

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298640

(P2005-298640A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 5/00	C09D 5/00	4 J O 3 8
C09D 175/04	C09D 175/04	
C09D 183/04	C09D 183/04	
C09D 201/00	C09D 201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2004-115464 (P2004-115464)	(71) 出願人	390008866 サンスター技研株式会社 大阪府高槻市明田町7番1号
(22) 出願日	平成16年4月9日(2004.4.9)	(71) 出願人	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
		(74) 代理人	100068526 弁理士 田村 恭生
		(74) 代理人	100126778 弁理士 品川 永敏
		(72) 発明者	真山 義範 大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター 技研株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス面用プライマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、自動車窓ガラスの車体への接着に際し用いられ、特にプライマー塗布後のオープンタイムを長期に設定しても、十分プライマー性能を保持できるガラス面用プライマー組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のガラス面用プライマー組成物は、シランカップリング剤、ポリイソシアネートとシラン化合物の反応生成物、皮膜形成用バインダーおよびカーボンブラックを有機溶剤に溶解もしくは分散せしめて成るプライマー組成物において、組成物全量中0.001～2重量%のビスマストリスオクトエートを添加したことを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

シランカップリング剤、ポリイソシアネートとシラン化合物の反応生成物、皮膜形成用バインダーおよびカーボンブラックを有機溶剤に溶解もしくは分散せしめて成るプライマー組成物において、組成物全量中0.001～2重量%のビスマストリスオクトエートを添加したことを特徴とするガラス面用プライマー組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はガラス面用プライマー組成物、更に詳しくは、自動車のフロントガラスやリヤガラスを車体に直接接着するのに適用され、特に該プライマー塗布後のオープンタイムを長期（概して3ヶ月以上）にわたって設定しても、十分プライマー性能を保持できるプライマー組成物に関する。

【背景技術と発明が解決しようとする課題】

【0002】

この種自動車窓ガラスの車体への接着には、一般に湿気硬化性ポリウレタン系接着剤が汎用されているが、接着性向上のため、従来より、たとえばポリエステルポリウレタン；アクリル樹脂などの皮膜形成用バインダー；シランカップリング剤；ポリイソシアネート；紫外線や可視光線を遮蔽または吸収するカーボンブラック等を有機溶剤に配合して成る

10

20

プライマー組成物が使用されていた。
しかし、該プライマー塗布後接着剤塗布までのオープンタイム中に、ポリエステルポリウレタンやポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基が大気中の水分と反応を起す結果、接着促進に有効なイソシアネート基数の減少、いわゆるプライマー表面の失活により、十分なプライマー性能が発揮できなくなるという事態を招く。なお、このようなプライマー表面の失活は概して、オープンタイム24時間以内で見られる現状にあった。

【0003】

このため、オープンタイムの長期化が望まれ、たとえば別ラインで予めプライマーを塗布した状態で7日間以上の保管後でも、十分にプライマー性能を発揮できることが望まれつつあった。こうした状況下、かかる要望に適するプライマーとして、たとえば「側鎖にアルコキシシリル基と水酸基を持った、メチルメタクリレートおよびブチルメタクリレート含有のアクリル重合体を主成分とし、これにシランカップリング剤やカーボンブラック等を加え、有機溶剤に溶解もしくは分散したプライマー組成物」（特許文献1参照）や、「1次プライマーとして、たとえば水添ポリブタジエン樹脂とポリイソシアネートを反応させて得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、アクリル樹脂溶液を加えたものと；2次プライマーとして、たとえばポリイソシアネート溶液にポリエステル樹脂溶液を加えたものとを併用するプライマー組成物」（特許文献2参照）が提案されている。

30

【0004】

【特許文献1】特開2001-64470公報（2～5頁）

40

【特許文献2】特開2000-63768公報（2～4頁）

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上述の要望を満足すべきため、また上記提案プライマー組成物に優るとも劣らない、より長期にわたるオープンタイムを設定しても十分なプライマー性能を発揮でき、特に実用面で極めて重要な接着耐久性にも寄与しうるガラス面用プライマー組成物を提供するため鋭意研究を進めたところ、上記特許文献1および2並びに他の特許文献、たとえば特公昭57-33318号公報などに記載される、各種のプライマー成分や皮膜形成用バインダー、その他の配合成分の中から、以下に示す適当に採択した成分の配合物

50

に、一般にイソシアネート基の熱によるブロック解除の触媒として、あるいはオルガノシロキサンの硬化触媒として公知の“ビスマストリスオクトエート”を特定量添加すれば、貯蔵安定性に何ら支障なく、所期目的のガラス面用プライマー組成物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、シランカップリング剤、ポリイソシアネートとシラン化合物の反応生成物（以下、シラン変性ポリイソシアネートと称す）、皮膜形成用バインダーおよびカーボンブラックを有機溶剤に溶解もしくは分散せしめて成るプライマー組成物において、組成物全量中0.001～2%（重量%、以下同様）のビスマストリスオクトエートを添加したことを特徴とするガラス面用プライマー組成物を提供するものである。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明のガラス面用プライマー組成物によれば、塗布後接着剤塗布までの長期にわたる、概して3ヶ月以上ものオープンタイムを設定しても、プライマーとしての接着促進機能が低下せず、しかも接着耐久性にも十分寄与することができる。このように、フロントガラスやリヤガラスに予め塗布しておき、所定の期間内で保管すれば、従来必要であったオープンタイムの管理が不要となり、かついわゆるウインド工程でのプライマー塗布工程およびその装置やスペースを削除でき、ウインド工程の簡素化を図ることができる。

【0008】

本発明で用いるシランカップリング剤としては、たとえば -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル) -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。使用量は通常、組成物全量中2～15%の範囲で選定すればよい。

20

【0009】

本発明で用いるシラン変性ポリイソシアネートは、ポリイソシアネート（たとえばトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル、トリレンジイソシアネート、デスモジュールN、コロネートHL等）とシラン化合物〔たとえばアミノメチルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル)アミノメチルトリメトキシシラン、アミノメチルジエトキシシラン、N-(-アミノエチル)メチルトリブトキシシラン、 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アミノイソブチルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N-ビス(-ヒドロキシエチル) -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(-アミノエチル) -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(-アミノエチル) -アミノ -メチルプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3,4-エポキシシクロヘキシルエチルメチルジメトキシシラン等の反応によって製造され、使用量は通常、組成物全量中2～10%の範囲で選定すればよい。

30

40

【0010】

本発明で用いる皮膜形成用バインダーとしてはポリエステル、ポリエステルウレタン、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。特にアクリル樹脂が耐候性に優れるので望ましい。バインダーの使用量は通常、組成物全量中2～10%の範囲で選定すればよい。

本発明で用いるカーボンブラックの使用量は通常、組成物全量中2～15%の範囲で選定すればよい。

50

【0011】

本発明で用いる有機溶剤としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ミネラルスピリット、トルエン、キシレン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、アセトン、n-ヘキサン、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。

【0012】

本発明で用いるビスマストリスオクトエートの使用量は、組成物全量中0.001~2%、好ましくは0.01~1.0%の範囲で選定する。0.001%未満では、プライマーのオープンタイムを延長する効果が得られず、また2%を超えると、貯蔵安定性が損なわれる傾向となる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明に係るガラス面用プライマー組成物は、上記所定量のシランカップリング剤、シラン変性ポリイソシアネート、皮膜形成用バインダー、カーボンブラックおよびビスマストリスオクトエートを有機溶剤に溶解もしくは分散した系で構成され、さらに必要に応じて、無機顔料、有機染顔料、紫外線吸収剤、充填剤、増粘剤、可塑剤、ポリエステル、ポリエステルウレタン、エポキシ樹脂等を適量加えてもよい。

【実施例】

【0014】

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

20

実施例1~4

(1) シラン変性ポリイソシアネートの製造

末端にイソシアネート基(NCO)を3個有する分子量約690のポリイソシアネート(武田薬品(株)製「タケネートD-120N」)270gを、メチルエチルケトン(MEK)330g中ジブチル錫ジラウレート1gの存在下、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン160gと、70℃で20時間反応させて、遊離NCO含有量0.7%のシラン変性ポリイソシアネートを得る。

【0015】

(2) プライマー組成物の調製

上記(1)のシラン変性ポリイソシアネート7部(重量部、以下同様)、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン3部、N-(γ -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン2部、ビニルトリメトキシシラン2部、カーボンブラック10部、アクリル樹脂7部およびエポキシ樹脂2部を、MEK72部に溶解もしくは分散せしめた系に、下記部数(含有量)のビスマストリスオクトエートを加える。

30

実施例	ビスマストリスオクトエート
1	0.1部 (約0.095%)
2	0.2部 (約0.19%)
3	0.01部 (約0.0095%)
4	1部 (約0.94%)

【0016】

比較例1

実施例1~4/(2)において、ビスマストリスオクトエートを省略する以外は、同様にしてプライマー組成物を得る。

比較例2

実施例1~4/(2)において、ビスマストリスオクトエートの代わりにジブチル錫ジラウレート0.1部を用いる以外は、同様にしてプライマー組成物を得る。

比較例3

実施例1~4/(2)において、ビスマストリスオクトエートの代わりにジブチル錫ビスアセチルアセトネート0.1部を用いる以外は、同様にしてプライマー組成物を得る。

40

【0017】

50

性能試験

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 ~ 3 のプライマー組成物について、下記の性能試験を行い、結果を表 1 に示す。

(1) 手剥離接着性 (オープンタイム性能)

フロート板ガラス上に各プライマー組成物を白刷毛にて約 20 g/m^2 の量で塗布し、直ちに 35、90% RH の雰囲気下で 90 日間放置 (オープンタイム設置) した後、さらに湿気硬化性ポリウレタン系接着剤 (サンスター技研 (株) 製「ペンギンシール # 560」) を 3 mm 厚となるように塗布し、20、65% RH × 3 日間の養生硬化後、下記の条件を経て手剥離接着性試験を行なう。

【0018】

条件

室温硬化：20、65% RH × 6 日

加熱老化：80 × 10 日

水浸漬老化：40 水 × 10 日

ウインドウォッシュ液老化：50% 水希釈品、20 × 10 日

短時間水浸漬老化：20、65% RH × 3 時間 + 40 水 × 3 日

促進耐候性：サンシャインウエザオメータ 1000 時間

【0019】

(2) 貯蔵安定性

各プライマー組成物を 150 mL 用金属缶に密封し、40 × 20 日間放置した後、プライマーの粘度変化をフォードカップ No. 4 にて測定する。

【0020】

【表 1】

		実 施 例				比 較 例		
		1	2	3	4	1	2	3
(1) 手 剥 離 接 着 性	室温硬化	CF100	CF100	CF100	CF100	PS20	PS30	PS30
	加熱老化	CF100	CF100	PS80	CF100	PS100	PS100	PS100
	水浸漬老化	CF100	CF100	PS10	CF100	PS50	PS50	PS50
	ウインドウォッシュ液 老化	CF100	CF100	CF100	CF100	PS20	PS20	PS30
	短時間水浸漬 老化	CF100	CF100	CF100	CF100	PS20	PS20	PS20
	促進耐候性	CF100	CF100	PS50	CF100	PS60	PS80	PS60
(2) 貯蔵安定性	○ 初期値 + 1 秒	○ 初期値 + 1 秒	○ 初期値 + 1 秒	△ 初期値 + 3 秒	○ 初期値 + 1 秒	× ゲル化	× ゲル化	

表中、

CF100：接着剤の凝集破壊 100%

PS：プライマー / 接着剤の界面破壊で、PS80 は界面破壊 80%、凝集破壊 20% を意味する。

フロントページの続き

(72)発明者 義本 恭之

大阪府高槻市明田町7番1号 サンスター技研株式会社内

(72)発明者 渡辺 治行

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 4J038 CB001 CE031 CG141 DD001 DE001 DG121 DH001 DL031 HA026 JA02
JA03 JA26 JA33 JA56 JB18 JC30 JC34 JC35 JC36 JC38
KA06 NA23 NA26 PA07 PC03