

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4802448号  
(P4802448)

(45) 発行日 平成23年10月26日(2011.10.26)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO9D 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 175/04	
<b>CO8G 18/79</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/79	A
<b>CO9D 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 5/00	D
<b>CO9D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 7/12	
<b>CO9D 163/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 163/00	

請求項の数 4 (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-4813 (P2004-4813)	(73) 特許権者	000006714
(22) 出願日	平成16年1月9日(2004.1.9)		横浜ゴム株式会社
(65) 公開番号	特開2004-231954 (P2004-231954A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成16年8月19日(2004.8.19)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成18年12月11日(2006.12.11)		弁理士 渡辺 望稔
(31) 優先権主張番号	特願2003-3035 (P2003-3035)	(74) 代理人	100090217
(32) 優先日	平成15年1月9日(2003.1.9)		弁理士 三和 晴子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
前置審査		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	坪田 謙一
			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

最終頁に続く

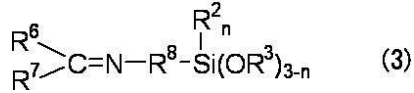
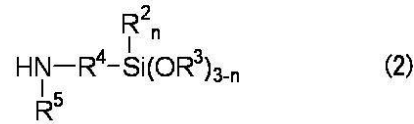
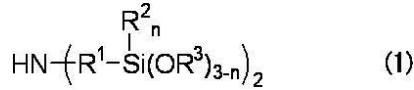
(54) 【発明の名称】 プライマー組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートと、  
 b) エポキシシラン化合物と、  
 c) 下記一般式(1)で表される構造を有するアミノシラン化合物、下記一般式(2)で表される構造を有するアミノシラン化合物および下記一般式(3)で表される構造を有するケチミンシラン化合物からなる群より選択される1種以上のシラン化合物と、  
 d) 造膜樹脂とを含有し、  
 前記b) エポキシシラン化合物が、下記一般式(4)および下記一般式(5)で表されるエポキシシランの少なくとも1種の縮合物、または、下記一般式(4)および下記一般式(5)で表されるエポキシシランの少なくとも1種と下記一般式(6)で表されるアルコキシシランの少なくとも1種との縮合物であることを特徴とする変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

## 【化 1】

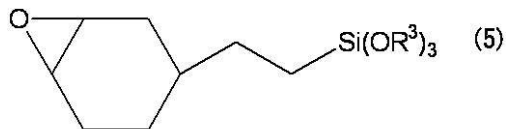
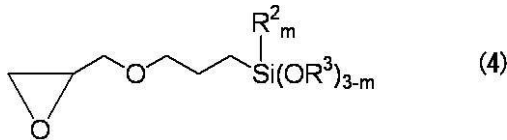


10

(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～12の分岐していてもよいアルキレン基であり、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ はそれぞれ炭素数1～8の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、 $\text{R}^4$ は炭素数1～12の分岐していてもよいアルキレン基であり、 $\text{R}^5$ は水素原子、炭素数1～8の分岐していてもよいアルキル基、炭素数7～18の分岐していてもよいアラルキル基、または炭素数6～18のアリール基であり、 $\text{R}^6$ および $\text{R}^7$ は、それぞれ炭素数1～12の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、 $\text{R}^8$ は炭素数1～18の分岐していてもよいアルキレン基であり、 $n$ は0～2の整数である。)

20

## 【化 2】



30



(式中、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ および $\text{R}^9$ は、それぞれ炭素数1～8の分岐していてもよいアルキル基であり、同一でも異なってもよく、 $m$ および $t$ はそれぞれ0または1である。)

## 【請求項 2】

さらに、e) エポキシ樹脂を含有することを特徴とする請求項1に記載の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

40

## 【請求項 3】

前記a) イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートが、脂肪族または脂環式ポリイソシアネートである請求項1または2に記載の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

## 【請求項 4】

組成物中の全イソシアネート基に対する、前記シラン化合物c) のアミノ基(加水分解により生じるアミノ基を含む)の当量比が、0.05～0.35である請求項1～3のいずれかに記載の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、プライマー組成物に関し、より詳しくは、貯蔵安定性および各種被着体への接着性に優れ、変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性が改善された一液型のプライマー組成物に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

シーリング材（本発明において、「シーラント」を意味する場合もある。）は、近年、建築物・自動車等において各種部材間の接合部や隙間を充填し、水密性・気密性等を確保する目的で幅広く使用されている。したがって、シーリング材には、窓枠周り、自動車ボディ等を構成する各種被着体、例えば、ガラス、セラミックス、金属、セメント、モルタル等の無機材料やプラスチック等の有機材料等に対して良好な接着性が要求される。また建築物、自動車等に好適に用いられるシーリング材は、雨等の水に暴露される頻度が高く、このような条件下における各種被着体に対する接着性はシーリング材にとって非常に重要な要求特性の一つである。

10

しかし、シーリング材自身の接着性は所望の目標まで及ばないことが多い。特に、水中または水に暴露される条件下における接着性に劣る場合が多いのが現状である。そのため、シーリング材を用いる場合には、シーリング材を塗布する前に、プライマーを塗布するのが一般的である。

## 【0003】

このようなプライマーは、被着体およびそれに適用される各種シーリング材、例えば、シリコン系、変性シリコン系、ポリウレタン系シーリング材等に応じて、それぞれの被着体およびシーリング材に適合するものが用いられる。

20

## 【0004】

例えば、シリコンゴムを各種被着体に接着させるプライマーとして、（A）一分子中に、イソシアヌレート環を1個以上有し、かつイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマー100重量部、（B）エポキシ樹脂変性シリコン樹脂、固形成分として1～100重量部、（C）一般式 $HS(CH_2)_nSi(OR)_3$ （式中、 $n$ は2または3、 $R$ は1価の炭化水素基を示す。）で表されるメルカプト基含有シラン1～50重量部、および（D）1種または2種以上の有機溶剤50～1000重量部からなる皮膜形成性組成物が提案されている（特許文献1参照。）。

30

## 【0005】

一方、シーリング材を施工した後に、該シーリング材の劣化等により該施工部を改修等する必要が生じる場合がある。このとき、既存のシーリング材、すなわち、先打ちシーリング材を除去した後に新規のシーリング材（後打ちシーリング材）を施工するが、先打ちシーリング材を完全に除去できないこともあり、先打ちシーリング材に後打ちシーリング材を打ち継ぎしなければならない場合がある。

このシーリング材の打ち継ぎにおいては、両シーリング材同士が良好な接着性を有することが必要であるが、上記したように、接着性が所望の目標まで及ばないことが多く、やはりプライマーを用いるのが一般的である。

## 【0006】

40

しかし、シーリング材の打ち継ぎにおいて、先打ちシーリング材および後打ちシーリング材が共にシリコン系シーリング材である場合には、プライマーを用いてもこれらのシーリング材同士の打ち継ぎ性に劣る、または打ち継ぎできないという問題が生じる場合がある。

## 【0007】

例えば、上記例示した皮膜形成性組成物は、ガラス、モルタル等の各種被着体に対する室温における養生（硬化）後の接着性および耐水性には優れるが、シリコン系シーリング材同士の打ち継ぎ性に劣る場合がある。

また、該皮膜形成性組成物は塗装アルミ板等の各種被着体に対する接着性（低温接着性および初期接着性）、組成物を調製し、ある期間貯蔵（保存）した後の塗装アルミ板に対

50

する接着性（初期接着性および耐水接着性、以下単に「貯蔵接着性」という場合がある。）に劣る場合もある。

さらにまた、プライマー組成物等に強く要求される経時変化による接着性の低下が著しい場合もある。

【0008】

つまり、近年の技術革新、材料等の最適化、製造工程の簡素化、短縮化等により、プライマーに要求される特性等も高度化する現状においては、従来のプライマー（組成物）には、貯蔵安定性、シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期接着性、耐水接着性および低温時での接着性）、ならびに、アルミ塗板等の各種被着体に対する接着性（低温接着性、初期接着性、耐水接着性および貯蔵接着性）等を高い水準で満たすものはなく、これら特性のさらなる改善が求められている。

10

【0009】

【特許文献1】特開昭54-125248号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、具体的には、貯蔵安定性および各種被着体への接着性に優れ、また変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期および耐水接着性）に優れる一液型のプライマー組成物を提供することを目的とする。

一般に、シリル化合物は水に暴露されると白化現象を起こすことがあるため、本発明は、上記特性に加えて、さらに、長時間または過酷な条件で水に暴露されても白化現象を起こさない一液型のプライマー組成物を提供することを目的とする。

20

【0011】

また、上記特性に加え、さらに変性シリコン系シーリング材に対する低温時での打ち継ぎ性（低温接着性）にも優れる一液型のプライマー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】

【0012】

本発明者は、鋭意検討した結果、ウレタン系プライマーにおいて、ポリイソシアネートとしてイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを用いることにより、プライマー組成物としたときに強力な接着性を発現し各種被着体、特にアルミ塗板、モルタルに対する接着性に優れること、またエポキシシラン化合物を含有させることによりさらに接着性が向上し、特に変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期接着性）が向上することを知見した。

30

また、本発明者は、アミノシラン化合物およびケチミンシラン化合物の少なくとも1種のシラン化合物を含有させると、一液型組成物としても優れた貯蔵安定性を発現し、さらに、組成物の変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期および耐水接着性）を改善できることを知見した。

【0013】

さらに、本発明者は、上記エポキシシラン化合物として特定のエポキシシラン縮合物を用いることにより、長時間または過酷な条件で水に暴露されたとしても、プライマー組成物の白化現象を抑制できることを知見した。

40

さらにまた、本発明者らは、上記組成物にエポキシ樹脂を含有させると、優れた貯蔵安定性、各種被着体に対する接着性ならびに変性シリコン系シーリング材に対する初期および耐水接着性を損なうことなく、低温時における変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性をも改善できることを知見した。

【0014】

すなわち、本発明は、上記知見を基になされたものであり、以下の(1)~(5)を提供する。

【0015】

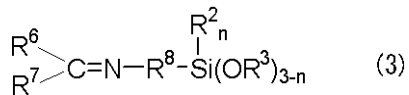
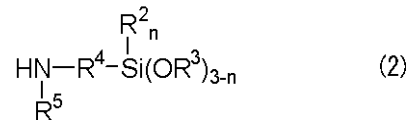
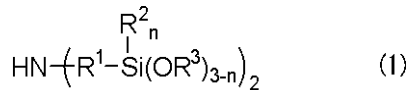
50

- (1) a) イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートと、  
 b) エポキシシラン化合物と、  
 c) 下記一般式(1)で表される構造を有するアミノシラン化合物、下記一般式(2)で表される構造を有するアミノシラン化合物および下記一般式(3)で表される構造を有するケチミンシラン化合物からなる群より選択される1種以上のシラン化合物と、  
 d) 造膜樹脂とを含有し、

前記b)エポキシシラン化合物が、下記一般式(4)および下記一般式(5)で表されるエポキシシランの少なくとも1種の縮合物、または、下記一般式(4)および下記一般式(5)で表されるエポキシシランの少なくとも1種と下記一般式(6)で表されるアルコキシシランの少なくとも一種との縮合物であることを特徴とする変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12の分岐していてもよいアルキレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、R<sup>4</sup>は炭素数1~12の分岐していてもよいアルキレン基であり、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基、炭素数7~18の分岐していてもよいアルキル基、または炭素数6~18のアリール基であり、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ炭素数1~12の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、R<sup>8</sup>は炭素数1~18の分岐していてもよいアルキレン基であり、nは0~2の整数である。)

【0018】

ここで、成分a)(組成物に成分a)以外のポリイソシアネート成分を含有する場合には、全ポリイソシアネート成分の合計質量)100質量部に対する、各成分の配合量は、成分b)が5~50質量部、成分d)が5~50質量部であるのが好ましい。

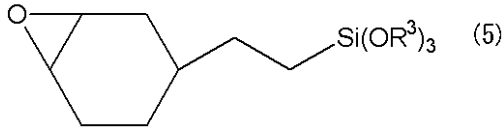
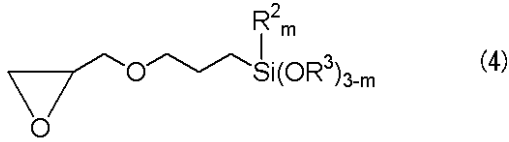
【0020】

10

20

30

## 【化4】



(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^9$ は、それぞれ炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基であり、同一でも異なってもよく、 $m$ および $t$ はそれぞれ0または1である。)

## 【0021】

(2)さらに、e)エポキシ樹脂を含有することを特徴とする上記(1)に記載の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

ここで、成分a)(組成物に成分a)以外のポリイソシアネート成分を含有する場合には、全ポリイソシアネート成分の合計質量)100質量部に対する、各成分の配合量は、成分b)が5~50質量部、成分d)が5~50質量部、成分e)が0.5~30質量部であるのが好ましい。

## 【0022】

上記(1)または(2)の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物は、調製の容易性、塗布工程の作業性を改善するため、さらに、f)有機溶媒を含有するのが好ましい。

ここで、該有機溶媒の配合量は、組成物中の全固形分100質量部に対して、100~1000質量部であるのが好ましい。

なお、該有機溶媒を用いても該組成物の各種被着体への接着性、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性および貯蔵安定性には何ら影響するものではない。

## 【0023】

(3)上記a)イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートが、脂肪族または脂環式ポリイソシアネートである上記(1)または(2)のいずれかに記載の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

## 【0024】

(4)組成物中の全イソシアネート基に対する、前記シラン化合物c)のアミノ基(加水分解により生じるアミノ基を含む)の当量比( $\text{NH}_2/\text{NCO}$ または $\text{NH}/\text{NCO}$ )が、0.05~0.35である上記(1)~(3)のいずれかに記載の変性シリコーン系シーリング材の打ち継ぎ用プライマー組成物。

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明により、貯蔵安定性および各種被着体への接着性に優れ、また変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性(初期および耐水接着性)に優れるプライマー組成物を提供できる。

また、上記特性を有し、さらに、長時間または過酷な条件で水に暴露されても白化現象を抑制できるプライマー組成物を提供できる。

さらに、上記特性を有し、さらに変性シリコーン系シーリング材に対する低温時での打ち継ぎ性(低温接着性)にも優れるプライマー組成物を提供できる。

10

20

30

40

50

## 【0026】

このように、本発明のプライマー組成物は、上記した近年の技術革新等により要求される、各種被着体への接着性、変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性および貯蔵安定性等を十分満足できるものであり、その有用性は非常に高い。

また本発明のプライマー組成物は、上記の成分 a) ~ d) を単に配合するだけで調製することができ、製造が容易であるという利点も有する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0027】

以下、本発明のプライマー組成物（以下、「本発明の組成物」という。）について詳細に説明する。

本発明の組成物は、a) イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートと、b) エポキシシラン化合物と、c) 上記一般式(1)で表される構造を有するアミノシラン化合物、上記一般式(2)で表される構造を有するアミノシラン化合物および上記一般式(3)で表される構造を有するケチミンシラン化合物からなる群より選択される1種以上のシラン化合物と、d) 造膜樹脂とを含有することを特徴とするプライマー組成物、好ましくはさらに、e) エポキシ樹脂を含有することを特徴とするプライマー組成物である。

## 【0028】

まず、本発明の組成物に用いる各成分について説明する。

## 【0029】

本発明の組成物に用いるイソシアヌレート環を有するポリイソシアネート a) は、イソシアヌレート環を有することを特徴とし、該環を有することにより、ポリイソシアネートの極性が非常に高くなり、組成物としたときに強力な接着性を発現し、各種被着体（例えば、アルミ塗板、ガラス、セラミックス、金属、セメント等の無機材料やプラスチック等の有機材料）をはじめ、モルタル等の多孔質物質に対しても有効な接着性を有する。特に、アルミニウム塗板、モルタルに対する接着性を著しく改善できる。

## 【0030】

上記イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートは、3つのイソシアネート基が重合して形成される環を持つポリイソシアネートである。重合させるイソシアネート基は、特に限定されず、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートおよび脂環式ポリイソシアネートに含まれるいずれのイソシアネート基であってもよく、またこれらを混合したものであってもよい。

## 【0031】

芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、1,4-フェレンジイソシアネート、4,4'-または2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシレンジイソシアネート(XDI)、テトラメチルキシレンジイソシアネート(TMXI)等が挙げられる。

## 【0032】

脂肪族ポリイソシアネートとしては、エチレンジイソシアネート、プロピ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(HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が挙げられる。

また、脂環式ポリイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、上述した各芳香族ポリイソシアネートの水添化合物等が挙げられる。

## 【0033】

このなかでも、上記例示したポリイソシアネートのいずれか1種が重合して形成されるイソシアヌレート環を有するのが好ましく、具体的には、例えば、TDIのイソシアヌレ

10

20

30

40

50

ート体、HDIのイソシアヌレート体、IPDIのイソシアヌレート体等が好適に挙げられる。

【0034】

さらに、組成物の貯蔵安定性とポリイソシアネートのイソシアネート基の反応性（組成物の接着性）を高い水準で両立でき、かつ耐候性にも優れる点で、イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートとしては、脂肪族置換基を持つイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートまたは脂環式置換基を持つイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートがより好ましく、例えば、HDIのイソシアヌレート体、IPDIのイソシアヌレート体等が好適に挙げられる。

【0035】

これらのイソシアヌレート環を有するポリイソシアネートは、通常の方法により製造してもよく、また市販品を用いることもできる。

市販品としては、具体的には、例えば、日本ポリウレタン工業（株）製のコロネート系（コロネート2030、EH等）、住友バイエルウレタン（株）製のスミジュール系（スミジュールIL等）、同デスモジュール系（デスモジュールHL、デスモジュールN3390、Z4370等）、三井・武田ケミカル工業（株）製のタケネート系（タケネート204、D170N等）、大日本インキ化学工業（株）製のバーノック系（バーノックD800、DN980等）、デグサヒュルス社製のVESTANAT系（VESTANAT T1890/100等）等が挙げられる。

【0036】

本発明の組成物には、上記イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートを1種用いてもよく、2種以上併用して用いてもよい。

【0037】

本発明の組成物には、上記したポリイソシアネートa)を用いるが、該成分a)以外のポリイソシアネートとして、ウレタン系プライマー組成物に通常用いられるポリイソシアネート（ウレタンプレポリマー等）を配合することもできる。

このようなポリイソシアネートとしては、好ましくは、例えば、上記例示した低分子量ポリイソシアネートのピウレット体、低分子量ポリイソシアネートと多価アルコール類との付加体等が挙げられる。

【0038】

低分子量ポリイソシアネートと多価アルコール類との付加体としては、多価アルコール類としてトリメチロールプロパンを用いた付加体が好ましく例示される。具体的には、1,1,1-トリメチロールプロパン（TMP）とHDIとから形成されるHDI-TMP付加体、TMPとTMXDIとから形成されるTMXDI-TMP付加体、TMPとXDIとから形成されるXDI-TMP付加体、TMPとIPDIとから形成されるIPDI-TMP付加体等が好ましく挙げられる。

これらの付加体は、本発明の組成物の優れた貯蔵安定性を維持できるため好適である。

【0039】

このような付加体は、例えば、サイセン3160（三井サイテック社製）等の商品名で市販されているものを用いることもできる。

【0040】

これらのポリイソシアネートの、成分a)に対する配合量は、本発明の目的を損なわない範囲であれば特に限定されない。

【0041】

本発明の組成物に用いるエポキシシラン化合物b)は、エポキシ基と加水分解性シリル基をそれぞれ1つ以上有する化合物であれば、高分子化合物、オリゴマーまたは低分子化合物のいずれであってもよい。

本発明の組成物においては、該エポキシシラン化合物は、変性シリコン系シーリング材への打ち継ぎ性および各種被着体との接着性を向上させ、また、後述する成分c)との相溶性改善効果を有する。特に、変性シリコン系シーリング材への打ち継ぎ性（初期接

10

20

30

40

50



着性)の発現に寄与する。

【0042】

エポキシシラン化合物の低分子化合物としては、具体的には、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルジメチルエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\epsilon$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\zeta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルトリメトキシシラン、 $\eta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン等のエポキシ基含有アルコキシシリル化合物等が挙げられる。

【0043】

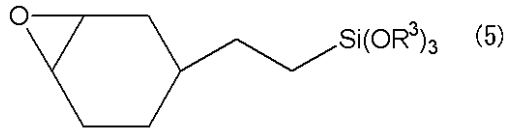
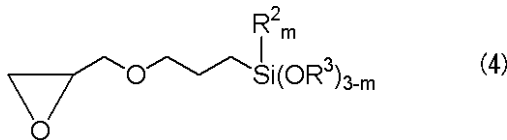
これらの中でも、 $\delta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\epsilon$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランがより好ましい。

【0044】

エポキシシラン化合物の高分子化合物およびオリゴマーとしては、具体的には、例えば、エポキシ基変性シリコーン樹脂、シリル基変性エポキシ樹脂、エポキシ樹脂とシリコーン樹脂とからなる共重合体等が挙げられる。これらの変性量、重合比等は特に限定されない。エポキシシラン化合物の高分子化合物およびオリゴマーとしては、下記一般式(4)および下記一般式(5)で表されるエポキシシランの少なくとも1種の縮合物、または、下記一般式(4)および下記一般式(5)で表されるエポキシシランの少なくとも1種と下記一般式(6)で表されるアルコキシシラン少なくとも1種との縮合物が好ましい。一般に、シリル化合物は水に暴露されたときにプライマー組成物の硬化物が白化する白化現象が起こる場合があるが、上記アルコキシシラン縮合物を用いると、長時間または過酷な条件で水に暴露されたとしても、プライマー組成物の白化現象を抑制できる。

【0045】

【化5】



(式中、 $R^2$ 、 $R^3$ および $R^9$ は、それぞれ炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基であり、 $m$ および $t$ はそれぞれ0または1である。)

【0046】

$R^2$ および $R^3$ の炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ -ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1,2-ジメチルプロピル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基等が挙げられ、これらの基が二重結合または三重結合を含んでいてもよい。この中でも、メチル基、エチル基が好ましい。なお、 $R^2$ および $R^3$ は同一であっても異なってもよい。

$R^9$ は上記 $R^2$ 、 $R^3$ と基本的に同様であり、炭素数1~8のシクロアルキル基をも含む

10

20

30

40

50

。R<sup>9</sup>としては、特に、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基等が好ましい。

【0047】

これらのエポキシシラン縮合物は通常の方法により製造してもよく、また市販品を用いることもできる。

市販品としては、具体的には、例えば、三菱化学(株)製のMKCシリケート<sup>TM</sup> MSEP2(エポキシ当量625)、信越化学工業(株)製のX-41-1053(エポキシ当量830)、信越化学工業(株)製のX-41-1056(エポキシ当量280)等が挙げられる。

【0048】

上記一般式(4)で表されるエポキシシランの縮合物は、単量体としての該エポキシシランの少なくとも1種を縮合して得られるものであれば特に限定されないが、接着性および作業性が良好である点で、そのアルコキシ基量は、10~70質量%であるのが好ましい。

10

エポキシ当量は、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性が良好である点で、230~1000であるのが好ましい。

【0049】

この縮合物を得る方法は、特に限定されないが、例えば、上記エポキシシラン1モルに対して、0.1~2.0当量、好ましくは0.3~1.5当量の水を共存させて、10~60、好ましくは10~50で、5~30時間、好ましくは10~20時間、縮合後、溶媒や反応で生成するアルコールを除去することにより得られる。一般式(4)で表されるエポキシシランは1種用いても、2種以上を用いてもよい。

20

このとき、酸触媒または塩基触媒等の触媒を用いてもよい。酸触媒としては、具体的には、例えば、塩酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、n-ブチルリン酸；ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫等の錫系酸触媒；テトライソプロポキシチタン、チタンアセチルアセトネート等のチタン系酸触媒等が挙げられ、塩基触媒としては、具体的には、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、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ン系触媒等が挙げられる。これらのうち、トリエチルアミン、ピリジンを用いることが、縮合反応後の脱溶媒により該塩基触媒を容易に除去できる理由から好ましい。

【0050】

上記一般式(5)で表されるエポキシシランの縮合物は、単量体としての該エポキシシランの少なくとも1種を縮合して得られるものであれば特に限定されないが、接着性および作業性が良好である点で、そのアルコキシ基量は、10~70質量%であるのが好ましい。

30

エポキシ当量は、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性が良好である点で、230~1000であるのが好ましい。

この縮合物を得る方法は、上記一般式(4)で表されるエポキシシランの縮合物の製造方法と同様である。

【0051】

上記一般式(4)で表されるエポキシシランおよび上記一般式(5)で表されるエポキシシランの縮合物は、単量体としてのこれらのエポキシシランの少なくとも1種ずつを縮合して得られるものであれば特に限定されないが、接着性および作業性が良好である点で、そのアルコキシ基量は、10~70質量%であるのが好ましい。

40

エポキシ当量は、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性が良好である点で、230~1000であるのが好ましい。

【0052】

この縮合物における、上記一般式(4)で表されるエポキシシランと上記一般式(5)で表されるエポキシシランとの共縮合物中のモル比は、特に限定されないが、接着性および作業性が良好である点で、1:99~99:1であるのが好ましい。

この縮合物を得る方法は、特に限定されないが、例えば、上記一般式(4)および一般式(5)で表されるエポキシシランのアルコキシ基に対して、0.1~0.9当量、好ま

50

しくは0.3~1.0当量の水を共存させて、10~60、好ましくは10~50で、5~30時間、好ましくは10~20時間、縮合後、溶媒や反応で生成するアルコールを除去することにより得られる。触媒を用いてもよいこと、および、この方法に限定されないのは上記と同様である。

【0053】

上記一般式(4)で表されるエポキシシランの縮合物として、単量体としての該エポキシシランの少なくとも1種と、上記一般式(6)で表されるアルコキシシランの単量体としての少なくとも1種との共縮合物とすることもできる。接着性および作業性が良好である点で、そのアルコキシ基量は、10~70質量%であるのが好ましい。

エポキシ当量は、変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性が良好である点で、230~1000であるのが好ましい。

10

【0054】

上記共縮合物における、一般式(4)で表されるエポキシシランと一般式(6)で表されるアルコキシシランとの共縮合物中のモル比は、特に限定されないが、接着性および作業性が良好である点で、1:99~99:1であるのが好ましい。

この縮合物の共縮合方法は、特に限定されないが、例えば、上記一般式(4)で表されるエポキシシランおよび上記一般式(5)で表されるエポキシシランの縮合物の縮合方法において、一般式(6)で表されるアルコキシシランを特定量共存させ、該特定量に応じて水の添加量を調節する方法が挙げられる。

【0055】

20

上記一般式(5)で表されるエポキシシランの縮合物として、単量体としての該エポキシシランの少なくとも1種と単量体としての上記一般式(6)で表されるアルコキシシランの少なくとも1種との共縮合物とすることもできる。

この縮合物の共縮合方法、上記一般式(5)で表されるエポキシシランと上記一般式(6)で表されるアルコキシシランとの共縮合物中のアルコキシ基量、エポキシ当量、モル比および共縮合方法は、上記一般式(4)で表されるエポキシシランと上記一般式(6)で表されるアルコキシシランとの共縮合物の場合と同様である。

【0056】

上記一般式(4)および上記一般式(5)で表されるエポキシシランの縮合物として、単量体としてのこれらのエポキシシランのそれぞれ少なくとも1種と、単量体としての上記一般式(6)で表されるアルコキシシランの少なくとも1種との共縮合物とすることもできる。接着性および作業性が良好である点で、そのアルコキシ基量は、10~70質量%であるのが好ましい。

30

エポキシ当量は、変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性が良好である点で、230~1000であるのが好ましい。

【0057】

この縮合物における、上記一般式(4)で表されるエポキシシラン、上記一般式(5)で表されるエポキシシランおよび上記一般式(6)で表されるアルコキシシランの共縮合物中のモル比は、特に限定されないが、接着性および作業性が良好である点で、上記一般式(4)で表されるエポキシシランおよび上記一般式(5)で表されるエポキシシランのモル比は上記と同様であり、これらのエポキシシランの合計に対して、上記一般式(6)で表されるアルコキシシランは1~99モル%であるのが好ましい。

40

この縮合物の共縮合方法は、特に限定されないが、例えば、上記一般式(4)で表されるエポキシシランおよび上記一般式(5)で表されるエポキシシランの縮合物の縮合方法において、上記一般式(6)で表されるアルコキシシランを特定量共存させ、該特定量に応じて水の添加量を調節する方法が挙げられる。

【0058】

上記した縮合物には、上記一般式(4)および/または上記一般式(5)で表されるエポキシシラン、一般式(6)で表されるアルコキシシランの他に、加水分解性シリル基を持つ化合物を共縮合させてもよい。このような化合物としては、例えば、ハロゲンアルコ

50

キシシラン、ポリシロキサン、ポリジメチルシロキサン等が挙げられる。該化合物の共縮合物中のモル比は、99モル%以下であるのが好ましい。

【0059】

上記共重合体は、ランダムであってもブロックであってもよく、また、2次元的な共縮合形式（直線状、平面状等）であっても3次元的な共縮合形式（網目状、球状等）であってもよい。

【0060】

本発明の組成物には、上記エポキシシラン化合物を1種用いてもよく、2種以上併用して用いてもよい。また、上記エポキシシラン化合物の低分子化合物および縮合物を併用してもよい。

10

【0061】

本発明の組成物に用いるシラン化合物c)について説明する。

シラン化合物c)は、上記一般式(1)で表される構造を有するアミノシラン化合物、上記一般式(2)で表される構造を有するアミノシラン化合物および上記一般式(3)で表される構造を有するケチミンシラン化合物からなる群より選択される。

これらの化合物は、上記a)および上記b)の硬化剤として機能するだけでなく、変性シリコーン系シーリング材との相溶性に優れ、該シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期および耐水接着性）を改善し、さらに、貯蔵安定性の向上にも寄与する。

本発明においては、これらの化合物は少なくとも1種を含有すればよい。

【0062】

20

アミノシラン化合物およびケチミンシラン化合物中のシリル基は、少なくとも加水分解性の置換基を1個有するのが好ましく、2個以上有するのがより好ましい。2個以上有すると、アミノシラン化合物およびケチミンシラン化合物の接着付与効果がより高まる。3個以上有するのが特に好ましい。

【0063】

加水分解性の置換基としては、具体的には、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基（RCO-O-）、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。これらのうちでも加水分解性の穏やかなアルコキシ基が好ましい。なお、加水分解性の置換基を選択することにより、用途に応じた、加水分解速度や接着性発現時間を調整することができる。

30

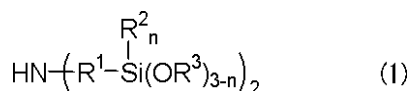
【0064】

アミノシラン化合物について説明する。

アミノシラン化合物は、アミノ基と上記したシリル基を有すれば特に限定されないが、以下の一般式(1)で表されるアミノシラン化合物であるのが好ましい。

【0065】

【化6】



【0066】

40

一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1~12の分岐していてもよいアルキレン基であり、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、nは0~2の整数である。

【0067】

ここで、R<sup>1</sup>の炭素数1~12の分岐していてもよいアルキレン基は、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、3,3-ジメチルブチレン基等が挙げられ、入手が容易で接着性が優れる点からトリメチレン基、3,3-ジメチルブチレン基（特に3,3-ジメチル-1,4-ブチレン基）がより好ましい。

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は上記一般式(4)~(6)で説明したのと基本的に同様である。nは、

50

0 または 1 であるのが好ましい。

【0068】

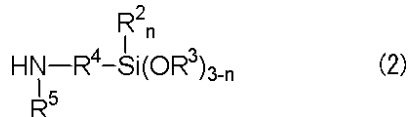
上記一般式(1)で表される化合物として、例えば、N,N-ビス[(3-トリメトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[(3-トリエトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[(3-トリプロポキシシリル)プロピル]アミン(以上、日本ユニカー社製)等が挙げられる。

【0069】

また、アミノシラン化合物としては、上記した一般式(1)で表される化合物の他に、下記一般式(2)で表されるアミノシラン化合物も好ましい。

【0070】

【化7】



【0071】

一般式(2)中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、R<sup>4</sup>は炭素数1~12の分岐していてもよいアルキレン基であり、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基であり、炭素数7~18の分岐していてもよいアラルキル基または炭素数6~18のアリール基であり、nは0~2の整数である。

【0072】

R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>上記一般式(4)~(6)で説明したのと基本的に同様であり、nは上記一般式(1)で説明したのと同様である。

R<sup>4</sup>の炭素数1~12の分岐していてもよいアルキレン基は、上記一般式(1)のアルキレン基R<sup>1</sup>で例示したアルキレン基のいずれかであるのが好ましい。より好ましくは一般式(1)で例示した炭素数2~6の分岐していてもよいアルキレン基である。

【0073】

R<sup>5</sup>が水素原子である、上記一般式(2)で表される化合物として、具体的には、例えば、1-アミノプロピルトリメトキシシラン、1-アミノプロピルトリエトキシシラン、1-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、1-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン(以上、日本ユニカー社製)等が挙げられる。

【0074】

R<sup>5</sup>の炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基としては、上記一般式(4)~(6)のR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で例示したアルキル基を挙げることができる。この中でも、炭素数2~4の分岐していてもよいアルキル基が好ましい。

また、該R<sup>5</sup>はそのアルキル基の水素原子の1つ以上が置換基で置換されていてもよい。該置換基としては、特に限定されないが、アミノ基、アミノアルキル基(炭素数1~8)であるのが好ましく、アミノ基、アミノメチル基、アミノエチル基、アミノブチル基がより好ましい。

R<sup>5</sup>が炭素数1~8の分岐していてもよいアルキル基である、上記一般式(2)で表される化合物として、具体的には、例えば、3-(n-ブチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン(Dynasilane 1189(デグサヒュルス社製))等が挙げられる。

【0075】

R<sup>5</sup>の炭素数7~18の分岐していてもよいアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等を挙げることができる。

【0076】

R<sup>5</sup>の炭素数6~18のアリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基(トルイール基)、ジメチルフェニル基、エチルフェニル基等を挙げることができる。また、アリール基の置換基としては、上記したアルキル基の他に、メトキシ基、エトキシ基等のアルコ

10

20

30

40

50

キシ基、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子からなる基等が挙げられる。これらの置換基は1または2以上を有してもよく、それらの置換位置も限定されない。

【0077】

R<sup>5</sup>が炭素数6～18のアリール基である、上記一般式(2)で表される化合物として、具体的には、例えば、N-フェニル- -アミノプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー社製)等が挙げられる。

【0078】

本発明の組成物には、上記アミノシラン化合物を1種用いてもよく、2種以上併用して用いてもよい。

【0079】

これらのうちでも、組成物の上記機能をより高い水準でバランスよく発揮できる点で、N,N-ビス[(3-トリメトキシシリル)プロピル]アミン、 -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチ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等のアミノシラン化合物が好ましい。

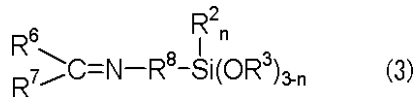
【0080】

ケチミンシラン化合物について説明する。

ケチミンシラン化合物は、ケチミン基(ケチミン結合)と上記したシリル基を有すれば特に限定されないが、下記一般式(3)で表されるケチミンシラン化合物であるのが好ましい。

【0081】

【化8】



【0082】

一般式(3)中、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>はそれぞれ炭素数1～8の分岐していてもよいアルキル基であり同一でも異なってもよく、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ炭素数1～12の分岐していてもよい一価の有機基であり同一でも異なってもよく、R<sup>8</sup>は炭素数1～18の分岐していてもよい二価の有機基であり、nは0～2の整数である。

ここで、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は上記一般式(4)～(6)で説明したのと基本的に同様であり、nは上記一般式(1)で説明したのと同様である。

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、それぞれ炭素数1～12の分岐していてもよい一価の有機基であり同一でも異なってもよく、炭素数1～6の分岐していてもよい一価の有機基(脂肪族基、脂環式基、芳香族基)であるのが好ましく、炭素数1～6の分岐していてもよいアルキル基であるのがより好ましい。炭素数1～12の分岐していてもよい一価の有機基および炭素数1～6の分岐していてもよいアルキル基としては、上記一般式(1)のR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>で例示したアルキル基を好適に挙げることができる。

R<sup>8</sup>は炭素数1～18の分岐していてもよい二価の有機基(脂肪族基、脂環式基、芳香族基)であり、炭素数2～6の分岐していてもよいアルキレン基であるのが好ましい。炭素数1～18の分岐していてもよい二価の有機基および炭素数2～6の分岐していてもよいアルキレン基としては、上記一般式(1)のR<sup>1</sup>で例示したアルキレン基を好適に挙げることができる。

【0083】

上記一般式(3)で表される化合物として、具体的には、例えば、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリエトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(メチルジメトキシシリル)-1-プロパンアミン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(メチルジエトキシシリル)-1-プロパンアミン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0084】

本発明の組成物には、上記ケチミンシラン化合物を1種用いてもよく、2種以上併用して用いてもよい。

## 【0085】

これらのうちでも、組成物の上記機能をより高い水準でバランスよく発揮できる点で、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン(チッソ社製)、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-(トリメトキシシリル)-1-プロパンアミン(信越化学工業社製)等を好適に挙げることができる。

## 【0086】

本発明の組成物に用いる造膜樹脂d)は、NCO基に対して低活性あるいは不活性であり、かつ、造膜性を有する樹脂であれば特に限定されず、一般に用いられるものを使用できる。具体的には、アクリル樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、塩化ゴム、テルペン樹脂等が好適に例示される。

10

## 【0087】

本発明の組成物に用いるエポキシ樹脂(そのプレポリマーを含む)e)は、その分子内に、上記シラン化合物c)で説明したシリル基が持つ加水分解性の置換基を含まない樹脂であり、該樹脂を含有することにより、変性シリコーン系シーリング材に対する低温時の打ち継ぎ性を著しく改善できる。

## 【0088】

エポキシ樹脂e)は、特に限定されず、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ヘキサヒドロビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールA、ピロカテコール、レソルシノール、クレゾールノボラック、テトラプロモビスフェノールA、トリヒドロキシビフェニル、ビスレソルシノール、ビスフェノールヘキサフルオロアセトン、テトラメチルビスフェノールF、ビキシレノール等の多価フェノールとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型；グリセリン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の脂肪族多価アルコールとエピクロロヒドリンとの反応によって得られるポリグリシジルエーテル型；p-オキシ安息香酸、-オキシナフトエ酸等のヒドロキシカルボン酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテルエステル型；フタル酸、メチルフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、重合脂肪酸等のポリカルボン酸から誘導されるポリグリシジルエステル型；アミノフェノール、アミノアルキルフェノール等から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエーテル型；アミノ安息香酸から誘導されるグリシジルアミノグリシジルエステル型；アニリン、トルイジン、トリプロムアニリン、キシリレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ビスアミノメチルシクロヘキサン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン等から誘導されるグリシジルアミン型；さらにエポキシ化ポリオレフィン、グリシジルヒダントイン、グリシジルアルキルヒダントイン、トリグリシジルシアヌレート等；ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アルキルフェニルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル、スチレンオキサイド等のモノエポキシ化合物等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上の混合物を用いることもできる。

20

30

40

## 【0089】

このなかでも、ビスフェノールA、ビスフェノールF型エポキシ樹脂が、入手の容易さおよび硬化物の性質(性能)のバランスが良好であることから好ましい。

また、エポキシ樹脂e)は、そのエポキシ当量が156~1000であるのが組成物の接着性に優れる点で好ましく、156~700であるのがより好ましい。

該エポキシ樹脂は市販品を用いてもよく製造してもよい。製造条件は特に限定されず、通常用いられる条件で行うことができる。

50

## 【 0 0 9 0 】

本発明の組成物においては、上記成分の他に、調製の容易性、塗布工程の作業性を改善するため、有機溶媒 f ) を含有させることもできる。

有機溶媒としては、上記成分に対して不活性であり、かつ、適度な揮発性を有するものであれば特に限定されない。

有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、アセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ミネラルスピリット、トルエン、キシレン、n - ヘキサン、イソヘキサン、メチレンクロリド、テトラヒドロフラン、エチルエーテル、ジオキサン等が挙げられる。これらの有機溶媒のなかでも、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、イソヘキサン、トルエンが好ましい。

これらの有機溶媒は、十分に乾燥してから用いることが好ましい。

本発明の組成物には、上記有機溶媒を1種用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

## 【 0 0 9 1 】

さらに、本発明の組成物には、必要に応じて、他の添加剤を含有させることもできる。

例えば、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；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 2 BH (保土ヶ谷化学社製)等の有機顔料等が挙げられる。

また、本発明の組成物にサイアソルブ (C y a s o r b U V 2 4 L i g h t A b s o r b e r、アメリカン・サイアナミド社製)、ウビヌル (U v i n u l D - 4 9、D - 5 0、N - 3 5、N - 5 3 9、ジェネラル・アニリン社製)等の紫外線吸収剤等を含有させると、紫外線や可視光線を遮蔽または吸収し耐光性の向上に有効であり、カーボンブラックを含有させると、紫外線や可視光線を遮蔽もしくは吸収できるため耐候性を付与できる。

さらに、本発明の組成物に3級アミンや有機スズ化合物等の触媒を含有させてもよく、さらに、ガラス粉末、クレー、粉末シリカゲル、極微粉状ケイ酸、モレキュラーシープス (これは吸水能をも有する)等の充填剤、増粘剤、ブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、塩化パラフィン等の可塑剤、マロン酸ジエチル等の安定剤を含有させてもよい。

## 【 0 0 9 2 】

次に、本発明の組成物について説明する。

本発明の組成物は、a) イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートと、b) エポキシシラン化合物と、c) 上記一般式 ( 1 ) で表される構造を有するアミノシラン化合物、上記一般式 ( 2 ) で表される構造を有するアミノシラン化合物および上記一般式 ( 3 ) で表される構造を有するケチミンシラン化合物からなる群より選択される1種以上のシラン化合物と、d) 造膜樹脂とを含有することを特徴とするプライマー組成物である。

## 【 0 0 9 3 】

ここで、成分 a ) ( 組成物に成分 a ) 以外のポリイソシアネート成分を含有する場合には、全ポリイソシアネート成分の合計質量) 100質量部に対する、各成分の配合量は以下の通りである。

成分 b ) は 5 ~ 5 0 質量部が好ましく、5 ~ 2 0 質量部がより好ましい。この範囲であると、接着性の向上、特に変性シリコン系シーリング材に対する初期接着性の向上に寄与する。

成分 c ) は組成物中の全イソシアネート基に対する、シラン化合物のアミノ基 (ケチミン基の加水分解により生じるアミノ基を含む) の当量比 (  $NH_2 / NCO$  または  $NH / NCO$  ) が 0 . 0 5 ~ 0 . 3 5 であるのが好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 2 5 がより好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 2 0 であるのが特に好ましい。この範囲であると、特に変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性 (初期および耐水接着性) を改善し、さらに貯蔵安定性

10

20

30

40

50



の向上に寄与する。

成分 d) は 5 ~ 50 質量部が好ましく、5 ~ 40 質量部がより好ましく、5 ~ 20 質量部が特に好ましい。この範囲であると、アルミ塗板等の各種被着体に対する接着性の向上に寄与する。

【0094】

該組成物は、上記成分 a) ~ d) を含有し、これらを上記範囲でバランスよく配合することにより、貯蔵安定性および各種被着体への接着性に優れ、また変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期および耐水接着性）に優れる。

【0095】

また、本発明の組成物は、上記成分 a) ~ d) に、さらに、e) エポキシ樹脂を含有することを特徴とするプライマー組成物である。

ここで、成分 a)（組成物に成分 a) 以外の上記したポリイソシアネート成分を含有する場合には、全ポリイソシアネート成分の合計質量）100 質量部に対する、成分 e) の配合量は 0.5 ~ 3.0 質量部が好ましく、0.5 ~ 2.0 質量部がより好ましい。この範囲であると、変性シリコーン系シーリング材に対する低温時の打ち継ぎ性を著しく改善できる。

【0096】

該組成物は、上記成分 a) ~ d) 成分に、さらに e) 成分を配合することにより、上記組成物の優れた貯蔵安定性、各種被着体への接着性、および、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性（初期、耐水接着性）を損なわず、さらに、変性シリコーン系シーリング材に対する低温での打ち継ぎ性にも優れる。

また、成分 b) として特定の縮合物を用いると、上記特性を有し、さらに、長時間または過酷な条件で水に暴露されても白化現象を抑制できる。

【0097】

すなわち、本発明の組成物は、上記した近年の技術革新等により要求される、各種被着体への接着性、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性および貯蔵安定性等を十分満足できるものであり、その有用性は非常に高い。

【0098】

なお、上記したように、有機溶媒を用いても、各種被着体への接着性、貯蔵安定性および打ち継ぎ性には何ら影響しない。したがって、組成物の調製の容易性、塗布工程の作業性を改善するため、さらに、f) 有機溶媒を含有するのが好ましい。該有機溶媒の配合量は、組成物中の全固形分 100 質量部に対して、100 ~ 1000 質量部であるのが好ましい。

【0099】

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、上記成分 a) ~ d)、所望する組成物の性能等に応じて、エポキシ樹脂 e)、有機溶媒 f)、さらに必要に応じてカーボンブラック、その他の添加剤等を混合し、ポールミル等の混合装置を用いて室温下または加熱下（例えば、40）十分に混練し、均一に分散させることにより得られる。

このように、本発明のプライマー組成物は、成分 a) ~ d) 等を単に配合するだけで調製することができ、製造が容易であるという利点も有する。

【0100】

本発明の組成物は通常採用されている塗布方法、例えば、ハケ塗り法、スプレーコーティング法、ワイヤバー法、ブレード法、ロールコーティング法、ディッピング法等を用いて被着体に塗布できる。

【0101】

本発明の組成物は、各種建築用および各種自動車用シーリング材に対して好適に使用することができる。具体的には、本発明の組成物は、被着体として、ガラス、アルミニウムはもとより、モルタルや石材等の多孔質部材やアクリル電着塗料等に対して良好な接着性を示し、また、変性シリコーン系、シリコーン系、ポリウレタン系等各種シーリング材に対しても良好な接着性を示す。また、これらの被着体とシーリング材との組み合わせであ

10

20

30

40

50

れば、いずれの組み合わせにおいても優れた接着性を有する。

さらに、変性シリコン系、シリコン系シーリング材の打ち継ぎ性にも優れ、先打ちシリコン系シーリング材の打ち継ぎ面の補修目的にも好適に用いられる。

【実施例】

【0102】

以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0103】

<実施例1～30および比較例1～5>

イソシアネート環を有するポリイソシアネート a)、エポキシシラン化合物 b)、シラン化合物 c)、造膜樹脂 d)、有機溶媒 f) および触媒等を第1表に示す配合(質量部)で混合し、ボールミルを用いて、室温で十分に混練し、プライマー組成物を調製した。

なお、成分 c) について、組成物中の全イソシアネート基に対する、アミノ基の当量比( $\text{NH}_2/\text{NCO}$ または $\text{NH}/\text{NCO}$ )を、便宜上、第1表および下記の第3表、第5表中、「 $\text{NH}_2/\text{NCO}$ 」として示した。比較例1および2においては、組成物中の全イソシアネート基に対する、メルカプト基の当量比( $\text{SH}/\text{NCO}$ )を示した。

【0104】

【表 1】

第 1 表 (その1)

配合 (質量部)	実 施 例																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
ポリイソシアネート1	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	8.0	8.0	4.5	4.5	4.5	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
ポリイソシアネート2									12.0											
ポリイソシアネート3													4.5	4.5		7.0	7.0			
ポリイソシアネート4															4.5			7.0		
エポキシシラン化合物	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ケチンジラン化合物1	1.5	2.3							2.0			1.0		1.0			1.0			1.0
アミノシラン化合物1			1.7	2.6						1.7	1.2		1.1		1.6			1.6	1.1	
アミノシラン化合物2					0.9	1.4		1.3	2.0											
アミノシラン化合物3																				
メルカプトシラン化合物1																				
NH <sub>2</sub> /NCO (SH/NCO)	1/9	1/6	1/9	1/6	1/9	1/6	1/9	1/6	1/9	1/12	1/9	1/9	1/9	1/9	1/6	1/14	1/14	1/9	1/14	1/14
アクリル樹脂																				
水素化テルペン樹脂																			4.0	4.0
熱可塑ウレタン樹脂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.6	1.6
トルエン																			5	5
酢酸エチル	45	50	45	50	45	50	45	50	30	45	30	65	30	30	30	35	35	35	5	5
インヘキサン																			25	25
酢酸ブチル																			5	5
オクチル酸第一スズ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

【表 2】

第 1 表 (その 2)

配合 (質量部)	実施例										比較例				
	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	1	2	3	4	5
ポリイソシアネート 1	7.0	8.0	8.0	4.5	4.5	4.5	4.5	7.0	7.0	7.0	12.0	12.0	12.0		
ポリイソシアネート 2				4.5	4.5										
ポリイソシアネート 3				4.5	4.5				7.0						4.5
ポリイソシアネート 4	7.0			4.5	4.5		4.5	7.0	7.0	7.0					4.5
エポキシシラン化合物	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	—	1.5	1.5
ケチミンシラン化合物 1															
アミノシラン化合物 1	1.6			0.6						0.6			1.7		1.2
アミノシラン化合物 2				0.6				0.6							
アミノシラン化合物 3			0.8		0.8		0.8		0.8					1.5	
メルカプトシラン化合物 1											1.0				
NH <sub>2</sub> /NCO (SH/NCO)	1/9	1/9	1/10	1/9	1/9	1/9	1/9	1/14	1/14	1/13	1/9	1/6	1/9	—	1/7
アクリル樹脂	4.0														
水素化テルペン樹脂	1.6														
熱可塑ウレタン樹脂		1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
トルエン	5	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	50	35	50	5
酢酸エチル	5														5
インヘキサン	25														25
酢酸ブチル	5														5
オクチル酸第一スズ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

10

20

30

40

## 【0106】

得られた各組成物について、貯蔵安定性、モルタルに対する接着性、アルミ塗板に対する接着性、アルミ塗板に対する貯蔵接着性および変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性を以下の方法により評価した。

その結果を第 2 表に示す。

50

## 【0107】

## &lt;貯蔵安定性&gt;

得られた各組成物の調製直後の粘度と、密閉容器中で60℃、2週間養生後の粘度をE型粘度計で測定し、60℃、2週間養生後の粘度の、調製直後の粘度に対する上昇率(倍)を算出し、貯蔵安定性を評価した。

該上昇率が1.5倍以下であるものを「○」とし、1.5倍超2.0倍未満であるものを「△」とし、2.0倍以上であるものを「×」とした。

## 【0108】

## &lt;モルタルに対する接着性&gt;

得られた各組成物をモルタルの表面に塗布し、23℃、相対湿度(RH)50%の条件下に30分間放置した後、組成物の塗布面に変性シリコーン系シーリング材(横浜ゴム社製「スーパーワン」)を3mm厚に圧着させて試験片とした。

この試験片を用いて以下の条件で養生した後、変性シリコーン系シーリング材をナイフでカットし該カット部を手剥離して(手で摘んで引張り)、その剥離状態を観察(ナイフカットによる手剥離試験)することで、被着体と組成物との接着界面の状態を評価した。

## 【0109】

## (1)初期接着性

温度23℃、相対湿度50%の環境下3日間養生

## (2)耐水接着性

温度23℃、相対湿度50%の環境下3日間養生後に、40℃の温水に7日間浸漬

## 【0110】

評価は、シーリング材の凝集破壊が95%以上であったものを「○」、同70%以上95%未満であったものを「△」、同50%以上70%未満であったものを「△」、同50%未満であったものを「×」とした。

## 【0111】

## &lt;アルミ塗板に対する接着性&gt;

得られた各組成物をアルミ塗板の表面に塗布し、23℃、相対湿度(RH)50%の条件下30分間放置した後、組成物の塗布面に変性シリコーン系シーリング材(横浜ゴム社製「スーパーワン」)を3mm厚に圧着させて試験片とした。

この試験片を用いて以下の条件で養生した後、変性シリコーン系シーリング材をナイフでカットし該カット部を手剥離して(手で摘んで引張り)、その剥離状態を観察(ナイフカットによる手剥離試験)することで、被着体と組成物との接着界面の状態を評価した。

## 【0112】

## (1)低温接着性

温度5℃、相対湿度50%の環境下7日間養生

## (2)初期接着性

温度23℃、相対湿度50%の環境下3日間養生

## (3)耐水接着性

温度23℃、相対湿度50%の環境下3日間養生後に、50℃の温水に7日間浸漬

## 【0113】

評価は、シーリング材の凝集破壊が95%以上であったものを「○」、同70%以上95%未満であったものを「△」、同50%以上70%未満であったものを「△」、同50%未満であったものを「×」とした。

## 【0114】

## &lt;アルミ塗板に対する貯蔵接着性&gt;

得られた組成物を密閉容器に入れ60℃で2週間貯蔵後、上記<アルミ塗板に対する接着性>と同様の条件、方法により、被着体と組成物との接着界面の状態を評価した。

## 【0115】

## &lt;変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性&gt;

被着体である変性シリコーン系シーリング材として横浜ゴム社製「スーパーワン」を、

10

20

30

40

50

室温（23℃）で7日、高温（50℃）で7日硬化させたものを使用した。

該硬化させたシーリング材の表面に上記各組成物を接着面積が10mm×50mmとなるように塗布して、23℃、相対湿度（RH）50％の条件下に30分間放置した後、その上に変性シリコン系シーリング材（横浜ゴム社製「スーパーワン」）を打設して3mm厚に圧着させて試験片とした。

この試験片を用いて以下の条件で養生した後、接着界面部をナイフでカットし該カット部を手剥離して（手で摘んで引張り）、その剥離状態を観察（ナイフカットによる手剥離試験）することで、破壊状態を評価した。

【0116】

（1）初期接着性

温度23℃、相対湿度50％の環境下3日間養生

（2）耐水接着性

温度23℃、相対湿度50％の環境下3日間養生後に、50℃の温水に7日間浸漬

【0117】

評価は、シーリング材の凝集破壊が95％以上であったものを「○」、同70％以上95％未満であったものを「△」、同50％以上超70％未満であったものを「◇」、同50％未満であったものを「×」とした。

【0118】

【表3】

第2表 (その1)

		実施例																				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
モルタルに対する接着性	初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する接着性	低温接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する貯蔵接着性	初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性	初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

【表 4】

第 2 表 (その 2)

	実 施 例								比 較 例					
	22	23	24	25	26	27	28	29	30	1	2	3	4	5
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
モルタルに対する接着性 初期接着性 耐水接着性	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	△ ○	○ ◎	△ ○
アルミ塗板に対する接着性 低温接着性 初期接着性 耐水接着性	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	△ ◎ ◎	△ ◎ ◎	× △ ◎
アルミ塗板に対する貯蔵接着性 初期接着性 耐水接着性	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	△ ○	△ ○	◎ ◎	◎ ◎	△ ◎
変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性 初期接着性 耐水接着性	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	× ◎	× ◎	◎ ◎

10

20

30

40

## 【 0 1 2 0 】

&lt; 実施例 3 1 ~ 5 9 &gt;

イソシアヌレート環を有するポリイソシアネート a)、エポキシシラン化合物 b)、シラン化合物 c)、造膜樹脂 d)、エポキシ樹脂 e)、有機溶媒 f) および触媒等を第 3 表に示す配合(質量部)で混合し、ボールミルを用いて室温で十分に混練し、プライマー組成物を調製した。

## 【 0 1 2 1 】



【表 5】

第 3 表 (その1)

配合 (質量部)	実 施 例																	
	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
ポリイソシアネート1	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0
ポリイソシアネート2																		
ポリイソシアネート3				14.0	14.0										14.0	14.0	14.0	14.0
ポリイソシアネート4																		
エポキシシラン化合物	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ケチミンシラン化合物1	1.5	2.3		1.5	2.3	1.5	2.3	1.7	1.5	2.3								
アミノシラン化合物1			1.7								1.0	1.0			1.4	1.4		
アミノシラン化合物2																		
アミノシラン化合物3													1.4	1.4			1.9	1.9
アミノシラン化合物4																		
メルカプトシラン化合物1																		
NH <sub>2</sub> /NCO	1/10	1/7	1/10	1/14	1/9	1/14	1/7	1/10	1/9	1/12	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9	1/9
アクリル樹脂																		
水素化テルペン樹脂																		
熱可塑ウレタン樹脂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
エポキシ樹脂1	0.5	2.0	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0	0.5	2.0
トルエン																		
酢酸エチル	45	50	45	45	50	45	50	45	45	50	45	50	45	50	45	50	45	50
イソヘキサ																		
酢酸ブチル																		
オクチル酸第一スズ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

【 0 1 2 2 】

10

20

30

40

【表 6】

第 3 表 (その2)

配合 (質量部)	実施例										
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59
ポリイソシアネート1	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	16.0	20.0	12.0	12.0
ポリイソシアネート2											
ポリイソシアネート3											
ポリイソシアネート4											
エポキシシラン化合物	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ケチミンシラン化合物1				1.5							
ケチミンシラン化合物2	1.3	2.6	4.0	1.3	1.3	0.7	0.3	0.7	0.7		
アミノシラン化合物1											
アミノシラン化合物2					0.9	0.9	0.9				
アミノシラン化合物3						1.3	1.3	2.2	2.2	2.1	3.2
アミノシラン化合物4											
メルカプトシラン化合物1											
NH <sub>2</sub> /NCO	1/9	1/4.5	1/3	1/4.5	1/4.5	1/3.5	1/4	1/5	1/6.5	1/9	1/6
アクリル樹脂											
水素化テルペン樹脂											
熱可塑ウレタン樹脂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
エポキシ樹脂1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
トルエン											
酢酸エチル	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
イソヘキサノール											
酢酸ブチル											
オクチル酸第一スズ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

10

20

30

## 【0123】

得られた各組成物について、上記実施例1～30と同様の方法で、貯蔵安定性、モルタルに対する接着性、アルミ塗板に対する接着性、アルミ塗板に対する貯蔵接着性および変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性を評価した。

その結果を第4表に示す。

## 【0124】

得られた各組成物ならびに上記実施例2、4、9、21および比較例1～5の組成物について、以下の低温時の打ち継ぎ性を評価し、その結果を第4表に併せて示す。

40

## 【0125】

<変性シリコン系シーリング材に対する低温時の打ち継ぎ性>

上記<変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性>と同様の方法で行った。すなわち、硬化させた変性シリコン系シーリング材の表面上に上記各組成物を塗布して、その上に変性シリコン系シーリング材を打設し試験片とした。

この試験片を用いて以下の条件で養生した後、上記と同様の方法でナイフカットによる手剥離試験を行い、破壊状態を評価した。

## (3) 低温接着性

温度5、相対湿度50%の環境下7日間養生

## 【0126】

50

評価は、シーリング材の凝集破壊が70%以上であったものを「○」、同50%以上70%未満であったものを「△」、同50%未満であったものを「×」とした。

【0127】



【表 8】

第 4 表 (その 2)

	実施例													比較例							
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	2	4	9	21	1	2	3	4	5	
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
モルタルに対する接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する接着性 低温接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する貯蔵接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性 低温接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

20

30

40

<実施例60～77>

イソシアヌレート環を有するポリイソシアネートa)、エポキシシラン縮合物またはエポキシシラン化合物b)、シラン化合物c)、造膜樹脂d)、エポキシ樹脂e)、有機溶媒f)および触媒等を第5表に示す配合(質量部)で混合し、ボールミルを用いて室温で十分に混練し、プライマー組成物を調製した。

【0130】

【表9】

第5表 (その1)

配合(質量部)	実施例											71	
	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
ポリイソシアネート5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリイソシアネート2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
エポキシシラン縮合物1	1.0				1.0	1.0				1.0			
エポキシシラン縮合物2		1.0					1.0						
エポキシシラン縮合物3			1.0					1.0					
エポキシシラン縮合物4				1.0					1.0				1.0
エポキシシラン化合物											1.0		
ケチミンシラン化合物1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NH <sub>2</sub> /NCO	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11	1/11
水素化テルペン樹脂													
熱可塑ウレタン樹脂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エポキシ樹脂2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
トルエン						10	10	10	10	10	10	10	10
酢酸エチル	50	50	50	50	50	30	30	30	30	30	50	30	30
イソヘキサン						5	5	5	5	5		5	5
酢酸ブチル						5	5	5	5	5		5	5
オクチル酸第一スズ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

【0131】

10

20

30

40

【表 10】

第 5 表 (その2)

配合 (質量部)	実施例					
	7 2	7 3	7 4	7 5	7 6	7 7
ポリイソシアネート 5	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
ポリイソシアネート 2	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
エポキシシラン縮合物 1	0.5				0.5	
エポキシシラン縮合物 2		0.5				
エポキシシラン縮合物 3			0.5			
エポキシシラン縮合物 4				0.5		
エポキシシラン化合物						0.5
アミノシラン化合物 2	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
NH <sub>2</sub> /NCO	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10	1/10
水素化テルペン樹脂						
熱可塑ウレタン樹脂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エポキシ樹脂 2	0.5	0.5	2.0	2.0	—	2.0
トルエン						
酢酸エチル	50	50	50	50	50	50
イソヘキサン						
酢酸ブチル						
オクチル酸第一スズ	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

10

20

30

## 【 0 1 3 2 】

得られた各組成物について、上記実施例 1 ~ 30 と同様の方法で、貯蔵安定性、モルタルに対する接着性、アルミ塗板に対する接着性、アルミ塗板に対する貯蔵接着性、変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性、および、上記実施例 31 ~ 59 と同様の方法で、変性シリコーン系シーリング材に対する低温時の打ち継ぎ性を評価した。

その結果を第 6 表に示す。

## 【 0 1 3 3 】

さらに、得られた各組成物について、以下の温水老化後の白化状態を評価した。その結果を第 6 表に併せて示す。

40

## 【 0 1 3 4 】

< 温水老化後の白化状態 >

得られた組成物をアルミ塗板の表面に塗布し、23、相対湿度 50 RH% の環境下 3 日間養生後に、50 の温水に 7 日間浸漬したものを目視で観察し、白化が全くなくアルミ塗板全面が見えるものを「○」、一部白化するがアルミ塗板全面が透けて見えるものを「△」、一部白化してアルミ塗板の一部が見えないものを「×」、全面が白化してアルミ塗板全面が見えないものを「×」とした。

## 【 0 1 3 5 】

【表 1 1】

第 6 表 (その1)

		実 施 例											
		60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
モルタルに対する接着性	初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する接着性	低温接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する貯蔵接着性	初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
変性シリコーン系シーリング材に対する打ち継ぎ性	低温接着性 初期接着性 耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
温水老化後の白化状態		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△

【 0 1 3 6 】



【表 1 2】

第 6 表 (その2)

	実施例					
	7 2	7 3	7 4	7 5	7 6	7 7
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○
モルタルに対する接着性						
初期接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する接着性						
低温接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
初期接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
アルミ塗板に対する貯蔵接着性						
初期接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
変性シリコン系シーリング材に対する打ち継ぎ性						
低温接着性	◎	◎	◎	◎	○	◎
初期接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐水接着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎
温水老化後の白化状態	◎	◎	◎	◎	◎	△

10

20

30

## 【 0 1 3 7 】

本発明の組成物に用いた各成分および触媒を以下に示す。

ポリイソシアネート 1 ; I P D I イソシアヌレート体、V E S T A N A T T 1 8 9 0 / 1 0 0 (イソシアネート基含有量 1 5 . 7 質量%、デグサヒュルス社製)

ポリイソシアネート 2 ; H D I イソシアヌレート体、D 1 7 0 N (イソシアネート基含有量 2 1 . 0 質量%、三井・武田ケミカル社製)

ポリイソシアネート 3 ; X D I - T M P 付加体、D 1 1 0 N (イソシアネート基含有量 1 1 . 8 質量%、三井・武田ケミカル社製)

ポリイソシアネート 4 ; I P D I - T M P 付加体、D 1 4 0 N (イソシアネート基含有量 1 0 . 8 質量%、三井・武田ケミカル社製)

ポリイソシアネート 5 ; T D I / H D I イソシアヌレート体、デスモジュール H L (イソシアネート基含有量 1 0 . 5 質量%、住友バイエルウレタン社製)

## 【 0 1 3 8 】

エポキシシラン化合物 ; - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ( A - 1 8 7 、日本ユニカー社製)

エポキシシラン縮合物 1 ; 上記一般式 ( 4 ) ( m = 0 、 R <sup>3</sup> はメチル基) のエポキシシランと上記一般式 ( 6 ) ( t = 0 、 R <sup>3</sup> はメチル基) のアルコキシシランの縮合物 ( M K C シリケート<sup>TM</sup>、M S E P 2、アルコキシ基量 4 0 質量%、エポキシ当量 6 2 5、三菱化学社製)

エポキシシラン縮合物 2 ; 上記一般式 ( 4 ) ( m = 0 、 R <sup>3</sup> はメチル基) のエポキシシ

40

50

ラン ( K B M - 4 0 3、信越化学工業社製 ) と上記一般式 ( 6 ) (  $t = 0$ 、 $R^3$  はエチル基 ) のアルコキシシランの縮合物 ( X - 4 1 - 1 0 5 3、アルコキシ基量 5 0 質量%、エポキシ当量 8 3 0、信越化学工業社製 )

エポキシシラン縮合物 3 ; 上記一般式 ( 4 ) (  $m = 0$ 、 $R^3$  はメチル基 ) のエポキシシラン ( K B M - 4 0 3、信越化学工業社製 ) と上記一般式 ( 6 ) (  $t = 0$ 、 $R^3$  はエチル基 ) のアルコキシシランの縮合物 ( X - 4 1 - 1 0 5 6、アルコキシ基量 1 7 質量%、エポキシ当量 2 8 0、信越化学工業社製 )

エポキシシラン縮合物 4 ; 上記一般式 ( 4 ) (  $m = 0$ 、 $R^3$  はメチル基 ) のエポキシシラン ( K B M - 4 0 3、信越化学工業社製 ) の縮合物

上記エポキシシラン縮合物 4 は、エポキシシラン ( K B M - 4 0 3、信越化学工業社製 ) 1 0 . 0 0 g、水 0 . 6 1 g、メタノール 0 . 4 0 g を混合し、均一になるまで攪拌した後、トリエチルアミン 0 . 0 2 g を添加し、室温で 2 0 時間攪拌し、ロータリーエバポレーターを用いて、反応で生成した水およびメタノールを 7 0 減圧下で除去して得た。

#### 【 0 1 3 9 】

ケチミンシラン化合物 1 ; N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( トリエトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン ( S 3 4 0、チッソ社製 )

ケチミンシラン化合物 2 ; N - ( 1 , 3 - ジメチルブチリデン ) - 3 - ( トリメトキシシリル ) - 1 - プロパンアミン ( K B M - 9 1 0 3、信越化学工業社製 )

アミノシラン化合物 1 ; N , N - ビス [ ( 3 - トリメトキシシリル ) プロピル ] アミン ( A 1 1 7 0、日本ユニカー社製 )

アミノシラン化合物 2 ; - アミノプロピルトリメトキシシラン ( A 1 1 1 0、日本ユニカー社製 )

アミノシラン化合物 3 ; N - フェニル - - アミノプロピルトリメトキシシラン ( Y 9 6 6 9、日本ユニカー社製 )

アミノシラン化合物 4 ; 4 - アミノ - 3 , 3 - ジメチルブチルトリメトキシシラン ( Y 1 1 6 3 7、日本ユニカー社製 )

メルカプトシラン化合物 1 ; メルカプトプロピルトリメトキシシラン ( A 1 8 9、日本ユニカー社製 )

#### 【 0 1 4 0 】

アクリル樹脂 ; ゼムラック Y C - 3 6 2 3 ( 鐘淵化学工業社製 )

水素化テルペン樹脂 ; クリアロン M 1 0 5 ( ヤスハラケミカル社製 )

熱可塑ウレタン樹脂 ; パンデックス T 5 2 0 5 ( 大日本インキ化学工業社製 )

#### 【 0 1 4 1 】

エポキシ樹脂 1 ; ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 ( Y D - 0 1 1、エポキシ当量 4 7 5、東都化成社製 )

エポキシ樹脂 2 ; ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 ( Y D - 1 2 8、エポキシ当量 1 8 6、東都化成社製 )

トルエン、酢酸エチル、酢酸ブチル、オクチル酸第一スズ ; 関東化学社製  
イソヘキサン ; 丸善石油化学社製

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 183/08 (2006.01) C 0 9 D 183/08

(72)発明者 細田 浩之  
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  
(72)発明者 宮田 明弘  
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  
(72)発明者 石川 和憲  
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 増永 淳司

(56)参考文献 特開平01-092275(JP,A)  
国際公開第01/055267(WO,A1)  
特開2002-309182(JP,A)  
特開平02-145661(JP,A)  
特開2002-309163(JP,A)  
特開昭54-063176(JP,A)  
特開2001-032314(JP,A)  
特開2001-172567(JP,A)  
特開平10-114813(JP,A)  
特開平04-268385(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 D 1 7 5 / 0 4  
C 0 8 G 1 8 / 7 9  
C 0 9 D 5 / 0 0  
C 0 9 D 7 / 1 2  
C 0 9 D 1 6 3 / 0 0  
C 0 9 D 1 8 3 / 0 8  
C A / R E G I S T R Y ( S T N )