

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6965744号
(P6965744)

(45) 発行日 令和3年11月10日 (2021. 11. 10)

(24) 登録日 令和3年10月25日 (2021. 10. 25)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 3/20 (2006. 01)	C O 8 J 3/20 C F F D
C O 8 G 18/08 (2006. 01)	C O 8 G 18/08 O 3 8
C O 8 G 18/16 (2006. 01)	C O 8 G 18/16
C O 8 G 18/28 (2006. 01)	C O 8 G 18/28 O 9 O
C O 8 G 18/38 (2006. 01)	C O 8 G 18/38 O 9 3
請求項の数 3 (全 20 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-523642 (P2017-523642)	(73) 特許権者	000006714
(86) (22) 出願日	平成28年6月7日 (2016. 6. 7)		横浜ゴム株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2016/066863		東京都港区新橋5丁目36番11号
(87) 国際公開番号	W02016/199751	(74) 代理人	100152984
(87) 国際公開日	平成28年12月15日 (2016. 12. 15)		弁理士 伊東 秀明
審査請求日	令和1年6月4日 (2019. 6. 4)	(74) 代理人	100148080
(31) 優先権主張番号	特願2015-117655 (P2015-117655)		弁理士 三橋 史生
(32) 優先日	平成27年6月10日 (2015. 6. 10)	(72) 発明者	荒木 公範
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		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
		審査官	前田 孝泰
		最終頁に続く	

(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) 【特許請求の範囲】

【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

、

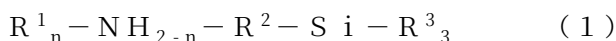
脂肪族ポリイソシアネートと、

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し、

前記アミノシラン化合物が、下記式(1)で表される化合物である、ウレタン組成物の製造方法。



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く、3個の R^3 のうち1個又は2個の R^3 がアルコキシ基である場合

、残りのR³はアルキル基である。

【請求項2】

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1に記載のウレタン組成物の製造方法。

【請求項3】

10

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2に記載のウレタン組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【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。

20

【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。

30

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】

40

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。

50

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。

10

20

30

40

50

【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。

10

【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。

20

【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。

30

（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。

40

【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。

50

ポリエーテルポリオール重量平均分子量は、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。

10

【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。

20

【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。

30

【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、粉碎シリカ、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。

40

【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

50

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、攪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。

10

【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(TMXI)、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ポリイソシアネートが挙げられる。

20

【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。

30

【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。

40

【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】

50

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。

10

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(TMHI)、リジンイソシアネート、ノルボルナンイソシアネート(NBDI)、トランスシクロヘキサ-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-1,4-ジイソシアネート(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(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。

20

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。

30

【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。

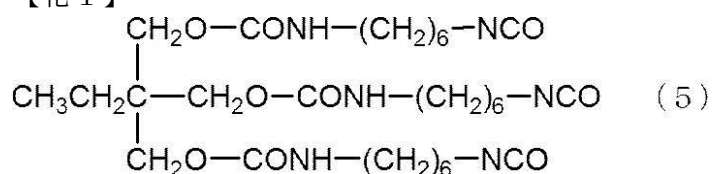
【0038】

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。

40

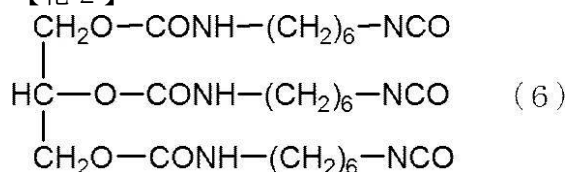
【0039】

【化 1】



【0040】

【化 2】



10

【0041】

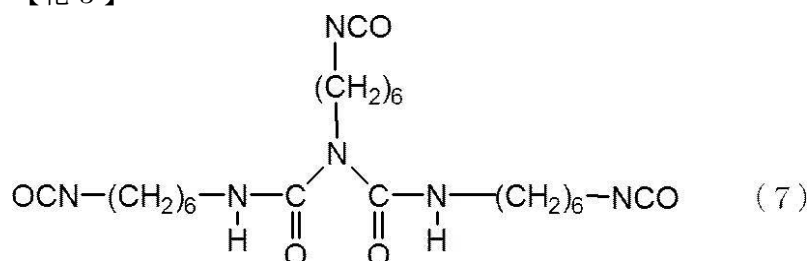
脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体としては、例えば、HDIのアロファネート体が挙げられる。

【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】

20

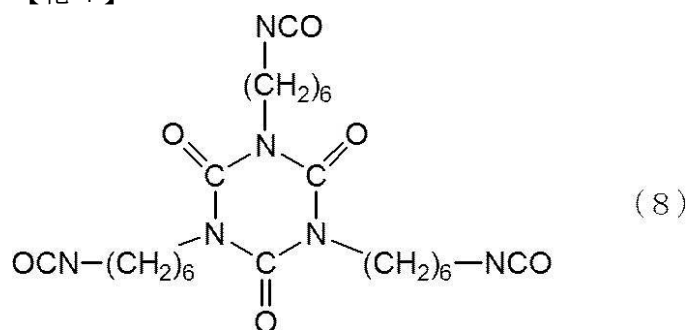


【0043】

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。

30

【化 4】



40

【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使用することができる。

50

【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。

10

【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。

20

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。

30

【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。

40

【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。

$$\text{R}^1_n\text{-NH}_{2-n}\text{-R}^2\text{-Si-R}^3_3 \quad (1)$$

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

50

のR³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。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【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。

50

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-ジアザビスクロ〔5. 4. 0〕ウンデセン-1, 1, 4-ジアザビスクロ〔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。

10

【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。

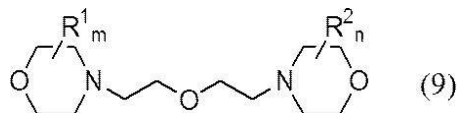
ジモルフォリノジエチルエーテル構造において、モルフォリン環が有する水素原子が置換基で置換されていてもよい。置換基は特に制限されない。例えば、アルキル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。

20

【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】



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。

30

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。

40

【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

～＋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、攪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

10

20

30

40

50

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。

10

【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。

20

【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。

30

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

40

【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)

50

・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。 10

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

20

【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

30

【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

40

【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。 50

【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。

$$\text{SOD粘度のばらつき}(\%) = [(\text{最大値} - \text{最小値}) / \text{平均値}] \times 100$$

【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べたつきを確認した。

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時間において、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
接着性	TFT(23°C)	38	55	52	43	42	38	39	58	41	34	58	22
	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°Cx2W)	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】

10

20

【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
アミノシラン化合物	TDI変性体(比較)												
	KBM573(芳香族)	1	1	1	1	1	6	1	1	1		1	1
	KBM903(脂肪族)										1		
(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粘度パラソキ(%)	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
接着性	TFT(23℃)	53	44	55	41	43	73	42	45	42	34	32	30
	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-ビュレット体：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)のビュレット体(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を攪拌しながら滴下し、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)

・ K B M 5 7 3 : 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

・ K B M 9 0 3 : 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

・ K B M 8 0 3 : 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 H D I-ビウレット体 2 質量部と、上記 K B M 5 7 3 : 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 H D I-イソシアヌレート体 2 質量部と、上記 K B M 5 7 3 : 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)

・ S n 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)

・ B i 触媒 : 上記 B i 触媒と同様

・ T i 触媒 : 上記 T i 触媒と同様

【0107】

(アミン系触媒)

・ D M D E E : ジモルフォリノジエチルエーテル (サンアプロ社製)

・ T E D A : トリエチレンジアミン (D A B C O、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、T F T 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。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>C 0 8 G</i>	<i>18/72</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i>	<i>18/72</i> <i>0 4 0</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>3/013</i>	<i>(2018.01)</i>	<i>C 0 8 K</i>	<i>3/013</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>75/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i>	<i>75/04</i>
<i>C 0 9 J</i>	<i>175/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 9 J</i>	<i>175/04</i>

(56)参考文献 特開 2 0 1 4－2 3 1 5 4 9 (J P, A)
国際公開第 2 0 1 4／0 9 7 9 0 5 (W O, A 1)
国際公開第 2 0 1 4／0 9 7 9 0 7 (W O, A 1)
特開 2 0 0 6－2 1 3 7 8 1 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

<i>C 0 8 G</i>	<i>1 8／0 0－</i>	<i>1 8／8 7</i>
<i>C 0 8 K</i>	<i>3／0 0－</i>	<i>1 3／0 8</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>7 5／0 0－</i>	<i>7 5／1 6</i>
<i>C 0 9 D</i>	<i>1 7 5／0 0－</i>	<i>1 7 5／1 6</i>
<i>C 0 9 J</i>	<i>1 7 5／0 0－</i>	<i>1 7 5／1 6</i>
<i>C 0 9 K</i>	<i>3／1 0</i>	
<i>C 0 8 J</i>	<i>3／2 0－</i>	<i>3／2 2</i>
<i>C A p l u s／R E G I S T R Y (S T N)</i>		