#### (19) **日本国特許庁(JP)**

CO9D 201/06

(51) Int. Cl.

# (12) 特 許 公 報(B2)

CO9D 201/06

FL

(11)特許番号

特許第5609165号 (P5609165)

最終頁に続く

(45) 発行日 平成26年10月22日(2014.10.22)

(2006, 01)

(24) 登録日 平成26年9月12日(2014.9.12)

CO9D 133/00	(2006.01) CO9D	133/00	
CO9D 125/12	<b>(2006.01)</b> CO9D	125/12	
CO9D 125/10	<b>(2006.01)</b> CO9D	125/10	
CO9D 133/20	<b>(2006.01)</b> CO9D	133/20	
			請求項の数 8 (全 20 頁) 最終頁に続く
(21) 出願番号	特願2010-49274 (P2010-49274)	(73) 特許権者	<b>首</b> 000006714
(22) 出願日	平成22年3月5日(2010.3.5)		横浜ゴム株式会社
(65) 公開番号	特開2010-275526 (P2010-275526A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成22年12月9日 (2010.12.9)	(74)代理人	100080159
審査請求日	平成25年2月13日 (2013.2.13)		弁理士 渡辺 望稔
(31) 優先権主張番号	特願2009-110741 (P2009-110741)	(74)代理人	100090217
(32) 優先日	平成21年4月30日 (2009.4.30)		弁理士 三和 晴子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	長澤 智三
			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	松本 剛
			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	福井 美穂

(54) 【発明の名称】シーラント用トップコート組成物

# (57)【特許請求の範囲】

# 【請求項1】

バインダー成分と、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる群から選択される1種の官能基を2個以上有する反応性ポリマーと、を含有するシーラント用トップコート組成物であって、

前記バインダー成分が、(メタ)アクリル樹脂、塩化ゴム、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)および塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体からなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記バインダー成分が、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる群から選択される 1 種の官能基を有さない、シーラント用トップコート組成物。

【請求項2】

更に、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる群から選択される1種の官能基を2個以上有する反応性モノマーを含有する請求項1に記載のシーラント用トップコート組成物であって、

前記反応性ポリマーの重量平均分子量が500以上であり、

前記反応性モノマーの分子量が 5 0 以上 5 0 0 未満である、シーラント用トップコート 組成物。

【請求項3】

前記反応性ポリマーが有する官能基と前記反応性モノマーが有する官能基とが互いに異なる請求項 2 に記載のシーラント用トップコート組成物。

# 【請求項4】

前記反応性モノマーが、マレイミド基を2個以上有する脂肪族系化合物である請求項2 または3に記載のシーラント用トップコート組成物。

# 【請求項5】

更に、無機系つや消し材を含有する請求項1~<u>4</u>のいずれかに記載のシーラント用トップコート組成物。

#### 【請求項6】

前記無機系つや消し材が、パーライト、ケイソウ土およびフライアッシュからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項5に記載のシーラント用トップコート組成物。

#### 【請求項7】

ポリサルファイド系シーラントのトップコートに用いる請求項1~<u>6</u>のいずれかに記載のシーラント用トップコート組成物。

## 【請求項8】

シーラントと、請求項1~<u>7</u>のいずれかに記載のシーラント用トップコート組成物を用いて前記シーラントの表面に形成されるトップコートとを有する積層体。

## 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### [00001]

本発明は、シーラント用トップコート組成物に関する。

# 【背景技術】

# [0002]

硬化性組成物、特に、各種シーリング材等に好適に用いられる硬化性組成物には、一液型の硬化性組成物と二液型の硬化性組成物があり、室温で硬化する組成物が主に用いられる。

硬化性組成物の主成分となる(プレ)ポリマーまたはオリゴマーは、大きく分類すると、ウレタン系、ポリサルファイド系、ポリイソブチレン系、シリコーン系および変成シリコーン系の5種があり、それらが適用される目的、用途、硬化方法等に要求される特性を持つ硬化性組成物が適宜選択され使用される。

## [0003]

例えば、特許文献1では、本出願人により、「ウレタンプレポリマーを含有する主剤と、分子内に活性水素基を1個以上有する活性水素基含有化合物、有機酸およびアルカリ土類金属の水酸化物を含有する硬化剤と、を有する二液硬化型ポリウレタン系シーリング材組成物。」が提案されている。

また、特許文献2では、「ウレタンプレポリマー(A)と、不飽和基を有するヨウ素価170超の乾性油を重合して得られる、25 における粘度が9poise以上のワニス(B)とを含有する1液湿気硬化性ウレタン樹脂組成物。」が提案されている。

更に、特許文献3では、「末端にメルカプト基を有するポリプロピレングリコール変成ポリサルファイドポリマーと、該メルカプト基と反応しうる反応性基とアルコキシシリル基とを有するアルコキシシラン化合物とを、該反応性基が該メルカプト基の3~30mo1%となる量比で反応させて得られる、末端アルコキシシリル基含有ポリプロピレングリコール変成ポリサルファイドポリマー(A)と、ポリイソシアネート化合物(B)とを含有するポリサルファイド系シーリング材組成物。」が提案されている。

# [0004]

しかしながら、これらの公知のシーリング材組成物は、施工後の未硬化状態(例えば、施工後、6時間程度放置した後)では表面のべたつき(表面タック)が消えにくいという問題があった。

# 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

30

20

10

40

#### [0005]

【特許文献 1 】特開 2 0 0 8 - 2 8 5 5 8 0 号公報

【特許文献 2 】特開 2 0 0 7 - 1 0 6 9 4 8 号公報

【特許文献3】特開2004-149787号公報

#### 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

#### [0006]

そこで、本発明は、シーラントを施工した後の未硬化状態での表面タックを抑制するこ とができるシーラント用トップコート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】

[0007]

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、バインダー成分ならびに(メ タ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる 群から選択される1種の官能基を2個以上有する反応性ポリマーを含有するシーラント用 トップコート組成物が、シーラントを施工した後の未硬化状態での表面タックを抑制する ことができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、下記(1)~(9)に記載のシーラント用トップコート組成物お よび積層体を提供するものである。

#### [00008]

(1) バインダー成分と、(メタ) アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン 酸基およびマレイミド基からなる群から選択される1種の官能基を2個以上有する反応性 ポリマーと、を含有するシーラント用トップコート組成物。

#### [0009]

(2)更に、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマ レイミド基からなる群から選択される1種の官能基を2個以上有する反応性モノマーを含 有する上記(1)に記載のシーラント用トップコート組成物。

(3)上記バインダー成分が、(メタ)アクリル樹脂、塩化ゴム、アクリロニトリル -スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(A BS樹脂)および塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体からなる群から選択される少なくとも 1種である上記(1)または(2)に記載のシーラント用トップコート組成物。

# [0011]

(4)上記反応性ポリマーが有する官能基と上記反応性モノマーが有する官能基とが互 いに異なる上記(2)または(3)に記載のシーラント用トップコート組成物。

# [0012]

(5)上記反応性モノマーが、マレイミド基を2個以上有する脂肪族系化合物である上 記(2)~(4)のいずれかに記載のシーラント用トップコート組成物。

#### [0013]

(6)更に、無機系つや消し材を含有する上記(1)~(5)のいずれかに記載のシー ラント用トップコート組成物。

# [0014]

(7)上記無機系つや消し材が、パーライト、ケイソウ土およびフライアッシュからな る群から選ばれる少なくとも1種である上記(6)に記載のシーラント用トップコート組 成物。

#### [0015]

( 8 ) ポリサルファイド系シーラントのトップコートに用いる上記( 1 ) ~ ( 7 ) のい ずれかに記載のシーラント用トップコート組成物。

#### [0016]

(9)シーラントと、上記(1)~(8)のいずれかに記載のシーラント用トップコー ト組成物を用いて上記シーラントの表面に形成されるトップコートとを有する積層体。

10

20

30

40

#### 【発明の効果】

#### [0017]

本発明によれば、シーラントを施工した後の未硬化状態での表面タックを抑制することができるシーラント用トップコート組成物を提供することができる。

また、本発明のシーラント用トップコート組成物(以下、単に「本発明のトップコート 組成物」という。)を用いることにより、シーラントとトップコートの接着性を確保しつ つ、硬化後のシーラントの耐候性を向上させることができるため、非常に有用である。

## 【発明を実施するための形態】

#### [0018]

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明のトップコート組成物は、バインダー成分ならびに(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる群から選択される 1 種の官能基を 2 個以上有する反応性ポリマーを含有するシーラント用のトップコート組成物である。

次に、本発明のトップコート組成物に用いられる各成分について詳述する。

#### [0019]

〔バインダー成分〕

本発明のトップコート組成物に用いられるバインダー成分は、プライマー組成物等で従来公知のバインダー成分であれば特に限定されない。

上記バインダー成分としては、具体的には、例えば、(メタ)アクリル樹脂、塩化ゴム、アクリロニトリル・スチレン共重合体(AS樹脂)、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体(ABS樹脂)、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、熱可塑性ポリウレタン、フェノール樹脂、石油樹脂、キシレン樹脂等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらのうち、シーラントの耐候性を向上させることができる理由から、(メタ)アクリル樹脂、塩化ゴム、塩化ビニル - 酢酸ビニル共重合体であるのがより好ましい。

# [0020]

< (メタ)アクリル樹脂>

上記(メタ)アクリル樹脂としては、公知のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体が挙げられる。

# [0021]

本発明においては、上記(メタ)アクリル樹脂の重量平均分子量は、5000~200 000であるのが好ましく、10000~1000であるのがより好ましい。

本発明において、重量平均分子量は、ゲルパーミエションクロマトグラフィー(Gel permeation chromatography(GPC))により測定した重量平均分子量(ポリスチレン換算)である。測定にはテトラヒドロフラン(THF)を溶媒として用いるのが好ましい。

#### [0022]

上記(メタ)アクリル樹脂としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の単独重合体や共重合体が挙げられる。

これらのうち、メチルメタクリレートを単独重合 (ラジカル重合) させたポリメチルメタクリレート (PMMA) であるのが好ましい。

# [0023]

また、上記(メタ)アクリル樹脂として、例えば、ポリメチルメタクリレート(VH‐001、重量平均分子量:100000、三菱レイヨン社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0024]

また、本発明においては、上記(メタ)アクリル樹脂は、主鎖にシリコーン結合を導入

10

20

30

40

してシリコーン変性させたアクリル樹脂であってもよい。

このようなシリコーン変性アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂の主鎖をアル コキシシランで変性させたもの、すなわち、側鎖にアルコキシシリル基を有するものが好 適に例示される。また、アルコキシシランによる変性量(アルコキシシリル基の導入量) やアクリル樹脂のモノマーの違いに起因する骨格の相違により種々のグレードがあり、具 体的には、ゼムラックYC-3623(カネカ社製)、ゼムラックYP-1915B(カ ネカ社製)が好適に例示される。

#### [0025]

このようなシリコーン変性アクリル樹脂を用いる場合、アルコキシシラン縮合触媒を併 用するのが好ましい。

アルコキシシラン縮合触媒としては、具体的には、例えば、錫オクトエート、ジブチル 錫ジラウレート、ジアルキル錫メルカプチド、オクテン酸コバルト、カプリル酸亜鉛、ス テアリン酸亜鉛等が挙げられ、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

このようなアルコキシシラン縮合触媒の含有量は、上記シリコーン変性アクリル樹脂1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 5 質量部であるのが好ましく、 0 . 0 2 ~ 1 質量部である のがより好ましい。

#### [0026]

< 塩化ゴム >

上記塩化ゴムは、天然ゴムや合成ゴム等の原料を四塩化炭素等の塩素に不活性な塩素系 の溶剤に溶解させて塩素化を行う方法やゴムラテックスを塩素化する方法等により得られ るゴムである。

20

10

上記塩化ゴムとして、例えば、ペルグートS170(バイエル社製)等の市販品を用い ることができる。

#### [0027]

本発明においては、上記バインダー成分を含有する本発明のトップコート組成物を用い ることにより、シーラントの表面タックを抑制することができる。

これは、シーラント表面がバインダー成分により造膜されたためであると考えられる。

#### [0028]

〔反応性ポリマー〕

本発明のトップコート組成物に用いられる反応性ポリマーは、(メタ)アクリロイルオ キシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる群から選択される 1 種の官能基を2個以上有する反応性の重合体である。

30

# [0029]

<(メタ)アクリロイルオキシ基を 2 個以上有する反応性ポリマー >

(メタ)アクリロイルオキシ基を 2 個以上有する反応性ポリマーは、 1 分子中に 2 個以 上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、重量平均分子量が500以上のものであれば 特に限定されず、ホモポリマーおよびコポリマーのいずれであってもよい。

#### [0030]

(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性ポリマーとしては、具体的には 例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチ ルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタク - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の単独重合体や共重合体の うち、重合体の両末端に(メタ)アクリロイルオキシ基を有するもの;ウレタン(メタ) アクリレート等が挙げられる。

40

これらのうち、トップコート組成物を塗布して形成されるトップコートの耐衝撃性が良 好となる理由から、ウレタン(メタ)アクリレートであるのが好ましい。

#### [0031]

(ウレタン(メタ)アクリレート)

上記ウレタン(メタ)アクリレートは、ウレタン結合を有し、1分子中に2個以上の( メタ)アクリロイルオキシ基を有する重合体であれば特に限定されない。

10

20

30

40

50

上記ウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、主鎖にウレタン結合を有し、2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基が主鎖の末端または側鎖に結合しているものが挙げられる。

具体的には、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、および、1分子中に水酸基とアクリロイルオキシ基とを有するアクリレートの反応性生物;ポリイソシアネート化合物、および、1分子中に水酸基とアクリロイルオキシ基とを有するアクリレートの反応性生物;等が挙げられる。

## [0032]

ここで、ポリオール化合物、ポリイソシアネート化合物、および、アクリレートの反応性生物は、ポリオール化合物およびポリイソシアネート化合物を反応させ、イソシアネート基を有するいわゆるウレタンプレポリマーを生成した後に、アクリレートを反応させて得られる生成物である。

具体的には、まず、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを、通常のウレタンプレポリマーの合成と同様、イソシアネート基が過剰量となるように反応させて、ウレタンプレポリマーを生成する。なお、この反応におけるイソシアネート基 / 水酸基 (当量比)は、1.2~2.5となるのが好ましく、1.5~2.2となるのがより好ましい。

次いで、得られたウレタンプレポリマーのイソシアネート基とアクリレートの水酸基と を反応させることにより、ウレタン(メタ)アクリレートを生成する。

#### [0033]

一方、ポリイソシアネート化合物、および、アクリレートの反応性生物は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基とアクリレートの水酸基を反応させて得られる生成物である。

# [0034]

上記ウレタン(メタ)アクリレートの生成に用いる上記ポリオール化合物は、水酸基を2個以上有する化合物であれば、その分子量および骨格等は特に限定されず、その具体例としては、低分子多価アルコール類、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオール等が挙げられる。

上記ポリオール化合物としては、具体的には、例えば、ウレタンプレポリマーの生成に 用いる従来公知のポリオール化合物が挙げられる。

#### [0035]

また、上記ウレタン(メタ)アクリレートの生成に用いる上記ポリ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個以上有する化合物であれば特に限定されず、その 具体例としては、TDI(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))、MDI(例えば、4,4 ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4 - 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、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)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( $H_6$  X D I )、ジシ クロヘキシルメタンジイソシアネート( H <sub>1 2</sub> M D I )のような脂環式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:等が挙げられる。

#### [0036]

また、上記ウレタン(メタ)アクリレートの生成に用いる上記アクリレートは、1分子

中に水酸基とアクリロイルオキシ基とを有するアクリレートであり、その具体例としては、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタグリセロールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート等が挙げられる。

## [0037]

本発明においては、(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性ポリマーとして、ウレタン(メタ)アクリレート(CN968、脂肪族6官能ウレタンオリゴマー、サートマー社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0038]

< エポキシ基を 2 個以上有する反応性ポリマー>

エポキシ基を 2 個以上有する反応性ポリマーは、 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基(オキシラン環)を有し、重量平均分子量が 5 0 0 以上のものであれば特に限定されず、ホモポリマーおよびコポリマーのいずれであってもよい。

#### [0039]

エポキシ基を 2 個以上有する反応性ポリマーとしては、具体的には、例えば、エポキシ化天然ゴム、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシドを有するスチレン系エラストマー、エポキシドを有するアクリルゴム、エチレン - グリシジルメタクリレート - アクリル酸メチル共重合体、エチレン - グリシジルメタクリレート - 酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

これらのうち、粘度が低く、作業性が良好となる理由から、エポキシ化ポリブタジエンであるのが好ましい。

#### [0040]

(エポキシ化天然ゴム)

上記エポキシ化天然ゴムとしては、天然ゴムをエポキシ化して得られるものを用いてもよく、また市販品を用いてもよい。

天然ゴムをエポキシ化する方法は特に限定されず、例えば、クロルヒドリン法、直接酸化法、過酸化水素法、アルキルヒドロペルオキシド法、過酸法等の方法が挙げられる。具体的には、天然ゴムに過酢酸や過ギ酸などの有機過酸を反応させる方法が挙げられる。

また、市販品としては、具体的には、例えば、マレーシアゴム局(MRB)製のENR-25(エポキシ化率:25%)、ENR-50(エポキシ化率:50%)、ENR-60(エポキシ化率:60%)等が挙げられる。

# [0041]

また、上記エポキシ化天然ゴムのエポキシ化率は、5~80モル%であるのが好ましく 、5~60モル%であるのがより好ましい。

# [0042]

(エポキシ化ポリブタジエン)

上記エポキシ化ポリブタジエンとしては、ポリブタジエンをエポキシ化して得られるものを用いてもよく、また市販品を用いてもよい。

ポリブタジエンをエポキシ化する方法は特に限定されず、1,2-ポリブタジエンを過酸化水素法等によりオキシラン酸素が5%以上となるようにエポキシ化する方法等が挙げられる。

また、市販品としては、具体的には、例えば、ダイセル化学社製のエポリードPB3600等が挙げられる。

# [0043]

(エポキシドを有するアクリルゴム)

上記エポキシドを有するアクリルゴムとしては、具体的には、例えば、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、メトキシエチルアクリレートなどの主骨格を形成するモノマー成分と、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの架橋点を形成するモノマー成分とを共重合させて得られるものを用いてもよく、また市販品を用いてもよい

20

30

10

50

市販品としては、具体的には、例えば、日本ゼオン社製のNipol AR30シリーズ、40シリーズ、50シリーズが挙げられ、中でも、Tgが低く、耐寒性に優れる理由から、AR32、AR53L、AR54が好適に挙げられる。

#### [0044]

(エポキシドを有するスチレン系エラストマー)

上記エポキシドを有するスチレン系エラストマーとは、ハードセグメントがポリスチレンであるスチレン系熱可塑性エラストマーであって、ソフトセグメントの共役ジエン成分に含まれる不飽和二重結合部分をエポキシ化したエラストマーをいう。

本発明においては、ダイセル化学工業社製のエポフレンド(例えば、CT301、AT501)等の市販品を用いることができる。

[0045]

(エチレン - グリシジルメタクリレート - アクリル酸メチル共重合体)

上記エチレン - グリシジルメタクリレート - アクリル酸メチル共重合体としては、例えば、住友化学社製のボンドファースト7L、7M等の市販品を用いることができる。

#### [0046]

(エチレン・グリシジルメタクリレート・酢酸ビニル共重合体)

上記エチレン - グリシジルメタクリレート - 酢酸ビニル共重合体としては、例えば、住友化学社製のボンドファースト2B、7B等の市販品を用いることができる。

#### [0047]

<無水マレイン酸基を2個以上有する反応性ポリマー>

無水マレイン酸基を 2 個以上有する反応性ポリマーは、 1 分子中に 2 個以上の無水マレイン酸基を有し、重量平均分子量が 5 0 0 以上のものであれば特に限定されず、ホモポリマーおよびコポリマーのいずれであってもよい。

#### [0048]

無水マレイン酸基を2個以上有する反応性ポリマーとしては、具体的には、例えば、天然ゴム(NR)、イソプレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、エチレン・プロピレン・ジエンゴム(EPDM)、ブチルゴム(IIR)などのジエン系ゴムや、エチレン・プロピレンゴム(EPM)、エチレン・アクリルゴム(AEM)、エチレン・ブテンゴム(EBM)などのオレフィン系ゴム等のエラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性して得られるポリマー;スチレンと無水マレイン酸との共重合体;等が挙げられる。

これらのうち、粘度が低く、作業性が良好となる理由から、無水マレイン酸で変性した ブタジエンゴムであるのが好ましく、また、結晶性が高く、乾燥性がよく、シーラントを 施工した後の未硬化状態での表面タックをより抑制することができる理由から、スチレン と無水マレイン酸との共重合体であるのが好ましい。

#### [0049]

エラストマー性ポリマーを無水マレイン酸で変性する方法は特に限定されず、無水マレイン酸のエチレン性不飽和結合部分とエラストマー性ポリマーとを反応させる方法等が挙げられる。

#### [0050]

本発明においては、上記無水マレイン酸基を2個以上有する反応性ポリマーとして、無水マレイン酸で変性したブタジエンゴム(POLYVESTOC 800S、デグサ社製)、スチレンと無水マレイン酸との共重合体(SMA-EF80、サートマー社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0051]

<マレイミド基を2個以上有する反応性ポリマー>

マレイミド基を2個以上有する反応性ポリマーは、1分子中に2個以上のマレイミド基を有し、重量平均分子量が500以上のものであれば特に限定されず、ホモポリマーおよびコポリマーのいずれであってもよい。

## [0052]

20

10

マレイミド基を2個以上有する反応性ポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリフェニルメタンマレイミド等が挙げられる。

#### [0053]

本発明においては、上記マレイミド基を2個以上有する反応性ポリマーとして、ポリフェニルメタンマレイミド(BMI-2300、大和化成社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0054]

本発明においては、上記反応性ポリマーを含有する本発明のトップコート組成物を用いることにより、シーラントとトップコートとの接着性が良好となり、また、硬化後のシーラントの耐候性を向上させることができる。

これは、得られるトップコート組成物に含有する上記反応性ポリマーの官能基((メタ))アクリロイルオキシ基、エポキシ基、無水マレイン酸基、マレイミド基)がシーラント表面の官能基(例えば、ポリサルファイド系シーラントを用いた場合はメルカプト基)と反応するためであると考えられる。

#### [0055]

また、本発明においては、上記反応性ポリマーの含有量が、上記バインダー成分100 質量部に対して1~30質量部であるのが好ましく、2~20質量部であるのがより好ま しく、5~15質量部であるのが更に好ましい。

上記反応性ポリマーの含有量がこの範囲であれば、シーラントとトップコートとの接着性がより良好となる。

#### [0056]

〔反応性モノマー〕

本発明のトップコート組成物は、更に、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、 無水マレイン酸基およびマレイミド基からなる群から選択される 1 種の官能基を 2 個以上 有する反応性モノマーを含有するのが、シーラントとトップコートとの接着性がより良好 となり、また、シーラント自体の硬化を促進させることができる理由から好ましい。

#### [0057]

<(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性モノマー>

(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性モノマーは、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、分子量が50以上500未満のものであれば特に限定されない。

# [0058]

(メタ)アクリロイルオキシ基を 2 個以上有する反応性モノマーとしては、具体的には、例えば、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタグリセロールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、エチレングルコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、カイールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、分子量500未満のポリプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート、ジアヌレートジ(メタ)アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらのうち、皮膚への刺激性が低く、作業性に優れる理由から、ポリプロピレングル コールジ(メタ)アクリレートであるのが好ましい。

## [0059]

50

10

20

30

10

20

40

本発明においては、上記(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性モノマーとして、ポリプロピレングルコールジ(メタ)アクリレート(M225、分子量:約60、東亜合成社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0060]

< エポキシ基を 2 個以上有する反応性モノマー>

エポキシ基を2個以上有する反応性モノマーは、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、分子量が50以上500未満のものであれば特に限定されない。

# [0061]

エポキシ基を 2 個以上有する反応性モノマーとしては、具体的には、例えば、ビスフェノール A 型、ビスフェノール F 型、臭素化ビスフェノール A 型、水添ビスフェノール A 型、ビスフェノール S 型、ビスフェノール A 下型、ビフェニル型等のビスフェニル基を有するエポキシ化合物や、ポリアルキレングリコール型、アルキレングリコール型のエポキシ化合物や、ナフタレン環を有するエポキシ化合物や、フルオレン基を有するエポキシ化合物等の二官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂;

フェノールノボラック型、オルソクレゾールノボラック型、トリスヒドロキシフェニルメタン型、テトラフェニロールエタン型等の多官能型のグリシジルエーテル系エポキシ樹脂;

ダイマー酸等の合成脂肪酸のグリシジルエステル系エポキシ樹脂;

下記式(1)で表されるN,N,N,N,N,-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン(TGDDM)、テトラグリシジルジアミノジフェニルスルホン(TGDDS)、テトラグリシジル-m-キシリレンジアミン(TGMXDA)、下記式(2)で表されるトリグリシジル-p-アミノフェノール、トリグリシジル-m-アミノフェノール、N,N-ジグリシジルアニリン、テトラグリシジル1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン(TG1,3-BAC)、トリグリシジルイソシアヌレート(TGIC)等のグリシジルアミン系エポキシ樹脂;

# [0062]

# 【化1】

$$\begin{array}{c} CH_2-CH-CH_2 \\ CH_2-CH-CH_2 \\ O \\ \end{array}$$

# [0063]

下記式(3)で表されるトリシクロ〔5,2,1,0<sup>2,6</sup>〕デカン環を有するエポキシ化合物(式中のmが0または1の混合物であって分子量が500未満のもの)、具体的には、例えば、ジシクロペンタジエンとメタクレゾール等のクレゾール類またはフェノール類を重合させた後、エピクロルヒドリンを反応させる公知の製造方法によって得ることができるエポキシ化合物;

#### [0064]

#### 【化2】

脂環型エポキシ樹脂;東レチオコール社製のフレップ10に代表されるエポキシ樹脂主鎖に硫黄原子を有するエポキシ樹脂;ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂;ポリブタジエン、液状ポリアクリロニトリル・ブタジエンゴムまたはアクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)を含有するゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

これらは1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

#### [0066]

[0065]

これらのエポキシ樹脂のうち、安価で入手しやすい理由から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるのが好ましい。

#### [0067]

本発明においては、上記エポキシ基を 2 個以上有する反応性モノマーとして、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 9 0、東都化成社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0068]

<無水マレイン酸基を2個以上有する反応性モノマー>

無水マレイン酸基を2個以上有する反応性モノマーは、1分子中に2個以上の無水マレイン酸基を有し、分子量が50以上500未満のものであれば特に限定されない。

# [0069]

無水マレイン酸基を2個以上有する反応性モノマーとしては、具体的には、例えば、グリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテート、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート等が挙げられる

これらのうち、液状であり、作業性に優れる理由から、グリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテートであるのが好ましい。

## [0070]

本発明においては、上記無水マレイン酸基を 2 個以上有する反応性モノマーとして、グリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテート(リカシッドTMTA-C、新日本理化社製)、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート(リカシッドTMEG- 5 、新日本理化社製)、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート(リカシッドTMEG- 1 0 0 、新日本理化社製)等の市販品を用いることができる。

#### [0071]

<マレイミド基を2個以上有する反応性モノマー>

マレイミド基を2個以上有する反応性モノマーは、1分子中に2個以上のマレイミド基を有し、分子量が50以上500未満のものであれば特に限定されない。

# [0072]

マレイミド基を 2 個以上有する反応性モノマーとしては、具体的には、例えば、 1 , 6 - ビスマレイミド - (2, 2, 4 - トリメチル) ヘキサンなど脂肪族系化合物; 4, 4 - ジフェニルメタンビスマレイミド、ビス(3 - エチル - 5 - メチル - マレイミドフェニル) メタン、 2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパンなど芳香族系化合物; 等が挙げられる。

これらのうち、溶解性に優れ、本発明のトップコート組成物を調製しやすい理由から、 芳香族系化合物であるのが好ましく、中でも、ビス(3 - エチル - 5 - メチル - マレイミ ドフェニル)メタンであるのがより好ましい。

また、硬化後の黄変を抑制し、耐候性に優れる理由から、脂肪族系化合物であるのが好

10

20

30

40

ましい。

# [0073]

本発明においては、上記マレイミド基を2個以上有する反応性モノマーとして、1,6-ビスマレイミド-(2,2,4-トリメチル)へキサン(BMI-TMH、大和化成工業社製)、ビス(3-エチル-5-メチル-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、ケイ・アイ化成社製)、2,2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン(BMI-80、ケイ・アイ化成社製)等の市販品を用いることができる。

## [0074]

上記反応性モノマーを所望により含有する場合の含有量は、上記バインダー成分 1 0 0 質量部に対して 1 ~ 3 0 質量部であるのが好ましく、 2 ~ 2 0 質量部であるのがより好ましく、 5 ~ 1 5 質量部であるのが更に好ましい。

上記反応性ポリマーの含有量がこの範囲であれば、シーラントとトップコートとの接着性が更に良好となり、シーラント自体の効果をより促進させることができる。

#### [0075]

本発明においては、上記反応性モノマーを所望により含有する場合、原料の外観、作業性(特に、原料の皮膚刺激性)、反応性等の観点から、上記反応性ポリマーが有する官能基と異なる官能基を有する反応性モノマーを含有するのが好ましい。

このような好適態様における上記反応性ポリマーと上記反応性モノマーとの組み合わせとしては、具体的には、エポキシ基を2個以上有する反応性ポリマーと(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性モノマーとの併用、(メタ)アクリロイルオキシ基を2個以上有する反応性ポリマーと無水マレイン酸基を2個以上有する反応性モノマーとの併用、無水マレイン酸基を2個以上有する反応性ポリマーとマレイミド基を2個以上有する反応性モノマーとの併用等が例示される。

なお、エポキシ基を 2 個以上有する反応性ポリマーと無水マレイン酸基を 2 個以上有する反応性モノマーとを併用する場合や、無水マレイン酸基を 2 個以上有する反応性ポリマーとエポキシ基を 2 個以上有する反応性モノマーとを併用する場合は、反応性ポリマーと反応性モノマーとが反応してしまうため、施工直前に混合することで併用することができる。

## [0076]

〔溶剤〕

本発明のトップコート組成物は、塗布を容易にする観点から、溶剤を用いることができる。

上記溶剤としては、上記バインダー成分および上記反応性ポリマーに対して不活性であれば従来公知の各種の溶剤を用いることができる。

上記溶剤としては、具体的には、例えば、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素;アセトン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトンなどのケトン類;酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類;ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類;等が挙げられ、これらを 1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

これらのうち、酢酸エチルやメチルエチルケトンが沸点が低く乾きが速い等の理由から 好ましい。

なお、上記溶剤は、充分に乾燥または脱水してから用いることが好ましい。

#### [0077]

本発明において、上記溶剤を所望により含有する場合の含有量は、塗布する態様によっても異なるが、本発明のトップコート組成物の固形分濃度を 1 ~ 5 0 %に調整するように添加することがより好ましい。

#### [0078]

<無機系つや消し材>

本発明のトップコート組成物は、更に、無機系つや消し材を含有するのが、塗布後におけるてかり(つや)をなくし、シーラント表面をモルタルと同様の自然で落ち着きのある

10

20

30

40

10

20

30

40

50

風合いを呈することができる理由から好ましい。

上記無機系つや消し材は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができるが、 パーライト、ケイソウ土およびフライアッシュからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を 用いるのが好ましい。これらを用いることにより、微粒子が光を乱反射するためにシーラ ント表面にマット感を与えることができる。

#### [0079]

上記パーライトとしては、真珠岩焼成品、黒曜石焼成品、松脂岩焼成品等として従来公知のものを用いることができ、具体的には、例えば、市販品として東興パーライト工業社製のトプコパーライト、三井金属パーライト社製の三井パーライト、宇部興産社製のグリーンサム、芙蓉パーライト社製のビーナスライトを用いることができる。なかでも、東興パーライト工業社製のトプコパーライトが好適に用いられる。

[0080]

上記ケイソウ土は、植物プランクトンであるケイソウの外殻化石(ケイソウ殻)を多く 含んだ土である。

上記ケイソウ土は、精製度を上げるためにロータリーキルンを用いて焼成処理を施されたものであるのが好ましい。焼成処理を施されたケイソウ土としては、昭和化学工業社製のラヂオライト等のケイソウ殻焼成品として従来公知のものを用いることができる。

[0081]

上記フライアッシュは、燃焼ガス中に混入する石炭の灰であり、具体的には、石炭火力発電所等のボイラーより発生する高温の燃焼ガス中に含まれる球形微細粒子を電気集塵器によって捕集した物である。

上記フライアッシュとしては、例えば、北電興産社製、東北発電工業社製、東電環境エンジニアリング社製等の市販品を用いることができる。

[0082]

上記無機系つや消し材を所望により含有する場合の含有量は、上記バインダー成分10 0質量部に対して0.1~30質量部であるのが好ましく、1~20質量部であるのがより好ましく、2~10質量部であるのが更に好ましい。

[0083]

<シランカップリング剤>

本発明のトップコート組成物は、更に、シランカップリング剤を含有するのが、シーラントとトップコートとの接着性がより良好となる理由から好ましい。

シランカップリング剤は、特に限定されず、その具体例としては、アミノシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、ケチミンシランもしくはこれらの混合物もしくは反応物、または、これらとポリイソシアネートとの反応により得られる化合物等が挙げられる。

[0084]

アミノシランは、アミノ基もしくはイミノ基と加水分解性のケイ素含有基とを有する化合物であれば特に限定されず、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン、ビストリメトキシシリルプロピルアミン、ビストリエトキシシリルプロピルアミン、ビストリエトキシジエトキシシリルプロピルアミン、バスエトキシジエトキシシリルプロピルアミン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルエチルジエトキシシラン等が挙げられる。

[0085]

ビニルシランとしては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス - (2-メトキシエトキシ)ビニルシラン等が挙げられる。

エポキシシランとしては、例えば、 - 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ジメチルエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルメチルジエ 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)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

メタクリルシランとしては、例えば、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる

イソシアネートシランとしては、例えば、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン 、イソシアネートプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

ケチミンシランとしては、例えば、ケチミン化プロピルトリメトキシシラン、ケチミン 化プロピルトリエトキシシランが挙げられる。

#### [0086]

シランカップリング剤を所望により含有する場合の含有量は、上記バインダー成分10 0質量部に対して0.01~10質量部であるのが好ましく、0.1~10質量部である のがより好ましく、1~5質量部であるのが更に好ましい。

#### [0087]

#### <添加剤>

本発明のトップコート組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上記各種成分以外に、必要に応じて、各種の添加剤を含有することができる。

添加剤としては、例えば、充填剤、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接 着性付与剤、分散剤等が挙げられる。

#### [0088]

充填剤としては、例えば、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー; ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉砕シリカ、溶融シリカ; けいそう土; 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; 炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛; カーボンブラック等の有機または無機充填剤; これらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル処理物、脂肪酸エステルウレタン化合物処理物が挙げられる。

#### [0089]

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)が挙げられる。

帯電防止剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩;ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

#### [0090]

難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルブロマイド - ポリエーテル、臭素化ポリエーテルが挙げられる。

接着性付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂が挙げられる。

上記の各添加剤は適宜、組み合わせて用いることができる。

#### [0091]

上記のような各成分から本発明のトップコート組成物を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、上述したバインダー成分およびポリイソシアネート化合物および所望により加えられる各種添加剤(無機系つや消し材、シランカップリング剤を含む)を、溶剤中で、ロール、ニーダー、押出し機、万能攪拌機等により混合する方法が挙げられる。

#### [0092]

このようにして得られる本発明のトップコート組成物は、シーラント表面に塗布することで用いられる。

塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗

30

20

10

40

布、回転塗布、スプレー塗布、ディップ塗布等を挙げることができる。

本発明のトップコート組成物をシーラント表面に塗布することにより、シーラント表面 にトップコートが形成され、未硬化状態の表面タックを抑制することができる。

なお、本発明のトップコート組成物は、未硬化状態のシーラント表面に塗布するだけでなく、硬化後においてもタックが残存した場合は、硬化後に塗布することで同様に表面タックを抑制することができる。特に、シーラントとしてポリサルファイド系シーラントを使用した場合は、シーラント上に塗料を塗布する使用態様が少ないため、本発明のトップコート組成物を使用して硬化前後の表面タックを抑制することが有用である。

[0093]

本発明の積層体は、シーラントと、上述した本発明のトップコート組成物を用いて上記シーラントの表面に形成されるトップコートとを有する積層体である。

ここで、上記トップコートの形成は、上述したように、本発明のトップコート組成物を 未硬化状態のシーラント表面に塗布することにより行うが、必要に応じて、硬化後のシー ラント表面に塗布する態様であってもよい。

なお、本発明の積層体は、例えば、予め工場内でシーラントを施工して得られる構造物 (壁面パネル、壁面タイル等)におけるシーラント表面への塗布を想定したものである。

#### 【実施例】

[0094]

以下、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るものではない。

[0095]

< バインダー成分1>

バインダー成分1として、ポリメチルメタクリレート(VH-001、重量平均分子量: 10000、三菱レイヨン社製)を用いた。

[0096]

<バインダー成分2>

バインダー成分2として、塩化ゴム(ペルグートS170、バイエル社製)を用いた。

[0097]

< 反応性ポリマー1 >

反応性ポリマー 1 として、エポキシ化ポリブタジエン(エポリード P B 3 6 0 0 、重量 平均分子量: 2 8 0 0 、エポキシ当量: 1 8 8 ~ 2 1 3 、ダイセル化学社製)を用いた。

[0098]

< 反応性ポリマー 2 >

反応性ポリマー2として、ウレタン(メタ)アクリレート(CN968、脂肪族6官能ウレタンオリゴマー、重量平均分子量:1400、サートマー社製)を用いた。

[0099]

< 反応性ポリマー3 >

反応性ポリマー 3 として、スチレンと無水マレイン酸との共重合体( S M A - E F 8 0 、重量平均分子量: 1 4 4 0 0 、サートマー社製)を用いた。

[0100]

<反応性ポリマー4>

反応性ポリマー4として、ポリフェニルメタンマレイミド(BMI-2300、重量平均分子量:670、大和化成社製)を用いた。

[0101]

< 反応性モノマー1 >

反応性モノマー1として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(YD128、分子量:340、エポキシ当量:190、東都化成社製)を用いた。

[0102]

< 反応性モノマー 2 >

反応性モノマー 2 として、ポリプロピレングルコールジ (メタ) アクリレート (M 2 2

20

10

30

40

0、分子量:300、東亜合成社製)を用いた。

#### [0103]

< 反応性モノマー3 >

反応性モノマー3として、グリセリンビスアンヒドロトリメリテートモノアセテート(リカシッドTMTA-C、分子量:482、新日本理化社製)を用いた。

#### [0104]

< 反応性モノマー4 >

反応性モノマー4として、ビス(3-エチル-5-メチル-マレイミドフェニル)メタン(BMI-70、分子量:442、ケイ・アイ化成社製)を用いた。

## [0105]

< 反応性モノマー5 >

反応性モノマー 5 として、 1 , 6 - ビスマレイミド - (2, 2, 4 - トリメチル)へ キサン(BMI-TMH、分子量: 3 1 8、大和化成工業社製)

# [0106]

< アミン触媒 >

エポキシ基を有する反応性ポリマーまたは反応性モノマーを使用する場合は、アミン触媒として、トリエチルアミンを用いた。

# [0107]

< 老化防止剤 >

マレイミド基を有する反応性ポリマーまたは反応性モノマーを使用する場合は、トップコート組成物塗布後の黄変を防止する観点から、老化防止剤として、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 6 - (直鎖ドデシル) - 4 メチルフェノール(チヌビン 5 7 1、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を用いた。

## [0108]

<溶剤>

溶剤として、酢酸エチルまたはメチルエチルケトンを用いた。

#### [0109]

(実施例1~16、比較例1および2)

上述した各成分を、下記第1表に示す成分比(質量部)で配合し、各組成物を調製した 。なお、比較例1は、トップコート組成物を塗布しない例である。

次いで、ポリサルファイド系シーラント(SC-M500、横浜ゴム社製)を目地に施工し、施工6時間後のシーラント表面に得られた各組成物を塗布し、トップコートを形成した。

トップコートを形成した積層体について、以下に示す方法で表面タック、接着性、耐候性および硬化性の評価を行った。その結果を下記第1表に示す。

## [0110]

<表面タック>

得られた各組成物を塗布し、30分経過した後のトップコートの表面タックの有無を触指により調べた。なお、トップコート組成物を塗布しない比較例1では、ポリサルファイド系シーラントの施工6時間30分後の表面タックの有無を調べた。

# [0111]

<接着性>

ポリサルファイド系シーラントとトップコートとの接着性の評価は、碁盤目テープはく 離試験により行った。

具体的には、得られた積層体に、0.01mmの基盤目25個(5×5)を作り、基盤目上にセロハン粘着テープ(幅18mm)を完全に付着させ、直ちにテープの一端を金属蒸着膜に直角に保ち、瞬間的に引き離し、完全に剥がれないで残った基盤目の数を調べた。完全に剥がれないで残った基盤目数が25、即ち、全く剥がれなかったものが最も好ましいが、5以上であれば実用レベルである。

## [0112]

50

10

20

30

#### <耐候性(時間)>

得られた積層体(比較例1についてはシーラント)を23 、50%RH下にて7日間 養生した。

その後、メタルハライドウェザーメータ(条件:ブラックパネル温度 6 3 、 5 0 % R H、光エネルギー 7 5 m W / c m<sup>2</sup>、結露 1 2 0 秒 / 2 時間後)を用いて照射を行い、積層体表面にクラックが発生するまでの時間を測定した。

#### [0113]

<耐候性(黄変)>

得られた積層体(比較例 1 についてはシーラント)を 2 3 、 5 0 % R H 下にて 7 日間 養生 した。

その後、メタルハライドウェザーメータ(条件: ブラックパネル温度 6 3 、 5 0 % R H 、光エネルギー 7 5 m W / c m  $^2$  、結露 1 2 0 秒 / 2 時間後 ) を用いて 5 日間照射を行い、積層体表面の黄変の有無を目視にて確認した。

# [0114]

<硬化性>

その後、球状のヘッドを有するアスカーC硬度計を用いて硬度の測定を行った。

#### [0115]

## 【表1】

		第1表	を(その	1)					
	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
バインダー成分1	100	100	100	100	100	100	100	100	
バインダー成分2									
反応性ポリマー1	50				50				
反応性ポリマー2		50				50			
反応性ポリマー3			50				50		
反応性ポリマー4				50				50	
反応性モノマー1					50				
反応性モノマー2						50	pracator pracator pra	92.P1.P1.P2.P2.P1.P1.P2.P	
反応性モノマー3							50		
反応性モノマー4								50	
アミン触媒	0. 2				0. 2		ř.		
老化防止剤				3				3	
酢酸エチル	1000	1000	1000		1000	1000	1000		
メチルエチルケトン				1000				1000	
表面タック	なし	なし							
接着性	15/25	17/25	17/25	16/25	22/25	23/25	23/25	21/25	
耐候性(時間)	400	400	400	400	400	400	400	400	
耐候性(黄変)	なし	なし							
硬化性	20	19	20	20	25	26	25	25	

[0116]

20

10

30

## 【表2】

a	第13	長 (その	2)		6		
	実施例				比較例		
	9	10	11	12	1	2	
バインダー成分1	100	100	100			100	
バインダー成分 2				100			
反応性ポリマー 1	50			50			
反応性ポリマー 2		50					
反応性ポリマー 3							
反応性ポリマー 4			50				
反応性モノマー1		50		50			
反応性モノマー 2	50	4 1 P1 P0 P0 P1 P1 P0 P1 P1 P1 F1	4 1 P1			. 0 20 20 20 20 20 20 20	
反応性モノマー3			50				
反応性モノマー4							
アミン触媒	0. 2	0. 2		0. 2			
老化防止剤			3				
酢酸エチル	1000	1000		1000		V0200200200000000000000000000000000000	
メチルエチルケトン			1000			1000	
表面タック	なし	なし	なし	なし	あり	なし	
接着性	22/25	23/25	22/25	22/25	8-31	0/25	
耐候性 (時間)	400	400	400	400	200	400	
耐候性 (黄変)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
硬化性	24	24	25	25	20	21	

# [0117]

#### 【表3】

第1:	表(その	3)					
	実施例						
	13	14	15	16			
バインダー成分1	100	100	100	100			
反応性ポリマー1	50						
反応性ポリマー2		50					
反応性ポリマー3			50				
反応性ポリマー4				50			
反応性モノマー5	50	50	50	50			
酢酸エチル	1000	1000	1000				
メチルエチルケトン				1000			
表面タック	なし	なし	なし	なし			
接着性	22/25	23/25	23/25	22/25			
耐候性(時間)	400	400	400	400			
耐候性(黄変)	なし	なし	なし	なし			
硬化性	25	26	25	25			

## [0118]

第1表に示す結果から明らかなように、バインダー成分および特定の反応性ポリマーを含有するトップコート組成物(実施例1~16)は、ポリサルファイド系シーラントの施工6時間の表面タックを抑制し、硬化後の耐候性も良好となることが分かった。また、バインダー成分を含有し、特定の反応性ポリマーを含有しないトップコート組成物(比較例2)を用いた場合と比較して、シーラントとトップコートとの接着性が良好となることも分かった。

また、特定の反応性モノマーを併用するトップコート組成物(実施例 5 ~ 1 2 )は、シーラント施工 2 4 時間後の硬化性を向上させることが分かった。

更に、反応性モノマーとして1,6 - ビスマレイミド - (2,2,4 - トリメチル) ヘキサンを用いたトップコート組成物(実施例13~16)は、ビス(3-エチル-5-メチル-マレイミドフェニル)メタンを用いたトップコート組成物(実施例8)と比較す 10

20

30

40

ると、老化防止剤がなくても積層体表面の黄変を抑制できることが分かった。

# フロントページの続き

```
(51) Int.CI.
                             FΙ
  C 0 9 D 155/02
                 (2006.01)
                               C 0 9 D 155/02
  C 0 9 D 127/06
                               C 0 9 D 127/06
                 (2006.01)
  C 0 9 D 131/04
                (2006.01)
                               C 0 9 D 131/04
  C 0 9 D 115/02
                (2006.01)
                               C 0 9 D 115/02
  C 0 9 D 4/00
                (2006.01)
                               C 0 9 D 4/00
  C 0 9 D 7/12
                 (2006.01)
                               C 0 9 D 7/12
  B 3 2 B 27/30
                 (2006.01)
                               B 3 2 B 27/30
                                                  Α
(56)参考文献 特開2006-241259(JP,A)
          特開2006-001960(JP,A)
          特開2003-300009(JP,A)
          特開平02-227462(JP,A)
          特開2010-260898(JP,A)
          特開2006-143760(JP,A)
          特開2005-246319(JP,A)
(58)調査した分野(Int.CI., DB名)
          C09D 201, 4, 7, 115, 125, 127, 133, 131,
          B 3 2 B 2 7
          C 0 9 K 3
```