

(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)

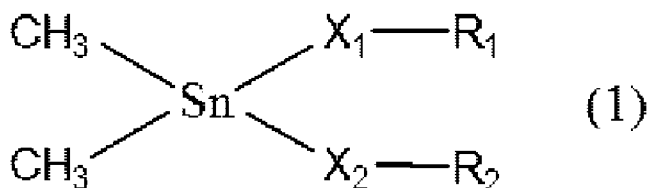


(10) 国際公開番号
WO 2017/014192 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/10 (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/JP2016/071021
 - (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 2015-143084 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1号 Tokyo (JP).
 - (72) 発明者: 荒木 公範 (ARAKI Kiminori); 〒2548601 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
 - (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
 - (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(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



(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 including a urethane prepolymer and a reaction product from an aliphatic isocyanate A and an amino silane compound B or a monoterpene alcohol; 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またはモノテルペンアルコールとの反応物とを含む予備組成物と、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 2017/014192 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、湿気硬化を利用した一液ウレタン樹脂組成物が接着剤等として広く利用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、「数平均分子量が1000以上7000以下のポリエーテルトリオールとポリエーテルジオールとの混合物に4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートをイソシアネート基と水酸基との当量比が1.1以上2.5以下の範囲内で反応させて得られるウレタンプレポリマーを含む予備組成物と、

3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランとヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体とをイソシアネート基とアミノ基との当量比が1.5/1.0以上9.0/1.0以下の範囲内で付加させて得られる接着付与剤Aと、

有機錫化合物と、を含み、

上記接着付与剤Aの含有量が上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して2質量部以上10質量部以下であり、

上記有機錫化合物の含有量が上記ウレタンプレポリマー100質量部に対して0.001質量部以上0.5質量部以下であることを特徴とする樹脂ガラス用ポリウレタン接着剤組成物」が記載されている。また、特許文献1には、有機錫化合物として、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫ラウレート等が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-95759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、このような組成物は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

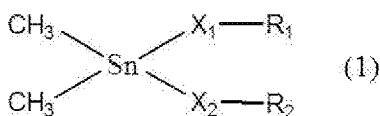
[0006] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、ウレタンプレポリマーと、脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bまたはモノテルペンアルコールとを反応させて得られる反応物とを混合して得られる予備組成物と、所定の触媒とを含有することによって、難接着塗板との接着性が良好となることを見出し、本発明を完成させた。

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またはモノテルペンアルコールとの反応物とを含む予備組成物（又は、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またはモノテルペンアルコールとを反応させて得られる反応物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ピ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反応物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1~10(又は7)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またはモノテルペンアルコールとの反応物とを含む予備組成物と、

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。

応させたものを使用できる。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。

[0015] ウレタンプレポリマーの製造の際に使用されるポリイソシアネートは、分子内にイソシアネート基を2個以上有するものであれば特に限定されない。

ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI；例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート（XDI）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）、トリジンジイソシアネート（TODI）、1,5-ナフタレンジイソシアネート（NDI）、トリフェニルメタントリイソシアネートのような芳香族ポリイソシアネート；

ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（TMHDI）、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート（NBDI）、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（H₆XDI）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 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。

[0019] 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。

[0020] 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ることができる。

[0021] 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て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。

[0022] 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。

[0023] <反応物>

本発明の接着剤組成物に使用される反応物は、脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物B又はモノテルペンアルコールとの反応物である。

脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bとの反応によって、例えば、 $-NH-CO-NH-$ 又は $-NH-CO-N-$ を形成することができる。

脂肪族イソシアネートAとモノテルペンアルコールとの反応によって、例えば、ウレタン結合を形成することができる。

上記反応物は、脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bとの反応物1、及び、脂肪族イソシアネートAとモノテルペンアルコールとの反応物2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。脂肪族イソシアネートAが脂肪族ポリイソシアネート（上記脂肪族ポリイソシアネートは変性体を含む。）である場合、反応物は、上記脂肪族ポリイソシアネートとアミノシラン化合物Bとの反応物3、上記脂肪族ポリイソシアネートとモノテルペンアルコールとの反応物4、及び、上記脂肪族ポリイソシアネート

とアミノシラン化合物Bとモノテルペンアルコールとの反応物5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。

本発明において、反応物は接着付与剤として作用することができる。

[0024] (脂肪族イソシアネートA)

本発明の接着剤組成物において、反応物の製造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。

[0025] 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)、リジンイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、トランスシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(H₆XDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(H₁₂MDI)のような、脂肪族ポリイソシアネート(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。

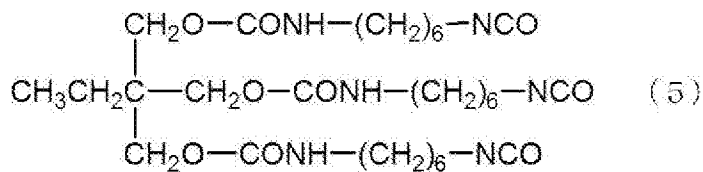
[0026] 脂肪族ポリイソシアネートの変性体は、接着性と硬化後の接着剤の物性バ

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。

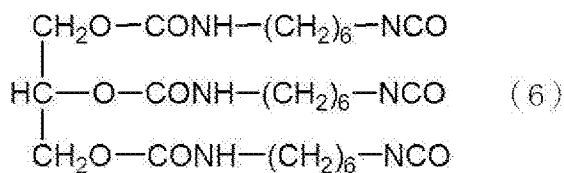
[0027] 脂肪族イソシアネート変性体 a に使用される脂肪族ポリイソシアネートは、1分子中に少なくとも2個のイソシアネート基を有する脂肪族炭化水素化合物であれば特に制限されない。例えば、脂肪族ポリイソシアネート b と同様のものが挙げられる。なかでも、接着性により優れ、添加量による発泡が起きにくいという観点から、直鎖状の脂肪族ポリイソシアネートであるのが好ましく、HDI がより好ましい。

[0028] 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。

[0029] [化3]



[0030] [化4]

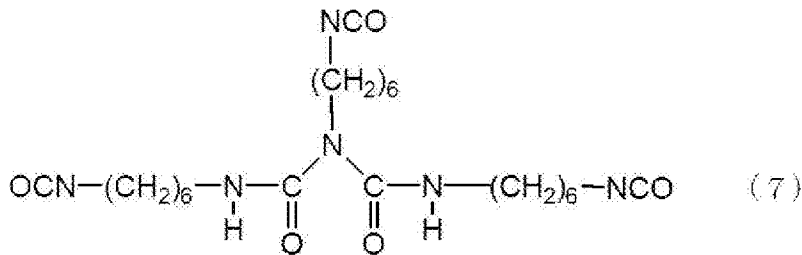


[0031] 脂肪族ポリイソシアネートのアロファネート体としては、例えば、HDI のアロファネート体が挙げられる。

[0032] 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

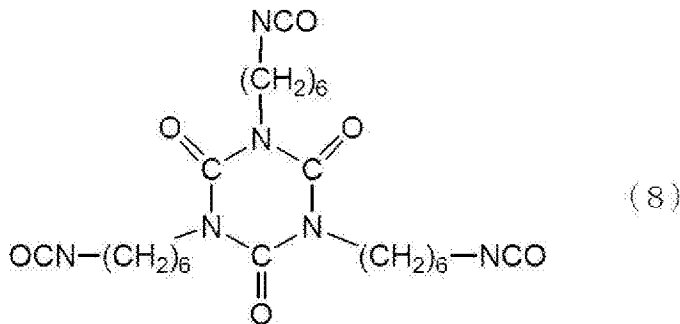
レット体が挙げられる。具体的には例えば、下記式（7）で表される化合物が好適に挙げられる。

[化5]



[0033] 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、HD I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]



[0034] 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、HD Iのビウレット体、HD Iのイソシアヌレートが好ましく、HD Iのビウレット体がより好ましい。

[0035] 脂肪族イソシアネートAはその製造方法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。

[0036] 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、0.8～1.5質量部であるのが好ましく、0.8～1.0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。

[0037] (アミノシラン化合物B)

本発明の接着剤組成物において、反応物の製造に使用することができるアミノシラン化合物B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。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。

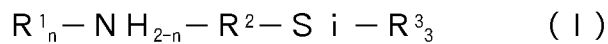
[0038] 加水分解性シリル基は、1つのケイ素原子に少なくとも1つの加水分解性基が結合したものが挙げられる。1つのケイ素原子に1つ又は2つの加水分解性基が結合する場合、同ケイ素原子に結合することができる他の基は特に制限されない。例えば、炭化水素基が挙げられる。炭化水素基は特に制限されないが、アルキル基が好ましい。

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。

[0039] 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。

[0040] 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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] アミノシラン化合物Bはその製造方法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。

[0045] アミノシラン化合物Bの使用量は、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。

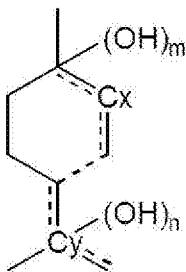
[0046] (モノテルペンアルコール)

本発明の接着剤組成物において、反応物の製造に使用することができるモノテルペンアルコールは、2つのイソプレン単位からなり、ヒドロキシ基を有する化合物をいう。

モノテルペンアルコールは、1分子中に二重結合を1個又は2個有することができる。なお本発明において、モノテルペンアルコールは、モノテルペンアルコールの水素添加物を含むものとする。

[0047] モノテルペンアルコールとしては、例えば、下記式(II)で表される化合物が挙げられる。なお式(II)で表される化合物は水素添加物(水添化合物)であってもよい。

[化7]



(II)

式(II)中、実線と点線の二重線部分は単結合又は二重結合を表し、点線の単線部分は結合がないこと又は単結合を表し、 m 、 n はそれぞれ独立に0又は1であり、 $m+n$ は1である。なお、 C_x 、 C_y は炭素原子を表す。式(II)で表される化合物が二重結合を有する場合、 C_x 、 C_y はそれぞれ1個の二重結合を形成することができる。

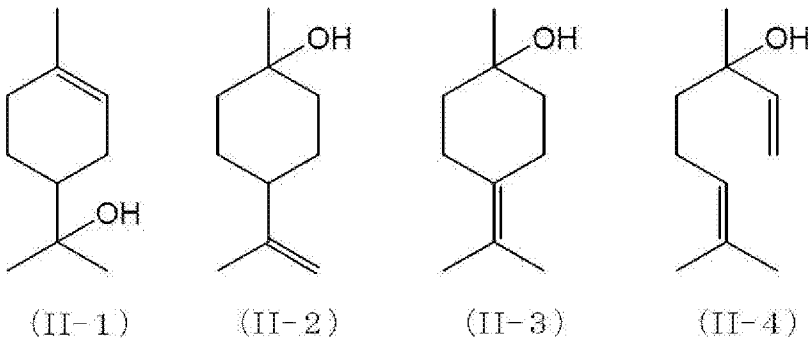
[0048] 点線の単線部分に結合がない場合、モノテルペンアルコールは、鎖状となり、二重結合を2個有してもよい。

点線の単線部分が単結合を表す場合、モノテルペンアルコールは、6員環を有し、二重結合を1個有することができる。

[0049] モノテルペンアルコールとしては、例えば、下記式(II-1)～(II

－４）で表される化合物、これらの水素添加物（水添化合物）が挙げられる。

[化8]



[0050] これらのうち、上記式（II-1）で表される化合物（ α -ターピネオール）、上記式（II-2）で表される化合物（ β -ターピネオール）、上記式（II-3）で表される化合物（ γ -ターピネオール）のようなターピネオールを用いるのが好ましい。

モノテルペンアルコール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。

[0051] モノテルペンアルコールの使用量は、接着性により優れるという観点から、モノテルペンアルコールが有するヒドロキシ基に対する脂肪族イソシアネートAが有するイソシアネート基のモル比（NCO基/OH基）が1.2～3.5となる量であることが好ましい。

[0052] （反応物の調製方法）

反応物は、脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bまたはモノテルペンアルコールとを、例えば、50～100℃で加熱攪拌することによって調製することができる。

なお、必要に応じて、有機錫化合物、有機ビスマス、アミン等のウレタン化触媒を用いることもできる。

反応物は、未反応の、脂肪族イソシアネートA、アミノシラン化合物B又はモノテルペンアルコールを含んでもよい。

[0053] 本発明においては、反応物の含有量は、接着性により優れ、硬化物物性、

未硬化時の貯蔵安定性に優れるという観点から、予備組成物100質量部に対して、0.5～20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い。

[0054] (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。

[0055] 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。

[0056] 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。

[0057] 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。

[0058] (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、ジイソニルフタレート（D I N P）；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が挙げられる。

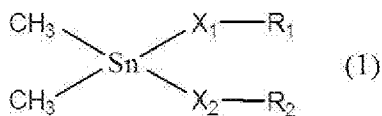
可塑剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0059] 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。

[0060] <<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9]



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。

[0061] 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。

[0062] 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

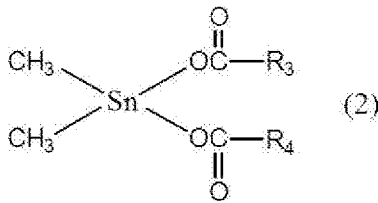
合が挙げられる。炭化水素基が有する炭素原子のうち、上記炭化水素基の両末端以外に位置する炭素原子が置換基と置き換わってもよい。

[0063] (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。

[0064] 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。

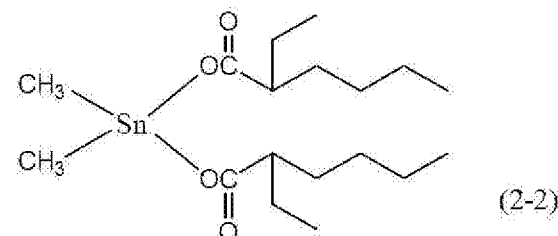
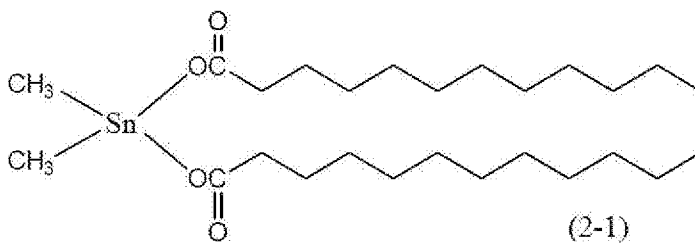
[化10]



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11]



[0065] (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。

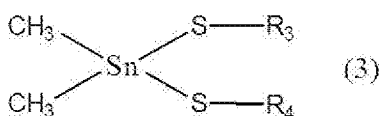
また、エステル結合を有するアルキル基において、上記アルキル基が有する炭素原子の少なくとも1個が、置換基と置き換わってもよい。置換基としては、例えば、カルボニル基、エステル結合が挙げられる。アルキル基が有する炭素原子のうち、上記アルキル基の両末端以外に位置する炭素原子が置換基と置き換わってもよい。

[0066] ・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。

[0067] 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12]

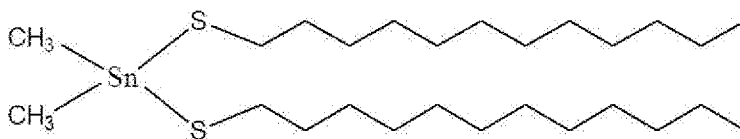


式(3)中、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に炭化水素基を表す。炭化水素基は R_1 及び R_2 で表される炭化水素基と同様である。

[0068] 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

シメルカプチドが挙げられる。

[化13]



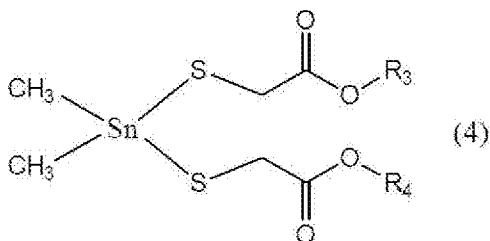
(3-1)

[0069] ・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。

[0070] 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14]

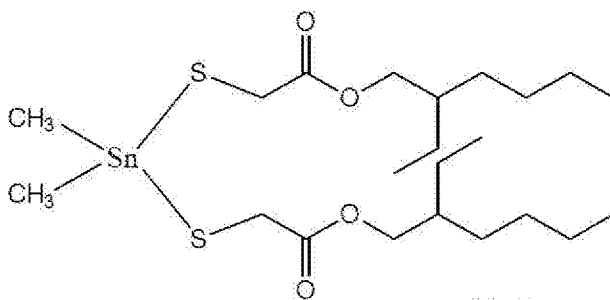


(4)

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。

[0071] 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15]



(4-1)

[0072] ジメチルスズ触媒はその製造方法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て使用することができる。

[0073] 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。

[0074] (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'-(オキシジー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。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] (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、モノテルペンアルコール以外のアルコール、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。

[0078] 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〔接着剤組成物の製造方法〕が挙げられる。

[0079] 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～+50℃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℃～+5℃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。

[0080] 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。

[0081] [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、

脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bまたはモノテルペンアルコールとを反応させて反応物を得る反応工程と、

ウレタンプレポリマーと、反応物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。

[0082] <反応工程>

まず、反応工程において、脂肪族イソシアネートAと、アミノシラン化合物Bまたはモノテルペンアルコールとを反応させて反応物を得る。

反応工程において使用される、脂肪族イソシアネートA、アミノシラン化合物B、モノテルペンアルコールはそれぞれ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、アミノシラン化合物B、モノテルペンアルコールと同様である。

反応物は、脂肪族イソシアネートAとアミノシラン化合物Bまたはモノテルペンアルコールとを、例えば、50～100℃で加熱攪拌することによって得ることができる。

なお、必要に応じて、更に、有機錫化合物、有機ビスマス、アミン等のウレタン化触媒を用いることができる。

反応物は、未反応の、脂肪族イソシアネートA、アミノシラン化合物B又はモノテルペンアルコールを含んでもよい。

[0083] <混合工程1>

次に、混合工程1において、ウレタンプレポリマーと反応物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、反応物は上記と同様である。

[0084] 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反応物とを初めに混合し、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、反応物と、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。

[0085] 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。

[0086] <混合工程 2>

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。

[0087] 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／又は混合工程 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

[0088] 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。

<反応物の調製 (反応工程)>

第 1 表に示すイソシアネート化合物とシラン化合物又はモノテルペンアルコールとを同表に示す量 (質量部) で混合し、得られた混合物を 50℃の条件下で 10 時間反応させて反応物を調製した。

実施例 10 において、モノテルペンアルコール 1 が有するヒドロキシ基に対する脂肪族イソシアネート A 1 が有するイソシアネート基のモル比 (NCO 基 / OH 基) は 3.0 / 0.93 (= 3.2) であった。

実施例 16 において、モノテルペンアルコール 1 が有するヒドロキシ基に対する脂肪族イソシアネート A 2 が有するイソシアネート基のモル比 (NCO 基 / OH 基) は 3.0 / 1.1 (= 2.7) であった。

調製された反応物をそのまま組成物の製造に使用した。

[0089] <組成物の製造>

(混合工程 1)

まず、混合工程 1 において、下記第 1 表の混合工程 1 に示す接着剤ベース材 200 質量部と上述のとおり調製した反応物とを、横型ミキサーで 40～70℃、2 k P a 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。

[0090] (混合工程 2)

次いで、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、40～70℃、2 k P a 以下の条件下で、これらを横型ミキサーで混合し、組成物を製造した。

[0091] <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。

[0092] ・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。

[0093] ・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、J A S O M 338-89 に準拠して、圧力粘度計 (A S T M 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(Pa・s)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。

[0094] ・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5mm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。

[0095] (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。

[0096] ・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。

[0097] ・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5mm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。

[0098] （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。

[0099] ・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5mm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。

[0100] 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。

[0101] [表1]

第1表(その1)				比較例				
				1	2	3	4	5
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					
		脂肪族イソシアネートA2 (比較)芳香族イソシアネート	D170N DM1351	6	6	6	6	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
	モノテルペンアルコール	モノテルペンアルコール1						
混合工程2								
	金属触媒	(比較)ビスマス触媒	U600			0.01		
		(比較)シオクチルスズ触媒	U810				0.01	
		(比較)ジブチルスズ触媒	U100					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					
		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	アミン触媒1	TEDA					
		アミン触媒2	DMDEE	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
垂下性				0	2	0	0	0
粘度上昇率(%)				15	28	15	15	15
耐熱接着性				CF	CF	CF	CF	CF
配管安定性				○	○	○	○	○
接着性1				AF	AF	AF	AF	AF
接着性2				AF	AF	AF	AF	AF

[0102] [表2]

第1表(その2)			実施例									
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
混合工程1												
	接着剤ベース材		200	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 (比較)芳香族イソシアネート	D170N 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	
	モノテルペンアルコール	モノテルペンアルコール1										1.8
混合工程2												
	金属触媒	(比較)ピスマス触媒	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		
	アミン触媒	ジメチルスズ触媒2 (メルカプチド)	UL-28		0.001			0.01		0.3		0.01
		ジメチルスズ触媒3 (テオグリコレート)	UL-54			0.001			0.01		0.3	
		アミン触媒1	TEDA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	アミン触媒2	DMDEE										
	垂下性		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	粘度上昇率(%)		12	14	10	15	17	12	24	25	22	11
	耐熱接着性		CF	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	CF
	接着性2		CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF

[0103] [表3]

第1表(その3)			実施例						
			11	12	13	14	15	16	
混合工程1									
	接着剤ベース材		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						
		脂肪族イソシアネートA2 (比較)芳香族イソシアネート	D170N DM1351	6	6	6	6	6	6
	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	
	モノテルペンアルコール	モノテルペンアルコール1							1.8
混合工程2									
	金属触媒	(比較)ピスマス触媒	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		0.5				
	アミン触媒	ジメチルスズ触媒2 (メルカプチド)	UL-28	0.01		0.5			0.01
		ジメチルスズ触媒3 (テオグリコレート)	UL-54				0.5	0.01	
		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	0	
	粘度上昇率(%)		15	32	35	28	15	12	
	耐熱接着性		CF	PS	PS	PS	PS	CF	
	配管安定性		○	2.5mm	1.8mm	○	1.5mm	○	
	接着性1		CF	CF	CF	CF	CF	CF	
	接着性2		CF	CF	CF	CF	CF	CF	

[0104] 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

[0105] ・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

・モノテルペンアルコール1：ターピネオール、商品名Terpineol C、日本テルペン化学社製

[0106] ・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)

[0107] ・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)

[0108] ・アミン触媒1(TEDA)：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(DMDEE)：ジモルフォリノジエチルエーテル(サン

アプロ社製)

[0109] 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

[0110] 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：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(このとき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)

[0111] 第1表に示す結果から、芳香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する比較例1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とメルカプトシランとの反応物を含有する比較例2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3~5は、難接着塗板との接着性が低かった。

[0112] 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。

ジメチルスズ触媒の構造について実施例1~3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4～6の比較、実施例7～9の比較、及び、実施例12～14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12～14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トド、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。

[0113] ジメチルスズ触媒の含有量について実施例11と13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100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。

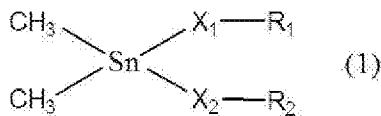
ジメチルスズ触媒の含有量について実施例1、4、7を比較すると、ジメチルスズ触媒の含有量が少ないほうが粘度上昇率が低いことが確認された。実施例2、5、8の比較、実施例3、6、9の比較、及び、実施例11、13の比較も同様の結果を示した。

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またはモノテルペンアルコールとの反応物とを含む予備組成物と、

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ピ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。

[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] 前記脂肪族イソシアネート A と前記アミノシラン化合物 B または前記モノテルペンアルコールとを反応させて前記反応物を得る反応工程と、

前記ウレタンプレポリマーと前記反応物とを混合して前記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/JP2016/071021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C09J175/04(2006.01)i, C08G18/10(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</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) <i>C09J1/00-201/10, C08G18/00-18/87</i>												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2016</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2016</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2016</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016		
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	JP 2014-122256 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims; paragraphs [0031], [0036], [0050]; examples & US 2015/0315435 A1 claims; paragraphs [0056], [0066], [0096]; examples & WO 2014/097905 A1 & CN 104870505 A	1-13										
A	JP 2013-095759 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims; paragraph [0039]; examples (Family: none)	1-13										
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"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	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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											
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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											
"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)	"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											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 28 July 2016 (28.07.16)		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/JP2016/071021

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 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
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
P,A	WO 2015/166610 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; paragraphs [0048] to [0049]; examples (Family: none)	1-13
P,A	JP 2015-212330 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 26 November 2015 (26.11.2015), claims; paragraphs [0066] to [0067]; 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, C08G18/10(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 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		
国際調査で使用了電子データベース（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	JP 2014-122256 A（横浜ゴム株式会社） 2014.07.03, 特許請求の範囲、段落 [0031]、[0036]、 [0050]、実施例 & US 2015/0315435 A1, 請求の範囲、段落 [0056]、[0066]、 [0096]、実施例 & WO 2014/097905 A1 & CN 104870505 A	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 28.07.2016	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 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	4Z 4162

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 2013-095759 A (横浜ゴム株式会社) 2013. 05. 20, 特許請求の範囲、段落 [0039]、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2005-530016 A (クロムプトン ゲーエムベーハー) 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
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
P, A	WO 2015/166610 A1 (横浜ゴム株式会社) 2015. 11. 05, 請求の範囲、段落 [0048] - [0049]、実施例 (ファミリーなし)	1-13
P, A	JP 2015-212330 A (横浜ゴム株式会社) 2015. 11. 26, 特許請求の範囲、段落 [0066] - [0067]、 実施例 (ファミリーなし)	1-13