(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 12 月 15 日(15.12.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/199751 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 18/72 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01) *C08L 75/04* (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066863

(22) 国際出願日: 2016 年 6 月 7 日(07.06.2016)

(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 2015-117655 2015 年 6 月 10 日(10.06.2015) 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３６番１１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 2016/199751 A1

(54) **Title**: URETHANE COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING URETHANE COMPOSITION

(54) 発明の名称 : ウレタン組成物及びウレタン組成物の製造方法

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a urethane composition having excellent adhesiveness, and a method for producing the urethane composition. The present invention pertains to a single-liquid moisture-curable urethane composition that contains: a dehydrated paste mixture obtained from a mixing/dehydrating step for mixing a liquid component containing a polyol compound and a powder component containing a filler to obtain a paste mixture, and removing at least one portion of residual moisture in the paste mixture; an aromatic polyisocyanate; at least one metal catalyst selected from the group consisting of bismuth-based catalysts and titanium-based catalysts; an aliphatic polyisocyanate; an aminosilane compound; a tin-based catalyst; and an amine-based catalyst. The present invention also pertains to a method for producing the urethane composition.

(57) 要約: 本発明は接着性に優れるウレタン組成物及びウレタン組成物の製造方法の提供を目的とし、本発明は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物と、芳香族ポリイソシアネートと、ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、脂肪族ポリイソシアネートと、アミノシラン化合物と、スズ系触媒と、アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型のウレタン組成物、並びに、ウレタン組成物の製造方法である。

明　細　書

発明の名称 ： ウレタン組成物及びウレタン組成物の製造方法

技術分野

[0001]　本発明はウレタン組成物及びウレタン組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　従来、自動車のウィンドウガラスは、ゴムガスケットを介してボデーに取り付けられていた。しかし、ゴムガスケットは衝突時にガラスを保持する能力が低いため、ゴムガスケットに代えて接着剤を用いることが提案されている。ボデー（塗装鋼板）に使用されうる組成物の製造方法として、例えば、特許文献１が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第２０１４／０９７９０７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　本発明者が特許文献１を参考にして組成物を製造したところ、このような組成物は、ガラスに対する接着性が低い場合があることが明らかとなった。

そこで、本発明は接着性に優れるウレタン組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、ウレタン組成物の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0005]　本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ウレタン組成物がアミノシラン化合物を含有することによって所定の効果が得られることを見出し、本発明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

[0006] １．　ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物と、

芳香族ポリイソシアネートと、

ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、

脂肪族ポリイソシアネートと、

アミノシラン化合物と、

スズ系触媒と、

アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型のウレタン組成物。

２．　アミノシラン化合物がイミノ基を有し、イミノ基が少なくとも１個の芳香族炭化水素基に結合する、上記１に記載のウレタン組成物。

３．　アミノシラン化合物の含有量が、脱水ペースト状混合物と芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．２～５．０質量部である上記１又は２に記載のウレタン組成物。

[0007] ４．　ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去して脱水ペースト状混合物を得る、混合・脱水工程と、

脱水ペースト状混合物に、

芳香族ポリイソシアネートと、

ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、

脂肪族ポリイソシアネートと、

アミノシラン化合物と、

スズ系触媒と、

アミン系触媒とを混合して、一液湿気硬化型のウレタン組成物を製造する混合工程とを有する、ウレタン組成物の製造方法。

５． 混合工程は、

脱水ペースト状混合物に、芳香族ポリイソシアネートを混合する混合工程１と、

混合工程１の後、金属触媒と、脂肪族ポリイソシアネートと、アミノシラン化合物とを混合する混合工程２と

混合工程２の後、スズ系触媒と、アミン系触媒とを混合する混合工程３とを有する、上記４に記載のウレタン組成物の製造方法。

６． 混合工程２において、脂肪族ポリイソシアネートを混合した後、アミノシラン化合物を混合する、上記５に記載のウレタン組成物の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明のウレタン組成物は接着性に優れる。

また、本発明のウレタン組成物の製造方法によれば、接着性に優れるウレタン組成物を提供することができる。

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。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

また、本明細書において、成分が２種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、２種以上の物質の合計の含有量を指す。

[0010] 本発明のウレタン組成物（本発明の組成物）は、

ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物と、

芳香族ポリイソシアネートと、

ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、

脂肪族ポリイソシアネートと、

アミノシラン化合物と、

スズ系触媒と、

アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型のウレタン組成物である。

[0011] 本発明の組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、本発明者はこれを以下のように推測する。

本発明の組成物を硬化させると、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート及びこれらのウレタンプレポリマーからなる群から選ばれる少なくとも１種のイソシアネート成分とアミノシラン化合物とが反応するウレア反応と、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートとポリオール化合物とが反応するウレタン反応と、アミノシラン化合物とガラスとの結合（接着）等が起こりうる。

ウレタン組成物がアミノシラン化合物を含有する場合、アミノシラン化合物がガラスと接着するためには、組成物の硬化が遅いほうが有利となると考えられる。なかでも、上記ウレア反応におけるアミノシラン化合物の反応が遅いほうが有利であると推測される。

[0012] 本発明において、上述のとおり、アミノシラン化合物はウレア反応において上記のイソシアネート成分のいずれかと反応し得るが、イソシアネート成分は複数種であるため、ウレア反応は全体的に穏やか進むと考えられる。そしてこのようにウレア反応が穏やかであることによって、組成物全体の硬化が遅くなると考えられる。なかでも、アミノシラン化合物がウレタンプレポリマーとより多く反応できる場合、組成物の硬化がより抑制され、接着性により優れると考えられる。

これに対して、本発明者は、脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物との反応物を含有する、つまり組成物の硬化が速い場合、所望の効果が得られないことを知見した。上記知見は、急速なウレア反応はアミノシラン化合物がガラスと接着することを阻害することを裏付けると考えられる。

[0013] ［ウレタン組成物］

以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

＜脱水ペースト状混合物＞

本発明の組成物に含有される脱水ペースト状混合物は、ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物である。

（液体成分）

上記液体成分は、ポリオール化合物を含有する成分であれば特に限定されず、該ポリオール化合物のみ含有するものであってもよく、該ポリオール化合物以外に、更に、例えば、可塑剤等を含有するものであってもよい。

混合工程における粘度の観点から、ポリオール化合物の融点は８０℃以下であるのが好ましく、６０℃以下であるのがより好ましい。

[0014] 上記ポリオール化合物は、ヒドロキシ基（ＯＨ基）を２個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格などは特に限定されない。例えば、低分子多価アルコール類、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオール等が挙げられる。なかでもポリエーテルポリオールが好ましい。

[0015] 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。

[0016] ポリエーテルポリオールは、ポリイソ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。

ポリオール化合物はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0017] ポリオール化合物の含有量は、硬化物の物性に優れるという観点から、ペースト状混合物又は脱水ペースト状混合物１００質量部に対して、２０～８０質量部であるのが好ましく、２５～７５質量部であるのがより好ましい。

[0018] 上記可塑剤としては、具体的には、例えば、アジピン酸ジイソノニル（ＤＩＮＡ）；フタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＰ）；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、これらを１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

これらのうち、アジピン酸ジイソノニル（ＤＩＮＡ）、フタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＰ）を用いるのが、コストや相溶性に優れる理由から好ましい。

[0019] なお、上記液体成分が上記可塑剤を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、上記ポリオール化合物、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートの合計含有量１００質量部に対して、２０～８０質量部が好ましく、３０～７０質量部がより好ましい。

[0020] ＜粉体成分＞

上記粉体成分は、充填剤を含有する成分であれば特に限定されず、該充填剤のみ含有するものであってもよく、該充填剤以外に、更に、例えば、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、接着付与剤、帯電防止剤などの各種添加剤等を含有するものであってもよい。上記添加剤は特

に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

[0021] 上記充填剤としては、各種形状の有機または無機の充填剤が挙げられる。具体的には、例えば、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ；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；炭酸カルシウム（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）、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；カーボンブラック；これらの脂肪酸処理物、樹脂酸処理物、ウレタン化合物処理物、脂肪酸エステル処理物；等が挙げられ、これらを１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0022] これらのうち、カーボンブラック、炭酸カルシウム（例えば、重質炭酸カルシウム）であるのが、組成物の粘度やチクソ性を調製しやすくなる理由から好ましい。カーボンブラックを用いた場合には物性（例えば、硬度、伸び等）に優れる。重質炭酸カルシウムを用いた場合には深部硬化性に優れる。

カーボンブラックは、ペレットカーボンブラックであるのが、作業性が良好となり、上記液体成分の脱水がより促進する理由から好ましい。

[0023] 上記粉体成分の含有量は、上記ポリオール化合物、芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートの合計含有量１００質量部に対して、５０～１５０質量部が好ましく、７０～１３０質量部がより好ましい。

[0024] 混合・脱水工程における混合方法は特に制限されない。例えば、撹拌することによって混合することができる。

混合・脱水工程における脱水方法は特に制限されない。例えば、加熱することによって脱水することができる。脱水の際の加熱温度は１１０℃～１７０℃とすることができる。

また脱水の際、真空（例えば１．２ｋＰａ以下とすることができ、好ましくは０．６～１．２ｋＰａである。）、１５０℃以下の条件下でペースト状混合物を乾燥させることができる。

なお、本発明において、脱水ペースト状混合物に含有される各成分の割合

は、ペースト状混合物とほぼ同じであるものとする。

[0025] ＜芳香族ポリイソシアネート＞

芳香族ポリイソシアネートは、芳香族炭化水素基に結合するイソシアネート基を１分子中に２個以上有する化合物であれば特に限定されない。

芳香族炭化水素基は特に制限されない。

[0026] 芳香族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）、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が挙げられる。

[0027] なかでも、硬化特性及びダンベル物性に優れるという観点から、ＭＤＩ及びＴＤＩからなる群から選ばれる少なくとも１種であるのが好ましい。

[0028] 芳香族ポリイソシアネートの含有量は、取り扱い性（粘度）、硬化後の物性のバランスに優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、１～１０質量部であるのが好ましく、２～７質量部であるのがより好ましい。

[0029] ＜金属触媒＞

本発明の組成物に含有される金属素触媒は、ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

金属触媒はウレタン反応等のようなイソシアネート基の反応を促進することができる。

[0030] （ビスマス系触媒）

ビスマス系触媒は、反応が暴走せず、ゲル物等が生じにくいという観点から、ビスマス（金属ビスマス）が好ましい。

[0031] （チタン系触媒）

チタン系触媒は、チタンを有する化合物であれば特に制限されない。例え

ば、有機チタン系触媒が挙げられる。有機チタン系触媒としては、チタンのカルボン酸塩、アルコキシド、錯体が挙げられる。有機チタン系触媒を構成する、カルボン酸、アルコキシ基及び配位子は特に制限されない。

チタン系触媒としては、具体的には例えば、例えば、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）が挙げられる。

[0032] 金属触媒はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。金属触媒の製造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。

[0033] 金属触媒の含有量は、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．００１～０．０５質量部であるのが好ましく、０．００２～０．０２質量部であるのがより好ましい。

[0034] ＜脂肪族ポリイソシアネート＞

本発明の組成物に含有される脂肪族ポリイソシアネートは、脂肪族炭化水素基に結合するイソシアネート基を１分子中に２個以上有する化合物であれば特に制限されない。

脂肪族ポリイソシアネート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。脂肪族炭化水素基は、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。

脂肪族ポリイソシアネートが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。

[0035] 脂肪族ポリイソシアネートは、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（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（H_6ＸＤＩ）、

ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（H_{12}ＭＤＩ）のような、脂肪族ポリイソシアネート（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。

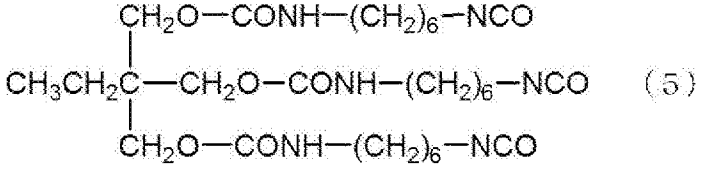
脂肪族ポリイソシアネートは、接着性により優れ、特に硬化時の環境の違いによる接着性の幅が大きいという観点から、脂肪族ポリイソシアネートの変性体が好ましい。

[0036] 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イソシア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。

[0037] 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。

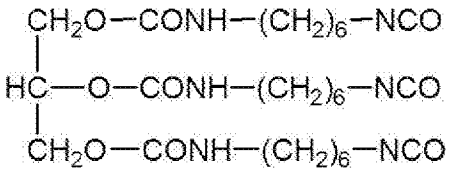
[0038] ３官能以上のポリオールと脂肪族ポリイソシアネートとの反応物としては、例えば、トリメチロールプロパン（ＴＭＰ）、グリセリンのような３官能ポリオールと脂肪族ポリイソシアネートｂ（例えば、ＨＤＩ）との反応物が挙げられる。具体的には例えば、ＴＭＰとＨＤＩとの反応物（例えば下記式（５）で表される化合物）、グリセリンとＨＤＩとの反応物（例えば下記式（６）で表される化合物）が挙げられる。

[0039] [化1]



（５）

[0040] [化2]

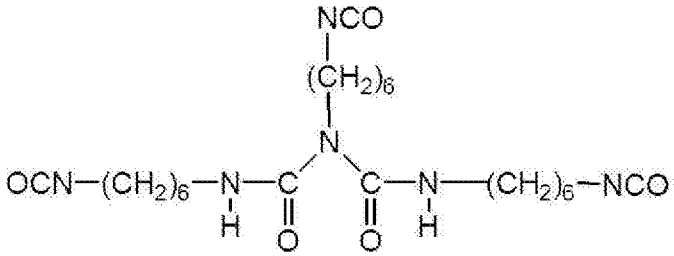


（6）

[0041] 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。

[0042] 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。

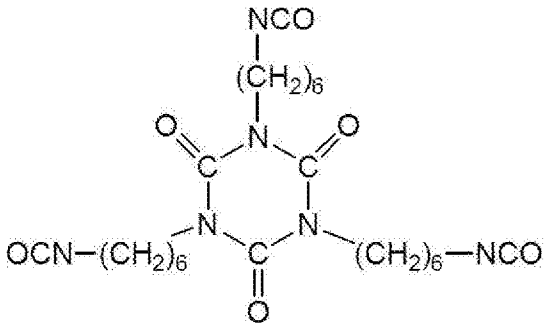
[化3]



（7）

[0043] 脂肪族ポリイソシアネートのイソシアヌレート体としては、例えば、ＨＤＩの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]



（8）

[0044] 脂肪族ポリイソシアネートは、組成物の粘度のばらつきが小さく、接着性により優れ、貯蔵安定性に優れるという観点から、脂肪族ポリイソシアネートのイソシア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種であるのが好ましい。

[0045] 脂肪族ポリイソシアネート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て使用することができる。

[0046] 芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネートの合計含有量は、例えば、芳香族ポリイソシアネートのイソシアネート基と脂肪族ポリイソシアネートのイソシアネート基との合計モル数に対する、上記ポリオール化合物のヒドロキシ基（ＯＨ）のモル比が、１．１～２．５となる量が好ましい。

[0047] 芳香族ポリイソシアネートに対する脂肪族ポリイソシアネートの質量比（脂肪族ポリイソシアネート／芳香族ポリイソシアネート）は、接着性（特にガラスに対する接着性）により優れるという観点から、０．２～０．６であるのが好ましく、０．３～０．４であるのがより好ましい。

[0048] ＜アミノシラン化合物＞

本発明の組成物に使用されるアミノシラン化合物は、アミノ基（－NH_2）及びイミノ基（－ＮＨ－）からなる群から選ばれる少なくとも１種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。

[0049] 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。炭化水素基は特に制限さ

れないが、アルキル基が好ましい。

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。

[0050] 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、環状のいずれであってもよい。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。有機基は、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。

[0051] アミノシラン化合物は、接着性により優れ、接着剤の貯蔵安定性、耐垂下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ノ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、芳香族炭化水素基が結合したイミノ基とを有する化合物であるのがより好ましく、１分子中にアルコキシシリル基と、芳香族炭化水素基が結合したイミノ基と、アルコキシシリル基とイミノ基とが脂肪族炭化水素基を介して結合する化合物であるのがさらに好ましい。

[0052] アミノシラン化合物としては、例えば、下記式（１）で表される化合物が挙げられる。

$R^1{}_n-NH_{2-n}-R^2-Si-R^3{}_3$ （１）

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個のR^3のうち少なくとも１個はアルコキシ基であり、３個のR^3は同一でも異なってもよい。３個のR^3のうち１個又は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。

[0053] 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。

[0054] 具体的なアミノシラン化合物としては、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。

[0055] アミノシラン化合物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はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0056] アミノシラン化合物の量は、接着性により優れ、未硬化時の貯蔵安定性に優れ、組成物の粘度のばらつきが小さく、タックフリータイムが適切な長さとなるという観点から、脱水ペースト状混合物と芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．２～５．０質量部であるのが好ましく、０．５～３．０質量部であるのがより好ましい。

[0057] ＜スズ系触媒＞

本発明の組成物に含有されるスズ系触媒は、スズを有する化合物であれば特に制限されない。例えば、有機スズ系触媒が挙げられる。有機スズ触媒が有する有機基は特に制限されない。有機スズ系触媒としては、スズのカルボン酸塩、アルコキシド、錯体が挙げられる。有機スズ系触媒を構成するカルボン酸、アルコキシ基及び配位子は特に制限されない。

[0058] 有機スズ系触媒としては、例えば、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、第一錫オクテート、ジブチル錫ジアセチルアセトネート、ジオクチル錫マレエート；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等が挙げられる。

[0059] スズ系触媒はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。スズ系触媒の製造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。

[0060] スズ系触媒の含有量は、硬化性、接着発現性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．００１～０．０５質量部であるのが好ましく、０．００２～０．０２質量部であるのがより好ましい。

[0061] ＜アミン系触媒＞

本発明の組成物に含有されるアミン系触媒は、窒素原子を有し、イソシアネート基の反応を促進する化合物である。

[0062] アミン系触媒は、第３級アミノ基（１個の窒素原子が３個の炭素原子と単結合する、又は、１つの窒素原子が１つの炭素原子と単結合し別の炭素原子と二重結合する）を有するのが好ましい。

第３級アミノ基を有するアミン系触媒（第３級アミン）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、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る。

[0063] アミン系触媒は、本発明の効果により優れ、湿気硬化性、貯蔵安定性、耐垂下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の

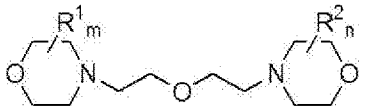
が好ましい。

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。

[0064] 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]



(9)

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、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。

アミン系触媒はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0065] アミン系触媒の含有量は、硬化性、未硬化物の貯蔵安定性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物及び芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．０５～１．０質量部であるのが好ましく、０．０７～０．５質量部であるのがより好ましい。

[0066] （その他の成分）

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、アミノシラン化合物以外のシランカップリング剤；所定の金属触媒、スズ系触媒及びアミン系触媒以外の触媒；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。

[0067] 本発明の組成物は、１液型である。

本発明の組成物は、湿気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。

本発明の組成物は、環境温度が－２０℃～＋５℃のような低温であっても、接着性に優れる。

[0068] 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。

本発明の組成物をガラスに使用する場合、ガラスにプライマーを使用せずに本発明の組成物をガラスに直接塗布することができる。

本発明の組成物を被着体に塗布する方法は特に制限されない。

[0069] 本発明の組成物は、例えば、後述する本発明のウレタン組成物の製造方法によって製造することができる。

[0070] ［ウレタン組成物の製造方法］

本発明のウレタン組成物の製造方法について以下に説明する。

本発明のウレタン組成物の製造方法（本発明の製造方法）は、

ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去して脱水ペースト状混合物を得る、混合・脱水工程と、

脱水ペースト状混合物に、

芳香族ポリイソシアネートと、

ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、

脂肪族ポリイソシアネートと、

アミノシラン化合物と、

スズ系触媒と、

アミン系触媒とを混合して、一液湿気硬化型のウレタン組成物を製造する混合工程とを有する、ウレタン組成物の製造方法である。

[0071] 本発明の製造方法に使用される、脱水ペースト状混合物、芳香族ポリイソシアネート、ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒、脂肪族ポリイソシアネート、アミノシラン化合物、スズ系触媒、並びに、アミン系触媒は本発明の組成物と同様である。

[0072] （混合・脱水工程）

本発明の製造方法が有する混合・脱水工程は、本発明の組成物における混合・脱水工程と同様である。

[0073] （混合工程）

本発明の製造方法が有する混合工程において、上記成分を混合する方法は特に制限されない。例えば、撹拌することによって混合することができる。

混合工程における温度は特に制限されない。例えば、４５～６５℃とすることができる。

混合工程において、成分は湿気（例えば大気中の湿気）に触れないようにするのが好ましい。

[0074] 混合工程において、最終物（ウレタン組成物）の粘度安定性（ロット間のバラツキが小さい。）、接着発現性に優れるという観点から、脱水ペースト状混合物に、最初に、少なくとも芳香族ポリイソシアネートを混合するのが好ましい。

また、混合工程において、最終物（ウレタン組成物）の粘度安定性（ロット間のバラツキが小さい。）、接着発現性に優れるという観点から、最後に、少なくともアミン系触媒を混合するのが好ましい。

[0075] 本発明の製造方法において、混合工程は、最終物（ウレタン組成物）の粘度安定性（ロット間のバラツキが小さい。）、接着発現性に優れるという観点から、

脱水ペースト状混合物に、芳香族ポリイソシアネートを混合する混合工程１と、

混合工程１の後、混合工程１で得られた混合物に、金属触媒と、脂肪族ポリイソシアネートと、アミノシラン化合物とを混合する混合工程２と、

混合工程２の後、混合工程２で得られた混合物に、スズ系触媒と、アミン系触媒とを混合する混合工程３とを有するのが好ましい。

[0076] また、混合工程２において、低温時の接着発現性に優れる（具体的には、５℃、５０％ＲＨにおいて７日間硬化させたあと、カッターナイフによる手剥離試験を実施し、その結果、接着剤層が凝集破壊した場合を、低温時の接着発現性に優れるものとする。）という観点から、混合工程１で得られた混合物に、脂肪族ポリイソシアネートを混合した後、アミノシラン化合物を混合するのが好ましい。

[0077] 混合工程２において混合工程１で得られた混合物に、金属触媒、脂肪族ポリイソシアネート、アミノシラン化合物を混合する順序としては、例えば、

（１）金属触媒、脂肪族ポリイソシアネート、アミノシラン化合物

（２）脂肪族ポリイソシアネート、金属触媒、アミノシラン化合物

（３）脂肪族ポリイソシアネート、アミノシラン化合物、金属触媒が挙げられる。

実施例

[0078] 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＞

（脱水・混合工程）

レーディゲミキサー（マツボー社製）に、ポリオール化合物１および２ならびに可塑剤を液体成分として添加し、その後、カーボンブラックおよび炭酸カルシウムを粉体成分として添加し、１１０℃、２時間かくはんしてペースト状混合物を調製した。なお、各成分の配合量（単位：質量部）は、下記第１表に示すとおりである。

次に、ペースト状混合物が入ったレーディゲミキサー内を３０～６０℃、１．２ｋＰａ以下にして、３０分間乾燥し、脱水ペースト状混合物を得た。

[0079] [表1]

第1表	配合量（質量部）
ポリオール化合物1	25
ポリオール化合物2	50
可塑剤	50
カーボンブラック	50
炭酸カルシウム	50

[0080] 上記第１表に示す各成分は、以下のとおりである。

・ポリオール化合物１：２官能ポリプロピレングリコール（ＥＸＣＥＮＯＬ　２０２０、旭硝子社製）

・ポリオール化合物２：３官能ポリプロピレングリコール（ＥＸＣＥＮＯＬ　５０３０、旭硝子社製）

・可塑剤：フタル酸ジイソノニル（ジェイ・プラス社製）

・カーボンブラック：カーボンブラック１（ニテロン ＃２００、新日化カーボン社製）とカーボンブラック２（ニテロン ＃３００、新日化カーボン社製）との混合物（質量比＝７５／２５）

・炭酸カルシウム：重質炭酸カルシウム（スーパーＳ、丸尾カルシウム社製）

[0081] （混合工程）

第２表に示す各成分を同表に示す量（質量部）で用い、これらを４５～６５℃の条件下で混合し、ウレタン組成物を製造した。

第２表に示す生産条件の詳細は以下のとおりである。

[0082] ・標準生産条件

脱水ペースト状混合物に、以下の順番で各成分を混合した。

１．芳香族ポリイソシアネート

２．金属触媒

３．脂肪族ポリイソシアネート

４．アミノシラン化合物

５．スズ系触媒及びアミン系触媒

[0083] ・同時添加１

脱水ペースト状混合物に、以下の順番で各成分を混合した。

１．芳香族ポリイソシアネート及び脂肪族ポリイソシアネート

２．金属触媒

３．アミノシラン化合物

４．スズ系触媒及びアミン系触媒

[0084] ・同時添加２

脱水ペースト状混合物に、以下の順番で各成分を混合した。

１．芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート及びスズ系触媒

２．金属触媒

３．アミノシラン化合物

４．アミン系触媒

[0085] ・事前合成

脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物とを使用せず、代わりに脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物との反応生成物を使用した場合、脱水ペースト状混合物に、以下の順番で各成分を混合した。

１．芳香族ポリイソシアネート

２．金属触媒

３．脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物との反応生成物

４．スズ系触媒及びアミン系触媒

[0086] ＜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２表に示す。

[0087] ・ＳＯＤ粘度

上記のとおり製造した組成物のＳＯＤ粘度（初期粘度）を、ＪＡＳＯ　Ｍ３３８－８９に準拠して、圧力粘度計（ＡＳＴＭ　Ｄ　１０９２）を用いて測定した。

[0088] ・ＳＯＤ粘度のばらつき（％）

各実施例について組成物を５ロット配合し、各実施例の５ロットのＳＯＤ粘度（初期粘度）を、ＪＡＳＯ　Ｍ３３８－８９に準拠して、圧力粘度計（ＡＳＴＭ　Ｄ　１０９２）を用いて測定した。

各実施例の５ロットのＳＯＤ粘度の最小値、最大値、平均値を以下の式に当てはめて、各実施例のＳＯＤ粘度のばらつきを算出した。

ＳＯＤ粘度のばらつき（％）＝［（最大値－最小値）／平均値］×１００

[0089] ・貯蔵安定性

上記のとおり製造した組成物を容器に密封し、４０℃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（初期粘度）からの増粘率を算出した。

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。

増粘率が３０％以下である場合、貯蔵安定性に優れると評価できる。

[0090] ・耐垂下性

上記のとおり製造した各組成物を、ガラス板の上に、底辺６ｍｍ、高さ１０ｍｍの直角三角形ビードで帯状に押し出し、その後、上記直角三角形の形状に押し出された組成物の斜辺が下向きになり、上記組成物の高さ１０ｍｍの辺が水平になるようにガラス板を垂直（９０°の角度）に立て、ガラス板を固定し、ガラス板を垂直に保持したまま、２０℃、６５％相対湿度の条件下で３０分放置した。

ガラス板を垂直にした後から３０分の間に、各組成物の直角三角形の頂点が、下へ垂れ下がった距離ｈ（ｍｍ）を測定し、この値で耐垂下性を評価した。

[0091] ・ＴＦＴ（タックフリータイム）

上記のとおり製造した組成物を、２３℃、５０％ＲＨの条件下において、硬化物の表面と指との間にポリエチレンフィルムを配置し、ポリエチレンフィルムを介して指で硬化物の表面を押さえることによって硬化物の表面のベ

たつきを確認した。

試験開始からポリエチレンフィルムに硬化物が付着しなくなるまでの時間（分）を測定した。

[0092] ・初期接着発現性

（初期接着評価用サンプルの作製）

被着材としてガラス（縦２５ｍｍ×横１００ｍｍ×厚み８ｍｍ。プライマーなし）を１枚準備した。上記各組成物を室温下で上記ガラスに塗布した。接着剤を厚さ５ｍｍになるまで圧着し２３℃、５０％ＲＨの条件下に４８時間おいて、初期接着評価用サンプルを作製した。

[0093] （手剥離試験）

上記のとおり得られた初期接着評価用サンプルを用いてカッターナイフによる手剥離試験を実施した。

手剥離試験の結果、接着剤層の全体が凝集破壊した場合を「ＣＦ」と表示した。この場合初期接着性の発現に非常に優れる。

また界面剥離が確認された場合、初期接着性の発現に劣ると評価して、これを「ＡＦ」と表示した。

[0094] ・耐熱接着性

上記のとおり得られた初期接着評価用サンプルを、１１０℃の条件下に２週間置いて、耐熱接着性評価用サンプルを作製した。

上記耐熱接着性評価用サンプルを用いて初期接着発現性の評価と同様にカッターナイフによる手剥離試験を実施した。評価基準も初期接着発現性の評価と同様である。

[0095] ・貯安後接着発現性

上記のとおり製造された組成物を密閉状態で５０℃の条件下に２週間貯蔵して、貯蔵後の組成物を得た。

上記のとおり得られた貯蔵後の組成物を用いる他は、初期接着発現性と同様にしてサンプルの作製し、評価した。評価基準も初期接着発現性の評価と同様である。

[0096] ・促進硬化接着性

上記のとおり得られた初期接着評価用サンプルを、５０℃の条件下に２週間置いて、促進硬化接着性評価用サンプルを作製した。

上記促進硬化接着性評価用サンプルを用いて初期接着発現性の評価と同様にカッターナイフによる手剥離試験を実施した。評価基準も初期接着発現性の評価と同様である。

[0097] [表2]

第2表(その1)		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
脱水ペースト状混合物		95	95	95	95	95	95	95	95
芳香族ポリイソシアネート	MDI	5	5	5	5	5	5	5	5
	TDI								
金属触媒	Bi触媒(U600)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Ti触媒(TC-750)								
脂肪族ポリイソシアネート	HDI-ビュレット体		2	2	2				2
	HDI-イソシアヌレート体								
	HDI-TMP変性体								
	TDI変性体(比較)	2							
アミノシラン化合物	KBM573(芳香族)	1		1	1			1	
	KBM903(脂肪族)								
	KBM803(メルカプト・比較)		1						
(比較)反応生成物1						3			
(比較)反応生成物2							3		
スズ系触媒	Sn触媒(U810)	0.01	0.01			0.01	0.01	0.01	0.01
	Bi触媒(U600・比較)			0.01					
	Ti触媒(TC-750・比較)				0.01				
アミン系触媒	DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	TEDA								
生産条件		標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	事前合成	事前合成	標準生産条件	標準生産条件
未硬化時特性	SOD粘度	70	71	67	69	73	69	75	67
	SOD粘度バラツキ(%)	11	15	12	11	12	14	11	9
	貯蔵安定性(増粘率)	17	19	12	11	13	16	14	10
	垂下性	0	1	0	0	0	0	0	0
	TFT(23℃)	33	36	43	45	41	43	78	35
接着性	初期接着発現性(48h)	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
	耐熱接着性(110℃x2W)	CF	CF	AF	AF	CF	CF	AF	AF
	貯安後接着発現性(48h)	AF	CF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
	促進硬化接着性	CF	CF	AF	AF	CF	CF	AF	AF

[0098]

[表3]

第2表(その2)		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
脱水ペースト状混合物		95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
芳香族ポリイソシアネート	MDI	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	TDI		5										
金属触媒	Bi触媒(U600)	0.02	0.02	0.01	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Ti触媒(TC-750)												
脂肪族ポリイソシアネート	HDI-ビュレット体	2	2	2	2	0.5	5	2	2	2	2	2	2
	HDI-イソシアヌレート体												
	HDI-TMP変性体												
	TDI変性体(比較)												
アミノシラン化合物	KBM573(芳香族)	1	1	1	1	1	1	0.2	5	1	1	1	1
	KBM903(脂肪族)												
	KBM803(メルカプト・比較)												
(比較)反応生成物1													
(比較)反応生成物2													
スズ系触媒	Sn触媒(U810)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.001	0.05	0.01	0.01
	Bi触媒(U600・比較)												
	Ti触媒(TC-750・比較)												
アミン系触媒	DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.05	1
	TEDA												
生産条件		標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件
未硬化時特性	SOD粘度	73	66	63	77	71	74	70	75	70	78	68	79
	SOD粘度バラツキ(%)	14	17	17	16	18	17	15	18	13	17	14	17
	貯蔵安定性(増粘率)	14	11	19	16	17	23	16	18	15	23	15	27
	垂下性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	TFT(23℃)	38	55	52	43	42	38	39	58	41	34	58	22
接着性	初期接着発現性(48h)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	耐熱接着性(110℃x2W)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	貯安後接着発現性(48h)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	促進硬化接着性	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

[0099]

[表4]

第2表(その3)		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
脱水ペースト状混合物		95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
芳香族ポリイソシアネート	MDI	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	TDI												
金属触媒	Bi触媒(U600)	0.005	0.06				0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	Ti触媒(TC-750)			0.005	0.02	0.06							
脂肪族ポリイソシアネート	HDI-ビュレット体	2	2	2	2	2	2				2	2	
	HDI-イソシアヌレート体							2	2	2			
	HDI-TMP変性体												2
	TDI変性体(比較)												
アミノシラン化合物	KBM573(芳香族)	1	1	1	1	1	6	1	1	1		1	1
	KBM903(脂肪族)										1		
	KBM803(メルカプト・比較)												
(比較)反応生成物1													
(比較)反応生成物2													
スズ系触媒	Sn触媒(U810)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	Bi触媒(U600・比較)												
	Ti触媒(TC-750・比較)												
アミン系触媒	DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		0.3
	TEDA											0.3	
生産条件		標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件	同時添加1	同時添加2	標準生産条件	標準生産条件	標準生産条件
未硬化時特性	SOD粘度	63	90	66	80	87	75	80	77	79	73	77	79
	SOD粘度バラツキ(%)	26	18	24	28	16	21	29	22	25	15	12	23
	貯蔵安定性(増粘率)	22	16	19	25	14	18	22	19	20	25	28	25
	垂下性	0	1	0	0	1	1	0	0	1	2<	2<	1
	TFT(23℃)	53	44	55	41	43	73	42	45	42	34	32	30
接着性	初期接着発現性(48h)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	耐熱接着性(110℃x2W)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	貯安後接着発現性(48h)	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
	促進硬化接着性	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

[0100] 第２表に示した各成分の詳細は以下のとおりである。

・脱水ペースト状混合物：上記のとおり製造した脱水ペースト状混合物

[0101] （芳香族ポリイソシアネート）

・ＭＤＩ：ジフェニルメタンジイソシアネート（コスモネートＰＨ、三井化学社製）

・ＴＤＩ：トリレンジイソシアネート（コスモネートＴ－８０、三井化学社製）

[0102] （金属触媒）

・Ｂｉ触媒：無機ビスマス（ネオスタンＵ－６００、日東化成社製）

・Ｔｉ触媒：チタンアセト酢酸エチルキレート（オルガチックスＴＣ－７５０、マツモトファインケミカル社製）

[0103] （脂肪族ポリイソシアネート）

・ＨＤＩ－ビウレット体：上記式（７）で表される、ヘキサメチレンジイ

ソシアネート（ＨＤＩ）のビウレット体（Ｄ１６５Ｎ、三井化学社製）

・ＨＤＩ－イソシアヌレート体：上記式（８）で表される、ＨＤＩのイソシアヌレート体、三井化学社製タケネートＤ１７０Ｎ

・ＨＤＩ－ＴＭＰ変性体：上記式（５）で表されるＨＤＩ－ＴＭＰ付加体（合成品）。なお、合成は、ＨＤＩを予め添加したフラスコ内に、ＮＣＯ／ＯＨが２．０となる当量比でＴＭＰを撹拌しながら滴下し、その後、８０℃で２４時間反応させることにより行った。

・ＴＤＩ変性体：トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）のイソシアヌレート体、デスモジュール１３５１、バイエル社製

[0104] （アミノシラン化合物）

・ＫＢＭ５７３：Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社製

・ＫＢＭ９０３：３－アミノプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社製

・ＫＢＭ８０３：３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、信越化学工業社製

[0105] ・（比較）反応生成物１：上記ＨＤＩ－ビウレット体２質量部と、上記ＫＢＭ５７３：１質量部とを混合し、得られた混合物を５０℃の条件下で１０時間反応させて製造した化合物。得られた化合物をそのまま反応生成物１として使用した。

・（比較）反応生成物２：上記ＨＤＩ－イソシアヌレート体２質量部と、上記ＫＢＭ５７３：１質量部とを混合し、得られた混合物を５０℃の条件下で１０時間反応させて製造した化合物。得られた化合物をそのまま反応生成物２として使用した。

[0106] （スズ系触媒）

・Ｓｎ触媒：ジオクチル錫ジラウレート（ネオスタンＵ－８１０、日東化成社製）

・Ｂｉ触媒：上記Ｂｉ触媒と同様

・Ｔｉ触媒：上記Ｔｉ触媒と同様

[0107] （アミン系触媒）

・ＤＭＤＥＥ：ジモルフォリノジエチルエーテル（サンアプロ社製）

・ＴＥＤＡ：トリエチレンジアミン（ＤＡＢＣＯ、エアプロダクツ社製）

[0108] 第２表に示すように、本発明のウレタン組成物は、所望の効果が得られることが確認された。また、本発明のウレタン組成物の製造方法によれば、所望の効果が得られることが確認された。

[0109] 金属触媒の違いについて実施例１と実施例１６とを比較すると、ビスマス系触媒を含有する実施例１はチタン系触媒を含有する実施例１６よりも、組成物の粘度が低く、粘度のばらつきが小さく、貯蔵安定性に優れ、ＴＦＴが短かった。

[0110] 生産条件の違いについて実施例１９と実施例２０とを比較すると、標準生産条件で生産した実施例１９は、優れた接着性を維持しつつ、同時添加１で生産した実施例２０よりもタックフリータイムを短くすることができた。

また、実施例１９と実施例２１とを比較すると、実施例１９は、同時添加２で生産した実施例２１よりも、耐垂下性に優れた。

[0111] これに対して、脂肪族ポリイソシアネートを使用しない比較例１は、接着性が低かった。

アミノシラン化合物を使用せず代わりにメルカプトシランを使用する比較例２は、接着性が低かった。

スズ系触媒を使用しない比較例３、４は、接着性が低かった。

脂肪族ポリイソシアネート及びアミノシラン化合物を使用せず代わりに脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物との反応生成物を使用する比較例５、６は、接着性が低かった。

脂肪族ポリイソシアネートを使用しない比較例７は、接着性が低かった。

アミノシラン化合物を使用しない比較例８は、接着性が低かった。

請求の範囲

[請求項1] ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、前記ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去する、混合・脱水工程によって得られる脱水ペースト状混合物と、

芳香族ポリイソシアネートと、

ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、

脂肪族ポリイソシアネートと、

アミノシラン化合物と、

スズ系触媒と、

アミン系触媒とを含有する、一液湿気硬化型のウレタン組成物。

[請求項2] 前記アミノシラン化合物がイミノ基を有し、前記イミノ基が少なくとも１個の芳香族炭化水素基に結合する、請求項１に記載のウレタン組成物。

[請求項3] 前記アミノシラン化合物の含有量が、前記脱水ペースト状混合物と前記芳香族ポリイソシアネートとの合計含有量１００質量部に対して、０．２～５．０質量部である請求項１又は２に記載のウレタン組成物。

[請求項4] ポリオール化合物を含有する液体成分と充填剤を含有する粉体成分とを混合してペースト状混合物を得、前記ペースト状混合物中の残存水分の少なくとも一部を除去して脱水ペースト状混合物を得る、混合・脱水工程と、

前記脱水ペースト状混合物に、

芳香族ポリイソシアネートと、

ビスマス系触媒及びチタン系触媒からなる群から選ばれる少なくとも１種の金属触媒と、

脂肪族ポリイソシアネートと、

アミノシラン化合物と、

スズ系触媒と、

アミン系触媒とを混合して、一液湿気硬化型のウレタン組成物を製造する混合工程とを有する、ウレタン組成物の製造方法。

[請求項5] 前記混合工程は、

前記脱水ペースト状混合物に、前記芳香族ポリイソシアネートを混合する混合工程１と、

前記混合工程１の後、前記金属触媒と、前記脂肪族ポリイソシアネートと、前記アミノシラン化合物とを混合する混合工程２と

前記混合工程２の後、前記スズ系触媒と、前記アミン系触媒とを混合する混合工程３とを有する、請求項４に記載のウレタン組成物の製造方法。

[請求項6] 前記混合工程２において、前記脂肪族ポリイソシアネートを混合した後、前記アミノシラン化合物を混合する、請求項５に記載のウレタン組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/066863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G18/72(2006.01)i, *C08G18/16*(2006.01)i, *C08G18/38*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08L75/04*(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, C08K3/00-13/08, C08L75/00-75/16, C09D175/00-175/16, C09J175/00-175/16, C09K3/10, C08J3/20-3/22

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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.
A	JP 2014-231549 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 December 2014 (11.12.2014), (Family: none)	1-6
A	WO 2014/097905 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), & JP 2014-122256 A & US 2015/0315435 A1	1-6
A	WO 2014/097907 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), & JP 2014-122257 A & US 2016/0130386 A1	1-6

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 September 2016 (02.09.16)	13 September 2016 (13.09.16)
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/JP2016/066863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-213781 A (Auto Chemical Industry Co., Ltd.), 17 August 2006 (17.08.2006), (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６６８６３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/72(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L75/04(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G18/00－18/87,　C08K3/00－13/08,　C08L75/00－75/16,　C09D175/00－175/16, C09J175/00－175/16,　C09K3/10,　C08J3/20－3/22

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
A	JP 2014-231549 A (横浜ゴム株式会社) 2014.12.11 (ファミリーなし)	1－6
A	WO 2014/097905 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.06.26 & JP 2014-122256 A & US 2015/0315435 A1	1－6
A	WO 2014/097907 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.06.26 & JP 2014-122257 A & US 2016/0130386 A1	1－6

☑　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	国際調査報告の発送日
０２．０９．２０１６	１３．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　９４５６
前田　孝泰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
A	JP 2006-213781 A（オート化学工業株式会社）2006.08.17（ファミリーなし）	1－6