

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7359699号

(P7359699)

(45)発行日 令和5年10月11日(2023.10.11)

(24)登録日 令和5年10月2日(2023.10.2)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 175/04 (2006.01)

C 0 9 J 175/04

C 0 8 G 18/10 (2006.01)

C 0 8 G 18/10

C 0 8 G 18/32 (2006.01)

C 0 8 G 18/32 0 0 3

C 0 8 G 18/65 (2006.01)

C 0 8 G 18/65 0 1 1

C 0 8 G 18/08 (2006.01)

C 0 8 G 18/08 0 3 8

請求項の数 14 (全29頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-569779(P2019-569779)

(86)(22)出願日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(65)公表番号 特表2020-524194(P2020-524194
A)

(43)公表日 令和2年8月13日(2020.8.13)

(86)国際出願番号 PCT/US2018/037754

(87)国際公開番号 WO2018/232239

(87)国際公開日 平成30年12月20日(2018.12.20)

審査請求日 令和3年3月29日(2021.3.29)

(31)優先権主張番号 62/520,075

(32)優先日 平成29年6月15日(2017.6.15)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者 519415100

ディディピー スペシャルティ エレクト
ロニック マテリアルズ ユーエス, エル
エルシーアメリカ合衆国 1 9 8 0 5 デラウェア
州 ウィルミントン, センター ロード
9 7 4 ビルディング 7 3 0

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 疎水性の変性イソシアネート官能性プレポリマーを含有する組成物含有接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

パート1及びパート2を含む2つのパートを含む接着剤組成物であって、
前記パート1が、

a) イソシアネート官能基及びプレポリマーの主鎖中に疎水性セグメントの残基を有する1種以上のプレポリマー（ここで、前記疎水性セグメントが、1種以上の、ポリブタジエンジオール、ポリブチレンオキシドジオール、または疎水性ポリエステルジオールの残基を含み、前記疎水性セグメントの前記残基は、

前記プレポリマーの4重量パーセント～60重量パーセントを構成する）を含み、

並びに前記パート2が、

b) 2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上のオリゴマー又はポリマー化合物；及び

c) 前記パート2の重量を基準として3～12重量パーセントの1，4－ブタンジオール

を含む、接着剤組成物。

【請求項2】

前記疎水性セグメントが、前記疎水性セグメントを含有するポリオールに由来する請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

前記疎水性セグメントを含有する前記ポリオールがホモポリマーである請求項2に記

載の接着剤組成物。

【請求項 4】

前記疎水性セグメントが、前記プレポリマーの 5 重量パーセント～55 重量パーセントを構成する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

イソシアネート官能基を有する前記 1 種以上のプレポリマーが、2.0～3.0 のイソシアネート官能価を有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記接着剤組成物の重量を基準として、

a) イソシアネート官能基及び前記プレポリマーの前記主鎖中に疎水性セグメントの残基を有する 5～40 重量パーセントの前記 1 種以上のプレポリマー；

b) 2 個以上のイソシアネート反応基を有する 25～75 重量パーセントの前記 1 種以上のオリゴマー又はポリマー化合物

を含む請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

前記イソシアネート官能基と前記イソシアネート反応基及び前記 1,4-ブタンジオールが有するヒドロキシル基との反応を触媒する 1 種以上の触媒を含有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

1 種以上の充填材を 1 つのパート又は両方のパートに含有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

i) 請求項 1 に記載のパート 1 及びパート 2 を接触させ、混合物を形成する工程と；

ii) 前記混合物を 1 つ以上の基材と接触させる工程と；

iii) 前記基材を、前記基材間に配置された前記混合物と合わせて接触させる工程と；

iv) 前記基材を接合するために前記混合物を硬化させる工程と

を含む 2 つ以上の基材の接合方法。

【請求項 10】

前記混合物の硬化が、前記基材及び／又は前記混合物が前記基材間に配置された前記基材を高温に曝すことによって加速される請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記疎水性セグメントが、前記プレポリマーの 7 重量パーセント～50 重量パーセントを構成する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

イソシアネート官能基を有する前記 1 種以上のプレポリマーが、2.0～2.7 のイソシアネート官能価を有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 13】

イソシアネート官能基を有する前記 1 種以上のプレポリマーが、2.1～2.7 のイソシアネート官能価を有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 14】

前記 1 種以上の充填材が、前記接着剤組成物の重量を基準として 25～75 重量パーセントの量で含まれる請求項 8 に記載の接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願の相互参照

本出願は、その全体を参照により本明細書に援用される、2017 年 6 月 15 日出願の米国仮特許出願第 62/520,075 号の優先権の利益を主張するものである。

【0002】

10

20

30

40

50

本発明は、イソシアネート官能性プレポリマーを含有する硬化性組成物含有接着剤であって、プレポリマーがそれらの主鎖中に疎水性セグメントを含有する接着剤に関する。硬化組成物は、一般的な使用温度範囲にわたってより高い剛性と、とりわけ高温に曝された場合に改善された加水分解安定性を示す。そのような組成物を利用する基材の接合方法もまた開示される。

【背景技術】

【0003】

イソシアネート官能性構成要素を有する組成物は、接着剤、成形製品及び発泡体などの様々な有用な製品に利用されている。そのような組成物は、建設、車両製造、電子サブアセンブリ及びデバイスの組み立て、玩具等において利用されている。接着剤は、基材を接合するために使用され、それらが妥当な加工条件を可能にし、且つ、多くの基材への良好な接着性を示すので、幅広い使用を見いだしている。2パートポリイソシアネートベースの接着剤は、1つのパートに、イソシアネート官能性プレポリマーを含み、第2パートに、硬化剤及び硬化剤とイソシアネート基との反応のための触媒を含む。硬化剤は、平均して2個以上の活性水素原子、例えばアミン又はヒドロキシル部分を有する化合物である。2パート接着剤は、多くの場合、部品を共に又は他の構造物に接合する、例えばトリム部品を車両へ接合する又は交換窓を車両に接合するために使用される。これらのシステムは、車両などの、アセンブリの構造部品を接合するためにますます利用されつつある。そのような接着剤系の例としては、全てがそれらの全体を参照により本明細書に援用される、米国特許出願公開第2016/068724号明細書（国際公開第2014/184264号パンフレット）；米国特許出願公開第2016/0053147号明細書（国際公開第2014/184270号パンフレット）；及び米国特許出願公開第2015/159064号明細書（国際公開第2014/029891号パンフレット）に開示されているものが挙げられる。接着剤は、2つのパートが接触するときに硬化し始める。2パート接着剤は、それらが1パート接着剤よりもはるかに速く硬化するという利点を有する。

【0004】

2パート接着剤は、硬化接着剤が広範囲の温度、例えば−35℃〜85℃に及び高温での湿潤環境に曝される、自動車などの、多くの用途に使用される。多くの2パート接着剤が、列挙される範囲中のより高い温度に曝された場合に、ヤング率によって測定されるように、剛性の急速な低下を示す。更に多くのそのような接着剤は、高温で水分に曝された場合に特性の著しい喪失を示す。多くの用途において、硬化接着剤は、かなりのエネルギーを吸収する及び／又は伝達する必要がある、接合された基材間の接着性を維持し続ける必要がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

良好な生強度、迅速な硬化速度を示し、且つ、接着剤系の塗布の直後に基材が取り扱われることを可能にする接着剤系であって、増加した温度への暴露で剛性の少ない低下及び高温で水分に曝された場合に特性の劣化への抵抗を示し、且つ、優れたエネルギー吸収特性を示す接着剤系が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0006】

2つのパートを含む組成物であって、パート1が、a) プレポリマーの主鎖中にイソシアネート官能基及び疎水性セグメントの残基を有する1種以上のプレポリマー〔ここで、疎水性セグメントの残基は、プレポリマーから調製されるポリウレタンが、約−35℃〜約85℃の温度範囲で2つの相を示す、並びに／又はその差が25パーセント以下である、50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化後の弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）と比べて50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化及び7日カタプラズム（Cataplasma）暴露の両方後に測定される弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）の変化を示すような十分な量で存在する〕を含み；並びにパート2が

、b) 2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上のオリゴマー又はポリマー化合物；及びc) 2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上の低分子量化合物〔ここで、低分子量化合物及びそのような低分子量化合物の量は、完全硬化後の組成物が、10未満の-35℃で測定される弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）対23℃で測定される弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）の比を示すように選択される〕を含む組成物が開示される。疎水性セグメントは、疎水性セグメントを含有するポリオールに由来してもよい。疎水性セグメントは、ポリエステルジオールに由来する疎水性エステル単位、直鎖若しくは分岐鎖ブチレン基又はポリブタジエンセグメントを含み得る。疎水性セグメントは、ポリブタジエン、ブタンジオール、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、又は疎水性エステルに由来してもよい。1種以上のイソシアネート官能性プレポリマーは、疎水性セグメントを含有する約20～約60重量パーセントの1種以上のポリオール及び、任意選択的に、1つ以上の親水性セグメントを含有する1種以上のポリオールに由来してもよい。2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上の低分子量化合物は、2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上のC₄～8アルキレン化合物を含み得る。イソシアネート官能基を有する1種以上のプレポリマーは、約2.0～約3.0のイソシアネート官能価を有し得る。

【0007】

2パート組成物は、パート1中に、a) プレポリマーの主鎖中にイソシアネート官能基及び疎水性セグメントの残基を有する約5～約40重量パーセントの1種以上のプレポリマー；並びにパート2中に、b) 2個以上のイソシアネート反応基を有する約20～約60重量パーセントの1種以上のオリゴマー又はポリマー化合物；及びc) 2個以上のイソシアネート反応基を有する約2～約15重量パーセントの1種以上の低分子量化合物を含み得る；ここで、これらの量は、組成物の重量を基準とする。パート1は、1種以上のポリイソシアネートを含み得るし、そのようなポリイソシアネートは、プレポリマーの形態になくてもよい。

【0008】

i) 本明細書に開示される組成物のパート1及びパート2を接触させる工程と；ii) 工程i)の混合物を1つ以上の基材と接触させる工程と；iii) 基材間に配置された工程i)の混合物と基材を合わせて接触させる工程と；iv) 基材を接合するために工程i)の混合物を硬化させる工程とを含む、2つ以上の基材の接合方法が開示される。工程i)の混合物の硬化は、工程i)の混合物が基材間に配置された基材を高温に曝すことによって加速され得る。

【0009】

a) 本明細書に開示されるような組成物のパート1及びパート2を接触させ、混合して均一な混合物を形成する工程と；b) 混合物を第1基材に塗布する工程と；c) パートaの混合物が第1基材と第2基材との間に配置される状態で第2基材を第1基材と接触させる工程と；d) 基材を移動できるように第1及び第2基材が接合するように十分に混合物が部分硬化するような条件下で混合物の一部を熱に曝す工程とを含む方法が開示される。この方法は、e) 混合物を完全に硬化させて2つの基材を接合するためにある時間ある温度で2つの基材を加熱する工程を含み得る。熱は、赤外加熱によって工程d)において加えられてもよい。工程d)とe)との間の時間枠は、約24時間以上であり得る。

【0010】

本組成物は、コーティング、接着剤、オープン及びクローズドセル発泡体、成形製品等などの、イソシアネート官能性構成要素を含有する硬化性組成物の任意の公知の使用に有用である。硬化性組成物は、基材を接合するための接着剤として使用され得る。様々な類似の及び似ていない、多孔性及び無孔性基材、例えば、プラスチック、ガラス、木材、セラミックス、金属、被覆基材等が、本組成物を使用して接合され得る。本組成物は、繊維強化プラスチック又は被覆金属基材を接合するために有用である。開示される組成物は、高温で良好な剛性、例えば、約35MPa以上又は約40MPa以上の85℃で測定される23℃及び50パーセント相対湿度での7日硬化後の弾性率（例えば、ヤング率又は

せん断貯蔵弾性率)を実証する。開示される組成物は、 -35°C ～ 85°C などの予想される使用温度のスペクトルにわたって、弾性率(例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率)によって測定されるように、剛性の良好な保持を実証する。本組成物は、 23°C で測定される及び 85°C で測定される 23°C 及び 50 パーセント相対湿度での7日硬化後の弾性率(例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率)の比が約 10 以下、又は約 $3\sim7$ であることを示し得る。本組成物は、 -35°C で測定される及び 23°C で測定される 23°C 及び 50 パーセント相対湿度での7日硬化後の弾性率(例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率)の比が約 10 以下、又は約 $3\sim7$ であることを示し得る。開示される組成物は、優れた加水分解安定性を示す。これは、 50 パーセント相対湿度で 23°C での7日硬化後の弾性率と比べて 50 パーセント相対湿度で 23°C での7日硬化及び7日カタプラズム暴露の両方後に測定される弾性率(例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率)の変化を測定することによって示され、ここで、差は、 25 パーセント以下、 20 パーセント以下、 15 パーセント以下又は 12 パーセント以下である。本組成物は、一般的な使用温度の下端又は使用温度未満である、 -30°C 以下、好ましくは -35°C 以下のガラス転移温度を示す。本組成物は、 $\tan \Delta$ によって測定されるように優れたエネルギー吸収度を示し、例えばそれらは、 33 以上又は 60 以上の $\tan \Delta$ を示し得る。

【発明を実施するための形態】

【0011】

特許出願及び刊行物などの、全ての論文及び参考文献の開示は、あらゆる目的のために参照により援用される。以下の特許請求の範囲もまた、この記載される説明の中に参照により本明細書によって援用される。

【0012】

1つ以上は、本明細書で用いるところでは、列挙された構成要素の、少なくとも1つ、又は2つ以上が存在することを意味する。名目上の官能価は、使用される原料の化学量論から計算することができる、理論的官能価を意味する。実際の官能価は、原材料中の不完全さ、反応物の不完全な転化及び副生成物の形成のために異なる。イソシアネート含有量は、イソシアネート構成要素の総重量を基準とするイソシアネート部分の重量百分率を意味する。用語「イソシアネート反応性化合物」には、本明細書で用いるところでは、名目上少なくとも2つのイソシアネート反応性部分を有する任意の有機化合物が含まれる。本発明の目的のためには、活性水素含有部分は、分子中のその位置のために、*Journal of the American Chemical Society*, Vol. 49, p. 3181 (1927)にWohlerによって記載されているZerewitinoff試験に従って顕著な活性を示す、水素原子を含有する部分を言う。 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 、及び $-\text{CONH}-$ がそのような活性水素部分の説明に役立つものである。代表的なイソシアネート反応性化合物(活性水素含有化合物)には、ポリオール、ポリアミン、ポリメルカプタン及びポリ酸;又はポリオールが含まれる。芳香族イソシアネート基は、芳香族炭素原子に共有結合したイソシアネート基を意味する。脂肪族イソシアネート基は、脂肪族炭素原子に共有結合したイソシアネート基を意味する。

【0013】

1つのパートに、プレポリマーの主鎖中にイソシアネート官能基及び疎水性セグメントの残基を有する1種以上のプレポリマー[ここで、疎水性セグメントの残基は、プレポリマーから調製されるポリウレタンが、約 -35°C ～約 85°C の温度範囲で2つの相を示す、並びに/又はその変化差が 25 パーセント以下である、 50 パーセント相対湿度で 23°C での7日硬化後の弾性率と比べて 50 パーセント相対湿度で 23°C での7日硬化及び7日カタプラズム暴露の両方後に測定される弾性率(例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率)の変化を示すような十分な量で存在する]、並びに第2パートに、b) 2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上のオリゴマー又はポリマー化合物;及びc) 2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上の低分子量化合物[ここで、低分子量化合物及びそのような低分子量化合物の量は、完全硬化後の組成物が、 10 未満の -35°C で

測定される弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）対23℃で測定される弾性率の比を示すように選択される]を含む2パート組成物が開示される。組成物は、硬化性であるイソシアネート官能性構成要素を含有する反応性系である。反応性は、本明細書では、硬化性組成物（例えば、接着剤）が、いったん起こると不可逆的に硬化するポリマーマトリックスを反応して形成する構成要素を含有することを意味する。硬化性系は、接着剤として有用であり得る、2パート系である。2つのパートは、互いに反応性であり、接触した場合に硬化を受ける。組成物の1パートは、樹脂サイド又はAサイドと典型的には言われる、イソシアネート官能基を含有する1種以上のプレポリマーを含む、又は含有する。他の構成要素は、硬化剤サイド又はBサイドとして一般に知られる、イソシアネート部分と反応性の高い平均して2個以上の基を有する1種以上の化合物、オリゴマー又はプレポリマーを含む、又は含有する1種以上のイソシアネート反応性構成要素を含む。平均して1個以上のイソシアネート反応基を有する化合物は、化合物、プレポリマー、当技術分野において公知の二官能性鎖延長剤又は多官能性架橋剤などの小さい鎖の化合物又はそれらの混合物であることができる。本明細書に記載されるような触媒が、硬化剤サイドに利用され得る。反応生成物は、ある種の基材の接合などの、所望の機能を果たすことができる硬化生成物である。

【0014】

イソシアネート官能基を有するプレポリマーは、1分子当たり平均して2個以上のイソシアネート官能基を有する1種以上の化合物を含有する。イソシアネート官能性化合物は、平均して2つ以上のイソシアネート部分を含有する任意の化合物であることができる。イソシアネート官能性プレポリマー、モノマー又はオリゴマーは、平均して1個超のイソシアネート基、又は2個以上のイソシアネート基を有する。イソシアネート官能基を有するイソシアネートプレポリマーは、調製されるプレポリマーが1分子当たり平均して2個以上のイソシアネート基を有するような条件下で、イソシアネート官能性化合物と、ヒドロキシル、アミン、チオール、カルボキシル等などの、平均して2個以上のイソシアネート反応性官能基を有する1種以上の化合物との反応によって調製される任意のプレポリマーであることができる。イソシアネート官能基を有するプレポリマーは、硬化条件に曝された場合に硬化構成要素を形成するのに十分な量で硬化性組成物中に存在する。イソシアネート官能基を有するプレポリマーは、イソシアネート反応性化合物と組み合わせられた場合に、基材が、10年などの、長期間の間-35℃～85℃の温度に；及び30分までの短い期間180℃の温度までに曝された場合に接合したままであるように基材を接合することができる。

【0015】

イソシアネート官能基を含有するプレポリマーは、硬化条件に曝された場合に硬化構成要素を形成するのに十分な量で硬化性組成物中に存在する。プレポリマーは、組成物に結合し、及び接着剤用途において、接着特性を提供するのに十分な量で存在し得る。イソシアネート官能性プレポリマーは、硬化時に架橋ポリウレタンの調製を可能にするのに十分な、及びプレポリマーが不安定であるほど高くはない平均イソシアネート官能価を有する。プレポリマーは、1種以上のポリイソシアネートを、1分子当たり平均して2個以上のイソシアネート反応基を含有する1種以上の化合物と反応させることによって調製される。イソシアネート官能性プレポリマーは、過剰のポリイソシアネートが当量基準で存在し得る、1種以上のポリイソシアネートと1種以上のイソシアネート反応性化合物との反応生成物である。プレポリマーは、例えば60分後に、プレポリマーから調製された組成物において許容できる強度を容易にする遊離イソシアネート含有量を有し得る。イソシアネートプレポリマーは、未反応ポリイソシアネートとの混合物に使用され得る。この混合物は、過剰のポリイソシアネートをイソシアネート反応性化合物と反応させることの結果であり得る。過剰のポリイソシアネートで、結果として生じる反応生成物は、未反応ポリイソシアネートを含有するであろう。結果として生じる反応混合物は、ポリイソシアネートを分離することなく使用され得る。追加のポリイソシアネートが、結果として生じるイソシアネート官能性プレポリマーに添加されてもよい。イソシアネート官能性構成要素の

全てを含むパート1のイソシアネート含有量は、約5重量パーセント以上又は約7重量パーセント以上であり得る。パート1のイソシアネート含有量は、約32重量パーセント以下、約25重量パーセント以下又は約17重量パーセント以下であり得る。プレポリマーは、約2.5以下、約2.3以下又は約2.1以下の多分散性を示し得る。

【0016】

イソシアネート官能性プレポリマーを調製するのに有用な、代表的なポリイソシアネートには、任意の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、複素環式若しくは芳香族ポリイソシアネート、又はそれらの混合物が含まれる。使用されるポリイソシアネートは、約2.0以上の平均イソシアネート官能価及び約80以上の当量を有し得る。ポリイソシアネートのイソシアネート官能価は、約2.0以上、約2.2以上、又は約2.4以上であり得る。使用されるポリイソシアネートは、約4.0以下、約3.5以下、又は約3.0以下の平均イソシアネート官能価を有し得る。より高い官能価は、用いられてもよいが、過度の架橋を引き起こし、粘性がありすぎて容易に取り扱う及び塗布することができない組成物をもたらし得るし、硬化組成物が余りにも脆い原因になることができる。ポリイソシアネートの当量は、約80以上、約110以上、又は約120以上であり得る。ポリイソシアネートの当量は、約900以下、約700以下、又は約500以下であり得る。代表的な脂肪族ポリイソシアネートには、参照により本明細書に援用される、Wu、米国特許 第6, 512, 033号明細書によって、カラム3、ライン3～ライン49に開示されているものが含まれ、イソホロンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びそれらのオリゴマー又はポリマー誘導体、ビス(4-イソシアナト-シクロヘキシル)メタン、並びにトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが含まれる。脂肪族イソシアネートは、ヘキサメチレンジイソシアネート又はそのオリゴマー及びポリマー誘導体であり得る。脂肪族イソシアネートの例としては、商標及び呼称DESMODUR N3300、DESMODUR N3400、DESMODUR N-100でBayerから入手可能なものなどの、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体が挙げられる。代表的な芳香族ポリイソシアネートには、参照により本明細書に援用される、Wu、米国特許 第6, 512, 033号明細書によってカラム3、ライン3～ライン49に開示されているものが含まれ、ジフェニルメタンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート及びそれらのポリマー誘導体が含まれる。芳香族イソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネートであり得る。プレポリマーを調製するために使用されるイソシアネート含有化合物の量は、本明細書で考察されるような所望の特性、適切な遊離イソシアネート含有量及び粘度を与えるその量である。有用なオリゴマー芳香族ポリイソシアネートには、VORANTE M220、PAPI 27及びPAPI 20ポリマーイソシアネートなどの、商標PAPI及びVORANATEでThe Dow Chemical Companyから入手可能なものが含まれる。

【0017】

イソシアネート官能性プレポリマーは、プレポリマーの主鎖中に疎水性セグメントを有する1種以上のイソシアネートプレポリマーを含む。疎水性セグメントは、本明細書に開示されるような使用温度にわたって2相、並びに／又はその差が25パーセント以下である、50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化後の弾性率と比べて50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化及び7日カタプラズム暴露の両方後に測定されるヤング率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）の変化を示す硬化ポリウレタン構造物をもたらすセグメントである。疎水性セグメントは、ポリイソシアネートと、疎水性セグメントを含有するイソシアネート反応性オリゴマー及び／又はポリマーとの反応によってイソシアネートプレポリマー中へ組み込まれ得る。疎水性セグメントは、本明細書に開示されるような使用温度にわたって2相、並びに／又はその差が25パーセント以下である、50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化後の弾性率と比べて50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化及び7日カタプラズム暴露の両方後に測定される弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）の変化を示す硬化ポリウレタン構造物をもたらすアルキレン、アルケニレン又は疎水性エステルセグメントを含み得る。アルキレン若しくはアルケ

10

20

30

40

50

ニレンセグメントは、直鎖若しくは分岐鎖セグメントであり得る。セグメントは、アルキレン若しくはアルケニレン単位を含有するポリマー又はオリゴマーセグメントを含み得る。セグメントは、一緒に反応した多数のそのような単位を含み得るし、又は官能基を含有するヘテロ原子によって連結され得る。ヘテロ原子官能基は、エーテル、チオエーテル、アミノ、エステル、チオエステル等であり得る。セグメントは、アルキレン基の間にエーテル結合を含有し得る。セグメントは、 $C_4 \sim 8$ アルキレン若しくはアルケニレン基、 $C_4 \sim 6$ アルキレン若しくはアルケニレン基、又は $C_4 \sim 5$ アルキレン若しくはアルケニレン基をベースとし得る。セグメントは、ブタジエン、イソプレン等の、 $C_4 \sim 6$ ジエンをベースとし得る。そのようなセグメントは、ポリジエン、例えばポリイソプレン又はポリブタジエンを含み得る。ジエンは、共役ジエンであり得る。疎水性セグメントは、ブチレンオキシド単位又はポリブタジエン単位をベースとし得る。疎水性セグメントは、疎水性ジエステルをベースとし得る。疎水性エステルには、ヒドロカルビルン基がエステル基の間に配置された2個のエステル基を持った化合物であるジヒドロカルビルジカルボキシレートが含まれ得る。1種以上のジヒドロカルビルジカルボキシレートは、芳香族ジカルボキシレート、脂肪族ジカルボキシレート及び脂環式ジカルボキシレートの1種以上を含むか、又はヒドロカルビル基の1つが脂肪族、脂環式又は芳香族であり、他が別のクラスの脂肪族、脂環式又は芳香族から選択される、1種以上のジヒドロカルビルジカルボキシレートであり得る。1種以上のジヒドロカルビルジカルボキシレートは、主鎖中に8～14個の炭素原子を有する芳香族ジカルボキシレート、主鎖中に1～12個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボキシレート及び主鎖中に8～12個の炭素原子を有する脂環式ジカルボキシレートの1種以上を含む。1種以上のジヒドロカルビルジカルボキシレートは、1種以上のマロネート、テレフタレート、フタレート、イソフタレート、ナフタレン-2,6-ジカルボキシレート、1,3-フェニレンジオキシジアセテート、シクロヘキサジカルボキシレート、シクロヘキサジアセテート、ジフェニル-4,4'-ジカルボキシレート、スクシネート、グルタレート、アジペート、アゼレート、セバケート、又はそれらの混合物を含む。疎水性セグメントは、ポリカーボネートポリオール、又はそれらの混合物を含む。疎水性セグメントは、それらの主鎖中にそのような単位及び末端イソシアネート反応基を含有するオリゴマー又はポリマーを反応させることによってイソシアネート官能性プレポリマー中に組み込まれ得る。イソシアネート反応基は、イソシアネート官能性化合物と反応する任意の公知の基であり得る。そのような反応基は、アミノ又はヒドロキシル基であり得る。そのような反応基は、ヒドロキシル基であり得る。イソシアネート反応基を含有する代表的なオリゴマー及び／又はポリマーには、ポリブチレンオキシドベースのポリオール、ポリブタジエンベースのポリオール、ジオール及びジエステルから誘導されるポリエステルジオール、例えばアジピン酸エステルベースのポリオール、特に3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジピン酸エステルポリオール、テレフタル酸エステルベースのポリオール、特に3-メチル-1,5-ペンタンジオールテレフタル酸エステルベースのポリオール、ポリカーボネートベースのポリオール等が含まれる。疎水性セグメントを含有するイソシアネート反応性オリゴマー及び／又はポリマーは、特性の所望の改善が硬化組成物に付与されるような当量を有する。疎水性セグメントを含有するイソシアネート反応性オリゴマー及び／又はポリマーは、約500以上、約1000以上又は約2000以上の当量を有し得る。疎水性セグメントを含有するイソシアネート反応性オリゴマー及び／又はポリマーは、約15000以下、約25000以下又は約35000以下の当量を有し得る。

【0018】

イソシアネート官能性プレポリマーは、主鎖中に疎水性セグメントのみを含有し得るか、又はそれらの主鎖中に疎水性及び非疎水性、若しくは親水性セグメントの混合物を含有する、但し、プレポリマーから調製されるポリウレタンが、約-35℃～約85℃の温度範囲で2つの相を示す、並びに／又はその差が25パーセント以下である、50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化後の弾性率と比べて50パーセント相対湿度で23℃での7日硬化及び7日カタプラズム暴露の両方後に測定される弾性率（例えば、ヤング率

10

20

30

40

50

又はせん断貯蔵弾性率)の変化を示すような十分な疎水性セグメントが存在することを条件とする。疎水性及び非疎水性セグメントの両方、親水性セグメントを含有するイソシアネート官能性プレポリマーは、両疎水性及び非疎水性、親水性セグメントを含有する、ヒドロキシル基などの、2個以上のイソシアネート反応性官能基を有するコポリマーから、又はヒドロキシル基などの、2個以上のイソシアネート反応性官能基を有する2種以上のオリゴマー及び／若しくはポリマーの混合物から調製され得る、ここで、少なくとも1種は、主鎖中に疎水性単位を有し、少なくとも1種は、主鎖中に非疎水性単位を持たない、それが主鎖中に非疎水性基又は親水性単位を有するものである。主鎖中に疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーと、主鎖中に非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーとの混合物が使用される場合、混合物の約20重量パーセント以上、約40重量パーセント以上、約50重量パーセント以上又は約60重量パーセント以上は、主鎖中に疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーを含む。主鎖中にイソシアネート反応基及び疎水性単位を有するオリゴマー及び／又はポリマーと、主鎖中に非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーとの混合物が使用される場合、混合物の約100重量パーセント以下又は約80重量パーセント以下、又は約60重量パーセント以下は、主鎖中に疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーを含む。主鎖中に疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーと、主鎖中に非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーとの混合物が使用される場合、混合物の約0重量パーセント以上、約20重量パーセント以上、約40重量パーセント以上は、主鎖中に非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーを含む。主鎖中に疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーと、主鎖中に非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーとの混合物が使用される場合、混合物の約80重量パーセント以下又は約50重量パーセント以下、又は約40重量パーセント以下は、主鎖中に非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーを含む。主鎖中に疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーは、ポリオールの主鎖中に疎水性セグメント及び非疎水性セグメントの両方を有する疎水性ポリオール又はコポリマーであり得る。非疎水性単位と共にイソシアネート反応基を有するオリゴマー及び／又はポリマーは、非疎水性、又は親水性ポリオールであり得る。

【0019】

イソシアネート反応性化合物は、プレポリマーの所望の遊離イソシアネート含有量に合うのに十分なイソシアネート基を残してイソシアネートのイソシアネート基のほとんどと反応するのに十分な量でイソシアネート官能性プレポリマー中に存在し得る。イソシアネート官能基を有するプレポリマーの主鎖中へ組み込まれた2個以上のイソシアネート反応基を含有する化合物からのセグメントの総量は、プレポリマーの重量を基準として約40重量パーセント以上、約60重量パーセント以上又は70重量パーセント以上であり得る。イソシアネート官能基を有するプレポリマーの主鎖中へ組み込まれた2個以上のイソシアネート反応基を含有する化合物からのセグメントの総量は、プレポリマーの重量を基準として約98重量パーセント以下、約95重量パーセント以下又は約90重量パーセント以下であり得る。イソシアネート官能基を有するプレポリマーの主鎖中へ組み込まれた疎水性セグメントの総量は、プレポリマーの重量を基準として約4重量パーセント以上、約5重量パーセント以上、約7重量パーセント以上、約40重量パーセント以上、約60重量パーセント以上又は約95重量パーセント以上であり得る。イソシアネート官能基を有するプレポリマーの主鎖中へ組み込まれた疎水性セグメントの総量は、プレポリマーの重量を基準として約98重量パーセント以下、約95重量パーセント以下、約90重量パーセント以下、約45重量パーセント以下又は約40重量パーセント以下であり得る。

【0020】

イソシアネート官能性プレポリマーの主鎖中へ導入され得るイソシアネート反応基を

含有する非疎水性又は親水性ポリマーには、接着剤組成物を調製するのに有用である当技術分野において公知のポリオールが含まれる。プレポリマーの調製に有用なそのようなポリオールには、参照により本明細書に援用される、Wu、米国特許 第 6, 512, 033 号明細書においてカラム 4、ライン 10～64 に開示されているものが含まれる。代表的なポリオールには、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリ（アルキレンカーボネート）ポリオール、ヒドロキシル含有ポリチオエーテル及びそれらの混合物が含まれる。ポリオールは、ポリオールの主鎖中に 1 つ以上のアルキレンオキシド単位を含有するポリエーテルポリオールであり得る。好ましいアルキレンオキシド単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びそれらの混合物である。アルキレンオキシドは、直鎖又は分岐鎖アルキレン単位を含有することができる。ポリオールは、プロピレンオキシド単位、エチレンオキシド単位又はそれらの混合物を含有し得る。アルキレンオキシド単位の混合物がポリオール中に含有される場合、異なる単位は、ランダムに配列されるか又は各アルキレンオキシドのブロックで配列されることができる。ポリオールは、エチレンオキシド鎖がポリオールをキャップする状態でプロピレンオキシド鎖を含み得る。ポリオールは、ジオールとトリオールとの混合物であり得る。イソシアネート反応基を含有する非疎水性又は親水性ポリマーの残基は、プレポリマーの重量を基準として約 0 重量パーセント以上、約 1 重量パーセント以上、約 4 重量パーセント以上、約 8 重量パーセント以上又は約 10 重量パーセント以上の量でイソシアネート官能性プレポリマー中に存在し得る。イソシアネート官能基を有するプレポリマーの主鎖中へ組み込まれた疎水性セグメントの総量は、プレポリマーの重量を基準として約 90 重量パーセント以下、約 95 重量パーセント以下、約 36 重量パーセント以下又は約 30 重量パーセント以下であり得る。

【0021】

イソシアネート反応性化合物は、約 1.9 以上、約 1.95 以上、又は約 2.0 以上の官能価を有し得る。イソシアネート反応性化合物は、約 4.0 以下、約 3.5 以下、又は約 3.0 以下の官能価を有し得る。イソシアネート反応性化合物の当量は、約 200 以上、約 500 以上、又は約 1,000 以上であり得る。イソシアネート反応性化合物の当量は、約 5,000 以下、約 3,000 以下、又は約 2,500 以下であり得る。

【0022】

組成物は、その中に分散させられた又は主鎖にグラフトされた 1 種以上の有機ベースのポリマーを含有するプレポリマーの形態で 1 種以上のイソシアネート官能性プレポリマー又はイソシアネート反応性化合物を更に含み得る。トリオールを含有する代表的な有機ベースポリマーは、参照により本明細書に援用される、Zhou、米国特許 第 6, 709, 539 号明細書においてカラム 4、ライン 13～カラム 6、ライン 18 に開示されている。有機粒子を分散させるか又はグラフトするために使用されるトリオールは、ポリエチレンエンドキャップ付きのポリオキシプロピレン鎖を含む、1 種以上のポリエーテルトリオールであり得る及び／又は 1 種以上のポリオキシアルキレンベースのトリオールであり得る。トリオールは、グリセリンをプロピレンオキシドと反応させ、続いて生成物をエチレンオキシドと反応させることによって調製されるエチレンオキシド-キャップドポリオールであり得る。有機粒子は、熱可塑性ポリマー、ゴム変性熱可塑性ポリマー又はポリ尿素の 1 種以上を含み得る。有機粒子を含有するそのようなプレポリマーは、約 5 重量パーセント以上の量で組成物中に含有され得る。有機粒子を含有するそのようなプレポリマーは、約 40 重量パーセント以下の量で組成物中に含有され得る。

【0023】

プレポリマーは、塊状重合及び溶液重合などの、任意の好適な方法によって調製される。このプロセスは、水分によるイソシアネート基の架橋を防ぐために、無水条件下で、好ましくは、窒素雰囲気などの、不活性雰囲気下で実施され得る。反応は、好ましくは、試料の滴定によって測定される残存イソシアネート含有量が所望の理論値に非常に近くなるまで、約 0℃～約 150℃、より好ましくは約 25℃～約 90℃の温度で実施される。プレポリマーを調製するための反応は、ウレタン触媒、例えば、オクタン酸第一スズ、

オレイン酸第一スズ、酢酸第一スズ、及びラウリン酸第一スズなどの、カルボン酸の第一スズ塩；ジブチルスズジラウレート及びジブチルスズジアセテートなどの、ジアルキルスズジカルボキシレート；第三級アミン並びにスズメルカプチドの存在下で実施され得る。触媒は、オクタン酸第一スズであり得る。用いられる触媒の量は、触媒される混合物の約 0.005～約 5 重量部であり得る。

【0024】

イソシアネート官能基を含有するプレポリマーは、組成物のパート 1 中に存在し得る。イソシアネート官能基を含有するプレポリマーは、接着特性を組成物に付与するのに及び本明細書に開示されるような所望の特性を提供するのに十分な量で組成物中に存在し得る。イソシアネート官能基を含有するプレポリマーは、組成物の重量を基準として約 5 重量パーセント以上、約 10 重量パーセント以上又は約 15 重量パーセント以上の量で組成物中に存在し得る。イソシアネート官能基を含有するプレポリマーは、組成物の重量を基準として約 40 重量パーセント以下、約 35 重量パーセント以下又は約 30 重量パーセント以下の量で組成物中に存在し得る。

【0025】

パート 1 は、イソシアネート官能性プレポリマーを調製するのに有用であると記載されているポリイソシアネートのいずれかを含む 1 種以上のポリイソシアネートを更に含有し得る。これに関連して、ポリイソシアネートは、ポリイソシアネートをポリオールと反応させることによって調製されるプレポリマーの形態にはない。ポリイソシアネートは、所望の接着剤物理的特性を提供するのに及び記載される基材への十分な接着性を提供するのに十分な量で存在し得る。ポリイソシアネートは、約 1 重量パーセント以上、約 2 重量パーセント以上又は約 4 重量パーセント以上の組成物の重量を基準とする量で存在し得る。ポリイソシアネートは、約 10 重量パーセント以下、約 7 重量パーセント以下又は約 6 重量パーセント以下の組成物の重量を基準とする量で存在し得る。

【0026】

組成物は、第 2 パート中に置かれる 1 種以上の硬化剤を含み得る。硬化剤は、1 個超のイソシアネート反応基、好ましくはヒドロキシル又はアミン官能基を含有する化合物である。硬化剤は、1 種以上の鎖延長剤、架橋剤、ポリオール若しくはポリアミン、又はイソシアネート反応基を有する本明細書に記載されるようなプレポリマーであることができる。本明細書で前に記載されたようなポリオールを硬化剤として利用することができる。

【0027】

イソシアネート官能性の硬化性組成物は、2 個以上のイソシアネート反応基及び炭化水素主鎖を有する 1 種以上の低分子量化合物であって、主鎖が 1 つ以上のヘテロ原子を更に含み得る化合物を更に含み得る。そのような低分子量化合物は鎖延長剤であってもよく、そのような化合物は、二官能性の、又は化合物当たり 2 個超の活性水素基を有する架橋剤である。主鎖中のヘテロ原子は、酸素、硫黄、窒素若しくはそれらの混合物；酸素、窒素若しくはそれらの混合物；又は酸素であることができる。低分子量化合物の分子量は、約 400 以下、約 120 以下又は約 100 以下であり得る。

【0028】

開示される組成物のパート 2 は、本明細書で考察されるようなカタプラズム試験によって実証することができる、高温での硬化組成物の加水分解安定性を改善する二官能性の低分子量化合物を含有する。高温での硬化組成物の加水分解安定性を改善する、2 個のイソシアネート反応基を有する代表的な二官能性の低分子化合物には、2 個のイソシアネート反応基を有する C₄～8 アルキレン化合物が含まれる。二官能性の低分子化合物は、2 個のイソシアネート反応基を有する C₄～6 アルキレン化合物又は 2 個のイソシアネート反応基を有する C₄～5 アルキレン化合物であり得る。アルキレンセグメントは、直鎖若しくは分岐鎖であってもよいし、直鎖であってもよい。イソシアネート官能基は、独立して、チオール、ヒドロキシル又はアミノであり得る。イソシアネート官能基は、独立して、ヒドロキシル又はアミノであり得る。イソシアネート官能基はヒドロキシルであり得る。高温での硬化組成物の加水分解安定性を改善する、2 個のイソシアネート反応基を有する代表

的な二官能性の低分子化合物は、約 5 以上又は約 10 以上の分子量を有し得る。高温での硬化組成物の加水分解安定性を改善する、2 個のイソシアネート反応基を有する代表的な二官能性の低分子化合物は、約 400 以下又は約 100 以下の分子量を有し得る。2 個のイソシアネート反応基を有する代表的な二官能性の低分子化合物には、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール及びオクタンジオールが含まれる。2 個のイソシアネート反応基を有する代表的な二官能性の低分子化合物には、ブタンジオール及びペンタンジオールが含まれる。様々な低分子量化合物のブレンド物が使用され得る。低分子化合物は、樹脂サイド、硬化剤サイド若しくは両方に、又は硬化剤サイドに置かれてもよい。二官能性の低分子化合物は、主鎖中に低分子量化合物を有する 1 種以上のヒドロキシル官能性プレポリマーを当量過剰の 1 種以上のポリイソシアネートと反応させてイソシアネート官能性プレポリマーを調製することによって硬化剤サイド中へ組み込まれ得る。2 個のイソシアネート反応基を有する二官能性の低分子量化合物は、高温での硬化組成物の加水分解安定性を改善するのに十分な量で使用される。2 個のイソシアネート反応基を有する二官能性の低分子量化合物は、約 2 重量パーセント以上、約 3 重量パーセント以上又は約 6 重量パーセント以上の量で組成物中に存在し得る。2 個のイソシアネート反応基を有する二官能性の低分子化合物は、約 12 重量パーセント以下又は約 10 重量パーセント以下の量で組成物中に存在し得る。

【0029】

硬化剤パートは、ポリアミン当たり 2 個以上のアミンを有するポリオキシアルキレンポリアミンを更に含み得る。ポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリアミン当たり 2 ～ 4 個のアミン又はポリアミン当たり 2 ～ 3 個のアミンを有し得る。ポリオキシアルキレンポリアミンは、約 200 以上又は約 400 以上の重量平均分子量を有し得る。ポリオキシアルキレンポリアミンは、約 5,000 以下又は約 3,000 以下の重量平均分子量を有し得る。代表的なポリオキシアルキレンポリアミンは、約 400 の分子量を有する JEFFAMINE (商標) D-T-403 ポリプロピレンオキシドトリアミン及び約 400 の分子量を有する JEFFAMINE (商標) D-400 ポリプロピレンオキシドジアミンである。ポリオキシアルキレンポリアミンは、一旦混合され、塗布されたら組成物が垂れることを防ぐのに十分な量で存在する。ポリオキシアルキレンポリアミンは、約 0.2 重量パーセント以上、約 0.3 重量パーセント以上又は約 0.5 重量パーセント以上の量で硬化性組成物中に存在し得る。ポリオキシアルキレンポリアミンは、約 6 重量パーセント以下、約 4 重量パーセント以下又は約 2 重量パーセント以下の量で硬化性組成物中に存在し得る。

【0030】

組成物は、レオロジー、粘度、ポンナビリティ及び垂れ特性を制御するための構成要素を含み得る。これらの目的のために組成物中に含まれる材料には、1 種以上の充填材、1 種以上のイソシアネート官能性ポリエチレンベースのプレポリマー、又はそれらの混合物が含まれる。これらの材料は、組成物が所望のレオロジー、粘度及び垂れ特性を示すような十分な量で添加される。好ましくはこれらの構成要素は、組成物が約 10 グラム毎分以上、約 15 グラム毎分以上又は約 20 グラム毎分以上のプレスフロー粘度（室温で、4 バール圧力 2 mm ノズル、18 mm 長さ）を示して手動分注ガンによる塗布を可能にするように添加される。

【0031】

組成物は、1 種以上の充填材を含み得る。充填材は、本明細書で前に記載されたような様々な理由で添加され、1 種以上のタイプの充填材が本発明の組成物中に利用され得る。充填材は、組成物を強化するために、適切な粘度及びレオロジーを付与するために、並びに組成物及び組成物の部品のコストと所望の特性との間のバランスをとるために添加され得る。好ましいクラスの充填材は、1 種以上の強化充填材（1 種以上のカーボンブラックなどの）、1 種以上の粘土、タルカム又は無色素充填材、1 種以上のチキソトロップ剤又はそれらの組み合わせを含む。代表的な群の充填材は、各パートにコストと粘度とのバランスを付与するそれらの充填材を含み、粘土及び無色素充填材を含む。そのような充填

材は、粘度とコストとの許容できるバランスを調合物に付与するのに、及び組成物の所望の特性を達成するのに十分な量で使用される。この目的のために有用な充填材の中に、粘土、未処理及び処理タルク、並びに炭酸カルシウムがある。代表的な粘土には、カオリン、表面処理カオリン、か焼カオリン、ケイ酸アルミニウム及び表面処理した無水ケイ酸アルミニウムが含まれる。カオリンは、カオリナイトとしても知られ、化学式 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ で表される化合物を含み、それは、ほとんどの場合、粘土サイズの、板様の、六角形状の結晶として存在する。粘土は、所望の特性を有する組成物、例えば手動分配可能な接着剤として利用することができる組成物の調合を容易にする任意の形態で 사용할ことができる。粘土は、微粉粉末、噴霧乾燥ビーズ又は微粉化粒子の形態で混ぜ合わされてもよい。粘土又は無色素充填材は、ハンドガンによって塗布できる接着剤などの、組成物のレオロジーを、望まれるように機能するのに好適な状態にするのに十分な量で存在する。粘土又は無色素充填材は、組成物の約 0 重量パーセント以上、約 3 重量パーセント以上、約 5 重量パーセント以上、約 10 重量パーセント以上又は約 16 重量パーセント以上の量で使用され得る。粘土又は無色素充填材は、組成物の約 60 重量パーセント以下又は約 50 重量パーセント以下の量で使用され得る。

【0032】

組成物は、チキソトロップ剤（レオロジー添加剤）として機能する充填材を更に含む得る。そのようなチキソトロップ剤は、当業者に周知であり、ヒュームドシリカ等を含む。好ましいヒュームドシリカには、有機変性したヒュームドシリカが含まれる。チキソトロップ剤は、所望のレオロジー特性を与えるのに十分な量で組成物に添加され得る。チキソトロップ剤は、組成物の重量を基準として約 0 重量パーセント以上、約 1 重量パーセント以上の量で存在し得る。任意選択のチキソトロップ剤は、組成物の重量を基準として約 10 重量パーセント以下、約 8 重量パーセント、又は約 6 以下の量で存在し得る。

【0033】

イソシアネート官能性構成要素は、硬化形態での組成物の弾性率を改善するという目的で多官能性イソシアネートを更に含む得る。「多官能性」は、イソシアネートとの関連で用いられるところでは、2.4 以上の官能価を有するイソシアネートを言う。ポリイソシアネートは、約 2.4 以上、約 2.7 以上の名目上の官能価を有する任意のものであることができる。多官能性イソシアネートは、約 5 以下、約 4.5 以下又は約 4.2 以下の名目上の官能基を有し得る。多官能性イソシアネートは、組成物に使用されるイソシアネートポリイソシアネートプレポリマーと反応性が高い、且つ、硬化組成物の弾性率を改善する任意のイソシアネートであることができる。ポリイソシアネートは、単量体；単量体イソシアネートの三量体イソシアヌレート又はビュレット；1 種以上の単量体イソシアネートの幾つかの単位のオリゴマー又はポリマーの、反応生成物であることができ、脂肪族又は芳香族であることができる。代表的な脂肪族多官能性イソシアネートには、商標及び呼称 DESMODUR N3300、DESMODUR N3400、DESMODUR N-100 で Bayer から入手可能なものなどの、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体が含まれる。代表的な芳香族多官能性イソシアネートには、ポリマー MDI（メチレンジフェニルジイソシアネート）などのポリマーイソシアネート、例えば、VORANATE M220、PAPI 20 及び PAPI 27 ポリマーイソシアネートなどの、PAPI 又は VORANATE の商標で The Dow Chemical Company によって市場に出されているものなどが含まれる。多官能性イソシアネートは、本発明の硬化組成物の弾性率に影響を及ぼすのに十分な量で存在する。余りにも多く使用される場合、組成物の硬化速度が許容できないほど減速する。余りにも少なく使用される場合、所望の弾性率レベルが達成されない。多官能性イソシアネートは、組成物の重量を基準として 0 重量パーセント以上、約 0.5 重量パーセント以上、約 2 重量パーセント以上又は約 3 重量パーセント以上の量で存在し得る。多官能性イソシアネートは、組成物の重量を基準として約 10 重量パーセント以下、約 9 重量パーセント以下又は約 8 重量パーセント以下の量で存在し得る。

【0034】

組成物はまた、イソシアネート部分とイソシアネート反応性部分、すなわち、水又は活性水素含有化合物との反応を触媒する1種以上の触媒を含有し得る。選ばれる触媒は、所望の硬化プロファイルを提供するために選択され得る。組成物は、標準的な触媒系を使用して硬化させられてもよいし、又は潜在性硬化系を使用して硬化させられてもよい。標準的な硬化触媒の中に、有機スズ化合物、金属アルカノアート、及び第三級アミンがある。第三級アミンと有機スズ化合物及び金属アルカノアートの1種以上との混合物などの、複数クラスの触媒の混合物が使用され得る。混合触媒系の例としては、ジモルホリノジエチルエーテルなどの、第三級アミン、及びビスマスオクトアートなどの、金属アルカノアートが挙げられる。有機スズ化合物に、アルキルスズ酸化物、第一スズアルカノアート、ジアルキルスズカルボキシレート及びスズメルカプチドが含まれる。第一スズアルカノアートには、第一スズオクトアートが含まれる。アルキルスズオキシドには、酸化ジブチルスズ及びその誘導体などの、ジアルキルスズオキシドが含まれる。代表的な有機スズ化合物は、ジアルキルスズジカルボキシレート及びジアルキルスズジメルカプチドである。より低い全炭素原子のジアルキルスズジカルボキシレートが、組成物においてより活性な触媒であり得る。代表的なジアルキルジカルボキシレートには、1, 1-ジメチルスズジラウレート、1, 1-ジブチルスズジアセテート及び1, 1-ジメチルジマレエートが含まれる。好ましい金属アルカノアートには、ビスマスオクトアート又はビスマスネオデカノアートが含まれる。有機スズ化合物又は金属アルカノアートは、組成物の重量を基準として百万当たり約60部以上、より好ましくは百万当たり120部以上の量で存在し得る。有機スズ化合物又は金属アルカノアートは、組成物の重量を基準として約1.0パーセント以下、より好ましくは0.5重量パーセント以下、最も好ましくは0.2重量パーセント以下の量で存在し得る。

【0035】

代表的な第三級アミン触媒には、ジモルホリノジアルキルエーテル、ジ（（ジアルキルモルホリノ）アルキル）エーテル、ビス（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、トリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N, N-ジメチルピペラジン、4-メトキシエチルモルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ジアザビシクロ化合物及びそれらの混合物が含まれる。代表的なジモルホリノジアルキルエーテルは、ジモルホリノジエチルエーテルである。代表的なジ（（ジアルキルモルホリノ）アルキル）エーテルは、ジ（2-（3, 5-ジメチルモルホリノ）エチル）エーテルである。ジアザビシクロ化合物は、ジアザビシクロ構造を有する化合物である。代表的なジアザビシクロ化合物には、ジアザビシクロアルカン及びジアザビシクロアルケン塩が含まれる。いくつかの触媒系は、1種以上のジアザビシクロアルカン及び1種以上のジアザビシクロアルケン塩を含み得る。代表的なジアザビシクロアルカンには、商標及び呼称、DABCO、DABCO WT、DABCO DC 1、DABCO DC 2、及びDABCO DC 21でAir Productsから入手可能な、ジアザビシクロオクタンが含まれる。代表的なジアザビシクロアルケン塩には、商標及び呼称、POLYCAT SA 1、POLYCAT SA 1/10、POLYCAT SA 102及びPOLYCAT SA 610でAir Productsから入手可能な、フェノレート、エチルヘキサート、オレエート及びホルメート塩形でのジアザビシクロウンデセンが含まれる。いくつかの触媒系は、1種以上のジアザビシクロ化合物及び1種以上の有機スズ又は金属アルカノアート化合物及び／又は第三級アミン触媒を含有する。第三級アミンは、約0.01重量パーセント以上、約0.05重量パーセント以上、約0.1重量パーセント以上又は約0.2重量パーセント以上の、組成物の重量を基準とする、量で用いられ得る。第三級アミンは、約2.0重量パーセント以下、約1.5重量パーセント以下、又は約1.2重量パーセント以下の、組成物の重量を基準とする、量で用いられ得る。

【0036】

組成物は、原料1種以上の潜在性室温有機金属触媒を含有し得る。潜在性室温有機金属触媒は、パート2つまり硬化剤サイドに置かれてもよい。潜在性室温有機金属触媒は、

ポリオール構成要素中に存在する求核試薬（ポリオール、ポリアミン）と、イソシアネート構成要素中に存在するイソシアネートとの反応を触媒するために機能する触媒である。潜在性有機金属触媒は、遅延作用を示し得る。潜在性室温触媒は、40℃以上の温度での温度に曝された場合に促進された触媒活性を示し得る。良好なオープンタイム、許容できる最初のラップせん断強さを提供する、且つ、部分硬化及び貯蔵後に許容できるレベルの反応性を維持する任意の潜在性室温有機金属触媒が利用され得る。代表的なクラスの潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛又はビスマスを含む。代表的な潜在性室温有機金属触媒には、亜鉛アルカノアート、ビスマスアルカノアート、ジアルキルスズアルカノアート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス（アルキルメルカプトアセテート）、ジアルキルスズチオグリコラート又はそれらの混合物が含まれる。代表的な潜在性室温有機金属触媒には、亜鉛ネオアルカノアート、ビスマスネオアルカノアート、ジアルキルスズネオアルカノアート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス（アルキルメルカプトアセテート）、ジアルキルスズチオグリコラート又はそれらの混合物が含まれる。潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス（アルキルメルカプトアセテート）、ジアルキルスズチオグリコラート又はそれらの混合物であり得る。潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズチオグリコラート又はそれらの混合物であり得る。潜在性室温有機金属触媒上のアルキル基は、約1個以上の炭素原子又は4個以上の炭素原子の任意のアルキル基であり得る。潜在性室温有機金属触媒上のアルキル基は、約20個以下の炭素原子又は12個以下の炭素原子の任意のアルキル基であり得る。代表的なアルキル基には、メチル、ブチル、オクチル及びドデシル基が含まれる。潜在性室温有機金属触媒は、良好なオープンタイム、許容できる最初のラップせん断強さを提供するのに十分な量で存在し得るし、並びにそれは、部分硬化及び貯蔵後に許容できるレベルの反応性を維持する。潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール構成要素の重量を基準として約0.005重量パーセント以上、約0.01重量パーセント以上、約0.020重量パーセント以上、又は約0.030重量パーセント以上の量で存在し得る。潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール構成要素の重量を基準として約1.0重量パーセント以下、約0.080重量パーセント以下、約0.070重量パーセント以下又は約0.050重量パーセント以下の量で存在し得る。これらの量は、活性触媒に基づいており、溶媒、不活性化化合物、又は商業的に入手可能な触媒製品中に存在し得るような他の材料の質量を無視している。

【0037】

開示される2パート接着剤は、潜在性触媒として機能する1種以上のフェノールブロック環状第三級アミンを含む。良好なオープンタイム、許容できる最初のラップせん断強さを提供する、並びに部分硬化及び貯蔵後に許容できるレベルの反応性を維持する任意のフェノールブロック環状第三級アミンが利用され得る。代表的なフェノールブロック環状第三級アミンには、フェノールブロック環状アミジン触媒、ペンディングアミンを持った芳香族若しくは脂環式構造物又は窒素が環構造中へ組み込まれた状態の芳香族若しくは脂環式構造物等が含まれる。代表的な環状アミジン触媒には、1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン（DBU）又は1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー-5-エン（DBN）等が含まれる。ブロック剤は、フェノールそれ自体又は置換フェノールなどのフェノール系化合物であり得る。フェノールブロック環状アミジン触媒は、ポリオール構成要素がそれともポリイソシアネート構成要素中へ組み込むことができる。フェノールブロック環状第三級アミン触媒は、良好なオープンタイム、許容できる最初のラップせん断強さを提供するのに十分な量で存在し得るし、並びにそれは、部分硬化及び貯蔵後に許容できるレベルの反応性を維持する。フェノールブロック環状第三級アミン触媒は、ポリオール又はポリイソシアネート構成要素の重量を基準として約0.01重量パーセント以上又は約0.015重量パーセント以上の量で存在し得る。フェノールブロック環状第三級アミン触媒は、ポリオール又はポリイソシアネート構成要素の重量を基準として約2.0重量パーセント以下、約1.0重量パーセント以下又は約0.025重量パーセント以下の量で存在し得る。

【0038】

開示される2パート接着剤は、潜在性触媒として機能し得る1種以上のカルボン酸ブロック環状第三級アミンを含有し得る。良好なオープンタイム、許容できる最初のラップせん断強さを提供する、並びに部分硬化及び貯蔵後に許容できるレベルの反応性を維持する任意のカルボン酸ブロック環状第三級アミンが利用され得る。代表的なカルボン酸ブロック環状第三級アミンには、カルボン酸ブロック環状アミジン化合物、ペンディングアミンを持った芳香族若しくは脂環式構造物又は1個以上の窒素原子が環構造中へ組み込まれた状態の芳香族若しくは脂環式構造物等が含まれる。代表的な環状アミジン触媒には、1, 8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(DBU)、又は1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン(DBN)等が含まれる。ブロッキング剤は、1~24個の炭素原子、とりわけ1~8個の炭素原子を有する1種以上の脂肪族カルボン酸であり得る。カルボン酸ブロック第三級アミンは、ポリオール構成要素かそれともポリイソシアネート構成要素中へ組み込むことができる。カルボン酸ブロック環状第三級アミンは、良好なオープンタイム、許容できる最初のラップせん断強さを提供するのに十分な量で存在し得るし、並びにそれは、部分硬化及び貯蔵後に許容できるレベルの反応性を維持する。カルボン酸ブロック環状第三級アミンは、ポリオール又はポリイソシアネート構成要素の重量を基準として約0. 01重量パーセント以上又は約0. 015重量パーセント以上の量で存在し得る。カルボン酸ブロック環状第三級アミンは、ポリオール又はポリイソシアネート構成要素の重量を基準として約2. 0重量パーセント以下、約1. 0重量パーセント以下又は約0. 025重量パーセント以下の量で存在し得る。

【0039】

組成物は、組成物を水分から保護し、それによって前進を阻害し、及び硬化性組成物中のイソシアネートの時期尚早の架橋を防ぐために機能する、安定剤を更に含み得る。水分硬化性接着剤について当業者に公知の安定剤が本明細書で好ましく使用され得る。そのような安定剤の中に、マロン酸ジエチル、アルキルフェノールアルキレート、パラトルエンスルホンイソシアネート、ベンゾイルクロリド、リン酸及びオルトギ酸アルキルが含まれる。そのような安定剤は、好ましくは、硬化性組成物の総重量を基準として約0. 1重量パーセント以上、好ましくは約0. 5重量パーセント以上、より好ましくは約0. 8重量パーセント以上の量で使用される。そのような安定剤は、硬化性組成物の重量を基準として約5. 0重量パーセント以下、より好ましくは約2. 0重量パーセント以下、最も好ましくは約1. 4重量パーセント以下の量で使用される。

【0040】

硬化性組成物に一般に使用される他の構成要素が、本発明の組成物に使用され得る。そのような材料は、当業者に周知であり、紫外線安定剤及び酸化防止剤等を含み得る。本明細書で用いるところでは、硬化性組成物の構成要素に関する全ての重量部は、硬化性組成物の100全重量部を基準としている。成形部品を調製するのに有用な組成物において、組成物は、離型剤、充填材、導電性構成要素等などの成形部品に一般に使用される構成要素を更に含み得る。発泡体を形成するために使用される組成物では、そのような組成物は、発泡剤、離型剤、スキン形成剤等などの、発泡体形成組成物に一般に使用される原料を更に含み得る。

【0041】

組成物は、当技術分野において周知の手段を用いて構成要素と一緒にブレンドすることによって調合され得る。一般に、構成要素は好適なミキサーでブレンドされる。そのようなブレンドは、好ましくは、時期尚早の反応を防ぐために、例えば減圧下での、酸素、及び大気水分の不在下の不活性雰囲気で行われる。材料は、減圧下又は、窒素若しくはアルゴンなどの、不活性ガス下でブレンドされ得る。原料は、十分にブレンドされた混合物を調製するのに十分な時間、例えば約10~約60分間ブレンドされる。プレポリマーは、構成要素をブレンドして硬化性組成物の2つのパートを形成する前に調製される。組成物の2つのパートは、別々にブレンドされる。組成物が調合されるとすぐに、イソシアネート基を含有するプレポリマーの時期尚早の架橋を防ぐために水分及び酸素からそ

れが保護されるように、それは好適な容器に梱包される。

【0042】

パート1及びパート2は、選ばれた容積、例えば等しい容積の構成要素が提供される場合に、イソシアネート指数が1.0～1.8、1.1～1.8、又は1.15～1.65であり得るように調合され得る。「イソシアネート指数」は、パート1（樹脂構成要素）中のイソシアネート基の数対パート2（硬化剤構成要素）中のイソシアネート反応基の数の比である。イソシアネート指数は、1:1容積比で、1.15～1.65であり得る。

【0043】

組成物は、本明細書で前に記載されたように様々な基材を接合するために使用され得る。2つのパートは接触させられる。接触させられた組成物が基材に塗布され、第1基材上の組成物がその後第2基材と接触させられる。組成物が塗布される表面は、塗布前にきれいにされ及び／又は活性化され及び／又は下塗りされ得る；例えば、全てがそれらの全体を参照により本明細書に援用される、米国特許第4,525,511号明細書；同第3,707,521号明細書及び同第3,779,794号明細書を参照されたい。硬化は、対流熱、衝突熱、IR加熱、誘導加熱、マイクロ波加熱等によって硬化中の組成物に熱を加えることによって加速することができる。接着剤組成物は、少なくとも約3分以上又は約5分以上のオープンタイムを提供するために調合され得る。「オープンタイム」は、組成物が高粘性のペーストになり始める、及び第2基材の形状に適合し、それに接着するために組み立て中に変形を受けないまでの第1基材への組成物の塗布後の時間を意味すると理解される。組成物は、好ましくは、約3分以上又は約5分以上の不粘着性時間を示し得る。

【0044】

使用時に、2パート組成物の構成要素が混合される。商業的及び工業的環境において最も容易に使用される2パート組成物のためには、2つのパートが組み合わせられる容積比は、好都合な整数であり得る。これは、静的及び動的混合を含む従来の、商業的に入手可能な計量分配装置での硬化性組成物の塗布を容易にする。静的混合付きのそのような計量分配装置は、米国特許第4,538,920号明細書及び同第5,082,147号明細書（参照により本明細書に援用される）に示されており、Sulzer Ltd, Switzerlandの商品名MIXPAC又はSULZER（商標）QUADROでConprotec, Inc. (Salem, New Jersey)から入手可能である。典型的には、これらの計量分配装置は、各チューブが重合性組成物の2つのパートの1つを受け入れることを意図している状態でサイドバイサイドに配置されたペアのチューブ状容器を使用する。2つのプランジャー（各チューブ用の1つ）は、同時に前進して（例えば、手動により又は手発動ラチェッティング機構により）チューブの内容物を、2つのパートのブレンディングを容易にするための静的ミキサーをまた含有し得る、共通の、中空の、細長い混合室中へ排出させる。ブレンドされた重合性組成物は、混合室から基材上へ押し出され得る。電気駆動設備を用いる場合、動的混合が用いられ得る。チューブが空になるとすぐに、それらを新たなチューブと取り替え、塗布プロセスを続けることができる。重合性組成物の2つのパートが組み合わせられる容積比は、チューブの直径によって制御される。（各プランジャーは、固定直径のチューブ内に受け入れられるための大きさに作られており、プランジャーは、同じ速度でチューブ中へ前進させられる。）単一計量分配装置は、多くの場合、様々な異なる2パート重合性組成物での使用を意図しており、プランジャーは、好都合な混合比で重合性組成物の2つのパートを送出するための大きさに作られている。いくつかの一般的な混合比は、1:1、2:1、4:1及び10:1であり、不規則な比であることもできる。好ましくは、2つのパートは、約1:1の混合比でブレンドされる。

【0045】

混合された2パート組成物は、液だれなしの塗布を可能にするのに好適な粘度を有し得る。2つの個々の構成要素の粘度は、同じオーダーの大きさのものであり得る。より低い粘度については、構成要素は、未硬化接着剤系の垂れを防ぐために当技術分野において

公知のゲル化剤を必要とし得る。2パート接着剤組成物は、2つのパートを混合すると硬化し始める。

【0046】

2つの基材の接合方法が開示される。ポリオール構成要素及びイソシアネート構成要素は、混合接着剤を形成するために混合される。混合組成物は、2つの基材間で及び2つの基材と接触して接着剤層に形成される。基材を接着剤と接触させる前に、接着促進剤が基材の1つ又は両方に適用され得る。接着剤層は次に、2つの基材間で及び2つの基材と接触して硬化して2つの基材のそれぞれに接合した硬化接着剤の層を形成する。

【0047】

ポリオール構成要素及びイソシアネート構成要素は、多くの場合、室温（約22℃）で混合すると自発的に反応し、より高い温度に接着剤を加熱する必要なしに硬化するであろう。硬化は、例えば、0～35℃の温度で構成要素を単に混合し、構成要素をその温度で反応させることによって達成され得る。ほぼ室温で、2パート接着剤は、以下の実施例に記載されるように測定される、約3分以上、約5分以上、約8分以上、約9分以上又は10～15分のオープンタイムを示し得る。

【0048】

加熱は、より迅速な硬化を得るために接着剤に加えることができる。ポリオール及びイソシアネート構成要素は、別々に加熱し、次に、更なる印加熱あり又はなしで、混合し、硬化させることができる。或いは、ポリオール及びイソシアネート構成要素は、0～35℃などの、より低い温度で混合し、次により高い硬化温度に加熱することができる。基材は、必要ならば接着剤を塗布する前に加熱することができる。硬化段階において高温が用いられる場合、そのような温度は、例えば、約36℃以上、又は約50℃以上であり得る。そのような温度は、例えば、約150℃以下、又は約130℃以下であり得る。

【0049】

2構成要素ポリウレタン接着剤の層は、アセンブリを形成するために2つの基材間の接合ラインにおいて形成され得る。接着剤層は次に、アセンブリに赤外放射を当てることによって接合ラインにおいて少なくとも部分的に硬化する。赤外放射は、例えば、接着剤層の温度が約80℃以上、又は約90℃以上、又は約150℃以下、又は約130℃以下に達するまで、当てられ得る。そのように加熱されるアセンブリは、接着剤層が部分又は完全硬化を達成するために5秒以上の期間そのような温度に曝されるまで赤外放射下に維持され得る。例えば、赤外放射は、接着剤層の温度が80～150℃、好ましくは90～130℃になるまで、5～60秒間、5～45秒、10～30秒間又は10～20秒間続けられてもよく、その時点で赤外放射への露光はやめられる。

【0050】

部分硬化のみが赤外放射を当てることによって行われる場合、部分硬化は、2つのタイプのどちらか又は両方であることができる。1つのタイプの部分硬化では、全体接着剤層が硬化するが、部分的にすぎない。そのような部分硬化は、好ましくは、構成要素の硬化によって3次元ポリマー網状構造が接着剤層に形成される、少なくともゲル点までである。別のタイプの部分硬化では、接合ラインにおける接着剤層の1つ以上の所定の、局在化部分のみが硬化する。これは、少なくとも部分的に硬化した部分と、ほとんど又は全く硬化を受けていない部分とを有する接着剤層を生成する。接着剤層の所定の、局在化部分は、接着剤層の全面積の、例えば、5～80%、5～50%又は5～25%を構成し得る。部分硬化段階の後で、接着剤層の未硬化又はほんの部分的に硬化した部分が次に、更に硬化して完全硬化接着剤を形成する。硬化を完了させるその後の段階は、ほぼ室温（15～35℃などの）又は35℃超～80℃などの高温で行うことができる。

【0051】

たった今記載されたような2段階硬化プロセスは、様々な製造、建物及び建設、並びに野外組み立て及び修復用途において有用である。赤外放射を当てることによる部分硬化のみを行うことによって、基材への接着剤の迅速な接合を非常に短時間で、多くの場合わずか10秒～2分で得ることができる。接合部品は、部分硬化から1時間以下後、部分硬

10

20

30

40

50

化から約10分以下後、部分硬化から約3分以下後又は部分硬化から約1分以下後に取り扱うことができる。この初期結合は、多くの場合、アセンブリが更なるハンドリングに耐えることができるほど十分に頑強である。更なるハンドリングには、例えば、下流作業ステーションへのアセンブリの輸送と、1つ以上の他の構成要素へのアセンブリの接合、様々な造形及び／又は機械加工工程、コーティングの適用等を含み得る更なる製造工程とが含まれ得る。硬化の完了は、そのような追加のハンドリング工程中に及び／又は工程後に行うことができる。多くの場合、接着剤は、少なくとも一つには有機金属触媒の触媒作用のため、それを高温、赤外放射又は他のエネルギー源に曝すことなく完全に硬化するであろう。酸ブロック環状アミジン触媒は、赤外加熱段階中に脱ブロックして、たとえその後の工程が追加の印加エネルギーなしに行われる場合でも、その後の硬化工程中の硬化を促進する活性触媒を生成し得る。

10

【0052】

基材は限定されない。それらは、金属、金属合金、有機ポリマー、木材、ボール紙若しくは紙などの、リグノセルロース系材料、セラミック材料、様々なタイプの複合材料、又は他の材料であり得る。炭素繊維強化プラスチックが特に興味のある基材である。基材は、いくつかの実施形態において、開示される硬化接着剤組成物と一緒に接着される乗り物の部品又は乗り物のサブアセンブリである。基材は、多層ラミネートを形成するために接着剤を使用して一緒に接着させられる個々の層であり得る。基材は、建物部材であり得る。

【0053】

硬化性組成物に一般に使用される他の構成要素が、開示される組成物に使用され得る。そのような材料は、当業者に周知であり、紫外線安定剤及び酸化防止剤等を含み得る。組成物はまた、当技術分野において公知の耐久性安定剤を含有し得る。代表的な耐久性安定剤は、アルキル置換フェノール、ホスファイト、セバケート及びシンナメートである。1クラスの耐久性安定剤には、有機ホスファイトが含まれる。有機ホスファイトは、基材表面への接着剤組成物の接合の耐久性を高めるのに十分な量で存在し得る。そのようなホスファイトは、参照により本明細書に援用される、Hsiehら 米国特許第7,416,599号明細書カラム10、ライン47～カラム11ライン25に開示されている。代表的な有機ホスファイトは、ポリ（ジプロピレングリコール）フェニルホスファイト（商標及び呼称DOVERPHOS 12でDover Chemical Corporationから入手可能な）、テトラキスイソデシル 4,4'-イソプロピリデンジホスファイト（商標及び呼称DOVERPHOS 675でDover Chemical Corporationから入手可能な）、並びにフェニルジイソデシルホスファイト（商標及び呼称DOVERPHOS 7でDover Chemical Corporationから入手可能な）である。有機ホスファイトは、組成物の重量を基準として約0.1重量パーセント以上又は約0.2重量パーセント以上の量で組成物中に存在し得る。有機ホスファイトは、組成物の重量を基準として約1.0重量パーセント以下又は約0.5重量パーセント以下の量で組成物中に存在し得る。

20

30

【0054】

組成物は、当技術分野において周知の手段を用いて構成要素と一緒にブレンドすることによって調合され得る。一般に、構成要素は好適なミキサーでブレンドされる。そのようなブレンドリングは、好ましくは、時期尚早の反応を防ぐために酸素及び大気水分が不在の不活性雰囲気中で行われる。

40

【0055】

開示される組成物は、約5分以上、7分以上、約8分以上又は約9分以上のオープンタイムを提供するために調合され得る。2パート接着剤組成物は、約20分以下又は約15分以下のオープンタイムを提供するために調合され得る。「オープンタイム」は、組成物が高粘性のペーストになり始める、及び第2基材の形状に適合し、それに接着するために組み立て中に変形を受けないまでの第1基材への組成物の塗布後の時間を意味すると理解される。オープンタイムは、レオロジー反応性が約500秒以上又は約600秒以上で

50

あるレオロジー反応性によって測定され得る。

【0056】

2構成要素用の組成物は、好ましくは、硬化接着剤（例えば、23℃及び50パーセント相対湿度での7日硬化後の）が、約−10℃以下、好ましくは約−20℃以下、より好ましくは約−30℃以下、最も好ましくは約−35℃以下のガラス転移温度を有するように選択される。より好ましい組成物は、約−5℃以下の第1ガラス転移温度及び約30℃以上の第2ガラス転移温度などの、2つ以上のガラス転移温度を有する。好ましくは、第1ガラス転移温度は、約−10℃以下、好ましくは約−20℃以下、より好ましくは約−30℃以下、最も好ましくは約−35℃以下である。第1ガラス転移温度は、約−110℃以上、又は約−60℃以上であり得る。第2ガラス転移温度は、好ましくは約35℃以上、より好ましくは約40℃以上、更により好ましくは約50℃以上、更により好ましくは約60℃以上、最も好ましくは約70℃以上である。

10

【0057】

本明細書に記載されるような分子量は、特に明記しない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー（SECとも言われる）によって測定され得る、数平均分子量である。ポリウレタンプレポリマーについては、イソシアネート化合物の及び当業者に公知であるようにそれらが反応するポリオール化合物の当量比からおおよその数平均分子量を計算することもまた可能である。

【実施例】

【0058】

以下の実施例は、本発明を説明するために提供されるが、その範囲を限定することを意図しない。全ての部及び百分率は、特に明記しない限り、重量による。

20

【0059】

異なる温度での弾性率は、TA instruments装置AR 2000EXでのDMA法で測定する。弾性率は、5℃／分の加熱速度で−100℃〜120℃までの温度範囲において測定する。測定は、100000Paの一定のOZSSストレス及び1Hzの周波数で、ねじれモードで行う。2mm厚さ、12.5mm幅及び60mm長さの試料検体を測定する。

【0060】

引張強さ、破断点伸び、ヤング率は、2%〜5%の変位での2mm厚さの、完全硬化試験検体に関して、DIN 53504に従って測定する。ヤング率測定の標準偏差はおおよそ10%であり、引張強さ測定の標準偏差はおおよそ5%であり、破断点伸びの標準偏差はおおよそ15%である。

30

【0061】

暴露。カタプラズム暴露サイクルは、（1）50%相対湿度（rh）で23℃での7日、（2）カタプラズムの7日と定義される。カタプラズマ（Cataplasma）処理は、綿での試料の包装及び10倍の水での綿包装の飽和並びに引き続き蒸発を回避するためにアルミ箔及びポリエチレン箔で包むことを含む。パックされた試料を、70℃で7日、−20℃で16時間暴露させ、周囲温度にし、包みを開けた試料を23℃で2時間貯蔵する。

40

【0062】

ポリオール構成要素は、バッチプロセスで調製する。典型的なバッチサイズは、実験室規模では5KG、パイロットプラント規模では20KG、製造規模では1000KG以上である。ポリオール構成要素は、遊星型ミキサーで調製する。或いは、溶解機ミキサーを使用することができる。全ての液体構成要素を、周囲温度で、表1に明示されるような重量パーセントに従ってミキサーに添加する。液体構成要素を、ポリオール及び触媒と定義する。液相を抜き、潜在的な空気取り込みを排除するために、充填材の添加前に減圧をかける。典型的には1000mPaの減圧をかける。充填材を、15分内で攪拌下に液相に表1に明示されるような重量百分率で添加する。溶解機技術が適用される場合、典型的な攪拌速度は600rpmである。混合を追加の5分間周囲圧力下で続行する。混合物を

50

おおよそ 80 バールの典型的な圧力で追加の 30 分間減圧下に更に攪拌する。溶解機技術が適用される場合、典型的な攪拌速度は 400 rpm である。混合中に印加されるせん断は、混合物の温度上昇を引き起こす。完全な混合後に、混合容器を窒素でフラッシュする。
【0063】

イソシアネート構成要素は、バッチプロセスで調製する。典型的なバッチサイズは、実験室規模では 5 KG、パイロットプラント規模では 20 KG、製造規模では 1000 KG 以上である。イソシアネート構成要素は、遊星型ミキサーで調製する。或いは、溶解機ミキサーを使用することができる。イソシアネート構成要素に使用される、プレポリマーは、以下に記載されるようなその場プロセスにおいて調製することができる。全ての液体構成要素を、周囲温度で、表 2 に明示されるような重量パーセントに従ってミキサーに添加する。更に、50%の充填材を、充填材を予備分散するために攪拌下に混合物に添加する。残りの 50%の充填材を増加した攪拌下に添加する。溶解機技術が用いられる場合、追加の充填材を 400 rpm の典型的な攪拌速度で添加する。混合を 20 分間減圧下に周囲温度で続行して均一な混合物を得る。1000 ミリバールの典型的な減圧値を適用する。重合プロセスを完成するために、温度を 85℃に上げる。更に、反応混合物を排気するために減圧をかける。典型的には、80 ミリバールの減圧をかける。80 ミリバル圧力で 85℃での混合を 45 分間続行する。溶解機技術を用いる場合、混合を典型的には 400 rpm で行う。混合を、増加した攪拌速度で最低 75℃の温度及び最大 80 ミリバル圧力で更に 90 分間続行する。溶解機技術が用いられる場合での典型的な攪拌速度は 1000 rpm である。反応混合物の温度をおおよそ 40℃まで下げるために、混合を、追加の 40 分間冷却下に低下した攪拌速度で続行する。溶解機技術が用いられる場合、溶解機のスイッチを切る。完全な混合後に、混合容器を窒素でフラッシュする。

【0064】

原料 4500 の分子量を有する、非疎水性ポリオール 1 ポリアルキレンオキシドトリオール、Voranol CP 4610 ポリオール。

ポリアルキレンオキシドアミン 1 は、Jeffamine D 403 として入手可能なポリオキシアルキレンアミンである。

ポリアルキレンオキシドアミン 2 は、400 の分子量を有する、グリセリン開始ポリグリコールアミン、Jeffamine 400 ポリアミンである。

商品名及び呼称 TIB 720 で入手可能なビスマスーカルボキシレート触媒

商品名及び呼称 TOYOCA T DB 41 で入手可能な 1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン (「DBU」、CAS 229-713-7) カルボン酸ブロック触媒

ジブチルスズジラウレート。

商標及び呼称 DABCO 33LV で入手可能な 1, 4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタン。

商品名及び呼称 TOYOCA T F-22 で入手可能な感熱性アミン触媒

KaMin 100C (IMERY S) は、おおよそ 2 μm (90% > 10 μm) の平均粒径、8.5 m²/g の BET 表面積及び 6.0 ~ 6.5 の pH の予備乾燥焼陶土 (55% の SiO₂、45% の Al₂O₃) である。

モレキュラーシーブ 3A

Monomix G は、2.5 ~ 5.3 μm の中間粒径のおおよそ 61% の SiO₂ 及びおおよそ 31% の MgO を含有する、Imery s から入手可能な、タルカムベースの充填材である。

Aerosil R 202 は、疎水変性したポリジメチルシロキサン被覆ヒュームドシリカである。

【0065】

2 つのポリオール調合物を、表 1 にリストアップされる原料を使用して調製する。商標及び呼称 Voranate M220 で入手可能なポリマーのメチレンジフェニルイソシアネートは、2.7 の官能価及び約 136 の当量を有する。

商標及び呼称、ISONATE M143で入手可能な、カルボジイミド変性メチレンジフェニルジイソシアネートは、2.2の官能価及び143の当量を有する。

Voranol 400は、DOW Chemical Companyから入手可能な、1モル分子量当たり212gの平均分子量及びおおよそ55mgのKOH/gのOH価のポリプロピレングリコールホモポリマーである。

Voranol 2000Lは、DOW Chemical Companyから入手可能な、1モル分子量当たり1000gの平均当量分子量及びおおよそ55mgのKOH/gのOH価のポリプロピレングリコールホモポリマーである。

Voranol CP4610は、DOW Chemical Companyから入手可能な、1モル分子量当たり1603gの平均当量分子量及びおおよそ35mgのKOH/gのOH価のグリセリン開始プロポキシ化及びエトキシ化ベースのトリオールである。

【0066】

Poly bd（登録商標）R20LMは、Cray Valleyから入手可能な、1300g/モルの分子量及び2の多分散性のブタジエンの液体ヒドロキシル末端ポリマーである。

【0067】

Vorapel（商標）D3201は、DOW chemical Companyから入手可能な、1921～2125g/モルの平均分子量及びおおよそ56mgのKOH/gのOH価の疎水変性（ポリブチレンオキシド）ジオールである。

【0068】

ポリTHFは、1950～2050g/モルの分子量及び54.7～57.5のヒドロキシル価のポリ（テトラメチレンオキシド）ジオールである。

【0069】

硬化組成物は、本プロセスによって表3のリストアップされたポリオール及びイソシアネートから調製する。硬化後の組成物の試験の結果を表3に示す。

【0070】

【表1】

表1

実施例 略語/説明	実施例1 POLY 1	実施例2 POLY 2
材料/原料	量	量
非疎水性ポリオール 1	44.3	51.0
モノエチレングリコール		7.2
1,4-ブタンジオール	9.6	
ポリアルキレンオキシドアミン 1 Jeffamin T-403		3.5
ポリアルキレンオキシドアミン 2	0.6	
ジオクチルスズメルカプチド触媒		0.1
ビスマス-カルボキシレート触媒	0.1	
1,8-ジアザビスシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンカルボン酸 ブロック触媒		0.8
感熱性アミン触媒	0.3	
1,4-ジアザビスシクロ[2.2.2]オクタン		0.1
Monomix G		35.3
か焼陶土	43.6	
疎水変性ポリジメチルシロキサン被覆 ヒュームドシリカ	1.5	1.0
モレキュラーシーブ		1.0

10

20

30

40

50

【0071】

イソシアネート官能性プレポリマーは、表2にリストアップされる原料から調製する。

【0072】

表3は、周囲温度でのヤング率、せん断強さ及び破断点伸びなどの、1：1ミキサーを使用する発明の及び比較の2Kポリウレタン接着剤の特性を示す。

【0073】

データは、明記されるポリ及びイソシアネート構成要素の1：1混合物をベースとする、混合2Kポリウレタン接着剤に言及する。データは、DMAで示されない場合T-ボーン試料でDIN規範に従って生じるものである。ヤング率の温度依存性に関するDMA印付きデータは、DMA測定で生じるものである。

【0074】

【表2】

表2.イソシアネート構成要素のレシピ

	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
実施例 略語/ 説明	ISO 1	ISO 2	ISO 3	ISO 4	ISO 5	ISO 6
専門用語	<i>VoranolTM</i> <i>1010L</i>	<i>VoranolTM</i> <i>1010L</i>	POLYBD R20LM	POLYBD R20LM	PTHF 2000	<i>VorapelTM</i> <i>D 3200</i>
	100	100	100	100	100	100
材料/原料	量	量	量	量	量	量
Isonate M 143	12.5	44.2	12.5	42.8	41.5	41.7
Desmodur N 3400	5	5.0	5	5.0	5.0	5.0
Voranate M 220	36		36			
Voranol TM 400	5		5			
Voranol TM 1010L	12.5	18.2				
Vorapel TM D 3201						18.2
PTHF 2000					18.2	
POLYBD R20LM			12.5	18.2		
KaMin 100 C	27.35	31.1	27.35	32.5	33.8	33.6
Aerosil R 202	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

【0075】

10

20

30

40

50

【表 3】

表2(続き)

	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例 14
実施例 略語/説明	ISO 7	ISO 8	ISO 9	ISO 10	ISO 11	ISO 12
専門用語 (比)	<i>VorapelTM</i> <i>D 3201 /</i> <i>polyBD</i>	<i>VorapelTM</i> <i>D 3201 /</i> <i>polyBD</i>	<i>VorapelTM</i> <i>D 3201 /</i> <i>polyBD</i>	<i>VoranolTM</i> <i>1010L /</i> <i>polyBD</i>	<i>VoranolTM</i> <i>1010L /</i> <i>polyBD</i>	<i>VoranolTM</i> <i>1010L /</i> <i>polyBD</i>
	20/80	50/50	80/20	20/80	50/50	80/20
材料/原料	量	量	量	量	量	量
Isonate M 143	42.8	42.5	42.0	43.3	43.6	44.0
Desmodur N 3400	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Voranate M 220						
Voranol TM 400						
Voranol TM 1010L				3.6	9.1	14.6
Vorapel TM D 3201	3.6	9.1	14.6			
PTHF 2000						
POLYBD R20LM	14.6	9.1	3.6	14.6	9.1	3.6
KaMin 100 C	32.5	32.8	33.3	32.0	31.7	31.4
Aerosil R 202	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

10

20

【0076】

開示組成物の実施例及び比較例の湿潤－熱暴露性能は、7 d 周囲温度で硬化する接着剤試料対7 d カタプラズム（70℃、100%相対湿度）処理に更に曝される試料のヤング率の変化に基づいて評価する。

【0077】

発明実施例及び比較例の温度安定性性能は、－30℃、23℃及び85℃で測定される接着剤試料の弾性率の変化に基づいて評価する。

30

【0078】

40

50

【表 4】

表3

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
実施例略語	POLY 2 ISO 1	POLY 1 ISO 2	POLY 2 ISO 3	POLY 1 ISO 4	POLY 1 ISO 5	POLY 1 ISO 6
	比較	比較	比較	発明	発明	発明
ポリオール	Voranol TM 1010L - MEG	Voranol TM 1010L - BDO	POLYBD R20LM - MEG	POLYBD R20LM - BDO	PTHF - BDO	Vorapel TM D 3201 - DBO
	100	100	100	100	100	100
特性 (POLY及びISOの1:1比)						
ヤング率 (MPa)	271 (2)	187 (7)	578 (20)	360 (28)	330 (17)	253 (23)
カタプラズム後の ヤング率 (MPa)	115	155 (7)	298 (10)	389 (24)	342 (15)	222 (12)
カタプラズム後の ヤング率変化 (% 喪失)	58%	17%	48%	8%	4%	12%
周囲での 破断点伸び (%)	77	79	47	42	62	67
せん断強さ (MPa) (標準偏差)	18.3 (1.0)	18.9 (0.8)	16.8 (0.2)	18.0 (0.8)	20.0 (1.7)	17.0 (0.3)
-35℃での 弾性率 DMA, (MPa)	1710	1764	1365	909	777	958
23℃での 弾性率 DMA, (MPa)	351	129	322	234	196	146
85℃での 弾性率 DMA, (MPa)	34	33	15	55	61	40
弾性率 DMA, 23℃/85℃, 比	10	4	21	4	3	4
弾性率 DMA, -35℃/23℃, 比	5	14	4	4	4	7
DMAによるTg/ tan delta (℃)	57	3	64	-39, 79	-42, 71	-32/33

【0079】

全てのVoranol（商標）1010Lプレポリマー、MEGハードセグメントベースのレシピPOL 2-ISO 1は、カタプラズム暴露後のヤング率の著しい58%低下を明らかにする。23℃で351MPaのヤング率は、85℃で35MPaまで10のファクターだけ著しく低下する。ソフトセグメント及びハードセグメントの親水性性質は、カタプラズム暴露中に水吸収を容易にし、それは、可塑化効果及び弾性率の低下をもたらす。類似極性のソフト及びハードセグメントは、57℃（T_g）の既に同程度に低い温度で相分離の喪失をもたらし、-35℃～85℃の温度範囲における弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）の著しい低下をもたらす。弾性率は、23℃で352MP

a から 85℃で 35 MPa まで 10 のファクターだけ著しく低下する。

【0080】

【表5】

表3 続き

	実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
実施例略語	POLY 1 ISO 7	POLY 1 ISO 8	POLY 1 ISO 9	POLY 1 ISO 10	POLY 1 ISO 11	POLY 1 ISO 12
	発明	発明	発明	比較	発明	発明
ポリオール	Vorapel TM D 3201 / polyBD- DBO	Vorapel TM D 3201 / polyBD - DBO	Vorapel TM D 3201 / polyBD - BDO	Voranol TM 1010L / polyBD - DBO	Voranol TM 1010L / polyBD - DBO	Voranol TM 1010L / polyBD - BDO
	20/80	50/50	80/20	20/80	50/50	80/20
特性 (POLY及びISOの1:1比)						
ヤング率 (MPa)	284 (34)	264 (26)	233 (25)	269 (6)	189 (25)	179 (17)
カタプラズム後の ヤング率 (MPa)	218 (14)	243 (50)	247 (23)	186 (22)	175 (13)	146 (6)
カタプラズム後の ヤング率変化 (% 喪失)	23%	8%	6%	37%	7%	18%
周囲での 破断点伸び (%)	60 (0)	60 (3)	64 (4)	53 (6)	77 (9)	82 (9)
せん断強さ (MPa) (標準偏差)	17.0 (0.1)	17 (0.4)	16.8 (0.3)	15.4 (0.8)	17.8 (0.6)	17.0 (0.6)
-35℃での 弾性率 DMA (MPa)	681	723	1024	822	1269	1569
23℃での 弾性率 DMA (MPa)	135	135	162	133	155	142
85℃での 弾性率 DMA (MPa)	35	40	43	32	36	39
弾性率 DMA, 23℃/85℃, 比	4	3	4	4	4	4
弾性率 DMA, -35℃/23℃, 比	5	5	6	6	8	11
DMAによるTg/ tan delta (℃)	-35/63	-33/82	-31/80	12	0	0

【0081】

レシピ POL 1-ISO 2 でのより疎水性のハードセグメント 1, 4-ブタンジオールへの変更は、たったの 17% の変化で、カタプラズム暴露後の著しく改善された湿潤-熱安定性をもたらす。しかし、温度にわたっての弾性率（例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率）の低下は、-35℃と 23℃との間で 14 のファクターで、依然として非常に高い。

【0082】

10

20

30

40

50

レシピPOL 2-ISO 3でのより疎水性のポリBDソフトセグメント部分及び親水性ハードセグメント部分MEGへの変更は、性能改善をもたらさない。48%のカタブラズム暴露後のヤング率の低下は非常に高い。23℃と85℃との間で21のファクターで、温度にわたってのヤング率の変化は非常に高い。

【0083】

特許請求される調合物のハード-ソフトセグメント設計の変更POL 1-ISO 4、POL 1-ISO 5、POL 1-ISO 6は、改善された湿潤-熱並びに温度安定性性能を示す。

【0084】

疎水性1, 4-ブタンジオールハードセグメント部分を含有する、及び疎水性ソフトセグメント ポリBD (ISO 4)、ポリTHF (ISO 5) 及び (ポリブチレンオキシド) -ジオール (ISO 6) を持った組成物は、たった4~12%のヤング率の低下を示し、それは湿潤-熱安定性を実証する。-35℃~23℃及び23℃~85%の温度範囲にわたっての弾性率 (例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率) の変化は、非常に低い3~7のファクターを示す。40~60 MPaの85℃での弾性率 (例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率) は非常に高い。

【0085】

開示される組成物のソフトセグメント設計の更なる変性POL 1-ISO 7、POL 1-ISO 8、POL 1-ISO 9は、類似の性能をもたらす。20:80 (ISO 7)、50:50 (ISO 8) 及び80:20 (ISO 9) の比での (ポリブチレンオキシド) -ジオールとポリBDとの混合物は、同様に良好な湿潤-熱暴露及び温度をもたらす。

【0086】

ソフトセグメント部分のその上更なる変性は、識別される性能を持った開示組成物をもたらす。レシピPOL 1-ISO 10~12は、Voranol (商標) 1010LとポリBD R20LMとの混合物をベースとしている。

【0087】

-35℃~23℃及び23℃~85%の温度範囲にわたっての弾性率 (例えば、ヤング率又はせん断貯蔵弾性率) の変化は、非常に低い3~7のファクターを示す。40~60 MPaの85℃でのヤング率は非常に高い。

本発明は次の態様にも関する。

(1) パート1及びパート2を含む2つのパートを含む組成物であって、前記パート1が、

a) イソシアネート官能基及びプレポリマーの主鎖中に疎水性セグメントの残基を有する1種以上のプレポリマー (ここで、前記疎水性セグメントの前記残基は、前記プレポリマーの約4重量パーセント~約60重量パーセントを構成する) を含み、

並びに前記パート2が、

b) 2個以上のイソシアネート反応基を有する1種以上のオリゴマー又はポリマー化合物；及び

c) 2個以上のヒドロキシル基を有する1種以上の低分子量化合物 (ここで、前記低分子量化合物は、1種以上のC₄~6アルキレン化合物を含み、そのような低分子量化合物の量は、前記組成物の重量を基準として約3~約12重量パーセントである)

を含む組成物。

(2) 前記疎水性セグメントが、前記疎水性セグメントを含有するポリオールに由来する上記(1)に記載の組成物。

(3) 前記疎水性セグメントを含有する前記ポリオールがホモポリマーである上記(2)に記載の組成物。

(4) 前記疎水性セグメントが、直鎖若しくは分岐鎖C₄~8アルキレン基又は疎水性エステル基を含む上記(1)に記載の組成物。

(5) 前記疎水性セグメントが、前記プレポリマーの約5重量パーセント~約55重量

10

20

30

40

50

パーセントを構成する上記（１）に記載の組成物。

（６）前記疎水性セグメントを含有する前記ポリオールが、１種以上のポリブタジエンジオール、ポリブチレンオキシドジオール、疎水性ポリエステルジオールの残基を含む上記（２）に記載の組成物。

（７）イソシアネート官能基を有する前記１種以上のプレポリマーが、約２．０～約３．０のイソシアネート官能価を有する上記（１）に記載の組成物。

（８）前記組成物の重量を基準として、

 a）イソシアネート官能基及び前記プレポリマーの前記主鎖中に疎水性セグメントの残基を有する約５～約４０重量パーセントの前記１種以上のプレポリマー；

 b）２個以上のイソシアネート反応基を有する約２５～約７５重量パーセントの前記１種以上のオリゴマー又はポリマー化合物を含む上記（１）に記載の組成物。

（９）前記イソシアネート官能基と前記イソシアネート反応基及び前記ヒドロキシル基との反応を触媒する１種以上の触媒を含有する上記（１）に記載の組成物。

（１０）１種以上の充填材を１つのパート又は両方のパートに含有する上記（１）に記載の組成物。

（１１）i）上記（１）に記載のパート１及びパート２を接触させ、混合物を形成する工程と；ii）前記混合物を１つ以上の基材と接触させる工程と；iii）前記基材を、前記基材間に配置された前記混合物と合わせて接触させる工程と；iv）前記基材を接合するために前記混合物を硬化させる工程とを含む２つ以上の基材の接合方法。

（１２）前記混合物の硬化が、前記基材及び／又は前記混合物が前記基材間に配置された前記基材を高温に曝すことによって加速される上記（１０）に記載の方法。

（１３）前記疎水性セグメントを含有する前記ポリオールが、１つ以上の疎水性セグメントと１つ以上の親水性セグメントとを含有するコポリマーである上記（２）に記載の組成物。

（１４）前記疎水性セグメントが、前記プレポリマーの約７重量パーセント～約５０重量パーセントを構成する上記（１）に記載の組成物。

（１５）イソシアネート官能基を有する前記１種以上のプレポリマーが、約２．０～約２．７のイソシアネート官能価を有する上記（１）に記載の組成物。

（１６）イソシアネート官能基を有する前記１種以上のプレポリマーが、約２．１～約２．７のイソシアネート官能価を有する上記（１）に記載の組成物。

（１７）前記１種以上の充填材が、前記組成物の重量を基準として約２５～約７５重量パーセントの量で含まれる上記（１０）に記載の組成物。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 G 18/72 (2006.01) C 0 8 G 18/72 0 1 0

(72)発明者 シュマトロツホ、ステファン
スイス連邦 ホルゲン シーエイチー 8 8 1 0 バッハトーベルシュトラーセ 3

(72)発明者 カデラス、イローナ
スイス連邦 ホルゲン シーエイチー 8 8 1 0 バッハトーベルシュトラーセ 3

審査官 常見 優

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 6 / 2 0 4 9 7 8 (WO, A 1)
特開 2 0 0 8 - 1 3 9 7 4 3 (JP, A)
特表 2 0 1 8 - 5 2 4 4 2 9 (JP, A)
特開平 0 2 - 2 5 8 8 7 7 (JP, A)
米国特許第 0 6 3 6 5 6 7 4 (US, B 1)
特開 2 0 0 6 - 2 3 3 0 8 1 (JP, A)
特開 2 0 0 7 - 2 8 4 6 2 5 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 5 / 1 0
9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
C 0 8 G 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4
C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8