

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4002010号

(P4002010)

(45) 発行日 平成19年10月31日(2007.10.31)

(24) 登録日 平成19年8月24日(2007.8.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 5/02 (2006.01)

C O 9 J 5/02

C O 9 J 175/04 (2006.01)

C O 9 J 175/04

C O 9 J 183/04 (2006.01)

C O 9 J 183/04

C O 9 K 3/10 (2006.01)

C O 9 K 3/10

D

C O 9 K 3/10

Z

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-235436  
 (22) 出願日 平成10年8月21日(1998.8.21)  
 (65) 公開番号 特開2000-63768(P2000-63768A)  
 (43) 公開日 平成12年2月29日(2000.2.29)  
 審査請求日 平成17年5月20日(2005.5.20)

(73) 特許権者 305032254  
 サンスター技研株式会社  
 大阪府高槻市朝日町3番1号  
 (74) 代理人 100062144  
 弁理士 青山 稔  
 (74) 代理人 100068526  
 弁理士 田村 恭生  
 (74) 代理人 100087114  
 弁理士 齋藤 みのり  
 (74) 代理人 100126778  
 弁理士 品川 永敏  
 (72) 発明者 中田 芳浩  
 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】 ポリオレフィン材料の接着方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオレフィン材料の接着に当り、1次プライマーとして

(i) 主鎖に炭化水素骨格および/またはポリブタジエン骨格を有する樹脂、および

(ii) ポリイソシアネート化合物および/またはアルコキシシラン化合物を主成分とするプライマーを塗布し、次いで2次プライマーとして

(a) ポリイソシアネート化合物および/またはアルコキシシラン化合物、および/または

(b) ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体および塩化ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種

を主成分とするプライマーを塗布した後、湿気硬化性ポリウレタン系接着剤を用いて接着することを特徴とするポリオレフィン材料の接着方法。

【請求項2】

ポリオレフィン材料が、自動車窓ガラスの周縁に用いられるウインドモールである請求項1に記載の接着方法。

【請求項3】

1次プライマーが、水添ポリブタジエングリコールを過剰のポリイソシアネート化合物と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、または該末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーにイソシアネート基と反応しうる官能基を有する

10

20

アルコキシシラン化合物を付加反応せしめて得られるアルコキシシリル基含有ウレタンプレポリマー、または水添ポリブタジエングリコールを過剰のイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物と反応させて得られる末端アルコキシシリル基含有プレポリマーから成る請求項1または2に記載の接着方法。

【請求項4】

1次プライマーの塗布前に、接着部位を芳香族炭化水素系または脂肪族炭化水素系溶剤でふき取っておく請求項1乃至3のいずれか1つに記載の接着方法。

【請求項5】

1次プライマーの塗布前または塗布後に、接着部位を加熱処理する請求項1乃至3のいずれか1つに記載の接着方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリオレフィン材料の接着方法、更に詳しくは、たとえば自動車窓ガラスの接着に湿気硬化性ポリウレタン系接着剤を用いる接着方法において、予め2種類の特定プライマーを重ね塗りすることにより、ポリオレフィン材料に対し接着性（特に接着耐久性）に優れ、且つプライマー塗布後の可使用時間を長期化できる接着方法に関する。なお、ここで「可使用時間」とは、プライマーを塗布してからプライマー性能を維持できる最大時間をいう。

【0002】

【従来の技術と発明が解決しようとする課題】

自動車窓ガラスの接着には、たとえば湿気硬化性ポリウレタン系接着剤が使用されており、該接着剤を窓ガラスの周縁部に塗布した後、これを車体フランジに装着、押圧して窓ガラスを接着取付けする方法が採られている。しかし、一般に、窓ガラスの周縁において、車体フランジとの間隙や段差を隠蔽保護するため、いわゆるウインドモールが差込まれ、上記窓ガラスの接着取付けと同時に接着固定されている。

ところで、かかるウインドモールとして硬質または軟質ポリ塩化ビニル材料が主体に使用されているが、近年、自動車材料のリサイクル、処分などの環境保護上の社会的要請に対応して、再生可能なポリオレフィン材料への転換が検討され、その一環として、当該ポリオレフィン材料のウインドモールと車体フランジとの接着方法の開発が望まれている。

【0003】

一般にポリオレフィン材料のプライマーとして、従来より、水添ポリブタジエン骨格をベースとするプライマー、たとえば水添ポリブタジエングリコールと過剰のポリイソシアネート成分を反応させて得られる活性イソシアネート基含有反応生成物から成るプライマーが提案されているが（特開昭62-95326号公報参照）、十分な接着耐久性およびプライマー塗布後の長期にわたる可使用時間を得ることができないのが現状であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明者らは、上記自動車窓ガラスの接着に用いられるウインドモールを含め、広くポリオレフィン材料の接着方法、就中、湿気硬化性ポリウレタン系接着剤との組合せにおいて、ポリオレフィン材料に対し特に接着耐久性に優れ、且つプライマー塗布後の可使用時間の長期化を可能ならしめ接着作業性の効率化に寄与するプライマーについて検討を重ね、ひいては優れた接着方法を提供するため鋭意研究を進めたところ、予め少なくとも2種類の特定プライマーを重ね塗りしておけば、所期目的の接着方法が確立されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0005】

すなわち、本発明は、ポリオレフィン材料の接着に当り、1次プライマーとして  
(i) 主鎖に炭化水素骨格および/またはポリブタジエン骨格を有する樹脂、および  
(ii) ポリイソシアネート化合物および/またはアルコキシシラン化合物を主成分とするプライマーを塗布し、次いで2次プライマーとして

10

20

30

40

50

( a ) ポリイソシアネート化合物および/またはアルコキシシラン化合物、および/または

( b ) ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体および塩化ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とするプライマーを塗布した後、湿気硬化性ポリウレタン系接着剤を用いて接着することを特徴とするポリオレフィン材料の接着方法を提供するものである。

【 0 0 0 6 】

本発明で用いる1次プライマーは、

( i ) 主鎖に炭化水素骨格および/またはポリブタジエン骨格を有する、たとえばポリブタジエン骨格もしくはその少なくとも一部を水素添加した骨格を有する樹脂(具体的には

10

、ポリブタジエン樹脂、水添ポリブタジエン樹脂、SEBS樹脂(スチレン-エチレン-ブタジエン-スチレン・ブロック共重合体、以下同様)、水添SEBS樹脂等)、および

( i i ) ポリイソシアネート化合物〔たとえば芳香族ポリイソシアネート(トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネートなど)、脂環族ポリイソシアネート(ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、イソプロピリデンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネートなど)、脂肪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、リジンジイソシアネート、2,2,4および2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなど)等]および/またはアルコキシシラン化合物〔具体的にはメルカプト基

20

を有するもの、たとえば -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等;第1,2級アミノ基を有するもの、たとえば

-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 -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)-N'-( -トリメトキシシリルプロピル)-エチレンジアミン、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)- -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-( -アミノエチル)- -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( -アミノエチル)- -アミノプロピルトリエトキシシラン、

30

1,3-ジアミノイソプロピルトリメトキシシラン、

-N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、 -N-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン等;エポキシ基を有するもの、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、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、 -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等;イソシアネート基を有するもの、たとえば

-イソシアネートプロピルメチルジエトキシシラン、 -イソシアネートプロピルメチルジメトキシシラン、 -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、 -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等]

を主成分とし、通常、成分(i)の樹脂100部(重量部、以下同様)に対して成分(i

40

ii)の化合物1~500部を配合し、必要に応じて有機溶剤(たとえばメチルエチルケトン、アセトンのようなケトン類;酢酸エチル、酢酸ブチルのようなエステル類;エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのようなエーテル類;トルエン、キシレン、メチレンクロライドなど)、皮膜形成用物質(たとえばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂など)、顔料〔カーボンブラック、チタンホワイト、ベンガラ、チタンイエロー、亜鉛華、鉛丹、コバルトブルーなどの無機顔料;ネオザボンブラックRE、ネオブラックRE、ネオゾールブラックCN、オラゾールブラックBa(いずれもチバ・ガイギー社製)、スピロブルー2BH(保土谷化学社製)などの有機染顔料〕、触媒(ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、オクチル酸鉛など)等を適量加えた系で構成される。かかる1次プライマーは主に、ポリオレフィン材料への接着性付与に寄

50

与すると思われる。

【0007】

上記成分(i)の樹脂は、その分子中に適当な活性水素基(たとえば水酸基、アミノ基、エポキシ基、カルボン酸基など)を有し、反応性を付与したものであってもよい。この場合、たとえば分子中に2個の水酸基を有する水添ポリブタジエン樹脂(成分(i))、すなわち、水添ポリブタジエングリコールを、過剰のポリイソシアネート化合物(成分(ii))と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として用いるか、あるいはさらに該末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーにイソシアネート基と反応しうる官能基を有するアルコキシシラン化合物(成分(ii)) (たとえば上述のメルカプト基、第1級、第2級アミノ基などを有するアルコキシシラン化合物)を付加反応せしめて得られるアルコキシシリル基含有ウレタンプレポリマーとして用いるか、または水添ポリブタジエングリコールを過剰のイソシアネート基含有アルコキシシラン化合物(たとえば上述のイソシアネート基を有するアルコキシシラン化合物)と反応させて得られる末端アルコキシシリル基含有プレポリマーとして用いることができ、このように、成分(i)と(ii)は予め反応させた状態で使用することもできる。

10

【0008】

本発明で用いる2次プライマーは、

(a) ポリイソシアネート化合物〔たとえばトリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(4-イソシアネートフェニル)チオホスフェート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの反応物、リジンエステルトリイソシアネート、ヘキサメチレントリイソシアネートなど〕および/またはアルコキシシラン化合物、および/、または  
(b) ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体および塩化ゴムからなる群から選ばれる少なくとも1種を主成分とし、必要に応じて上記1次プライマーの場合に例示した有機溶剤や顔料、触媒等を適量配合した系で構成される。上記成分(b)は、皮膜形成用物質として機能するが、使用に際しての量は通常、ポリイソシアネート化合物および/またはアルコキシシラン化合物(a)100部に対して0~1000部の範囲で選定すればよい。

20

かかる構成からなる2次プライマーは、後記湿気硬化性ポリウレタン系接着剤中に含まれうる可塑剤の接着面への移行を防止し、且つプライマー塗布後の可使時間の長期化に寄与すると思われる。

30

【0009】

本発明で用いる湿気硬化性ポリウレタン系接着剤とは、いわゆるポリオール成分(ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、イソブレンポリオール、水添イソブレンポリオール、アクリルポリオール、ヒマシ油の誘導体、トール油誘導体など)と過剰のポリイソシアネート成分(たとえばトリメチレンジイソシアネート、テトラ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、ペンタメチレンジイソシアネート、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1,3-シクロペンタンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-シクロヘキサンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2,4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル2,6-シクロヘキサンジイソシアネート、1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-トルイジンジイソシアネート、ジアニジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-または1,4-キシリレンジイソシアネート、'-ジイソシアネート-1,4-ジエチルベンゼン等)の反応生成物に、必要に応じて通常の充填剤、可塑剤、溶剤、老化防止剤、顔料などを適量

40

50

配合した系を指示する。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明に係るポリオレフィン材料の接着方法は、以下の手順に従って実施することができる。

1) 先ず、ポリオレフィン材料(たとえばPP、EPDM、変性PP、変性PE、PP複合材など)の表面を要すれば、芳香族炭化水素系溶剤(トルエン、キシレンなど)または脂肪族炭化水素系溶剤(n-ヘキサン、n-オクタンなど)でふき取った後、1次プライマーを塗布し、常温乾燥する。なお、1次プライマーの塗布前または塗布後に、60~120の温度にて加熱処理することが好ましい。この加熱処理によって、ポリオレフィン材料とプライマーとの接着性が向上する。

10

2) 次に、2次プライマーを通常1~40μmの厚みで塗布し(この場合、1回に限らず、種類の異なる2次プライマーを複数回にわたって重ね塗りしてもよい)、常温乾燥する。この状態で通常、7日以上オープンタイムを設けても、プライマー性能は低下しない。すなわち、プライマー塗布後の可使用時間の長期化が可能となり、実用上、プライマー塗布したポリオレフィン材料を該可使用時間の許す範囲内での貯蔵保管ができ、そして使用に際しては、そのまま接着剤適用に付することができる。従って、接着作業性の効率化に貢献することが可能となる。

3) 最後に、湿気硬化性ポリウレタン系接着剤を塗布し、次いで室温で養生硬化を行う。

【0011】

20

【実施例】

次に製造例、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。なお、例文中、「%」とは「重量%」を意味する。

製造例1

1次プライマーの製造:-

水添ポリブタジエングリコールの20%トルエン溶液100gと、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートの20%トルエン溶液40gを混合し、50×8時間の条件で反応させて、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーを得、これに皮膜形成用物質としてアクリル樹脂の50%キシレン溶液20gを添加して、1次プライマーを得る。

【0012】

30

製造例2

2次プライマーの製造:-

トリス(4-イソシアネートフェニル)チオホスフェートの27%酢酸エチル溶液(バイエル社製、デスモジュールRFE)100gに、ポリエステル樹脂の30%酢酸エチル溶液50gを加え、攪拌混合して2次プライマーを得る。

【0013】

実施例1

ポリオレフィン材料の表面をトルエンでふき取った後、製造例1の1次プライマーを塗布し、10分間常温乾燥する。乾燥後、製造例2の2次プライマーを塗布し、10分間常温乾燥し、次いで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#556)を塗布し、室温で7日間養生する。

40

接着性試験(手剥離試験)は、以下の条件で行い、結果を下記表1に示す。

初期接着: 養生硬化後直ちに

耐熱接着: " 90 × 7日加熱

耐水接着: " 40 温水中、7日浸漬

【0014】

実施例2

実施例1の接着方法において、2次プライマーの塗布後室温にて7日間放置(オープンタイム設置)させる以外は、同様にして実施する。

比較例1

50

プライマーとして製造例 1 の 1 次プライマーのみを使用する以外は、実施例 1 と同様に行う。

【0015】

比較例 2

プライマーとして製造例 2 の 2 次プライマーのみを使用する以外は、実施例 1 と同様に行う。

【表 1】

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
初期接着	CF	CF	CF	AF
耐熱接着	CF	CF	AF	AF
耐水接着	CF	CF	CF/AF	AF

10

表 1 中、

CF：接着剤の凝集破壊

AF：ポリオレフィン材料と 1 次プライマー間の界面破壊

【0016】

製造例 3

- グリシジルプロピルトリメトキシシラン 15 g と N - - (アミノエチル) - - アミノプロピルトリメトキシシラン 7 . 2 g 及び乾燥したメチルエチルケトン (MEK) 22 . 2 g を反応容器に入れ、50 にて 24 時間反応させる。反応後、アクリル樹脂の 50 % 溶液 12 g 及びエポキシ樹脂 12 g を加え、さらに MEK 45 g を加え、シラン系 2 次プライマーとする。

【0017】

実施例 3

実施例 1 の接着方法において、2 次プライマーとして製造例 3 のプライマーを使用する以外は、同様にして実施する。

実施例 4

2 次プライマーとして製造例 3 のプライマーを使用する以外は、実施例 2 と同じ方法にて実施する。

実施例 3 , 4 共に実施例 1 , 2 と同様の良好な接着性を示した。

【0018】

【発明の効果】

表 1 の結果から、比較例 1 , 2 とは異なり、実施例 1 ~ 4 ではいずれも、接着耐久性に優れ、かつ実施例 2 , 4 の如く 2 次プライマー塗布後に長期のオープンタイムを設けた場合でも接着性能に支障がなく、すなわち、プライマー塗布後の長期にわたる可使用時間の得られることが認められる。

20

30

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 越智 信二  
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

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平02-147679(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00~5/10

C09J 9/00~201/10