

明 細 書

接着性組成物とその製造方法

〔技術分野〕

本発明は、軽量シーリング材、軽量コーティング材等として使用可能な接着性組成物とその製造方法に関するものであって、さらに詳しくは、常温硬化性樹脂成分と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンとを含有する接着剤組成物とその製造方法に係る。

〔背景技術〕

室温硬化性の樹脂は、接着剤、シーリング材、コーティング材などに、古くから広く使用されており、近年においては、この樹脂に微小な中空充填材を配合し、軽量化という本来の役割に加えて、断熱、防音、吸熱等の役割を果たす樹脂組成物が開発されている。

例えば、特開平４－８７８８号公報には、液状のシリコーン樹脂にプラスチックマイクロバルーンを配合した組成物を、パッキング材として使用する技術が記載されている。また、特開平４－１７３８６７号公報には、シリコーン樹脂（ジオルガノポリシロキサン重合体）に、硼珪酸塩からなるマイクロバルーンと、フェノール樹脂からなるマイクロバルーンを配合した組成物を、断熱材として使用する技術が記載されている。そしてまた、特開平７－１１３０７３号公報には、室温硬化性樹脂に微小なプラスチックバルーン及び／又はシリカバルーンを配合した艶消しシーリング材組成物が記載されている。

しかしながら、上に紹介した従来のマイクロバルーン含有樹脂組成物は、特にプラスチックマイクロバルーン含有樹脂組成物は、樹脂成分にマイクロバルーンを直接分散させている関係で、均一分散が難しく、攪拌を充分に行って均一分散を図った場合には、マイクロバルーンが破壊されてしまう不都合があった。

また、従来のプラスチックマイクロバルーン含有樹脂組成物は、施工に際しての作業性が悪いばかりでなく、その硬化物の物性にバラツキが生ずる欠点があるが、これは樹脂成分にマイクロバルーンが均一に分散していないためであ

ると推察される。

[発明の開示]

本発明は、接着剤としてはもちろん、シーリング材、コーティング材、パッキング材として使用可能な接着性組成とその製造方法を提供するものである。

本発明に係る接着性組成物は、室温硬化性樹脂と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンと、充填材と、必要に応じて可塑剤を含有する。この接着性組成物は、基本的には、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンの表面を湿潤剤で濡らし、次いでこれを室温硬化性樹脂、可塑剤及び充填材と均一に混合することで調製される。

本発明において、室温硬化性樹脂とは、文字通り、室温で硬化する樹脂を指し、これには湿気硬化性樹脂が包含される。本発明の室温硬化性樹脂としては、末端基がイソシアネートであるウレタンプレポリマー、シリコーン、変性シリコーン、ポリサルファイドゴムがいずれも使用可能である。

末端基がイソシアネートであるウレタンプレポリマー（以下これをイソシアネートプレポリマーと呼ぶ）は、ポリオールとポリイソシアネートとを反応させることによって製造することができる。ここで、ポリオールとは、炭化水素が有する複数個の水素を、水酸基で置換した構造を持ったポリヒドロキシル化合物の総称であって、このものは、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等のアルキレンオキサイドの1種又は2種以上を、2個以上の活性水素を有する化合物に付加重合させた生成物である。2個以上の活性水素を有する化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、グリセリン、ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等のアミン類；エタノールアミン、プロパノールアミン等のアルカノールアミン類；レゾルシン、ビスフェノール等の多価フェノール類が使用可能である。

イソシアネートプレポリマーの調製に使用されるポリオールの具体例を示す

と、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、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシブチレングリコール等のポリエーテル系ポリオール；ポリブタンジエンポリオール、ポリイソプレングリコール等のポリオレフィン系ポリオール；アジペート系ポリオール；ラクトン系ポリオール；ひまし油等のポリエステル系ポリオールを挙げることができる。これらの各ポリオールは、単独で使うことができ、また、2種以上併用することもできるが、何れの場合でも、各ポリオールの重量平均分子量は、100～10,000、好ましくは、500～5,000程度であることが望ましい。

一方、イソシアネートプレポリマーの調製に使用されるポリイソシアネートとしては、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルエタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)及びこれらの変性品、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、トリレンジイソシアネート(TODI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、キシレンジイソシアネート(XDI)等が使用可能であって、これらの各ポリイソシアネートは単独で使うことができるほか、2種以上を併用することもできる。

ポリオールとポリイソシアネートを反応させる際の両者の量比は、ポリイソシアネートのイソシアネート基1個当たり、ポリオールの水酸基1個以下(未満)とするが、0.95～0.75個とするのが好ましい。反応温度及び反応圧には、通常のウラタンゴム製造時のそれが採用でき、反応温度10～100℃程度で常圧下に、ポリオールとポリイソシアネートを反応させることより、本発明で使用する可能な常温硬化性樹脂の一つであるイソシアネートプレポリマーを製造することができる。このイソシアネートプレポリマーは湿気硬化性である。

本発明で使用する可能な室温硬化性樹脂の他の一つはシリコンであって、この室温硬化性シリコンは、一液型のものと二液型のものとに大別される。一液型のシリコンは、反応性シラノール基を有する直鎖状オルガノポリシロキサ

ンに、潜在性硬化剤が予め配合されており、潜在性硬化剤としては、メチルトリスメチルエチルケトオキシムシラン、メチルトリスアセトキシシラン、メチルトリスメトキシシラン、メチルトリスシクロヘキシルアミノシラン、メチルトリスイソプロペノキシシラン等がいずれも使用可能である。

二液型のシリコーンは、硬化剤の不存在下では硬化しない上記の反応性シラノール基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンを、硬化剤の混合によって硬化させるタイプの室温硬化性樹脂で、硬化剤としては、環状アミノキシシロキサン、直鎖状アミノキシシロキサン、テトルエトキシシラン、テトラピロポキシシラン等がいずれも使用可能である。

尚、二液型のシリコーンを本発明の室温硬化性樹脂に使用する場合には、本発明の接着性組成物中には反応性シラノール基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンを配合しておくのが通例であって、当該組成物を室温硬化させる際に、これに硬化剤を混合する。

本発明で使用可能な室温硬化性樹脂の別の一つは、末端に反応性シリル基を導入したポリエーテルを主成分とする変性シリコーンであって、このものは硬化触媒の存在下で、空気中の水分又は接着性組成物に混入している水分の作用を受けて室温硬化する。変性シリコーンも一液型、二液型のいずれもが使用可能であり、硬化触媒としては、有機錫 (organotin) のような有機金属化合物やアミンのような塩基性化合物等が使用できる。本発明で使用する変性シリコーンゴムは、その重量平均分子量が、2,000～20,000程度である。

本発明で使用可能な室温硬化性樹脂のさらに別の一つは、多硫化ゴムであって、このものは硬化剤の作用を受けて室温硬化する。硬化剤としては、金属の酸化物又は過酸化物が使用できるほか、有機又は無機酸化剤が一般にできる。本発明で使用する多硫化ゴムは、その重量平均分子量が、3,000～7,500程度である。

本発明の接着性組成物は、上記した室温硬化性樹脂に加えて、無機微粉末で

表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンを含有する。このマイクロバルーンは、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、尿素樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン、スチレン系共重合体、ポリメタクリレート、ポリビニルアルコール、塩化ビニリデン-アクリロニトリル二元共重合体、アクリロニトリル-メタクリロニトリル二共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル-ジビニルベンゼン三元共重合体等のいずれかで形成されるプラスチックマイクロバルーンの表面の一部又は全部を、無機微粉末で被覆したものである。無機微粉末としては、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、タルク、クレー、カーボンブラックから選ばれる1種又は2種以上が使用可能である。

本発明で使用するところの、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンは、粒径が $5 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは $30 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあり、真比重が $0.05 \sim 0.5 \text{ g/cm}^3$ 、好ましくは $0.10 \sim 0.30 \text{ g/cm}^3$

m^3 の範囲にある。そして、このものの配合量は、接着性組成物に配合される室

温硬化性樹脂基準で、 $0.5 \sim 10$ 重量%の範囲で選ばれる。

本発明で使用する上記のマイクロバルーンは、表面が無機微粉末で被覆されているため、室温硬化性樹脂との馴染み易く、実質的なバルーン破壊を伴わずに均一混合が可能であり、適度のチクソトロピー性が得られることから、本発明の接着剤組成物の調製時並びに施工時の作業性が向上する。

ちなみに、室温硬化性樹脂として、末端基がイソシアネートであるウレタンプレポリマーを使用する場合は、脂肪酸エステルで表面処理されている炭酸カルシウム粉末にて、表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンを使用することにより、本発明の接着性組成物の貯蔵安定性を一段と改善することができる。また、室温硬化性樹脂として、多硫化ゴムを使用する場合は、高級脂肪酸で表面処理されている炭酸カルシウム粉末にて、表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンを使用することにより、接着剤組成物により一層のチクソトロピー性を付与することができる。

念のため付言すれば、本発明で使用可能な上記したマイクロバルーンは、日

本の松本油脂製薬株式会社から、「マルモトマイクロスフェア」なる名称を冠して幾つか市場に提供されている。

本発明の接着剤組成物は、これに配合されている室温硬化性樹脂基準で10～200重量%の範囲の充填材を含有させることができる。この充填材は、本発明の接着性組成物が硬化した際、その硬化物に所望の性状を持たせるために添加される。本発明で使用する充填材としては、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタン等を挙げることができ、特に炭酸カルシウムが好ましい。室温硬化性樹脂として、末端基がイソシアネートであるウレタンプレポリマーを使用する場合は、脂肪酸エステルで表面処理されている炭酸カルシウムを充填材に使用した場合は、本発明の接着性組成物の貯蔵安定性が向上する。

本発明で使用する充填材は、その平均粒径を0.04～7 μ mの範囲で任意に選択することができる。

本発明の接着性組成物はまた、これに配合されている室温硬化性樹脂基準で、0.1～100重量%の可塑剤を含有することが好ましい。二液型シリコンゴムを室温硬化性樹脂に使用する場合は、可塑剤を殆ど必要としない。可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジラウリルフタレート(DLP)、ブチルベンジルフタレート(BBP)等のフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、こはく酸イソデシル、セバシン酸ジブチル等の脂肪族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル等のグリコールエステル類；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル等の脂肪族エステル類；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル、リン酸オクチルジフェニル等のリン酸エステル類；二塩基酸と二価アルコールとのポリエステル類等の1種もしくは2種以上が使用可能である。

本発明の接着性組成物には、さらに任意成分として、酸化防止剤、顔料、分散剤等を配合することができる。酸化防止剤としては、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）等のフェノール誘導体；ジフェニルアミン、フェニレンジアミン等の芳香族アミン；亜リン酸トリフェニル等の亜リン酸エステル等が使用可能である。

顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ等の金属酸化物；リトボン；鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム等の硫化物、塩化物、硫酸塩等が使用できるほか、アゾ顔料や銅フタロシアニン顔料などの有機顔料も使用可能である。

分散剤としては、ヘキサメタリン酸ナトリウム、縮合ナフタレンスルホン酸ナトリウム、界面活性剤等が使用可能である。

進んで、本発明に係る接着性組成物の製造方法について説明する。本発明の接着性組成物は、室温硬化性樹脂と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンと、充填剤と、可塑剤と、必要に応じて任意成分とを任意の順序で混練することにより製造することもできるが、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンについては、他の成分との混合に先立ち、その表面を湿潤剤で濡らしておくことが肝要である。そして、湿潤剤で濡らされたマイクロバルーンは、接着性組成物が調製される最終段階でこれに加えることが好ましい。接着性組成物を調製する初期段階での添加は、混練によってマイクロバルーンが破砕される可能性が増大するからである。

この湿潤剤には、上記した可塑剤が使用できるほか、流動パラフィン、シリコンオイル、メチルフェニルポリシロキサン等の潤滑流体；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤が使用可能である。湿潤剤の使用量は、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンに対する重量比で、0.1～7の範囲で選ばれる。使用量が少なすぎると、マイクロバルーンに伴われて空気が接着性組成物中に混入する恐れがある。

[実施例]

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

室温硬化性ウレタンプレポリマーの調製

数平均分子量 3,000 のポリオキシプロピレングリコール 500 g、数平均分子量 3,000 のポリオキシプロピレントリオール 2,000 g、キシレンジイソシアネート 250 g を三口フラスコに入れ、80℃以下の温度で反応させ、末端 NCO 基含有量が 1.5% のウレタンプレポリマーを調製した。

実施例 1

上記のウレタンプレポリマー 100 重量部と、脂肪酸エステルで表面処理した炭酸カルシウム 100 重量部と、可塑剤 (DOP) 100 重量部をプラネタリーミキサー (容積 5 リットル) で 1 時間混練し、混練物を得た。一方、酸化チタン粉末で表面被覆された平均粒径 20 μ 、真比重 0.21 のプラスチックマイクロバルーン (以下、バルーン A と記す) 1 重量部に湿潤剤 (DOP) 7 重量部を混合して得たスラリーを調製し、これを上記の混練物に加えて上記のミキサーで 5 分間混練して接着剤組成物を得た。

実施例 2

バルーン A の使用量を 5 重量部に、湿潤剤の使用量を 15 重量部にそれぞれ増量した以外は実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。

実施例 3

重質炭酸カルシウム粉末で表面被覆された平均粒径 20 μ 、真比重 0.18 のプラスチックマイクロバルーン (以下、バルーン B と記す) 1 重量部を、湿潤剤 (DOP) 1 重量部で湿らせた混合物を、実施例 1 のスラリーに代えて使用した以外は実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。

実施例 4

バルーン B 5 重量部を、湿潤剤 (DOP) 2 重量部で湿らせた混合物を、実施例 1 のスラリーに代えて使用した以外は実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。

比較例 1

バルーン A を使用しないこと以外は、実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。

比較例 2

表面被覆されていない平均粒径 $80 \sim 90 \mu$ 、真比重 0.02 のプラスチックマイクロバルーン（以下、裸のバルーンと記す）1 重量部を、湿潤剤（DOP）1 重量部で湿らせた混合物を、実施例 1 のスラリーに代えて使用した以外は実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。ただし、実施例 1 と相違して 5 分間の混練では目的の組成物を得ることができなかったため、混練時間を 30 分間延長した。

比較例 3

平均粒径 $35 \sim 45 \mu$ 、真比重 0.40 のガラスバルーン（以下、バルーン X と記す）1 重量部を、湿潤剤（DOP）1 重量部で湿らせた混合物を、実施例 1 のスラリーに代えて使用した以外は実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。

この組成物をコンクリート面にヘラ塗りしたところ、実施例 1 ～ 4 で得た接着性組成物に比較して、ざら付きを感じて作業し難かった。

比較例 4

湿潤剤処理を施さずにバルーン A を使用したこと以外は、実施例 1 と同様にして接着性組成物を得た。

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 ～ 4 で得られた各接着性組成物について、それぞれの引張特性、比重及び潰れたバルーンのパーセンテージを、下記の方法で測定した。

(1) 引張特性

J I S A 5 7 5 8 (建築用シーリング材試験)に準拠して、モルタル製の被着体で、各実施例及び比較例で得た接着性組成物から得られた供試体を挟み、 $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ で14日間養生した後、約 50 mm/min の速度で被着体を引っ張り、伸びが50%の時の引張応力 M_{50} (N/cm^2) と、引張強度 T_{max} (N/cm^2) およびその時の伸び E_B (%)並びにを計測した。

(2) 比重

J I S K 7 3 1 2に準拠して測定した。

(3) 潰れたバルーンの測定

未硬化状態の接着性組成物の比重を測定し、組成物の配合量から計算される理論比重と実測比重とから、混練によって破壊されたバルーンの割合(%)を計算した。

結果を表1に示す。

表 1

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100	100	100
炭酸カルシウム ⁽¹⁾	100	100	100	100	100	100	100	100
可塑剤 (DOP)	50	50	50	50	50	50	50	50
バルーン A ⁽²⁾	1	5	--	--	--	--	--	--
バルーン B ⁽³⁾	--	--	1	5	--	--	--	--
裸のバルーン ⁽⁴⁾	--	--	--	--	--	1	--	--
バルーン X ⁽⁵⁾	--	--	--	--	--	--	1	--
引張特性								
M ₅₀ (N/cm ²)	25	25	25	25	25	25	30	25
T _{max} (N/cm ²)	70	65	70	67	70	70	70	70
E _B (%)	440	420	460	440	460	460	350	460
比 重	1.27	1.17	1.27	1.15	1.30	1.10	1.29	1.28
潰れたバルーン (%)	<3	<3	<3	<3	--	30	9	20

注) (1) 脂肪酸エステルで表面処理された炭酸カルシウム、平均粒径0.05 μ
商品名シーテツ200、丸尾カルシウム社製

(2) 商品名マツモトマイクロスフェア- L80GTi 松本油脂製薬(株)製

(3) 商品名マツモトマイクロスフェア- F80GCA 松本油脂製薬(株)製

(4) 商品名マツモトマイクロスフェア- F80ED 松本油脂製薬(株)製

(5) 商品名ガラスバルーン H40 富士シリシア化学(株)製

実施例 5

室温硬化性樹脂として変性シリコーンを使用し、先に記載した実施例に倣って幾つかのシーリング材組成物を調製し、上と同様にして各シーリング材組成物の物性評価を行った。各組成物の調製に使用した成分の使用量（重量部）と共に、物性評価結果を表 2 に示す。

尚、組成物 E-5 及び E-6 は、予めマイクロバルーンを可塑剤の一部で湿潤させて組成物に混練し、組成物 C-5～C-7 は、可塑剤で湿潤させることなく組成物に混練した。

表 2

シーリング材組成物	E-5	E-6	C-5	C-6	C-7
変性シリコーン ⁽¹⁾	100	100	100	100	100
充填材					
表面処理炭酸カルシウム ⁽²⁾	120	120	120	120	120
酸化チタン ⁽³⁾	20	20	20	20	20
重質炭酸カルシウム ⁽⁴⁾	10	10	10	10	10
可塑剤 (DOP)	50	50	50	50	50
ビニルシランカップリング剤	2	2	2	2	2
アミノシランカップリング剤	3	3	3	3	3
触媒 ⁽⁵⁾	2	2	2	2	2
バルーン A	5	--	--	--	--
バルーン B	--	5	--	--	--
バルーン X	--	--	--	--	5
引張特性					
引張応力 M_{50} (N/cm ²)	41	40	40	40	45
引張強度 T_{max} (N/cm ²)	170	165	168	160	140
伸 び E_B (%)	520	500	520	500	400
比 重	1.28	1.25	1.40	1.35	1.38
潰れたバルーン (%)	<5	<5	--	約35	10

注) (1) 商品名カネカMSポリマーS303、鐘淵化学工業(株)製

(2) 商品名カルファリソ200、丸尾カルシウム(株)製、平均粒径 0.07μ

(3) 商品名R-820、石原産業(株)製、平均粒径 0.26μ

- (4) 商品名スーパー#2300、丸尾カルシウム（株）製、平均粒径 $1.0\ \mu$
- (5) ジブチル錫ジアセチルアセトナート

実施例 6

室温硬化性樹脂として変性シリコーンを使用し、先に記載した実施例に倣って幾つかのシーリング材組成物を調製し、上と同様にして各シーリング材組成物の物性評価を行った。各組成物の調製に使用した成分の使用量（重量部）と共に、物性評価結果を表 3 に示す。

尚、組成物 E-7 は、予めマイクロバルーンを可塑剤の一部で湿潤させて組成物に混練し、組成物 C-9 は、可塑剤で湿潤させることなく組成物に混練した。

表 3

シーリング材組成物	E-7	C-8	C-9
主剤成分			
変性シリコーン ⁽¹⁾	100	100	100
可塑剤 (DOP)	40	40	40
表面処理炭酸カルシウム ⁽²⁾	130	130	130
重質炭酸カルシウム ⁽³⁾	20	20	20
硬化剤成分			
可塑剤 (DOP)	15	15	15
重質炭酸カルシウム ⁽³⁾	10	10	10
触媒 A ⁽⁴⁾	4	4	4
触媒 B ⁽⁵⁾	1	1	1
バルーン A	5	--	5
引張特性			
引張応力 M_{50} (N/cm ²)	15	15	15
引張強度 T_{max} (N/cm ²)	100	100	100
伸 び E_B (%)	400	400	400
比 重	1.28	1.42	1.38
潰れたバルーン (%)	<5	--	約40

注) (1) 商品名カネカMSポリマー15A、鐘淵化学工業(株)製

(2) 商品名カルファイン200、丸尾カルシウム(株)製、平均粒径0.07 μ

(3) 商品名スーパー1500、丸尾カルシウム(株)製、平均粒径1.5 μ

(4) オクチル酸錫 (5) 商品名ファーマン20D、花王(株)製

実施例 7

室温硬化性樹脂としてシリコーンを使用し、先に記載した実施例に倣って幾つかのシーリング材組成物を調製し、上と同様にして各シーリング材組成物の物性評価を行った。各組成物の調製に使用した成分の使用量（重量部）と共に、物性評価結果を表 4 に示す。

尚、組成物 E-8 及び E-9 は、予めマイクロバルーンを可塑剤の一部で湿潤させて組成物に混練し、組成物 C-11 及び C-12 は、可塑剤で湿潤させることなく組成物に混練した。

表 4

シーリング材組成物	E-8	E-9	C-10	C-11	C-12
主剤成分					
シリコーン ⁽¹⁾	100	100	100	100	100
表面処理炭酸カルシウム ⁽²⁾	60	60	60	60	60
ポリグリセリンエステル ⁽³⁾	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
硬化剤成分					
アミノキシシロキサン	5	5	5	5	5
バルーン A	2	--	--	--	--
バルーン B	--	2	--	2	--
バルーン X	--	--	--	--	2
引張特性					
引張応力 M_{50} (N/cm ²)	19	18	18	18	20
引張強度 T_{max} (N/cm ²)	80	85	90	90	75
伸 び E_B (%)	1100	1150	1200	1200	1200
比 重	1.22	1.22	1.30	1.28	1.26
潰れたバルーン (%)	<8	<8	--	約40	約28

注) (1) 商品名 RF-5000、信越化学工業(株)製

(2) 商品名白艶華CCR、白石工業(株)製、平均粒径 0.12μ

(3) 商品名ユニグリGO-102、日本油脂(株)製、

実施例 8

室温硬化性樹脂として多硫化ゴムを使用し、先に記載した実施例に倣って幾

つかのシーリング材組成物を調製し、上と同様にして各シーリング材組成物の物性評価を行った。各組成物の調製に使用した成分の使用量（重量部）と共に、物性評価結果を表5に示す。

尚、組成物E-10は、予めマイクロバルーンを可塑剤の一部で湿潤させて組成物に混練し、組成物C-14は、可塑剤で湿潤させることなく組成物に混練した。

表 5

シーリング材組成物	E-10	C-13	C-14
主剤成分			
多硫化ゴム ⁽¹⁾	100	100	100
可塑剤 A ⁽²⁾	30	30	30
可塑剤 B ⁽³⁾	30	30	30
表面処理炭酸カルシウム ⁽⁴⁾	70	70	70
重質炭酸カルシウム ⁽⁵⁾	70	70	70
硫黄	0.1	0.1	0.1
酸化チタン	20	20	20
バルーン A	3	--	3
硬化剤成分			
二酸化鉛 ⁽⁶⁾	9.1	9.1	9.1
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0
可塑剤 A ⁽²⁾	9.1	9.1	9.1
引張特性			
引張応力 M_{50} (N/cm ²)	16	15	15
引張強度 T_{max} (N/cm ²)	45	50	50
伸 び E_B (%)	820	900	900
比 重	1.58	1.70	1.67
潰れたバルーン (%)	<10	--	約60

注) (1) 商品名トリサルファイドリマー-LP32、東レチオコール (株) 製

(2) 商品名アデカサイザー E500、旭電化 (株) 製

- (3) 商品名ダイヤサイズ D150、三菱化成ビニル（株）製
- (4) 商品名白艶華 C C R、白石工業（株）製、平均粒径 0.12μ
- (5) 商品名スノ-ライト、丸尾カルシウム（株）製、平均粒径 $1.0 \sim 1.3\mu$
- (6) 商品名 C R - 9 0、石原産業（株）製、平均粒径 0.25μ



請求の範囲

1. 室温硬化性樹脂と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンと、充填材と、可塑剤を含有する接着性組成物。
2. 室温硬化性樹脂の重量基準で、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンを0.5～10%、充填材を10～200%、可塑剤を0.1ないし100%含有する請求の範囲1記載の接着性組成物。
3. 室温硬化性樹脂が、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、シリコーンゴム、変性シリコーンゴム、多硫化ゴムからなる群から選ばれている請求の範囲1記載の接着性組成物。
4. 無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンの平均粒径が5～200ミクロンの範囲にあり、真比重が0.05～0.5 g/cm³の範囲にある請求の範囲1記載の接着性組成物。
5. プラスチックマイクロバルーンの表面を被覆する無機微粉末が、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化ケイ素、タルク、クレー及びカーボンブラックからなる群から選ばれる請求の範囲1記載の接着性組成物。
6. 無機微粉末で表面被覆されているプラスチックマイクロバルーンが、塩化ビニリデン単独重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリル二元共重合体、アクリロニトリルーメタクリロニトリル二共重合体、塩化ビニリデンーアクリロニトリルージビニルベンゼン三元共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合体で形成されている請求の範囲1記載の接着性組成物。
7. 前記の充填材が、シリカ、炭酸カルシウム、酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲1記載の接着性組成物。
8. 室温硬化性樹脂と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンと、充填材と、可塑剤を含有する接着性組成物のシーリング材としての使用。
9. 室温硬化性樹脂と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンと、充填材と、可塑剤を含有する接着性組成物のコーティング材としての使用。



10. 室温硬化性樹脂と、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンと、充填材と、可塑剤を混練して接着性組成物を製造するに際し、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーンを予め湿潤剤と親密に混合しておき、この混合物を、室温硬化性樹脂と充填材と可塑剤との混練物に混合する接着剤組成物の製造方法。

11. 可塑剤、流動パラフィン、シリコンオイル、メチルフェニルポリシロキサン、ベンゼン、トルエン、キシレンからなる群から選ばれる少なくとも1種の湿潤剤を、無機微粉末で表面被覆されたプラスチックマイクロバルーン1重量部当たり、0.1～7重量部の範囲で使用する請求の範囲10記載の接着剤組成物の製造方法。