの粘度上昇率を算出した。

ここで、SOD粘度は、JASO M338-89に準拠して、圧力粘度計（ASTM D 1092）を用いて測定した。

粘度上昇率が30%以内である場合を貯蔵安定性に優れるとして「○」と評価し、それ以外は「×」と評価した。

[0080] <破断伸び（切断時伸び）>

上記のとおり製造した各組成物の硬化物を厚さ2mmのダンベル状試験片（ダンベル状3号形）に切り出し、JIS K6251：2010に準拠して、引張速度500mm/分、23℃の条件下で破断伸び（%）を測定した。

。

破断伸びは250%以上であるのが好ましい。

[0081] [表1]

第1表(その1)		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
混合工程1	ウレタンプレポリマー1	100	100	100	100	100	100	100
	脂肪族イソシアネートa1(HDIビウレット体)	4	4					
	脂肪族イソシアネートa2(TMP/HDI)							
	脂肪族イソシアネートa3(HDIアロファネート体)							
	脂肪族イソシアネートa4(HDIヌレート体)							
	アミノシラン化合物B1(KBM573)			3				
	アミノシラン化合物B2(A-1170)				3			
	付加物1(a1+B1)					5		
	付加物2(a1+B2)						3	4
	カーボンブラック	45	45	45	45	45	45	45
	可塑剤	30	30	30	30	30	30	30
	フィラー	25	25	25	25	25	25	25
混合工程2	有機スズ触媒C1	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
	有機スズ触媒C2							
	第3級アミン触媒D1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	第3級アミン触媒D2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
接着剤特性	接着性:塗板1@20°C(耐水40°C1W後)	CF	CF	AF	AF	CF	CF	CF
	接着性:塗板2@20°C(耐水40°C1W後)	AF	AF	CF	CF	CF	CF	CF
	塗板2で20°C条件下で硬化させたときのCF発現までの時間	3日以内	3日以内	10日以上	10日以上	10日以上	10日以上	10日以上
	塗板2で5°C条件下で硬化させたときのCF発現までの時間	15日	15日	3W以上	3W以上	3W以上	3W以上	3W以上
	硬化性(硬化速度)	○	○	○	○	○	○	○
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	×	×
	破断伸び	320	340	400	400	320	380	350

[0082]

[表2]

	第1表(その2)	実施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
混合工程1	ウレタンプレポリマー1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	脂肪族イソシアネートa1(HDIビウレット体)	1	1	1	4	4	4	4	4	4	10	10	10	10	12			
	脂肪族イソシアネートa2(TMP/HDI)															4		
	脂肪族イソシアネートa3(HDIアロファネート体)																4	
	脂肪族イソシアネートa4(HDIスレート体)																	4
	アミノシラン化合物B1(KBM573)	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	1	1	2	0.1	3	4	4.5	3	1	1	1
	アミノシラン化合物B2(A-1170)																	
	付加物1(a1+b1)																	
	付加物2(a1+b2)																	
	カポンプラック	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
混合工程2	可塑剤	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	フラー	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	有機スズ触媒C1	0.001	0.001	0.02	0.01	0.3	0.4	0.001		0.02	0.02	0.02	0.02	0.001	0.001	0.01	0.01	0.01
	有機スズ触媒C2								0.01									
	第三級アミン触媒D1	0.01	0.01	0.02	0.002	0.03	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
接着剤特性	第三級アミン触媒D2	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	接着性：基板1(20℃(新水40℃1W後)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	接着性：基板2(20℃(新水40℃1W後)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	基板2で20℃条件下で硬化させたときのCF発現までの時間	4日	4日	4日	4日	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内	3日以内
	基板2で50℃条件下で硬化させたときのCF発現までの時間	30日	30日	8日	10日	7日	7日	8日	8日	8日	8日	8日	8日	8日	8日	7日	7日	7日
	硬化性(硬化速度)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	貯蔵安定性	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	延伸伸び	350	350	350	310	300	300	300	320	320	350	290	270	170	130	330	330	330

[0083] 第1表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・ウレタンプレポリマー1：ポリオキシプロピレンジオール（平均分子量2000）500g、ポリオキシプロピレントリオール（平均分子量5000）1150g、および4, 4'-ジイソシアネートフェニルメタン（分子量250）264gを混合し（この時NCO/OH=1.8）、更にフタル酸ジイソノニル800gを加えて、窒素気流中、80℃で24時間攪拌を行い、反応させて、イソシアネート基を1.45%含有するウレタンプレポリマー1を合成した。

なお、第1表において、ウレタンプレポリマー1：100質量部は、フタル酸ジイソノニルを含まない。

・脂肪族イソシアネートa1：上記式（7）で表される、HDIのビウレット体（D165N、三井化学社製）

・脂肪族イソシアネートa2：上記式（5）で表される、トリメチロールプロパンとヘキサメチレンジイソシアネートとのアダクト体（TMP/HDI）、旭化成ケミカルズ社製デュラネートP301-75E

・脂肪族イソシアネートa3：ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）のアロファネート体、三井化学社製タケネートD178N

・脂肪族イソシアネート a 4 : 上記式 (8) で表される、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) のヌレート体、三井化学社製タケネート D 1 7 0 N

[0084] ・アミノシラン化合物 B 1 : N-フェニル-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、KBM-573、信越化学工業社製

・アミノシラン化合物 B 2 : N, N-ビス [(3-トリメトキシシリル) プロピル] アミン、ダイナシラン 1124 (エボニック社製)

[0085] ・付加物 1 : 上記の脂肪族イソシアネート a 1 とアミノシラン化合物 B 1 とを NCO : NH = 1 : 1 (モル比) となる量で混合し、50℃の条件下で 10 時間反応させて製造した化合物

・付加物 2 : 上記の脂肪族イソシアネート a 1 とアミノシラン化合物 B 2 とを NCO : NH = 1 : 1 (モル比) となる量で混合し、50℃の条件下で 10 時間反応させて製造した化合物

・カーボンプラック : N220、新日化カーボン社製

・可塑剤 : フタル酸ジイソノニル (DINP、ジェイプラス社製)

・フィラー : 重質炭酸カルシウム (スーパー S、丸尾カルシウム社製)

[0086] ・有機スズ触媒 C 1 : 1, 3-ジアセトキシー 1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比が 1 : 1 となる量で、100~130℃の条件下で反応させた反応物

・有機スズ触媒 C 2 : ジブチルスズジアセチルアセトネート (日本化学産業社製)

・第 3 級アミン触媒 D 1 : ジモルフォリノジエチルエーテル (サンアプロ社製)

・第 3 級アミン触媒 D 2 : N, N-ジメチルアミノエチルモルフォリン (エアプロダクツ社製)

[0087] 第 1 表に示す結果から明らかなように、アミノシラン化合物を含有しない比較例 1、2 は接着性が低かった。

脂肪族イソシアネート A を含有しない比較例 3、4 は接着性が低かった。

脂肪族イソシアネートA、アミノシラン化合物を含有せず、代わりに付加物1又は付加物2を含有する比較例5～7は、凝集破壊を発現させるまでの時間が長く接着性が低かった。

[0088] これに対して、実施例1～17は接着性に優れる。

また、実施例1、2、7と実施例14とを比較すると、脂肪族イソシアネートAの量がウレタンプレポリマー100質量部に対して10質量部以下である実施例1、2、7は、実施例14よりも破断伸びに優れた。

実施例10～12と実施例13とを比較すると、アミノシラン化合物Bの量がウレタンプレポリマー100質量部に対して4質量部以下である実施例10～12は実施例13よりも破断伸びに優れた。

実施例4とこれ以外の実施例とを比較すると、実施例4よりも第3級アミン触媒D1の量が多いほうが硬化性に優れた。

実施例5と実施例6とを比較すると、有機スズ触媒C1の量が少ないほど貯蔵安定性に優れた。

実施例15～17と実施例7とを比較すると、脂肪族イソシアネートAがアダクト体、アロファネート体、ヌレート体である実施例15～17は、ビウレット体である実施例7より5℃条件下（低温条件下）でのCF発現までの時間が短く接着性により優れた。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bとを混合して得られる予備組成物と、
 触媒とを含有する、1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項2] 前記ウレタンプレポリマーが、ポリプロピレングリコールとジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させることによって得られる、
請求項1に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項3] 前記脂肪族イソシアネートAが、3官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物、脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体、脂肪族ポリイソシアネートのヌレート体及び脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体からなる群から選ばれる少なくとも1種の脂肪族イソシアネート変性体aである、請求項1又は2に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項4] 前記アミノシラン化合物Bが、1分子中に、アルコキシシリル基と、芳香環及び水素原子が結合した窒素原子とを有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項5] 前記アルコキシシリル基が、メトキシシリル基又はエトキシシリル基である、請求項4に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項6] 前記ウレタンプレポリマー100重量部に対して、
 前記脂肪族イソシアネートAの量が、0.8～10質量部であり、
 前記アミノシラン化合物Bの量が、0.1～4質量部である、請求項1～5のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項7] 前記触媒が、1,3-ジアセトキシー1,1,3,3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比で1:0.8～1.2で反応させたもの、ジブチルスズアセチルアセテート、ジモルフォリノジエチルエーテル及びジアミノエチルモルフォリンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。

- [請求項8] 前記触媒が、有機スズ触媒としての、1, 3-ジアセトキシー1, 1, 3, 3-テトラブチルジスタノキサンとエチルシリケートとをモル比で1 : 0.8 ~ 1.2で反応させたもの及び／又はジブチルスズアセチルアセテートと、
ジモルフォリノジエチルエーテルと、
ジアミノエチルモルフォリンとを含む、請求項1 ~ 7のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項9] 前記有機スズ触媒の量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.0005 ~ 0.3質量部である、請求項8に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項10] 前記ジモルフォリノジエチルエーテルの量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.004 ~ 1.2質量部である、請求項8又は9に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項11] 前記ジアミノエチルモルフォリンの量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、1質量部以下である、請求項8 ~ 10のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項12] 前記予備組成物が、更にフィラーを含有する、請求項1 ~ 11のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項13] 前記フィラーが、カーボンブラック及び／又は白色充填材である、請求項12に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項14] 前記予備組成物が、更に可塑剤を含有する、請求項1 ~ 13のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物。
- [請求項15] ウレタンプレポリマーと脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bとを混合して予備組成物を得る混合工程1と、
前記予備組成物と触媒とを混合して、請求項1 ~ 14のいずれか1項に記載の1液湿気硬化型ウレタン組成物を製造する混合工程2とを有する、1液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法。
- [請求項16] 前記混合工程1において、更にフィラー及び／又は可塑剤を使用す

る、請求項 1 5 に記載の 1 液湿気硬化型ウレタン組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/38(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C08G18/24(2006.01)i, C08G18/79(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10, C09K3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2001/053423 A1 (Sunstar Engineering Inc.), 26 July 2001 (26.07.2001), claims (particularly, claims 3 to 4); examples (Family: none)	1-7, 12-16 8-11
Y	JP 2006-131802 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims; paragraph [0078] (Family: none)	8-11
Y	JP 2005-239753 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 08 September 2005 (08.09.2005), claims; paragraph [0042] (Family: none)	8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 September 2015 (18.09.15)

Date of mailing of the international search report
06 October 2015 (06.10.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/068865

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2014/136800 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2000-128949 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims & US 6133395 A	1-16
A	JP 2004-168957 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2008-38019 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims (Family: none)	1-16
A	JP 2010-235652 A (Celuster Paint Co., Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/38(2006.01)i, C08G18/10(2006.01)i, C08G18/20(2006.01)i, C08G18/24(2006.01)i,
C08G18/79(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, C09J1/00-201/10,
C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2001/053423 A1（サンスター技研株式会社）2001.07.26, 請求の 範囲(特に請求項3-4), 実施例の欄等（ファミリーなし）	1-7, 12-16 8-11
Y	JP 2006-131802 A（横浜ゴム株式会社）2006.05.25, 特許請求の範 囲, [0078]（ファミリーなし）	8-11
Y	JP 2005-239753 A（横浜ゴム株式会社）2005.09.08, 特許請求の範 囲, [0042]（ファミリーなし）	8-11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P A	WO 2014/136800 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014. 09. 12, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-128949 A (横浜ゴム株式会社) 2000. 05. 09, 特許請求の範囲 & US 6133395 A	1-16
A	JP 2004-168957 A (横浜ゴム株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2008-38019 A (横浜ゴム株式会社) 2008. 02. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2010-235652 A (セラスター塗料株式会社) 2010. 10. 21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-16