

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6171330号
(P6171330)

(45) 発行日 平成29年8月2日(2017.8.2)

(24) 登録日 平成29年7月14日(2017.7.14)

(51) Int. Cl. F 1
 C 0 9 J 1 7 5 / 0 4 (2 0 0 6 . 0 1) C 0 9 J 1 7 5 / 0 4
 C 0 9 J 1 1 / 0 6 (2 0 0 6 . 0 1) C 0 9 J 1 1 / 0 6

請求項の数 4 (全 18 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2012-280021 (P2012-280021) (22) 出願日 平成24年12月21日(2012.12.21) (65) 公開番号 特開2014-122302 (P2014-122302A) (43) 公開日 平成26年7月3日(2014.7.3) 審査請求日 平成27年12月10日(2015.12.10)</p>	<p>(73) 特許権者 000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号 (74) 代理人 100089118 弁理士 酒井 宏明 (74) 代理人 100118762 弁理士 高村 順 (72) 発明者 城戸 隆則 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 審査官 佐藤 貴浩</p>
---	---

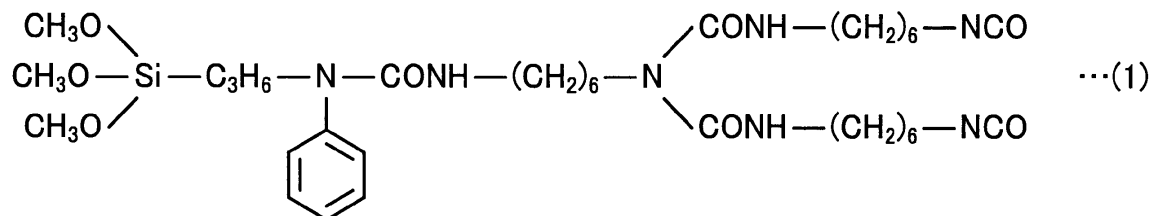
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ウレタンプレポリマーと下記式(1)で表されるイソシアネートシラン化合物とを含有する主剤と、



10

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、ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット体、又はヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体の少なくとも何れか1つを有する3官能以上のイソシアネートの末端をポリブタジエンジオールで変性して得られる多官能ポリオール化合物を含有する硬化剤とを有することを特徴とする接着剤組成物。

【請求項2】

前記ポリブタジエンジオールの数平均分子量が、1000以上3000以下である請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

前記3官能以上のイソシアネートのイソシアネート基と、前記ポリブタジエンジオール

20

のヒドロキシ基とは、イソシアネート基/ヒドロキシ基のモル比で0.01以上0.8以下である請求項1または2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

前記多官能ポリオール化合物の含有量は、前記主剤中のウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル数と前記硬化剤中の多官能ポリオール化合物のヒドロキシ基のモル数とのモル比（イソシアネート基/ヒドロキシ基）が、1.2以上20以下である請求項1から3の何れか1つに記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

湿気硬化を利用したウレタン樹脂組成物が自動車分野、建築分野等の多方面で広く用いられている。一般に、自動車のボディと窓ガラスとの接着にはウインドウシーラントが使用されているが、ウインドウシーラントのみを使用した接着では十分な接着性が得られない場合が多い。そのため、シーラントや接着剤単独で十分な接着性が得られない場合には、接着面にあらかじめプライマー組成物を塗布した後、その上に接着剤等を塗布して十分な接着性を確保することが行われている（例えば、特許文献1～6を参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2007-51287号公報

【特許文献2】特開2006-335921号公報

【特許文献3】特開2001-123092号公報

【特許文献4】特開2000-63768号公報

【特許文献5】特開2000-327956号公報

【特許文献6】特開2009-280682号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、プライマー組成物は均一に塗布が可能なように多量の溶剤を使用するために環境上問題があり、プライマー組成物を塗布するラインだけ換気などの設備を要する別工程が必要である。このため、自動車のボディと窓ガラスとの接着の手間を少しでも簡略化してより簡単に接着できるようにするためにプライマー組成物を用いずに自動車のボディと窓ガラスとを直接接着させても安定して十分な接着性を確保することができる接着剤組成物が求められている。

【0005】

また、ガラスやオレフィン樹脂等への接着に対して金属触媒を用いることによって硬化性を促進させると耐熱接着性が低下する可能性がある。

【0006】

本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、プライマー組成物を塗布することなく被着体に対して優れた接着性と耐熱接着性とを有する接着剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、次に示す(1)～(4)である。

(1) ウレタンプレポリマーとイソシアネートシラン化合物とを含有する主剤と、

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、ヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット体、又はヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンア

10

20

30

40

50

ダクト体の少なくとも何れか1つを有する3官能以上のイソシアネートの末端をポリブタジエンジオールで変性して得られる多官能ポリオール化合物を含有する硬化剤とを有することを特徴とする接着剤組成物。

(2) 前記ポリブタジエンジオールの分子量が、1000以上3000以下である上記(1)に記載の接着剤組成物。

(3) 前記3官能以上のイソシアネートのイソシアネート基と、前記ポリブタジエンジオールのヒドロキシ基とは、イソシアネート基/ヒドロキシ基のモル比で0.01以上0.8以下である上記(1)または(2)に記載の接着剤組成物。

(4) 前記多官能ポリオール化合物の含有量は、前記主剤中のウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル数と前記硬化剤中の多官能ポリオール化合物のヒドロキシ基のモル数とのモル比(イソシアネート基/ヒドロキシ基)が、1.2以上20以下である上記(1)から(3)の何れか1つに記載の接着剤組成物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、プライマー組成物を塗布することなく被着体に対して優れた接着性と硬化性および耐熱接着性とを有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、実施例及び比較例で用いた一对の試験体を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、この発明について詳細に説明する。なお、下記の発明を実施するための形態(以下、実施形態という。)により本発明が限定されるものではない。また、下記実施形態における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、実質的に同一のもの、いわゆる均等の範囲のものが含まれる。さらに、下記実施形態で開示した構成要素は適宜組み合わせることが可能である。

【0011】

本実施形態に係る接着剤組成物(以下、「本実施形態の組成物」という。)は、ウレタンプレポリマーとイソシアネートシラン化合物とを含有する主剤と、多官能ポリオール化合物を含有する硬化剤と、を有する接着剤組成物である。

【0012】

<主剤>

本実施形態の組成物に含まれる主剤は、ウレタンプレポリマーとイソシアネートシラン化合物とを含有する。

【0013】

(ウレタンプレポリマー)

本実施形態の組成物の主剤に含有されるウレタンプレポリマーは、分子内に複数のイソシアネート基を分子末端に含有するプレポリマーである。ウレタンプレポリマーは、取り扱いの観点から室温で液状であるものが好ましい。ウレタンプレポリマーの作製方法は、特に制限されるものではなく、従来より公知の方法が挙げられる。ウレタンプレポリマーは、例えば、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを、イソシアネート基(NCO基)がヒドロキシ基(OH基)に対して過剰となるように反応させることにより得られる反応生成物である。ウレタンプレポリマーは、一般に、0.5質量%以上10質量%以下のNCO基を分子末端に含有するものである。このイソシアネート基は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素のいずれに結合していてもよい。

【0014】

ウレタンプレポリマーを作製する際に使用されるイソシアネート化合物は、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化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシ

10

20

30

40

50

アネート(4,4-MDI)、2,2-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,2-MDI)、2,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4-MDI)、1,4-フェニレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、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)、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(TM XD I)、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(TM HD I)、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)のような脂肪族ポリイソシアネート；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)のような脂環式ポリイソシアネート；ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物；これらのイソシアネート化合物のカルボジイミド変性ポリイソシアネート；これらのイソシアネート化合物のイソシアヌレート変性ポリイソシアネート；これらのイソシアネート化合物と後述するポリオール化合物とを反応させて得られるウレタンプレポリマー；などが挙げられる。これらのポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

【0015】

ウレタンプレポリマーを作製する際に使用されるポリオール化合物は、特に限定されるものではなく、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、ポリカーボネートポリオール、その他のポリオールのいずれであってもよい。また、これらのポリオール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。ポリオール化合物として、具体的には、ポリプロピレンエーテルジオール、ポリエチレンエーテルジオール、ポリプロピレンエーテルトリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ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、ポリオキシブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)、ポリマーポリオール、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)、ポリ- -カプロラクトン、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)等が挙げられる。また、ヒマシ油などの天然系のポリオール化合物を使用してもよい。

20

30

【0016】

上記ウレタンプレポリマーを作製する際のポリオールとポリイソシアネートの当量比は、例えば、ポリオール中のヒドロキシ基に対するポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比(NCO基/OH基)が、1.2~2.2であるのが好ましく、1.5~1.8であるのがより好ましい。

【0017】

上記ウレタンプレポリマーの数平均分子量は2000以上であり、2000以上15000以下であることが好ましく、2000以上10000以下であることがより好ましい。

40

【0018】

(イソシアネートシラン化合物)

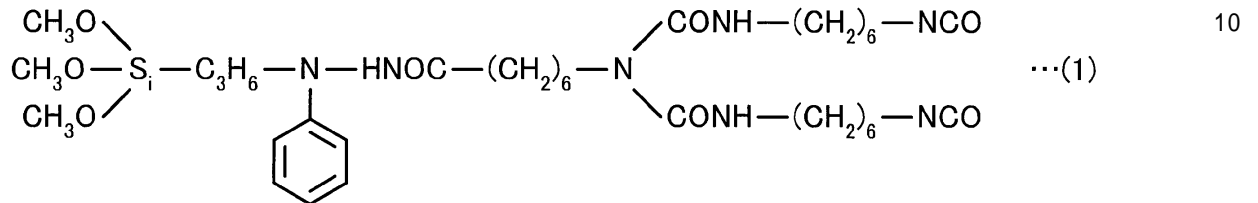
本実施形態の組成物の主剤に含有されるイソシアネートシラン化合物は、イソシアネート化合物をシラン化合物で変性した化合物である。本実施形態においては、イソシアネートシラン化合物は接着付与剤として機能するものである。本実施形態においては、イソシアネートシラン化合物は接着付与剤ともいう。イソシアネートシラン化合物はイソシアネート化合物をシラン化合物で変性した化合物であれば特に限定されない。イソシアネートシラン化合物としては、例えば、下記式(1)で表されるイソシアネートシラン化合物などが好適に挙げられる。下記式(1)で表されるイソシアネートシラン化合物は、下記式

50

(2) で表される構造を有するヘキサメチレンジイソシアネートのピュレット体 (HDI のピュレット体) と、下記式 (3) で表される構造を有する 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシランとを反応させることにより得られる。下記式 (1) で表されるイソシアネートシラン化合物は、下記式 (2) の HDI のピュレット体の分子内の 3 個の NCO のうち 1 個を下記式 (3) の 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン 1 個で変性してイソシアネートシラン変性としたものである。

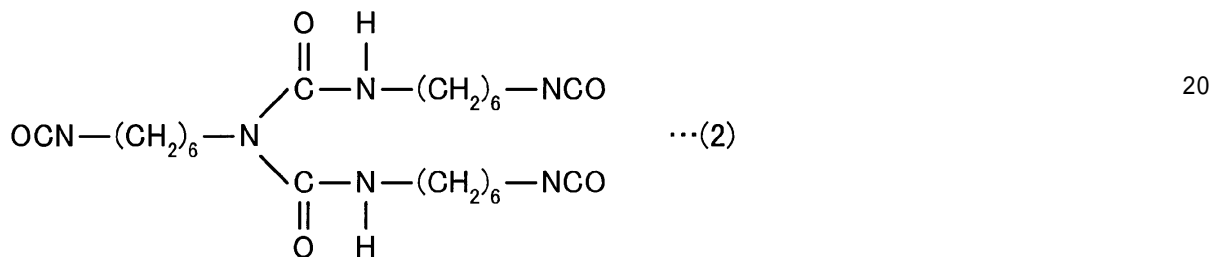
【0019】

【化1】



【0020】

【化2】



【0021】

【化3】



【0022】

上記式 (1) で表されるイソシアネートシラン化合物は、上記式 (2) で表される構造を有する HDI のピュレット体と、上記式 (3) で表される構造を有する 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシランとを、イソシアネート基 / アミノ基 (NCO 基 / NH 基) 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。NCO 基 / NH 基とは、上記式 (3) で表される構造を有する 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシラン中のアミノ基 1 個あたりの上記式 (2) で表される構造を有する HDI 中のイソシアネート基の比をいう。

【0023】

NCO 基 / NH 基は、上記式 (2) で表される構造を有する HDI のピュレット体と上記式 (3) で表される構造を有する 3 - (N - フェニル) アミノプロピルトリメトキシシランとを 1.5 / 1.0 以上 9.0 / 1.0 以下の範囲内となるように反応させているが、好ましくは 1.5 / 1.0 ~ 6.0 / 1.0 であり、より好ましくは 3.0 / 1.0 ~ 6.0 / 1.0 である。NCO 基 / NH 基が上記範囲内であれば、接着付与剤の接着性は十分に発揮される。また、このとき、上記式 (2) で表される構造を有する HDI のピュレット体が未反応で残っていてもよい。

【0024】

イソシアネートシラン化合物の含有量は、主剤 100 質量部に対して 1 質量部以上 10 質量部以下であり、好ましくは 1.5 質量部以上 8 質量部以下であり、より好ましくは 1.5 質量部以上 5 質量部以下である。イソシアネートシラン化合物の含有量が 1 質量部以

10

20

30

40

50

上の場合には接着性能を向上させる効果が得られる。また、イソシアネートシラン化合物の含有量が10質量部以下の場合には本実施形態の組成物の硬化物は硬くなると共に発泡が生じることが抑制されると共に、コストが高くなることを抑制することができる。そのため、イソシアネートシラン化合物の含有量が上記範囲内である場合には、本実施形態の組成物は、ガラスやポリプロピレン樹脂などのオレフィン系樹脂などの材料からなる被着体に対してプライマー組成物を用いることなく安定して優れた接着性を有する。

【0025】

イソシアネートシラン化合物の製造は、通常のポリウレタンの製造と同様の方法で行うことができ、例えば、上述の当量比の上記式(2)で表される構造を有するHDIのビュレット体と上記式(3)で表される構造を有する3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシランとを、反応温度50 ~ 60 で攪拌することによって行うことができる。また、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などを用いることもできる。

10

【0026】

本実施形態の組成物は、主剤にイソシアネートシラン化合物を含有することにより、被着体に対してプライマー組成物を用いることなく安定して優れた接着性を有することができる。特に、本実施形態の組成物は、ガラス、ポリプロピレン樹脂などのオレフィン系樹脂などの材料からなる被着体に対して優れた接着性を有する。本発明は、硬化剤の硬化成分であるポリブタジエンジオールで変性した多官能ポリオールの子極性骨格と主剤に含まれる接着付与剤との相溶性を利用したものである。接着において、上記接着付与剤が接着剤の表面、即ちガラスやオレフィン系樹脂と接着剤の間へ移行する必要がある。1成分系接着剤は内部硬化が遅いため接着付与剤が徐々に移行すれば良いのだが、2成分系接着剤は硬化が速いため、混合後直ぐに表面へ接着付与剤を移行させる必要がある。接着付与剤と硬化剤中のポリブタジエンジオールで変性した多官能ポリオールとは相溶性が悪いので接着付与剤の接着剤表面への移行が速く、イソシアネートシラン化合物が界面へ移行しやすくなる。そして、イソシアネートシラン化合物のトリメトキシシランのOH基がガラスのOH基と反応した際に生じるメタノールが外れた後、トリメトキシシランに形成されるOH基とガラスのOH基とが反応して水が外れる。これにより、トリメトキシシランのOH基とガラスのOH基との間でO-Si基が形成される。このO-Si基が高い接着性を付与すると考えられる。この結果、イソシアネートシラン化合物とガラスとはより強く結合され、接着性が高まると考えられる。一方、樹脂との接着は、接着付与剤中のNCO基と樹脂中の極性部などによる結合形態により接着性が高まると考えられる。

20

30

【0027】

<硬化剤>

本実施形態の組成物に含まれる硬化剤は、多官能ポリオール化合物を含有する。

【0028】

[多官能ポリオール化合物]

多官能ポリオール化合物は、3官能以上のイソシアネートの末端をポリブタジエンジオールで変性して得られるものである。

【0029】

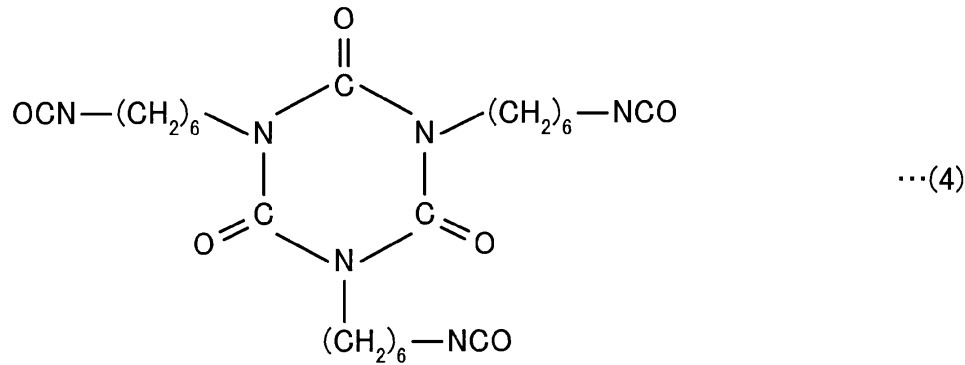
(3官能イソシアネート)

3官能イソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート(以下、「HDIイソシアヌレート」ともいう。)体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット(以下、「HDIビュレット」ともいう。)体、又はヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト(以下、「HDIのTMPアダクト」ともいう。)体の少なくとも何れか1つである。HDIイソシアヌレート体は、例えば、下記式(4)で表される。HDIビュレット体は、例えば、下記式(5)で表される。HDIのTMPアダクト体は、例えば、下記式(6)で表される。

40

【0030】

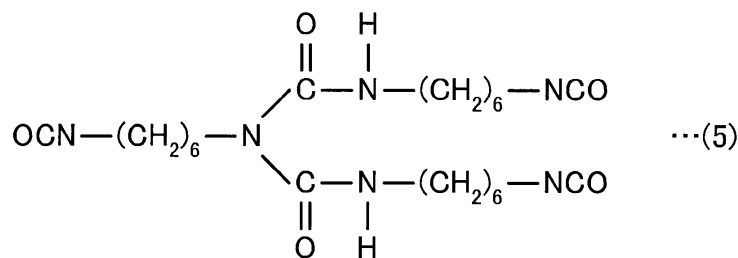
【化4】



10

【0031】

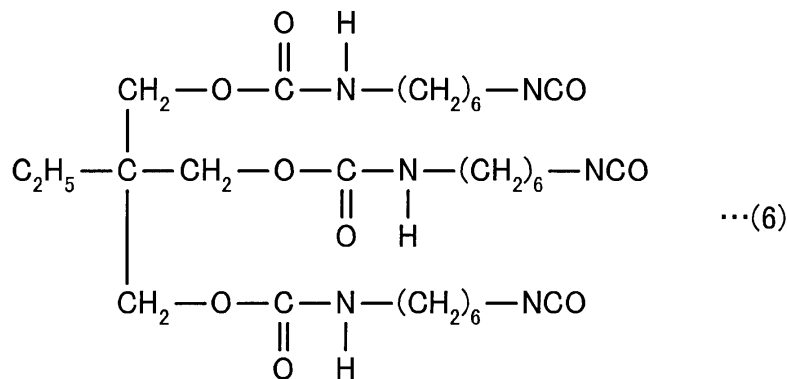
【化5】



20

【0032】

【化6】



30

【0033】

上記式(4)で表されるHDIイソシアヌレート体、上記式(5)で表されるHDIビュレット体、上記式(6)で表されるHDIのTMPアダクト体は、公知の方法により合成することができる。また、市販品を用いることができる。市販品のHDIイソシアヌレート体としては、例えば、三井化学ポリウレタン社製のD-170N、D-170HN、D-172N、D-177N等が挙げられる。市販品のHDIビュレット体としては、例えば三井化学ポリウレタン社製のD-165N等が挙げられる。市販品のHDIのTMPアダクト体としては、例えば、三井化学ポリウレタン社製のD-160N等が挙げられる。

40

【0034】

これらの中でも、溶剤が含まれていないという理由から、自動車用としては、HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体を好適に用いることができる。

【0035】

(ポリブタジエンジオール)

本実施形態の組成物の硬化剤に含まれる多官能ポリオール化合物の合成に用いられるポ

50

リブタジエンジオールは、ポリオール化合物の一種である。本実施形態においては、ポリブタジエンジオールは、HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体の少なくとも何れか1つを有する3官能以上のイソシアネートの末端のイソシアネート基にポリブタジエンジオールのヒドロキシ基を反応させるものである。これにより、3官能以上のポリブタジエンジオール変性ポリオール化合物とすることができる。なお、ポリブタジエンジオールとはポリブタジエン骨格の末端にヒドロキシ基(OH基)が結合したものである。

【0036】

ポリブタジエンジオールは、本実施形態の組成物の被着体に対して安定して優れた接着性を有するという観点から、数平均分子量は200以上10000以下であることが好ましく、より好ましくは1000以上3000以下であることが好ましい。

10

【0037】

また、ポリブタジエンジオールは他のポリオール化合物と組み合わせて用いてもよい。他のポリオール化合物として、例えば、ポリプロピレンエーテルジオール、ポリエチレンエーテルジオール、ポリプロピレンエーテルトリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ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、ポリオキシブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMG)、ポリマーポリオール、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)等が挙げられる。また、天然系のヒマシ油を原料として得られるジオール化合物や松脂を原料とするロジン骨格のジオール(タッキファイヤー)等などを挙げるができる。これらのジオール化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

【0038】

(多官能ポリオール化合物の作製方法)

本実施形態の組成物の硬化剤に含有される多官能ポリオール化合物は、上記式(4)で表されるHDIイソシアヌレート体、上記式(5)で表されるHDIビュレット体、又は上記式(6)で表されるHDIのTMPアダクト体である3官能イソシアネートをポリブタジエンジオールで変性することにより得ることができる。具体的には、上記のHDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体と、ポリブタジエンジオールを所定量入れて均一に混合し、所定時間加熱する。これにより、HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体を有する3官能のイソシアネートの末端のイソシアネート基にポリブタジエンジオールのヒドロキシ基を反応させることで、多官能ポリオール化合物を得ることができる。また、必要に応じて公知の反応触媒を用いることができる。

30

【0039】

HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体の3官能イソシアネートのNCO基とポリブタジエンジオールのOH基とのモル比(NCO基/OH基)は、0.01以上0.8以下であり、好ましくは0.2以上0.5以下である。NCO基/OH基のモル比が上記範囲内であると未反応のNCO基が少なくなるため、本実施形態の組成物の硬化性が速くなると共に接着性が向上する。

40

【0040】

HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体とポリブタジエンジオールとを反応させる場合、50℃以上100℃以下の温度で反応させることが一般的であり、好ましくは60℃以上80℃以下で反応させる。また必要に応じて、ピスマス触媒や錫触媒などの金属触媒を用いる。反応温度を上記範囲内とすることで、HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体とポリブタジエンジオールとの反応を促進することができる。

50

【 0 0 4 1 】

HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体とポリブタジエンジオールとを反応させる時間としては、一般的には、5時間以上48時間以下、好ましくは8時間以上12時間以下である。

【 0 0 4 2 】

本実施形態の組成物の硬化剤中に含まれる多官能ポリオール化合物の含有量は、主剤中のウレタンプレポリマーのイソシアネート基のモル数と硬化剤中の多官能ポリオール化合物のヒドロキシ基のモル数とのモル比（イソシアネート基/ヒドロキシ基）が、1.2以上2.0以下であり、好ましくは2以上1.0以下である。多官能ポリオール化合物の含有量が上記範囲内であると本実施形態の組成物は接着発現が速くなり、耐熱接着性に優れる。

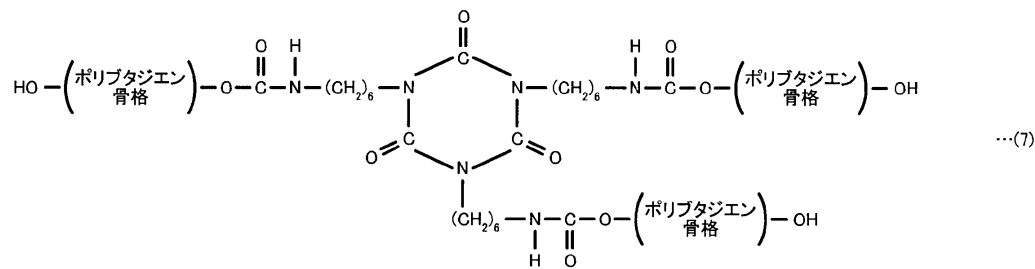
10

【 0 0 4 3 】

上述した方法により得られる多官能ポリオール化合物として、例えば、下記式(7)で表されるポリブタジエンジオールHDIイソシアヌレート変性ポリオール、下記式(8)で表されるポリブタジエンジオールHDIビュレット変性ポリオール、下記式(9)で表されるポリブタジエンジオールHDIのTMPアダクト変性ポリオールが挙げられる。これらの多官能ポリオール化合物は、硬化剤中に1種単独で、または2種以上を併用して含むことができる。

【 0 0 4 4 】

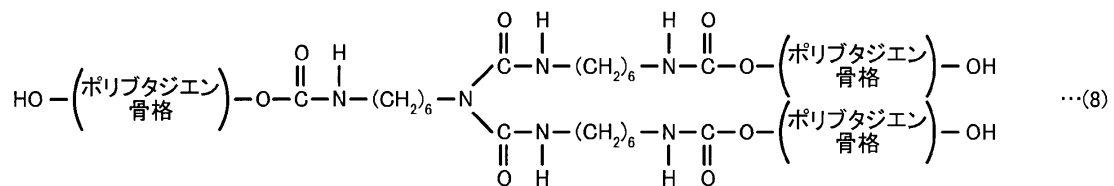
【化7】



20

【 0 0 4 5 】

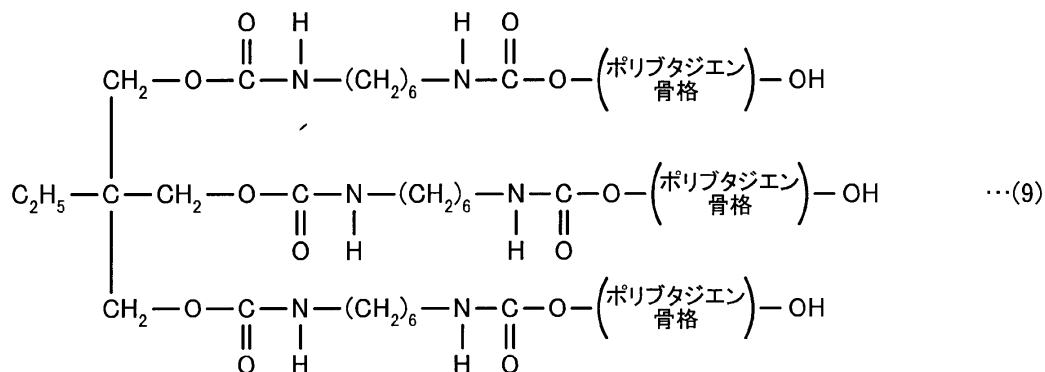
【化8】



30

【 0 0 4 6 】

【化9】



40

【 0 0 4 7 】

上記式(7)~(9)の構造式で表されるように多官能ポリオール化合物は、HDIで

50

変性された $(CH_2)_6$ の構造部分が疎水性となり、イソシアネート基とポリブタジエンジオールのヒドロキシ基とが反応して生成したウレタン結合 $(NHCOO)$ 部分が親水性となる。そのため、ポリブタジエンジオール変性ポリオール化合物の構造に疎水部 - 親水部とが交互に導入されることになり、本実施形態の組成物は接着性が大幅に向上する。

【0048】

また、一般に、オレフィン系樹脂などのポリプロピレン樹脂などからなる被着体を乾式処理すると、その表面には、カルボニル基、ヒドロキシ基、カルボキシル基などの極性を有する部分とオレフィン樹脂骨格の非極性部分との両方が樹脂表面に局在するようになる。接着剤の接着性を良好にするには、これら極性部および非極性部の両方をもつ接着剤が好ましい。HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体¹⁰を有する3官能のイソシアネートをポリブタジエンジオールにて変性した多官能ポリオール化合物を硬化剤成分とすると、上記式(7)~(9)に示されるように、多官能ポリオール化合物骨格中にHDIで変性された $(CH_2)_6$ の構造部分である疎水部と、イソシアネート基とポリブタジエンジオールのヒドロキシ基とが反応して生成したウレタン結合 $(NHCOO)$ 部分である親水部と、反応せずに残ったポリブタジエンジオールの末端の1級ヒドロキシ基とが存在する。この1級ヒドロキシ基は、イソシアネートとの反応速度が速い。すなわち、硬化剤中の1級ヒドロキシ基は反応が速いため、主剤と混合した直後から速やかに反応が進み接着発現を促進させることができる。よって、表面処理された樹脂との接着性を向上させる。以上の理由から、樹脂との接着性が向上すると考えられる。また、上記式(7)~(9)に示される3官能ポリオール化合物は、骨格中に3つの²⁰1級ヒドロキシ基を有するため、接着剤の接着発現が速くなり、強度もあり硬化性が非常に良くなる。よって、本実施形態の組成物は、接着発現を促進することができるために金属触媒を用いる必要がなく、接着性及び耐熱接着性を向上させることができる。

【0049】

(充填剤)

本実施形態の組成物は、主剤及び硬化剤に充填剤を含有するようにしてもよい。主剤及び硬化剤に含有される充填剤は、特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、カーボンブラック、ホワイトカーボン、シリカ、ガラス、カオリン、タルク(ケイ酸マグネシウム)、フェームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、クレー、焼成クレー、ペントナイト、ガラス繊維、石綿、ガラスフィラメント、粉碎石英、³⁰ケイソウ土、ケイ酸アルミニウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、あるいはこれらの表面処理品等の無機質充填剤；カーボネート類、有機ペントナイト、ハイスチレン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、変性メラミン樹脂、環化ゴム、リグニン、エポナイト粉末、セラック、コルク粉末、骨粉、木粉、セルロースパウダー、ココナッツ椰子がら、木材パルプ等の有機質充填剤；ランプブラック、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、鉄黒、アルミ粉等の無機顔料およびネオザボンブラックRE、ネオブラックRE、オラゾールブラックCN、オラゾールブラックBa(いずれもチバ・ガイギー社製)、スピロンブルー2BH(保土谷化学社製)等の有機顔料等が挙げられる。中でも、所望の特性を付与するために、カーボンブラックと炭酸カルシウムを用いることが好ましい。これらのカーボン⁴⁰ブラックおよび炭酸カルシウムとしては、特に限定されず、通常市販されているものを用いることができる。例えば、カーボンブラックは、米国材料試験協会規格における、N110、N220、N330、N550、N770等あるいはこれらの混合物が挙げられ、炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム等が挙げられる。これらの充填剤は、1種単独でも2種以上を併用しても使用することができる。

【0050】

(触媒)

本実施形態の組成物は、主剤と硬化剤との何れか一方または両方に触媒を含有するようにしてもよい。触媒は主剤及び硬化剤に含まれる重合体と反応可能なものであれば特に制限されない。触媒としては、特に限定されず、例えば、スタナスオクトエート、ジブチル⁵⁰

チンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンオキサイド、ジブチルチンジメトキシド、ジブチルチンジマレエート、ジブチルチンビスアセチルアセトナート、ジブチルチンシリレート、オクチル酸ビスマスなどの金属触媒；オクタン酸錫、オクチル酸錫、ブタン酸錫、ナフテン酸錫、カプリル酸錫、オレイン酸錫、ラウリン酸錫等の2価の有機錫化合物；ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジマレエート、ジブチル錫ジステアレート、ジブチル錫ジオレエート、ジブチル錫ベンゾエート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジパーサテート、ジフェニル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ビス(トリエトキシシリケート)、ジブチル錫オキサイドとフタル酸エステルとの反応物等の4価の有機錫化合物；ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス(アセチルアセトナート)などのような錫系キレート化合物；ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン等の第一級アミン；ジブチルアミン等の第二級アミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、キシリレンジアミン等のポリアミン；トリエチレンジアミンおよびその誘導体、2-メチルトリエチレンジアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン等の環状アミン；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミノアルコール化合物；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等のアミノフェノール化合物等のアミン化合物およびそのカルボン酸塩；ベンジルトリエチルアンモニウムアセタート等の第四級アンモニウム塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量アミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物等が挙げられる。これらの中でも、微量で大きな触媒能を有するという観点から、錫系触媒、アミン系触媒が好ましい。これらの触媒は、1種単独でも2種以上を併用しても使用することができる。

10

20

【0051】

本実施形態の組成物は、主剤及び硬化剤に、上記任意の各成分の他に、必要に応じて本発明の目的を損なわない範囲で、添加剤を含むことができる。添加剤としては、上記充填剤、硬化促進剤(触媒)の他に、例えば、硬化剤、可塑剤、反応性希釈剤、チクソトロピー性付与剤、シランカップリング剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、乾性油、接着性付与剤、分散剤、脱水剤、紫外線吸収剤、溶剤等が挙げられる。これらの中の2種類以上を含有してもよい。添加剤等は一般的な方法で混練して組成物とし、架橋するのに使用することができる。これらの添加剤の配合量は本実施形態の目的に反しない限り、従来の一一般的な配合量とすることができる。

30

【0052】

本実施形態の組成物は、主剤及び硬化剤に、上記任意の各成分を混合することにより得ることができる。

【0053】

本実施形態の組成物の使用方法は、特に限定されるものではない。例えば、上記の主剤と硬化剤とをロータリー式ミキサー、スタティックミキサー等を用いて十分に混合した後、被着体に塗布後、非被着体と貼り合わせ、両被着体を圧着し、接着構造物を形成する。

40

【0054】

このように、本実施形態の組成物は、ウレタンプレポリマーとイソシアネートシラン化合物とを含有する主剤と、3官能以上のイソシアネートの末端をポリブタジエンジオールで変性して得られる多官能ポリオール化合物を含む硬化剤とを含んでいる。3官能以上のイソシアネートは、HDIイソシアヌレート体、HDIピュレット体、又はHDIのTMPアダクト体の少なくとも何れか1つを有している。本実施形態の組成物は、3官能以上のイソシアネートの末端をポリブタジエンジオールで変性して得られる多官能ポリオール化合物を硬化剤に含有することにより、硬化させた接着剤に極性と非極性の両方を持つ硬化物を形成することができるため、樹脂とガラスとの接着性を向上させることができる。特に、本実施形態の組成物は、本実施形態の組成物をガラス基板に塗布して接着すること

50

により良好に接着させることができるため、被着体の表面にプライマー組成物を塗布していない場合であっても同様に安定して優れた接着性と耐熱接着性とを有することができる。

【 0 0 5 5 】

本実施形態の組成物は上記のような特性を有することから、自動車や車両（新幹線、電車）、船舶、航空機、建築・土木、エレクトロニクス、宇宙産業分野その他の工業製品の接着剤として用いることができる。

【 0 0 5 6 】

また、本実施形態の組成物は、主に自動車のボディ、フロントドア、リアドア、バックドア、フロントバンパー、リアバンパー、ロッカーモールなど自動車の内外装部品などの接着対象物に塗布される接着剤組成物として用いることができる。特に、本実施形態の組成物は、自動車の窓ガラスなどのガラス部材と、金属ボディ及び電着塗装された金属部材や樹脂部材との接着性を向上させることができるため、ウインドウシーラントとして好適に用いることができる。また、本実施形態の組成物は、自動車の樹脂などのような材料を用いて形成される構造物同士の接着性、金属を用いて形成される構造物と樹脂を用いて形成される構造物との接着性を向上させることができるため、自動車の構造用接着剤として好適に用いることができる。更に、本実施形態の組成物は、フレーム処理、コロナ処理、プラズマ処理、イトロ処理などの表面処理を施したプラスチックやポリプロピレン樹脂などのオレフィン系樹脂などのような材料を用いて形成された構造物に対しても接着性を向上させることができるため、このような構造物の接着剤としても好適に用いることができる。

【 0 0 5 7 】

本実施形態の組成物について詳細に説明したが、本発明は上記に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で、各種の変更および改良を行ってもよい。

【実施例】

【 0 0 5 8 】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 5 9 】

<ウレタンプレポリマーの作製>
 数平均分子量 5000 のポリプロピレンエーテルトリオール 200 g (G-5000、商品名「EXCENOL5030」、旭硝子株式会社製)と、数平均分子量 2000 のポリプロピレンエーテルジオール 600 g (D-2000、商品名「EXCENOL2020」、旭硝子株式会社製)とをフラスコに投入して、100 ~ 130 に加熱し、脱気しながら攪拌して水分率が 0.01% 以下になるまで脱水した。その後、90 まで冷却し、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI、商品名「スミジュール44S」、住化バイエルウレタン株式会社製)を、NCO基/OH基のモル比が 1.80 となる量 162 g を添加した後、約 24 時間、窒素雰囲気下で反応を進め NCO 含有量が 2.5% の表 1 に示すウレタンプレポリマーを作製した。

【 0 0 6 0 】

<主剤の作製>
 表 1 に示す主剤の各成分を、同表に示す配合量 (質量部) で配合し、混合機 (5 L レベル) にて脱気しながら約 1 時間均一に混合して、表 1 に示される主剤を作製した。主剤における各成分の配合量 (質量部) を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

<硬化剤の作製>
 (HDI ビュレット骨格を有するポリオール化合物 1)
 数平均分子量 1100 のポリブタジエンポリオール (poly bd R-15HT、出光興産株式会社製) の OH 基と、HDI ビュレット体 (D-165N、三井化学ポリウレタン社製) の NCO 基とを、OH 基/NCO 基のモル比が 2.0 となるように配合して

10

20

30

40

50

フラスコに投入して、100 ~ 130 に加熱し、脱気しながら攪拌して水分率が0.01%以下になるまで脱水した。その後、50 まで冷却し、60 で10時間反応させてHDIビュレット骨格を有する末端ヒドロキシ基である表1に示されるポリオール化合物1を作製した。

【0062】

(ポリオール化合物2)

市販品のポリブタジエンジオール (poly bd R-15HT、数平均分子量1100、出光興産株式会社製) を表1に示されるポリオール化合物2とした。

【0063】

(ポリオール化合物3)

市販品のポリブタジエンジオール (poly bd R-45HT、数平均分子量2400、出光興産株式会社製) を表1に示されるポリオール化合物3とした。

【0064】

(HDIイソシアヌレート骨格を有するポリオール化合物4)

上記のHDIビュレット体に替えて、HDIイソシアヌレート体 (D-170HN、三井化学ポリウレタン社製) を用いた以外はポリオール化合物1と同様にして表1に示されるポリオール化合物4を作製した。

【0065】

(HDIのTMPアダクト骨格を有するポリオール化合物5)

上記のHDIビュレット体に替えて、HDIのTMPアダクト体 (D-160N、三井化学ポリウレタン社製) を用いた以外はポリオール化合物1と同様にして表1に示されるポリオール化合物5を作製した。

【0066】

(ポリブタジエンジオール以外で変性したポリオール化合物6)

上記のポリブタジエンポリオールに替えて、ポリエーテルポリオール EXCENOL 2020 (旭ガラス株式会社製) を用いた以外はポリオール化合物1と同様にして表1に示されるポリオール化合物6を作製した。

【0067】

また、比較例の硬化剤における各成分の配合量 (質量部) を表1に示す。

【0068】

< 接着剤組成物の作製 >

上記で得られた主剤中のウレタンプレポリマーのNCO基と硬化剤中のポリオール化合物中のOH基とを、NCO基/OH基のモル比が1.50となるように、主剤と硬化剤とを配合して均一に混合して、表1に示される実施例および比較例の各組成物を作製した。表1に示す各実施例および比較例における主剤および硬化剤の組み合わせを表1に示す。

【0069】

< 評価 >

上記で得られた各実施例および比較例の各組成物について、以下に示す方法で、硬化後のオレフィン樹脂と電着塗装板との接着性、耐熱接着性、破壊形態の評価を行った。

【0070】

[試験体の作製]

図1は、各実施例及び比較例で用いた試験体を示す図である。図1に示すように、被着材として電着塗装板11 (25mm x 150mm x 3mm) とオレフィン樹脂をフレーム処理した被着体12 (25mm x 150mm x 3mm) とを準備した。次に、表1で示されている主剤と硬化剤を混合した後、図1に示すように接着剤が25mm x 10mm x 3mm (接着剤厚み) となるように試験体を作製した。

【0071】

[評価1. 接着性]

上記の試験体を作製後、直ぐに40 で15分間加熱硬化した後、20 の恒温で30分間養生した後、せん断強度を測定した。また、破壊形態を目視で観察して評価した。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

[評価 2 . 耐熱接着性]

評価 1 で作製した試験体を 2 0 で 3 日養生した後、8 0 に調整したオープンに 2 4 0 時間放置し、その後 2 0 で 1 時間以上放置した後、せん断強度を測定した。また、破壊形態を目視で観察して評価した。

【 0 0 7 3 】

(せん断強度)

せん断強度は、J I S K 6 8 5 0 - 1 9 9 9 に準じて、2 0 、6 0 % R H の条件下で引張速度 5 0 m m / 分 で測定した。

【 0 0 7 4 】

(破壊形態)

破壊形態は、せん断強度の試験において、上述した予め表面処理した電着塗装板 1 1 とオレフィン樹脂をフレイム処理した被着体 1 2 とをせん断した後の各接着剤組成物 1 4 の硬化物 (接着剤) の破壊形態を目視で観察して評価した。破壊形態の評価は、接着剤の凝集破壊となったものを C F と表記し、接着剤と被着体との界面剥離したものを A F と表記した。また上記 2 つの破壊状態が混在する場合はその面積の割合 (%) で、例えば、「 C F 5 0 A F 5 0 」と表記した。C F であれば接着剤組成物 1 4 の接着剤の接着性は優れ、A F であれば接着剤組成物 1 4 の接着剤の接着性が劣ると評価した。破壊形態の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

[接着性の評価基準]

4 0 で 1 5 分間加熱した後、2 0 で 3 0 分間養生した後のせん断強度が 1 . 5 M P a 以上であり、かつ破壊状態が C F である場合を接着が良好であると評価した。

【 0 0 7 6 】

[耐熱接着性の評価基準]

せん断強度が 4 . 0 M P a 以上であり、かつ破壊状態が C F である場合を接着が良好であると評価した。

【 0 0 7 7 】

10

20

【表 1】

(表1)	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
主剤	ウレタンプレポリマー	45	45	45	45	45	45	45	45	45
	イソシアネートシラン化合物	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	可塑剤	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	カーボンブラック	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	炭酸カルシウム	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	アミン触媒	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	錫触媒	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(合計)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ポリオール化合物1	1.7	6	22	-	-	-	-	-	-
	ポリオール化合物2	-	-	-	-	-	2.6	-	-	-
硬化剤	ポリオール化合物3	-	-	-	-	-	5.7	-	-	-
	ポリオール化合物4	-	-	-	6	-	-	-	-	-
	ポリオール化合物5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ポリオール化合物6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	錫触媒	0	0	0	0	0	0	0	0.15	0
	(主剤中のNCO基/硬化剤中のOH基)のモル比	20.0	5.7	1.5	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
接着性	せん断強度(Mpa)	1.5	1.8	2.9	1.8	0.5	0.3	1.5	1.4	0.4
	破壊形態	CF	CF	CF	CF	AF	AF	CF	CF	AF
耐熱接着性	せん断強度(Mpa)	5.5	5.1	4.5	5.3	4.3	4.1	2.1	2.8	1.3
	破壊形態	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF50AF50	CF50AF50	AF

【0078】

上記表1に示される各成分は、以下のとおりである。

(主剤)

- ・ウレタンプレポリマー：上記で得られたウレタンプレポリマー、横浜ゴム株式会社製
- ・イソシアネートシラン化合物：HDIのビュレット体(商品名「D-165N」、三

10

20

30

40

50

井化学ポリウレタン社製)と、3-(N-フェニル)アミノプロピルトリメトキシシラン(商品名「Y9669」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)との反応物、横浜ゴム株式会社製

- ・可塑剤：アジピン酸ジイソノニル、商品名「DINA」、ジェイ・プラス社製
- ・カーボンブラック：商品名「MA600」、三菱化学社製
- ・炭酸カルシウム：商品名「スーパーS」、丸尾カルシウム株式会社製
- ・アミン触媒：2-メチルトリエチレンジアミン、商品名「ME-DABCO」、エアプロダクツジャパン株式会社製
- ・錫触媒：ジブチルチンジアセテート、商品名「U-200」、日東化成株式会社製(硬化剤)

10

・ポリオール化合物1：上記で得られたHDIビュレット骨格を有する3官能ポリオール化合物、横浜ゴム株式会社製

・ポリオール化合物2：ポリブタジエンジオール、数平均分子量1200、商品名「polybd R-15HT」、出光興産株式会社製

・ポリオール化合物3：ポリブタジエンジオール、数平均分子量2400、商品名「polybd R-45HT」、出光興産株式会社製

・ポリオール化合物4：上記で得られたHDIイソシアヌレート骨格を有する3官能ポリオール化合物、横浜ゴム株式会社製

・ポリオール化合物5：上記で得られたHDIのTMPアダクト骨格を有する3官能ポリオール化合物、横浜ゴム株式会社製

20

・ポリオール化合物6：上記で得られた3官能ポリオール化合物、横浜ゴム株式会社製

・錫触媒：ジブチル錫ジアセテート、商品名「U-200」、日東化成株式会社製

【0079】

本実施形態の組成物は、ウレタンプレポリマーとイソシアネートシラン化合物とを含有する主剤と、HDIイソシアヌレート体、HDIビュレット体、又はHDIのTMPアダクト体を有する3官能以上のイソシアネートの末端をポリブタジエンジオールで変性して得られる多官能ポリオール化合物を含有する硬化剤とを有することにより、プライマー組成物を塗布することなく被着体に対して優れた接着性と耐熱接着性とを有することができることが確認された(実施例1~5参照)。

【0080】

30

従って、本実施形態の組成物は、硬化物の強度も高く、プライマー組成物を用いなくても電着塗装板、オレフィン樹脂をフレイム処理した被着体等の接着体に対して安定して優れた接着性を有し、信頼性の高い接着剤組成物を得ることができることが判明した。

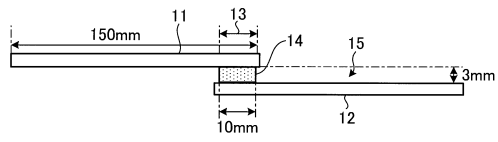
【符号の説明】

【0081】

- 11 電着塗装板
- 12 オレフィン樹脂をフレイム処理した被着体
- 13 接合部
- 14 接着剤組成物
- 15 試験体

40

【 図 1 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-241057(JP,A)
特開昭63-110272(JP,A)
特開2001-277456(JP,A)
特開2003-252949(JP,A)
特開2000-290630(JP,A)
特開2005-179677(JP,A)
特開2007-270036(JP,A)
特開2006-096912(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10
C08G18/00 - 18/87
CAplus/REGISTRY(STN)