

(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
2017年1月26日(26.01.2017)



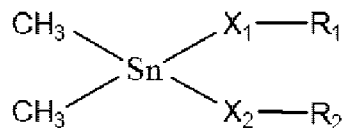
(10) 国際公開番号

WO 2017/014185 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01) C09J 11/04 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
C08G 18/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070995
- (22) 国際出願日: 2016年7月15日(15.07.2016)
- (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 2015-143179 2015年7月17日(17.07.2015) 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3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))

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 接着剤組成物及びその製造方法



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an adhesive composition having excellent adhesiveness to a board having poor adhesiveness. The present invention is a one-component, moisture-curable adhesive composition and a production method therefor, said adhesive composition containing: a preliminary composition obtained by mixing a urethane prepolymer, an aliphatic isocyanate A, and an amino silane compound B; and a dimethyl tin catalyst indicated by formula (1). In formula (1), X₁ and X₂ each independently indicate a divalent heteroatom and R₁ and R₂ each independently indicate a hydrocarbon group that may have a heteroatom.

(57) 要約: 本発明は難接着塗板との接着性に優れる接着剤組成物の提供を目的とし、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、下記式(1)で表されるジメチルスズ触媒とを含有する、1液湿気硬化型の接着剤組成物、及び、その製造方法である。式(1)中、X₁、X₂はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、R₁、R₂はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。



WO 2017/014185 A1

明 細 書

発明の名称： 接着剤組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は接着剤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）。また、特許文献１には、組成物には、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ラウレート等の硬化促進剤を配合してもよいことが記載されている。

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] 本発明者は、特許文献1を参考にして、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ラウレートのような、スズ原子に結合するアルキル基が炭素原子数2以上の化合物を含有する組成物を製造し、これをプライマーを使用しない難接着塗板に対して使用して評価したところ、このような組成物と難接着塗板との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、難接着塗板との接着性に優れた接着剤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

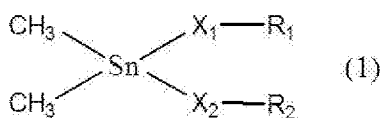
[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ウレタンプレポリマーと、脂肪族イソシアネートAと、アミノシラン化合物Bとを混合して得られた予備組成物と、所定の触媒とを含有することによって、難接着塗板との接着性が良好となることを見出し、本発明を完成させた。

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、

下記式(1)で表されるジメチルスズ触媒とを含有する、1液湿気硬化型の接着剤組成物。

[化1]



式(1)中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

2. 2価のヘテロ原子が、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記1に記載の接着剤組成物。

3. X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、

R_1 及び R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基である、上記1又は2に記載の接着剤組成物。

4. X_1 及び X_2 が酸素原子であり、

R_1 及び R_2 が、カルボニル基を有するアルキル基である、上記1又は2に記載の接着剤組成物。

5. ジメチルスズ触媒の含有量が、ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.001～0.3質量部である、上記1～4のいずれかに記載の接着剤組成物。

6. 脂肪族イソシアネートAが、ヘキサメチレンジイソシアネートと3官能以上のポリオールとの反応物、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体及びヘキサメチレンジ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種のヘキサメチレンジイソシアネート変性体である、上記1～5のいずれかに記載の接着剤組成物。

7. アミノシラン化合物B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1～6のいずれかに記載の接着剤組成物。

8. 更に、第3級アミンを含有する、上記1～7にいずれかに記載の接着剤組成物。

9. 予備組成物が、更にフィラーを含有する、上記1～8のいずれかに記載の接着剤組成物。

10. 予備組成物が、更に可塑剤を含有する、上記1～9のいずれかに記載の接着剤組成物。

[0008] 11. 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、

予備組成物と上記式(1)で表されるジメチルスズ触媒とを混合して、上記1～7(又は10)のいずれかに記載の接着剤組成物を製造する混合工程2とを有する、接着剤組成物の製造方法。

12. 混合工程1において、更に、フィラー及び可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する、上記11に記載の接着剤組成物の製造

方法。

13. 混合工程2において、更に、第3級アミンを使用する、上記11又は12に記載の接着剤組成物の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明の接着剤組成物は、難接着塗板との接着性に優れる。

本発明の製造方法によれば、難接着塗板との接着性に優れる接着剤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

[0010] 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。

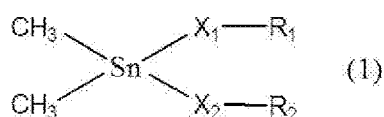
本明細書において、難接着性塗板との接着性により優れることを、本発明の効果により優れる、又は、接着性により優れるという。

[0011] 本発明の接着剤組成物は、

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、

下記式(1)で表されるジメチルスズ触媒とを含有する、1液湿気硬化型の接着剤組成物である。

[化2]



式(1)中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

[0012] 本発明の接着剤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、およそ以下のとおりと推測される。

所定のジメチルスズ触媒はジオクチルスズ触媒よりも活性が高く、所定のジメチルスズ触媒を含有することによって本発明の接着剤組成物は、水との反応による接着剤自体の硬化よりも、水以外の活性水素（例えば、塗板）との結合を生成しやすいと本発明者は推測する。これによって本発明の接着剤組成物は難接着塗板に対する接着性に優れると考えられる。

[0013] [接着剤組成物]

以下、本発明の接着剤組成物に含有される各成分について詳述する。

<ウレタンプレポリマー>

本発明の接着剤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。

[0014] 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、ノルボルナジイソシアネート（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。

[0015] 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、硬化物の物性が良好理由から、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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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（ゲル浸透クロマトグラフィー：Gel Permeation Chromatographyの略称）法（溶媒：テトラヒドロフラン（THF）を使用）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。

[0020] 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、ポリプロピレンポ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。

[0021] 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。

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。

[0022] <脂肪族イソシアネートA>

本発明の接着剤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。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。

[0023] 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-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(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。

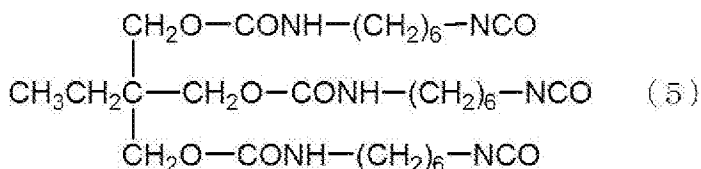
脂肪族イソシアネートAは、接着性により優れ、特に硬化時の環境の違いによる接着性の幅が大きい(つまり、硬化時の環境(例えば温度環境)の違いに関わらず接着性に優れる)という観点から、脂肪族ポリイソシアネートの変性体が好ましい。

[0024] 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。

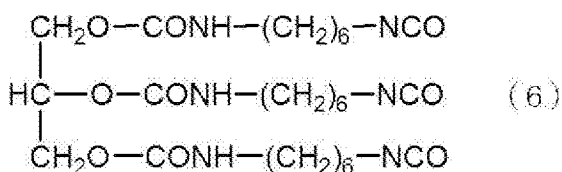
[0025] 脂肪族イソシアネート変性体 a に使用される脂肪族ポリイソシアネートは、1 分子中に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する脂肪族炭化水素化合物であれば特に制限されない。例えば、脂肪族ポリイソシアネート b と同様のものが挙げられる。なかでも、接着性により優れ、添加量による発泡が起きにくいという観点から、直鎖状の脂肪族ポリイソシアネートであるのが好ましく、HDI がより好ましい。

[0026] 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。

[0027] [化3]



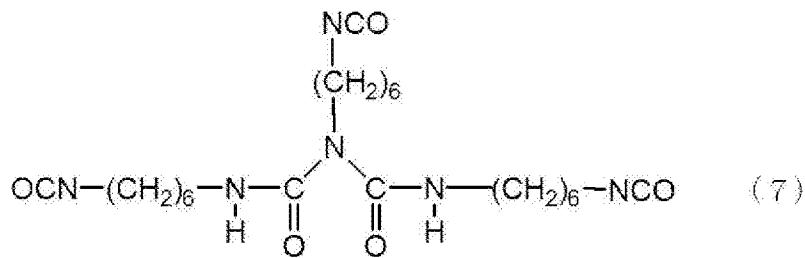
[0028] [化4]



[0029] 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。

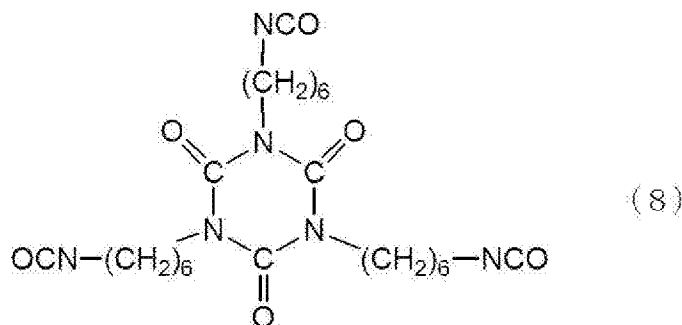
[0030] 脂肪族ポリイソシアネートのビウレット体としては例えば、HDI のビウレット体が挙げられる。具体的には例えば、下記式 (7) で表される化合物が好適に挙げられる。

[化5]



[0031] 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6]



[0032] 脂肪族イソシアネートAは、耐熱接着性、配管安定性に優れるという観点から、HDIのビウレット体、HDIのイソシアヌレートが好ましく、HDIのビウレット体がより好ましい。

[0033] 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。

[0034] 脂肪族イソシアネートAの量は、接着性により優れ、硬化物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、3.0～8.0質量部であるのがさらに好ましい。

[0035] <アミノシラン化合物B>

本発明の接着剤組成物に使用されるアミノシラン化合物Bは、アミノ基(—NH₂)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。上記アミノ基又は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。

[0036] 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。

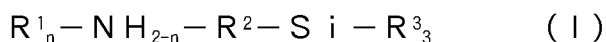
加水分解性シリル基としては例えば、アルコキシシリル基が挙げられる。具体的には例えば、メトキシシリル基（モノメトキシシリル基、ジメトキシシリル基、トリメトキシシリル基）、エトキシシリル基（モノエトキシシリル基、ジエトキシシリル基、トリエトキシシリル基）が挙げられる。

[0037] 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。

[0038] 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、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を有し、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。

[0039] 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。

[0040] 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、トリメチ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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] アミノシラン化合物Bの量は、接着性により優れ、未硬化物の貯蔵安定性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、0.3～5質量部であるのがより好ましく、0.8～3質量部であるのが更に好ましい。

[0044] (フィラー)

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、接着剤のチクソ性、接着剤塗布後の深部硬化性、硬化後の物性に優れる。

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白色充填材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。

[0045] 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、硬化物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、１０～１５０質量部であるのが好ましく、３０～１００質量部であるのがより好ましい。

[0046] 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。

[0047] 白色充填材の量は、硬化時の深部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、５～８０質量部であるのが好ましく、１０～５０質量部であるのがより好ましい。

[0048] （可塑剤）

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、接着剤組成物の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（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。

[0049] 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、５～１００質量部であるのが好ましく、１０～５０質量部であるのがより好ましい。

[0050] 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。つまり、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とを含む。また、予備組成物は更にフィラー及び可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことができる。

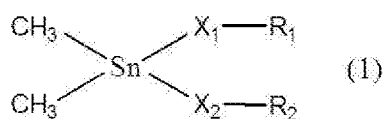
予備組成物中において、ウレタンプレポリマーとアミノシラン化合物Ｂとが反応してもよい。また、脂肪族イソシアネートＡとアミノシラン化合物Ｂとが反応してもよい。

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。

[0051] ＜ジメチルスズ触媒＞

本発明の接着剤組成物に含有されるジメチルスズ触媒は、下記式（１）で表される化合物である。

[化７]



式（１）中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に２価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

[0052] ２価のヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。

[0053] 炭化水素基が有してもよいヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子が挙げられる。

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。

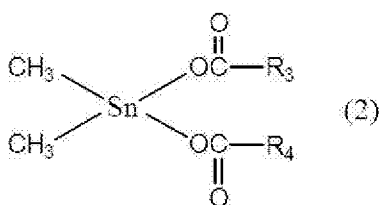
炭化水素基が有する炭素原子又は水素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。置換基としては、例えば、カルボニル基、エステル結合が挙げられる。炭化水素基が有する炭素原子のうち、上記炭化水素基の両末端以外に位置する炭素原子が置換基と置き換わってもよい。

[0054] (ジメチルスズジカルボキシレート)

ジメチルスズ触媒は、触媒活性に優れ、貯蔵後の組成物の粘度の上昇を抑制できるという観点から、式(1)において、 X_1 及び X_2 が酸素原子であり、 R_1 及び R_2 が、カルボニル基を有するアルキル基であり、上記酸素原子が上記カルボニル基と結合してエステル結合を形成するジメチルスズジカルボキシレートが好ましい。

[0055] ジメチルスズジカルボキシレートとしては例えば、下記式(2)で表されるジメチルスズジカルボキシレートが挙げられる。

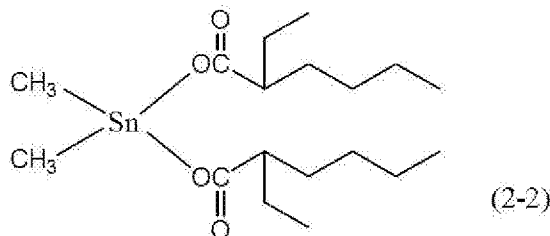
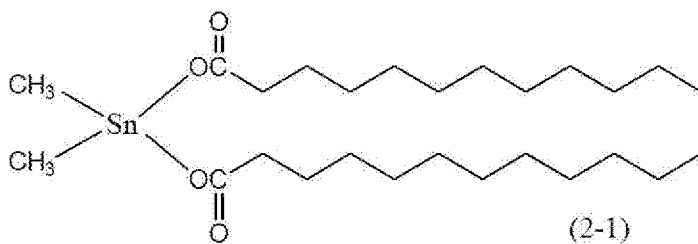
[化8]



式(2)中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

具体的なジメチルスズジカルボキシレートとしては、例えば、下記式(2-1)で表されるジメチルスズジラウレート；下記式(2-2)で表されるジメチルスズジオクテートが挙げられる。

[化9]



[0056] (チオ系ジメチルスズ触媒)

ジメチルスズ触媒は、接着性により優れ、(触媒自体の)安定性と触媒活性のバランス、配管安定性に優れ、貯蔵後の組成物の粘度の上昇を抑制できるという観点から、式(1)において、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基であるチオ系ジメチルスズ触媒であるのが好ましい。この場合、 R_1 及び R_2 は同じでも異なってもよい。

なお、 R_1 及び R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基であることは、 R_1 及び R_2 が無置換のアルキル基であること、又は、 R_1 及び R_2 がエステル結合を有するアルキル基であることを意味する。

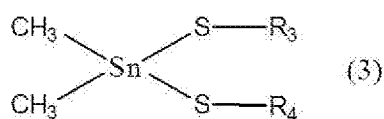
また、エステル結合を有するアルキル基において、上記アルキル基が有する炭素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。置換基としては、例えば、カルボニル基、エステル結合が挙げられる。アルキル基が有する炭素原子のうち、上記アルキル基の両末端以外に位置する炭素原子が置換基と置き換わってもよい。

[0057] ・ジメチルスズジメルカプチド

式(1)において、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 が無置換のアルキル基であるチオ系ジメチルスズ触媒としては、例えば、ジメチルスズジメルカプチドが挙げられる。

[0058] ジメチルスズジメルカプチドとしては例えば、下記式（３）で表されるジメチルスズジメルカプチドが挙げられる。

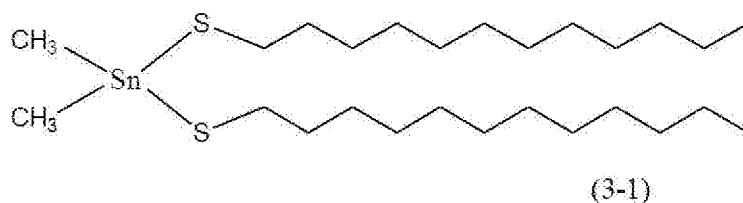
[化10]



式（３）中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

[0059] 具体的なジメチルスズジメルカプチドとしては例えば、下記式（３－１）で表されるジメチルスズジドデカシルメルカプチド、ジブチルスズジオクタシルメルカプチドが挙げられる。

[化11]

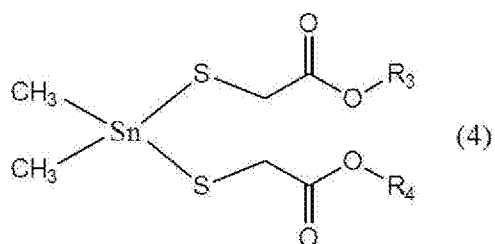


[0060] ・ジメチルスズジチオグリコレート

式（１）において、 X_1 及び X_2 が硫黄原子であり、 R_1 及び R_2 がエステル結合を有するアルキル基であるジメチルスズ触媒としては、例えば、ジメチルスズジチオグリコレートが挙げられる。

[0061] ジメチルスズジチオグリコレートとしては例えば、下記式（４）で表されるジメチルスズジメルカプチドが挙げられる。

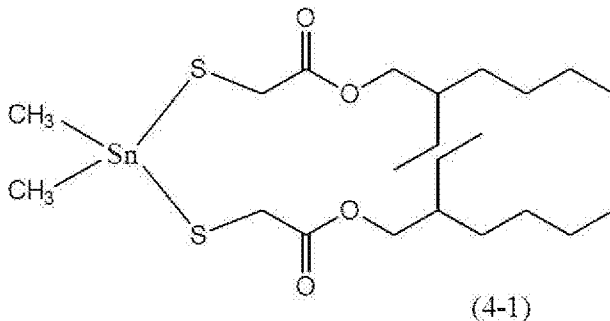
[化12]



式（４）中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

[0062] 具体的なジメチルスズジチオグリコレートとしては例えば、下記式（４－１）で表されるジメチルスズビス（２－エチルヘキシルチオグリコレート）が挙げられる。

[化13]



[0063] ジメチルスズ触媒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。またジメチルスズ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。

[0064] ジメチルスズ触媒の含有量は、接着性により優れ、硬化性、未硬化物の貯蔵安定性、配管安定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、０．０００５～１．０質量部であるのが好ましく、０．００５～０．５質量部がより好ましく、０．０１～０．３質量部が更に好ましい。

[0065] （第３級アミン）

本発明の接着剤組成物は、更に、第３級アミンを含有することができる。

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、テトラメチルブタンジアミン、トリエタノールアミンのような鎖状アミン；

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、ピリジン、ピコリン、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、N, N'-ジメチルピペラジン、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)エーテルのような、第3級アミンを構成する窒素原子が環構造の一部を形成するアミン；

ビス(ジメチルアミノエチル)エーテルのようなエーテル結合を有するアミン；

N, N-ジメチルベンジルアミン、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のような環構造と第3級アミンとを有する化合物等が挙げられる。

第3級アミン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、塗布時の塗膜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であるのが好ましい。

[0066] 第3級アミンはアミノシラン化合物を含まないのが好ましい態様の1つとして挙げられる。

[0067] 第3級アミンの含有量は、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、0.01～2.0質量部であるのが好ましい。

[0068] (その他の成分)

本発明の接着剤組成物は、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、例えば、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、ジメチルスズ触媒及び第3級アミン以外の触媒、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更に含有すること

ができる。添加剤の量は適宜決めることができる。

[0069] 本発明の接着剤組成物の製造方法としては、例えば、後述する本発明の接着剤組成物の製造方法が挙げられる。

[0070] 本発明の接着剤組成物は、1液型である。

本発明の接着剤組成物は、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 $-20\sim+50^{\circ}\text{C}$ の条件下で硬化することができる。

本発明の接着剤組成物は、環境温度が $-20^{\circ}\text{C}\sim+5^{\circ}\text{C}$ のような低温であっても、難接着塗板に対する接着性に優れる。

[0071] 本発明の接着剤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接着剤組成物を被着体に適用することができる。

本発明の接着剤組成物は難接着塗板に使用することができる。難接着塗板に塗布されている塗料は特に制限されない。例えば、アクリル／シラン系塗料が挙げられる。なお本明細書において、A／B系塗料は、A系塗料及びB系塗料を意味する。難接着塗板に塗布されている塗料が例えばアクリル／シラン系塗料である場合、難接着塗板に塗布されている塗料はアクリル系塗料及びシラン系塗料である。

また本発明の接着剤組成物は難接着塗板以外の塗板に対する接着性に優れる。難接着塗板以外の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。難接着塗板以外の塗板に使用される塗装としては例えば、ウレタン塗料、酸／エポキシ系塗料、アクリル／メラミン系塗料が挙げられる。

[0072] [接着剤組成物の製造方法]

本発明の接着剤組成物の製造方法について以下に説明する。

本発明の接着剤組成物の製造方法（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、

予備組成物と上記式（１）で表されるジメチルスズ触媒とを混合して、本発明の接着剤組成物を製造する混合工程２とを有する、接着剤組成物の製造方法である。

[0073] 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。

[0074] 混合工程１において、更にフィラー及び可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも１種の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可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも１種を使用する場合、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可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも１種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、フィラー及び可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも１種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。

[0075] 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。

[0076] 次に、混合工程２において、予備組成物とジメチルスズ触媒とを混合して、本発明の接着剤組成物を製造する。

混合工程２において使用されるジメチルスズ触媒は上記式（１）で表されるジメチルスズ触媒と同様である。

[0077] 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。

本発明の接着剤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。

本発明の接着剤組成物が更に第 3 級アミンを含有する場合、第 3 級アミンを混合工程 2 において使用するのが好ましい態様の 1 つとして挙げられる。

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>

まず、混合工程 1 において、下記第 1 表の混合工程 1 に示す各成分を同表に示す組成（質量部）で用いて、これらを横型ミキサーで 40～70℃、2 kPa 以下の条件下で 1 時間混合し、予備組成物を製造した。上記のとおり製造された予備組成物をそのまま混合工程 2 に用いた。

なお、混合工程 1 において、イソシアネート化合物と、シラン化合物と、第 2 表に示される、ウレタンプレポリマー以外の各成分とは、第 2 表に示されるウレタンプレポリマーに同時に添加され混合された。

[0079] 次に、混合工程 2 において、上記予備組成物に、下記第 1 表の混合工程 2 に示す各成分を同表に示す組成（質量部）で用いて、これらを横型ミキサーで 40～70℃、2 kPa 以下の条件下で混合し、組成物を製造した。

[0080] <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。

[0081] ・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 6 mm、高さ 10 mm 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 10 mm 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。上記値を第1表の垂下性の欄に示した。上記値が小さいほど耐垂下性に優れる。

[0082] ・粘度上昇率

（初期粘度）

上記のとおり製造した組成物のSOD粘度（初期粘度）を、JASO M 338-89に準拠して、圧力粘度計（ASTM D 1092）を用いて測定した。

（貯蔵後の粘度）

また、上記のとおり製造した組成物を容器に入れ、窒素ガスで空気を置換して、容器を密封し、40℃で7日間貯蔵した後の組成物のSOD粘度（Pas）を測定した。貯蔵後の粘度の測定方法は上記と同様である。

（粘度上昇率の算出及び評価基準）

初期粘度、貯蔵後の粘度から、粘度上昇率（初期粘度に対する、増加した粘度の比）を算出した。

粘度上昇率が30%以下である場合、粘度安定性（貯蔵安定性）に優れると評価できる。

[0083] ・耐熱接着性

（耐熱接着性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、プライマー処理済み、プライマーは商品名MS-90、横浜ゴム社製）を1枚準備した。

上記のとおり製造した各組成物を室温下で上記ガラスに塗布した。

塗布後各ガラス上の組成物を厚さ 5 mm まで圧着し、23℃、50%相対湿度の条件下で72時間硬化させた後、120℃環境下に7日間放置し、耐熱接着性評価用サンプルとした。

[0084] (手剥離試験)

上記のとおり得られた耐熱接着性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、硬化後の組成物が凝集破壊した場合を「CF」と表示した。この場合耐熱接着性に非常に優れる。

また硬化後の組成物がプライマーとの界面で界面剥離した場合、これを「PS」と表示した。この場合、耐熱接着性が低い。

[0085] ・配管安定性

上記のとおり製造された組成物を、ホース（直径5mm、長さ20cm、商品名チューコーフローチューブ、中興化成社製、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製）に空気が入らないように充填し、充填後ホースを密閉し、密閉されたホースを50℃の条件下に1週間置いた。

1週間後、ホースを室温に戻し、ホースの中央を輪切りにし、未硬化の組成物をホースから除いて、ホース内を観察した。

ホース内に組成物が残らなかった場合を配管安定性に優れると評価して、これを「○」と表示した。

組成物がホースの内面から中心に向かって硬化した場合、ホースの切断面において、ホースの内面上の任意の点から、ホースの切断面の中心への方角に向かって、硬化した組成物の厚みを測定した。厚みが大きいほど配管安定性が低い。

[0086] ・接着性1

(接着性1を評価するためのサンプルの作製)

鋼板にアクリル／シラン系塗料が塗布された難接着塗板を準備した。

上記難接着塗板に、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、5℃、50%相対湿度の条件下で7日間養生して、組成物を

硬化させて、サンプルを作製した。硬化後の組成物の厚さは5 mmであった。上記のとおり作製されたサンプルを、接着性1を評価するためのサンプルとする。

[0087] (剥離試験)

上記のとおり作製されたサンプルが有する硬化後の組成物の一端を把持して、20℃の条件下で、硬化後の組成物を難接着塗板から180度剥離する剥離試験を行い、破壊状態を観察した。

硬化物が凝集破壊した場合を接着性に優れると評価し、これを「CF」と表示した。

硬化物が界面剥離した場合を接着性が低いと評価し、これを「AF」と表示した。

[0088] ・接着性2

(接着性2を評価するためのサンプルの作製)

鋼板にアクリル／シラン系塗料が塗布された難接着塗板を準備した。

また、上記のとおり製造した各組成物を、50℃、95%相対湿度の条件下で14日間貯蔵して、貯蔵後の組成物を準備した。

上記難接着塗板に、プライマーを用いず、直接上記のとおり準備した貯蔵後の組成物を塗布し、5℃、50%相対湿度の条件下で7日間養生して、組成物を硬化させて、サンプルを作製した。硬化後の組成物の厚さは5 mmであった。上記のとおり作製されたサンプルを、接着性2を評価するためのサンプルとする。

[0089] 接着性2を評価するためのサンプルを用いる他は、接着性1における剥離試験と同様の剥離試験を行った。評価基準も接着性1と同様である。

[0090]

[表1]

第1表(その1)				比較例							
				1	2	3	4	5	6	7	8
混合工程1											
	接着剤ベース材			200	200	200	200	200	200	200	200
イソシアネート化合物	脂肪族イソシアネートA1		DI65N								
	脂肪族イソシアネートA2		DI70N					6	6	6	6
	(比較)芳香族イソシアネート		DM1351				6				
シラン化合物	(比較)メルカプトシラン		KBM802					2			
	アミノシラン化合物B1		KBM573				2		2	2	2
脂肪族イソシアネートA2とアミノシラン化合物B1との反応物				8	8	8					
混合工程2											
金属触媒	(比較)ビスマス触媒		U600	0.01					0.01		
	(比較)ジオクチルスズ触媒		U810		0.01					0.01	
	(比較)ジブチルスズ触媒		U100			0.01					0.01
	ジメチルスズ触媒1 (カルボキシレート)		UL-22								
	ジメチルスズ触媒2 (メルカプチド)		UL-28								
アミン触媒	ジメチルスズ触媒3 (チオグリコレート)		UL-54				0.01	0.01			
	アミン触媒1		TEDA								
	アミン触媒2		DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
垂下性				0	0	0	0	2	0	0	0
粘度上昇率(%)				15	15	15	15	28	15	15	15
耐熱接着性				CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
配管安定性				○	○	○	○	○	○	○	○
接着性1				AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF
接着性2				AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF	AF

[0091]

[表2]

第1表(その2)				実施例								
				1	2	3	4	5	6	7	8	9
混合工程1												
	接着剤ベース材			200	200	200	200	200	200	200	200	200
イソシアネート化合物	脂肪族イソシアネートA1	D165N	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
	脂肪族イソシアネートA2	D170N										
	(比較)芳香族イソシアネート	DM1351										
シラン化合物	(比較)メルカプトシラン	KBM802										
	アミノシラン化合物B1	KBM573	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
脂肪族イソシアネートA2とアミノシラン化合物B1との反応物												
混合工程2												
金属触媒	(比較)ビスマス触媒	U600										
	(比較)ジオクチルスズ触媒	U810										
	(比較)ジブチルスズ触媒	U100										
	ジメチルスズ触媒1 (カルボキシレート)	UL-22	0.001	0.01	0.3							
	ジメチルスズ触媒2 (メルカプチド)	UL-28				0.001		0.01		0.3		
	ジメチルスズ触媒3 (チオグリコレート)	UL-54					0.001		0.01		0.3	
	アミン触媒											
	アミン触媒1	TEDA										
	アミン触媒2	DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
垂下性			0	0	0	0	0	0	0	0	0	
粘度上昇率(%)			12	15	24	14	10	17	12	25	22	
耐熱接着性			CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	
配管安定性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	
接着性1			CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	
接着性2			CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	

[0092]

[表3]

第1表(その3)				実施例				
				10	11	12	13	14
混合工程1								
	接着剤ベース材			200	200	200	200	200
	イソシアネート化合物	脂肪族イソシアネートA1	D165N	6	6	6	6	6
		脂肪族イソシアネートA2	D170N					
		(比較)芳香族イソシアネート	DM1351					
	シラン化合物	(比較)メルカプトシラン アミノシラン化合物B1	KBM802 KBM573	2	2	2	2	2
脂肪族イソシアネートA2とアミノシラン化合物B1との反応物								
混合工程2								
	金属触媒	(比較)ビスマス触媒	U600	0.01	0.5	0.5	0.5	0.01
		(比較)ジオクチルスズ触媒	U810					
		(比較)ジブチルスズ触媒	U100					
		ジメチルスズ触媒1 (カルボキシレート)	UL-22					
		ジメチルスズ触媒2 (メルカプチド)	UL-28					
		ジメチルスズ触媒3 (チオグリコレート)	UL-54					
	アミン触媒	アミン触媒1	TEDA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		アミン触媒2	DMDEE					
	垂下性			0	0	0	0	3
	粘度上昇率(%)			15	32	35	28	15
耐熱接着性			CF	PS	PS	PS	PS	
配管安定性			○	2.5mm	1.8mm	○	1.5mm	
接着性1			CF	CF	CF	CF	CF	
接着性2			CF	CF	CF	CF	CF	

[0093] 第1表に示す各成分の詳細は以下のとおりである。

- ・接着剤ベース材：後述するもの
- ・脂肪族イソシアネートA1：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)
- ・脂肪族イソシアネートA2：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
- ・芳香族イソシアネート：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

- [0094] ・メルカプトシラン：3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、KBM-802、信越化学工業社製
- ・アミノシラン化合物B1：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
- ・脂肪族イソシアネートA2とアミノシラン化合物B1との反応物：上記の脂肪族イソシアネートA2：6質量部とアミノシラン化合物B1：2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脂肪族イソシアネートA2とアミノシラン化合物B1との反応物として使用した。
- [0095] ・ビスマス触媒：無機ビスマス（ネオスタンU-600、日東化成社）
- ・ジオクチルスズ触媒：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）
- ・ジブチルスズ触媒：ジブチル錫ジラウレート（ネオスタンU-100、日東化成社製）
- [0096] ・ジメチルスズ触媒1：ジメチルスズジラウレート（商品名UL-22、モメンティブ社製）
- ・ジメチルスズ触媒2：ジメチルスズジドデカシルメルカプチド（商品名UL-28、モメンティブ社製）
- ・ジメチルスズ触媒3：ジメチルスズビス（2-エチルヘキシルチオグリコレート）（商品名UL-54、モメンティブ社製）
- [0097] ・アミン触媒1：トリエチレンジアミン（DABCO、エアプロダクツ社製）
- ・アミン触媒2：ジモルフォリノジエチルエーテル（サンアプロ社製）
- [0098] 第1表に示した接着剤ベース材には下記第2表に示す成分が同表に示す組成（質量部）で使用された。

[表4]

第2表	
ウレタンプレポリマー	100
カーボンブラック	50
炭酸カルシウム	30
可塑剤	20

[0099] 第2表に示す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（重量平均分子量2000）500g、ポリオキシプロピレントリオール（重量平均分子量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）、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。

・カーボンブラック：N220、新日化カーボン社製

・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）

・可塑剤：フタル酸ジイソノニル（DINP、ジェイプラス社製）

[0100] 第1表に示す結果から、脂肪族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し、ジメチルスズ触媒以外の金属触媒を含有する比較例1～3は、難接着塗板との接着性が低かった。

脂肪族イソシアネートを含有せず代わりに芳香族イソシアネートを含有する比較例4は、難接着塗板との接着性が低かった。

アミノシラン化合物を含有せず代わりにメルカプトシランを含有する比較例5は、難接着塗板との接着性が低かった。

ジメチルスズ触媒以外の金属触媒を含有する比較例6～8は、難接着塗板との接着性が低かった。

[0101] これに対して、本発明の接着剤組成物は、所望の効果が得られることが確認された。

脂肪族イソシアネートの構造について実施例7と14とを比較すると、H

D I のビウレット体を含有する実施例 7 のほうが、H D I のイソシアヌレート体を含有する実施例 1 4 よりも、耐垂下性、粘度安定性、耐熱接着性、配管安定性に優れることが確認された。

[0102] ジメチルスズ触媒の構造について実施例 1、4、5 の粘度上昇率を比較すると、ジメチルスズ触媒がチオグリコレートの構造を有する場合、粘度上昇率が最も低いことが確認された。実施例 2、6、7 の比較、実施例 3、8、9 の比較、実施例 1 1 ~ 1 3 の比較も同様の結果を示した。

また、ジメチルスズ触媒の構造について実施例 1 1 ~ 1 3 の配管安定性を比較すると、ジメチルスズジカルボキシレート、ジメチルスズジチオメルカプチド、ジメチルスズジチオグリコレートの順で配管安定性に優れ、ジメチルスズジチオグリコレートが最も配管安定性に優れた。

[0103] ジメチルスズ触媒の含有量について実施例 1 0 と 1 2 とを比較すると、ジメチルスズ触媒の含有量がウレタンプレポリマー 1 0 0 質量部に対して 0.5 質量部未満であるほうが、耐熱接着性、配管安定性に優れることが確認された。

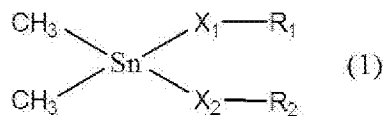
ジメチルスズ触媒の含有量について実施例 1 ~ 3 を比較すると、ジメチルスズ触媒の含有量が少ないほうが粘度上昇率が低いことが確認された。実施例 4、6、8 の比較、実施例 5、7、9 の比較、及び、実施例 1 0、1 2 の比較も同様の結果を示した。

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、

下記式（1）で表されるジメチルスズ触媒とを含有する、1液湿気硬化型の接着剤組成物。

【化1】



式（1）中、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に2価のヘテロ原子を表し、 R_1 、 R_2 はそれぞれ独立にヘテロ原子を有してもよい炭化水素基を表す。

【請求項2】 前記2価のヘテロ原子が、酸素原子及び硫黄原子からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】 前記 X_1 及び前記 X_2 が硫黄原子であり、
前記 R_1 及び前記 R_2 が、無置換の又はエステル結合を有するアルキル基である、請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】 前記 X_1 及び前記 X_2 が酸素原子であり、
前記 R_1 及び前記 R_2 が、カルボニル基を有するアルキル基である、請求項1又は2に記載の接着剤組成物。

【請求項5】 前記ジメチルスズ触媒の含有量が、前記ウレタンプレポリマー100質量部に対して、0.001～0.3質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項6】 前記脂肪族イソシアネートAが、ヘキサメチレンジイソシアネートと3官能以上のポリオールとの反応物、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体及びヘキサメチレンジ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種のヘキサメチレンジイソシアネート変性体である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

物。

- [請求項7] 前記アミノシラン化合物B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1～6のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項8] 更に、第3級アミンを含有する、請求項1～7にいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項9] 前記予備組成物が、更にフィラーを含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項10] 前記予備組成物が、更に可塑剤を含有する、請求項1～9のいずれか1項に記載の接着剤組成物。
- [請求項11] 前記ウレタンプレポリマーと前記脂肪族イソシアネートAと前記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、
前記予備組成物と前記ジメチルスズ触媒とを混合して、請求項1～7のいずれか1項に記載の接着剤組成物を製造する混合工程2とを有する、接着剤組成物の製造方法。
- [請求項12] 前記混合工程1において、更に、フィラー及び可塑剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する、請求項11に記載の接着剤組成物の製造方法。
- [請求項13] 前記混合工程2において、更に、第3級アミンを使用する、請求項11又は12に記載の接着剤組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J175/04(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/24(2006.01)i, C08G18/30(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(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)

C09J1/00-201/10, C08G18/00-18/87

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2001/053423 A1 (Sunstar Engineering Inc.), 26 July 2001 (26.07.2001), claims; page 3; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2005-530016 A (Crompton GmbH), 06 October 2005 (06.10.2005), paragraph [0010] & US 2006/0111516 A1 paragraph [0012] & WO 2004/000906 A1 & EP 1375546 A1 & KR 10-2005-0012286 A & TW 200400210 A	1-13

☒ 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
27 July 2016 (27.07.16)

Date of mailing of the international search report
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/JP2016/070995

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 2001-059008 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 March 2001 (06.03.2001), paragraph [0019]; example 1; comparative example 1 (Family: none)	1-13
A	JP 2000-128949 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 09 May 2000 (09.05.2000), claims; paragraph [0037]; examples & US 6133395 A claims; column 8; examples	1-13
P, A	WO 2016/006501 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 14 January 2016 (14.01.2016), claims; paragraph [0053]; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09J175/04(2006.01)i, C08G18/16(2006.01)i, C08G18/24(2006.01)i, C08G18/30(2006.01)i, C08G18/38(2006.01)i, C09J11/04(2006.01)i, C09J11/06(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. C09J1/00-201/10, C08G18/00-18/87			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1922-1996年 1971-2016年 1996-2016年 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）			
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	WO 2001/053423 A1（サンスター技研株式会社） 2001.07.26, 請求の範囲、第3頁、実施例 （ファミリーなし）	1-13	
A	JP 2005-530016 A（クロムプトン ゲーエムベーパー） 2005.10.06, 段落 [0010] & US 2006/0111516 A1, 段落 [0012] & WO 2004/000906 A1 & EP 1375546 A1 & KR 10-2005-0012286 A & TW 200400210 A	1-13	
☒ 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 27.07.2016		国際調査報告の発送日 13.09.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/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） 松原 宜史	4Z 4162
		電話番号 03-3581-1101 内線	3480

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 2001-059008 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2001.03.06, 段落 [0019]、実施例1、比較例1 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2000-128949 A (横浜ゴム株式会社) 2000.05.09, 特許請求の範囲、段落 [0037]、実施例 & US 6133395 A, 請求の範囲、第8欄、実施例	1-13
P, A	WO 2016/006501 A1 (横浜ゴム株式会社) 2016.01.14, 請求の範囲、段落 [0053]、実施例 (ファミリーなし)	1-13