

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-533107
(P2024-533107A)

(43)公表日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 9 J	175/04 (2006.01)	C 0 9 J	175/04	4 J 0 3 4	
C 0 8 G	18/10 (2006.01)	C 0 8 G	18/10	4 J 0 4 0	
C 0 8 G	18/80 (2006.01)	C 0 8 G	18/80	0 9 3	
C 0 8 G	18/22 (2006.01)	C 0 8 G	18/22		
C 0 8 G	18/50 (2006.01)	C 0 8 G	18/50	0 2 1	
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全46頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-513684(P2024-513684)			(71)出願人	520030844
(86)(22)出願日	令和4年7月14日(2022.7.14)				ディーディーピー スペシャルティ エレ
(85)翻訳文提出日	令和6年4月30日(2024.4.30)				クトロニック マテリアルズ ユーエス
(86)国際出願番号	PCT/US2022/037133				リミテッド ライアビリティ カンパニー
(87)国際公開番号	WO2023/033943				アメリカ合衆国 1 9 8 0 5 デラウェア
(87)国際公開日	令和5年3月9日(2023.3.9)				州 ウィルミントン センター ロード 9
(31)優先権主張番号	63/238,446				7 4 ビルディング 7 3 0
(32)優先日	令和3年8月30日(2021.8.30)			(74)代理人	110001243
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)				弁理士法人谷・阿部特許事務所
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA, RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR, GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC, 最終頁に続く			(72)発明者	アンドレアス ルッツ
					スイス 8 8 0 7 フライエンバッハ ヴ
					オルララウシュトラッセ 1 5 エー
				(72)発明者	ダニエル シュナイダー
					スイス 8 8 0 7 フライエンバッハ ヴ
					オルララウシュトラッセ 1 5 エー 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二液型ポリウレタン接着剤組成物

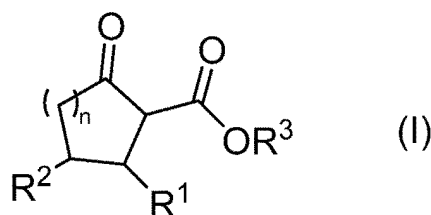
(57)【要約】
本明細書では、二液型ポリウレタン接着剤組成物が提供される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと少なくとも 1 種のポリオールとを反応させ (中間体 I をもたらし)、次いで、式 I :

【化 1】



10

(式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は 1 ~ 2 からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである) の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマー ;

及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒 ; を含む成分 A と ;

(ここで、前記式 I の分子は、中間体 I 中の全ての NCO 基並びに残留モノマーイソシアネートと反応する量で使用される)

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含む成分 B と ; を含む二液型ポリウレタン接着剤組成物であって、

20

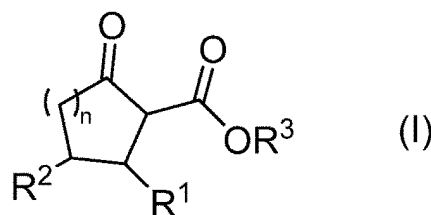
成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が、アミンと、前記式 I の分子に由来する前記部分との前記反応を触媒することができる前記触媒を含み、成分 A が、ASTM D 2572-97 に従って測定される、0.1 重量%未満の NCO 含有率を有する、接着剤組成物。

【請求項 2】

(1) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと少なくとも 1 種のポリオールとを反応させて中間体 I を製造するステップ ;

(2) 式 I :

【化 2】



30

(式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は 1 ~ 2 からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである) の分子と反応させるステップ ;

40

を含む、ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

前記式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基と及び残留モノマーポリイソシアネートと反応し、ASTM D 2572-97 に従って測定されるように、成分 A 中の 0.1 重量%未満の NCO 含有量をもたらしのに十分な量で使用される、製造方法。

【請求項 3】

前記少なくとも 1 種のポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール (例えば、ポリカプロラクトン)、ポリブタジエンジオール、ポリカーボネートジオール、脂肪族ジオール (ポリオール)、及びこれらのいずれかの混合物から選択される、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項。

50

【請求項 4】

前記少なくとも 1 種のポリオールがポリエーテルポリオールである、請求項 1～3 のいずれか一項。

【請求項 5】

前記少なくとも 1 種のポリオールが、ジオール、トリオール又はテトラオールである、請求項 1～4 のいずれか一項。

【請求項 6】

前記少なくとも 1 種のポリオールがトリオールである、請求項 1～5 のいずれか一項。

【請求項 7】

前記少なくとも 1 種のポリオールが、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、並びにポリテトラメチレンエーテルジオール及びトリオール、並びにこれらの混合物から選択される、請求項 1～6 のいずれか一項。

10

【請求項 8】

前記少なくとも 1 種のポリオールがポリオキシプロピレンエーテルトリオールである、請求項 1～7 のいずれか一項。

【請求項 9】

前記少なくとも 1 種のポリオールがポリオキシプロピレンエーテルジオールである、請求項 1～8 のいずれか一項。

【請求項 10】

前記少なくとも 1 種のポリオールが、1, 500～3, 000 Da の分子量を有する、請求項 1～9 のいずれか一項。

20

【請求項 11】

前記少なくとも 1 種のポリオールが、1, 500～3, 000 Da の分子量を有するポリオキシプロピレンエーテルジオールである、請求項 1～10 のいずれか一項。

【請求項 12】

前記少なくとも 1 種のポリイソシアネートが、ジイソシアネート又はトリイソシアネートである、請求項 1～11 のいずれか一項。

【請求項 13】

前記少なくとも 1 種のポリイソシアネートが、トルエンジイソシアネート (TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI)、ナフタレンジイソシアネート (NDI)、メチレンビス-シクロヘキシルイソシアネート (HMDI)、メチレンビス (フェニルイソシアネート) (MDI、特に 4, 4'-及び 4, 2-MDI) 並びにイソホロンジイソシアネート (IPDI) から選択される、請求項 1～12 のいずれか一項。

30

【請求項 14】

前記少なくとも 1 種のポリイソシアネートが HDI である、請求項 1～13 のいずれか一項。

【請求項 15】

前記少なくとも 1 種のポリイソシアネートが、前記少なくとも 1 種のポリオールに対して 1.2 当量以上で使用される、請求項 1～14 のいずれか一項。

【請求項 16】

前記式 I の分子中、 R^1 及び R^2 が、独立して、H 及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される、請求項 1～15 のいずれか一項。

40

【請求項 17】

前記式 I の分子中、 R^1 及び R^2 が、独立して、H 及び $C_1 \sim C_2$ アルキルから選択される、請求項 1～16 のいずれか一項。

【請求項 18】

前記式 I の分子中、 R^1 及び R^2 が H である、請求項 1～17 のいずれか一項。

【請求項 19】

前記式 I の分子中、n が 1 である、請求項 1～18 のいずれか一項。

【請求項 20】

50

前記式 I の分子中、 R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルである、請求項 1 ～ 19 のいずれか一項。

【請求項 21】

前記式 I の分子中、 R^3 が $C_1 \sim C_2$ アルキルである、請求項 1 ～ 20 のいずれか一項。

【請求項 22】

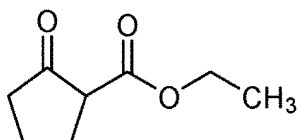
前記式 I の分子中、 R^3 がエチルである、請求項 1 ～ 21 のいずれか一項。

【請求項 23】

前記式 I の分子中、 R^1 及び R^2 が H であり、 n が 1 であり、 R^3 がエチルである
[2- (エトキシカルボニル) シクロペンタノン、C P E E]、請求項 1 ～ 22 のいずれ
か一項。

10

【化 3】



【請求項 24】

前記式 I の分子が、中間体 I の全ての N C O 基と反応するのに十分である量で使用される、請求項 1 ～ 23 のいずれか一項。

20

【請求項 25】

前記式 I の分子が、中間体 I の全ての N C O 基及びあらゆる残留モノマーイソシアネートと反応するのに十分である量で使用される、請求項 1 ～ 24 のいずれか一項。

【請求項 26】

前記少なくとも 1 種のポリオールと前記少なくとも 1 種のポリイソシアネートとが、カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で反応させられる、請求項 1 ～ 25 のいずれか一項。

【請求項 27】

中間体 I と前記式 I の分子とが、カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で反応させられる、請求項 1 ～ 26 のいずれか一項。

【請求項 28】

成分 B 中の前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ジアミン、トリアミン又はこれらの混合物である、請求項 1 ～ 27 のいずれか一項。

30

【請求項 29】

前記少なくとも 1 種のポリアミンがトリアミンである、請求項 1 ～ 28 のいずれか一項。

【請求項 30】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、少なくとも 400 Da の分子量を有する、請求項 1 ～ 29 のいずれか一項。

【請求項 31】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、少なくとも 1,000 Da の分子量を有する、請求項 1 ～ 30 のいずれか一項。

40

【請求項 32】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、少なくとも 2,000 Da の分子量を有する、請求項 1 ～ 31 のいずれか一項。

【請求項 33】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、2,000 ～ 4,000 Da の分子量を有する、請求項 1 ～ 32 のいずれか一項。

【請求項 34】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、3,000 Da 又は約 3,000 Da の分子量を有する、請求項 1 ～ 33 のいずれか一項。

50

【請求項 35】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、第一級アミン基を有する、請求項 1 ～ 34 のいずれか一項。

【請求項 36】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミン当たり 2 個以上のアミン基を有するポリオキシアルキレンポリアミンから選択される、請求項 1 ～ 35 のいずれか一項。

【請求項 37】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミン当たり 3 個のアミン基を有するポリオキシアルキレンポリアミンから選択される、請求項 1 ～ 36 のいずれか一項。

【請求項 38】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミン当たり 3 個のアミン基、及び 2,000 ～ 4,000 Da の分子量を有するポリオキシアルキレンポリアミンから選択される、請求項 1 ～ 37 のいずれか一項。

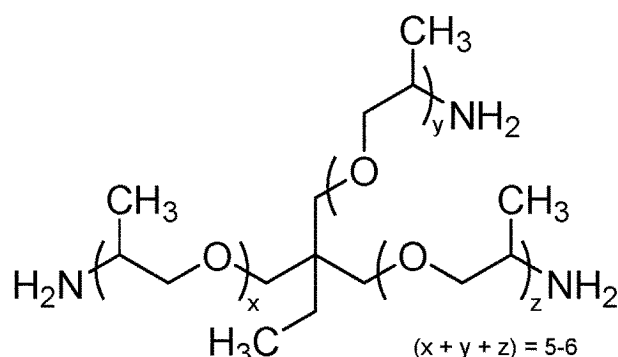
【請求項 39】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、プロピレンオキシドポリエーテル骨格を有するポリアミンから選択される、請求項 1 ～ 38 のいずれか一項。

【請求項 40】

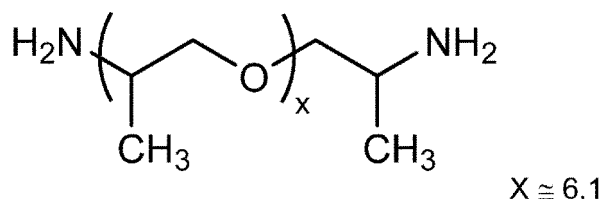
前記少なくとも 1 種のポリアミンが、
一般式：

【化 4】



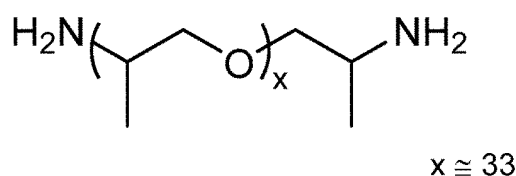
の、およそ 440 の平均分子量を有する三官能性の第一級アミン；
約 400 の分子量を有するポリプロピレンオキシドジアミン：

【化 5】



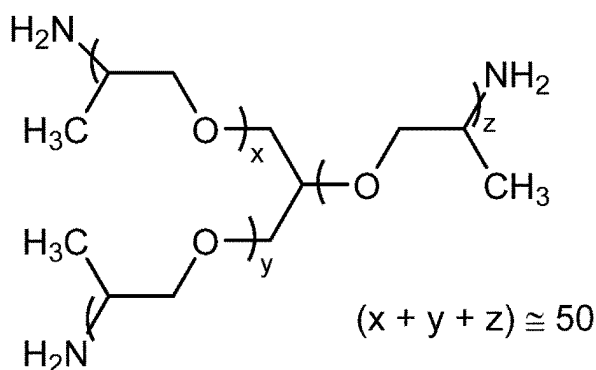
；次の一般式：

【化 6】



の約 2000 の平均分子量を有する二官能性の、第一級アミン；

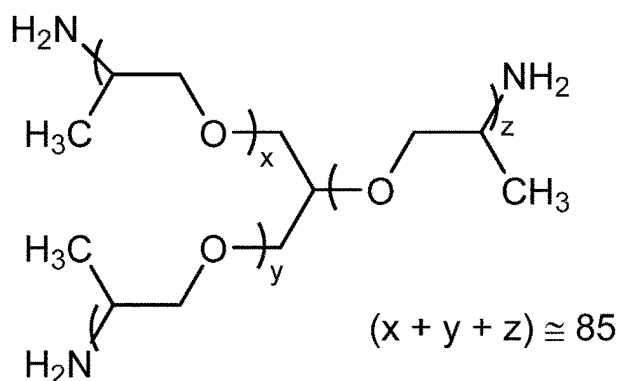
一般式：
【化 7】



10

の、およそ 3 0 0 0 分子量のトリアミン；

一般式：
【化 8】



20

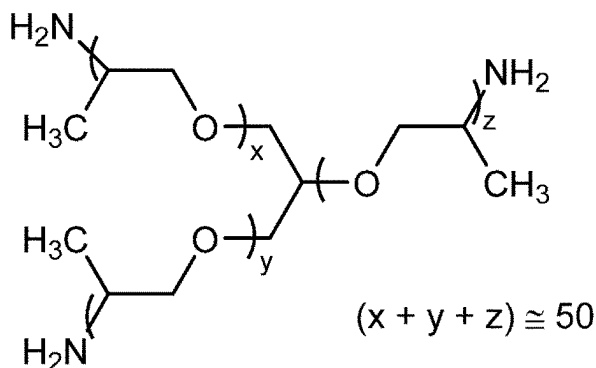
の、およそ 5, 0 0 0 g / m o l のトリアミン
から選択される、請求項 1 ～ 3 9 のいずれか一項。

【請求項 4 1】

30

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、一般式：

【化 9】



40

の、およそ 3 . 0 0 0 g / m o l のトリアミンである、請求項 1 ～ 4 0 のいずれか一項。

【請求項 4 2】

成分 A 及び／又は成分 B が酸化カルシウム (C a O) を含む、請求項 1 ～ 4 1 のいずれか一項。

【請求項 4 3】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、2 ～ 6 重量 % の成分 A と成分 B との混合物中の濃度をもたらす量で C a O を含む、請求項 1 ～ 4 2 のい

50

ずれか一項。

【請求項 44】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、3～5 重量 % の成分 A と成分 B との混合物中の濃度をもたらす量で CaO を含む、請求項 1～43 のいずれか一項。

【請求項 45】

成分 A 及び／又は成分 B が、少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1～44 のいずれか一項。

【請求項 46】

成分 A 及び／又は成分 B が、少なくとも 1 種のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1～45 のいずれか一項。

10

【請求項 47】

成分 A 及び／又は成分 B が、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (Irganox 1520L)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート (Irganox 1010)、オクタデシル-3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート] (Irganox 1076)、N, N'-ヘキサン-1, 6-ジイルビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)) (Irganox 1098)、3, 3', 3'', 5, 5', 5'-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-(メシチレン-2, 4, 6-トリイル)トリ-p-クレゾール (Irganox 1330)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン (Irganox 3114)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス-(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)-プロピオネート) (Irganox 245)、ベンゼンプロパン酸, 3, 5-ビス(1, 1-ジメチル-エチル)-4-ヒドロキシ-C7～C9分岐アルキルエステル (Irganox 1135)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ桂皮酸 (Irganox 3125)、ヘキサメチレンビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート) (Irganox 259)、チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] (Irganox 1035)、及びこれらの混合物から選択される少なくとも 1 種のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1～46 のいずれか一項。

20

30

【請求項 48】

成分 A 及び／又は成分 B が、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (Irganox 1520L) である少なくとも 1 種のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1～47 のいずれか一項。

【請求項 49】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、0.5～6 重量 % の成分 A と成分 B との混合物中の濃度をもたらす量で少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1～48 のいずれか一項。

40

【請求項 50】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、1～3 重量 % の成分 A と成分 B との混合物中の濃度をもたらす量で少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤を含む、請求項 1～49 のいずれか一項。

【請求項 51】

成分 A 及び／又は成分 B が、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、3～5 重量 % の成分 A と成分 B との混合物中の CaO の濃度、及び 1～3 重量 % の成分 A と成分 B との混合物中の 4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (Irganox 1520L) の濃度をもたらす量で CaO 及び 4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (Irganox 1520L) を含む、請求項 1～50 のいずれか一項。

50

【請求項 5 2】

成分 A 及び／又は成分 B が可塑剤をさらに含む、請求項 1 ～ 5 1 のいずれか一項。

【請求項 5 3】

成分 A 及び／又は成分 B が、フタル酸ジイソノニルである可塑剤をさらに含む、請求項 1 ～ 5 2 のいずれか一項。

【請求項 5 4】

成分 A 及び／又は成分 B が、接着促進剤をさらに含む、請求項 1 ～ 5 3 のいずれか一項。

【請求項 5 5】

成分 A 及び／又は成分 B が、シランである接着促進剤をさらに含む、請求項 1 ～ 5 4 のいずれか一項。

10

【請求項 5 6】

成分 A 及び／又は成分 B が、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシランである接着促進剤をさらに含む、請求項 1 ～ 5 5 のいずれか一項。

【請求項 5 7】

成分 A が、

・分子量 2,000 Da のプロピレンオキシドポリエーテルジオール、1,6-HDI 及び CPEE から製造されるポリウレタンプレポリマーと；

・水酸化アルミニウムと；

・CaO と

20

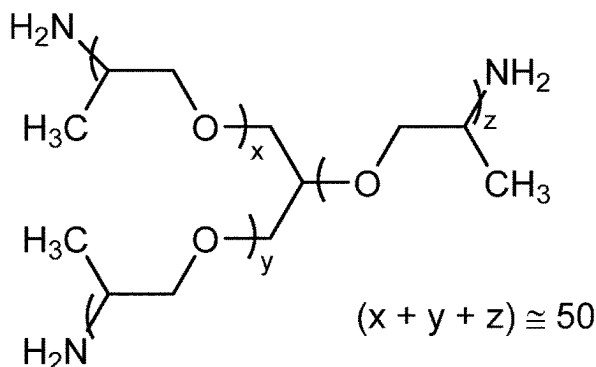
を含む、請求項 1 ～ 5 6 のいずれか一項。

【請求項 5 8】

成分 B が、

一般式：

【化 1 0】



30

の、およそ 3,000 g/mol のトリアミンと；

アミンと式 I の部分との反応を触媒することができる触媒と

を含む、請求項 1 ～ 5 7 のいずれか一項。

【請求項 5 9】

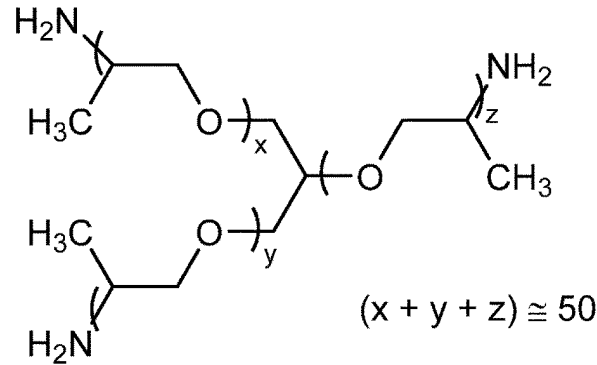
40

成分 B が、

一般式：

50

【化 1 1】



10

の、およそ 3,000 g/mol のトリアミンと；
アミンと式 I の部分との反応を触媒することができる触媒と；
CaO と
を含む、請求項 1～58 のいずれか一項。

【請求項 60】

前記式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基と及び残留モノマーポリイソシアネートと反応し、ASTM D2572-97 に従って測定されるように、0.1 重量%未満の NCO 含有量をもたらすのに十分な量で使用される、請求項 1～59 のいずれか一項。

20

【請求項 61】

第 1 の基材と第 2 の基材との接着方法であって、

- (1) 請求項 1～60 のいずれか一項に記載の接着剤組成物の前記成分 A と成分 B とを混合して混合物を得るステップ；
- (2) 前記混合物を前記第 1 の基材、前記第 2 の基材、又は両方に適用するステップ；
- (3) 前記第 1 の基材と前記第 2 の基材とを接着接触させるステップ；
- (4) 前記混合物を硬化させるステップ

を含む、接着方法。

【請求項 62】

(1) 第 1 の基材；

(2) 第 2 の基材；

(3) 請求項 1～61 のいずれか一項に記載の成分 A と成分 B とを混合することによって得られる接着剤組成物

30

を含む接着アセンブリであって、

前記第 1 及び第 2 の基材が、前記接着剤組成物がそれらの間に挟まれた状態で接着接触している、接着アセンブリ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二液型ポリウレタン接着剤組成物の分野に関する。

40

【背景技術】

【0002】

二液型ポリウレタン (PU) 接着剤又はシーラントは、自動車産業において、塗装又は e コート金属パネル、塗装又は表面処理されたプラスチック又は複合材料を接着するために、補修で又は組立工場に使用されている。現在、市場で一般的に使用されている接着剤又はシーラント化学は、イソシアネート含有ポリウレタン技術である。

【0003】

従来の二液型 PU 接着剤は、イソシアネート基で末端化された PU ポリマー (ブロック型又は非ブロック型) を含む A パートと、ポリアミンを含む B パートとからなる。使用時に、パート A とパート B とが混合され、それは、アミン基とイソシアネート基との反応に

50

よって硬化を開始させる。

【0004】

そのような接着剤の欠点は、それらが、有毒であると考えられている残留ジイソシアネートモノマーを含むことである。新しい規制は、残留ジイソシアネート含有量が0.1%未満であることを義務付けており、さもなければ、使用者は特別に訓練されることが必要である (<https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions-/dislist/details/0b0236e180876053>)。

【0005】

モノマージイソシアネート含有量を減少させる1つの方法は、蒸留によって過剰のモノマーを除去することであるが、このプロセスは、費用がかかり、時間及びエネルギーを消費するため、好ましくない。潜在的なリスクを取り除くためには、イソシアネートの不在下で2K PU接着剤を配合することが好ましいであろう。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0006】

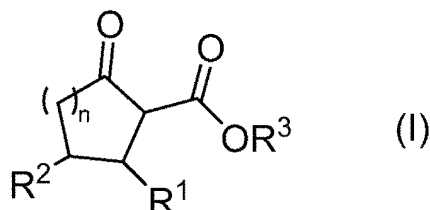
第1の態様において、本発明は、

(A) 少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリオールとを反応させ(中間体Iをもたらし)、次いで、式I：

【0007】

20

【化1】



【0008】

(式中、 R_1 及び R_2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は1～2からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

30

の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマー；

及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒

を含む

(ここで、式Iの分子は、中間体I中の全てのNCO基並びにあらゆる残留モノマーイソシアネートと反応する量で使用される)

成分Aと；

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含む成分Bと

40

を含む二液型ポリウレタン接着剤組成物であって、

成分A及び成分Bの少なくとも一方が、アミンと、式Iの分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含み、成分Aが、ASTM D2572-97に従って測定される、0.1重量%未満のNCO含有率を有する、

接着剤組成物を提供する。

【0009】

第2の態様において、本発明は、

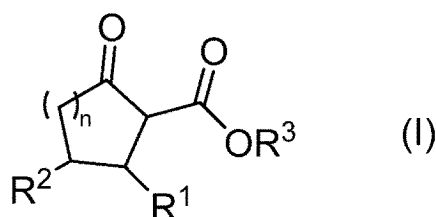
(1) 少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリオールと反応させて中間体Iを製造するステップ；

(2) 式I：

50

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



【 0 0 1 1 】

10

(式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は 1 ~ 2 からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

の分子と反応させるステップ

を含む、ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

式 I の分子は、中間体 I の全ての $NC O$ 基と及び残留モノマーポリイソシアネートと反応し、ASTM D 2572-97 に従って測定されるように、0.1 重量%未満の $NC O$ 含有量をもたらすのに十分な量で使用される、製造方法を提供する。

【 0 0 1 2 】

20

第 3 の態様において、本発明は、第 1 の基材と第 2 の基材との接着方法であって、

(1) 本発明の接着剤組成物の成分 A と成分 B とを混合して混合物を得るステップ；

(2) 混合物を第 1 の基材、第 2 の基材、又は両方に適用するステップ；

(3) 第 1 の基材と第 2 の基材とを接着接触させるステップ；

(4) 混合物を硬化させるステップ

を含む、接着方法を提供する。

【 0 0 1 3 】

第 4 の態様において、本発明は、

(1) 第 1 の基材；

(2) 第 2 の基材；

(3) 成分 A と成分 B とを混合することによって得られる、本発明による接着剤組成物を含む接着アSEMBリであって、

30

第 1 及び第 2 の基材が、接着剤組成物がそれらの間に挟まれた状態で接着接触している、接着アSEMBリを提供する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、本発明の技術を用いて接着剤中のモノマーイソシアネート汚染並びにイソシアネート基を本質的に排除することが可能であることを見いだした。

【 0 0 1 5 】

定義及び略語

MDI 4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)

40

HDI ヘキサメチレンジイソシアネート

IPDI イソホロンジイソシアネート

PU ポリウレタン

SEC サイズ排除クロマトグラフィー

RH 相対湿度

【 0 0 1 6 】

当量及び分子量は、Malvern Viscotek GPC max 装置を使ったゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって測定した。溶離液としてテトラヒドロフラン(THF)を使用し、カラムとしてPL GEL MIXED D(Agilent、300*7.5mm、5 μ m)を使用し、検出器としてMALVERN Viscotek

50

t e k T D A (統合された屈折率粘度計及び光散乱)を使用した。

【0017】

成分 A

成分 A は、少なくとも 1 種のポリイソシアネートと少なくとも 1 種のポリオールとを反応させ (中間体 I をもたらし)、次いで、式 I の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマーを含む。

【0018】

ポリイソシアネート及びポリオール

本発明の組成物は、少なくとも 1 種のポリイソシアネートと少なくとも 1 種のポリオールを反応させ (中間体 I をもたらし)、次いで、全ての N C O 基を反応させる量で、少なくとも 1 種の式 I の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマーを含む。

10

【0019】

少なくとも 1 種のポリオールは、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール (例えば、ポリカプロラクトン)、ポリブタジエンジオール、ポリカーボネートジオール、脂肪族ジオール (ポリオール)、及びこれらのいずれかの混合物から選択される。ポリエーテルポリオールが特に好ましい。

【0020】

少なくとも 1 種のポリオールは、好ましくは、ジオール、トリオール又はテトラオールである。好ましくは、それは、トリオール又はトリオールとジオールとの混合物であり、トリオールが特に好ましい。

20

【0021】

本発明に有用なポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、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、ポリマーポリオール、及びそれらの混合物が挙げられる。ポリエーテルポリオールは、当技術分野において周知であり、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、並びにポリテトラメチレンエーテルジオール及びトリオールを含み、それらは、例えば、非置換又はハロゲン-若しくは芳香族-置換エチレンオキシド若しくはプロピレンオキシドと、水、アンモニア、多価アルコール、若しくはアミンなどの 2 個以上の活性水素基を含有する開始剤化合物とを反応させることによって調製され得る。一般に、ポリエーテルポリオールは、活性水素含有開始剤化合物の存在下でアルキレンオキシドを重合させることによって調製され得る。好ましいポリエーテルポリオールは、ポリオールの骨格中に 1 個以上のアルキレンオキシド単位を含有する。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。好ましくは、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する。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実施形態において、異なる単位は、ランダムに配列されることができ、又は各アルキレンオキシドのブロックに配列されることができ。好ましい一実施形態において、ポリオールはプロピレンオキシド鎖を含む。好ましい実施形態において、ポリエーテルポリオールは、ポリエーテルジオールとポリエーテルトリオールとの混合物である。好ましくは、ポリエーテルポリオール又は混合物は、少なくとも約 2.0 の官能性を有し; 好ましくは約 3.0 以上、例えば、3.5、4.0 以上である。好ましくは、ポリエーテルポリオール混合物の当量は、少なくとも約 200 Da、より好ましくは少なくとも約 500 Da、より好ましくは少なくとも約 1,000 Da であり; 好ましくは約 5,000 Da 以下、より好ましくは約 3,000 Da 以下である。

30

40

【0022】

ポリエーテルポリオールのより具体的な例としては、以下が挙げられる:

1. 二官能性ポリオール (ジオール)、例えば、アルキレン基が C₂~C₄ である、ポリ (アルキレンオキシド) ジオール、特にポリ (エチレンオキシド) ジオール、ポリ (プロピレンオキシド) ジオール、ポリ (ブチレンオキシド) ジオール及びポリ (テトラメチレ

50

ンオキシド) ジオールなど、ポリ(プロピレンオキシド) ジオールが特に好ましい。特に好ましい実施形態において、ポリエーテルポリオールは、100~10,000、より好ましくは500~3,000、特に好ましくは1,000~2,000の当量を有する名目上二官能性の、ポリ(プロピレンオキシド)を含む。

2. 三官能性ポリオール(トリオール)、例えば、アルキレン基がC₂~C₄である、トリメチロールプロパンなどの、三官能性ポリオールで開始されたアキレンオキシド、特にエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラメチレンオキシド及びブチレンオキシドをベースとするものなど、プロピレンオキシドが特に好ましい。特に好ましい実施形態において、ポリエーテルポリオールは、100~10,000、より好ましくは500~3,000、特に好ましくは1,000~2,000の当量を有する名目上三官能性のポリ(プロピレンオキシド)を含み; ポリマーは、反応性を変性するためにエチレンオキシドでキャップされていても、されていなくてもよい。

3. 1と2との混合物。1と2との混合物が特に好ましく、a) 100~10,000、より好ましくは500~3,000、特に好ましくは1,000~2,000の当量を有する名目上二官能性のポリ(プロピレンオキシド)と、b) 1,000~2,000の当量を有する名目上三官能性のポリ(プロピレンオキシド)との、特に0:1~2:1の重量比b)/a)での混合物がより特に好ましい。

【0023】

特に好ましい実施形態において、少なくとも1種のポリオールは、プロピレンオキシドベースのジオール又はトリオールを含む。好ましくは、ポリプロピレンオキシドベースのジオール又はトリオールは、1,000~5,000 Da、より好ましくは1,000~3,000 Daの分子量を有する。好ましい実施形態において、少なくとも1種のポリオールは、1,000~5,000 Da、より好ましくは1,000~3,000 Daの分子量を有するポリプロピレンオキシドベースのジオールを含む。

【0024】

ポリエステルポリオールには、任意のヒドロキシル末端ポリエステルが含まれる。ヒドロキシル末端脂肪族ポリエステル及びポリカプロラクトンが特に好ましい。ポリエステルジオール及びトリオールが好ましく、特にポリエステルトリオールが好ましい。2,000~4,000 Da、好ましくは3,500 Daの分子量を有するコポリエステルが、特に好ましい。

【0025】

中間体Iを製造するために使用され得るポリイソシアネートは、特に限定されない。ジイソシアネートが好ましい。

【0026】

脂肪族及び芳香族ジイソシアネートが使用されてもよく、脂肪族が好ましい。好適なジイソシアネートの例としては、トルエンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、メチレンビスクロヘキシルイソシアネート(HMDI)(水添MDI)、MDI(特に4,4'-及び4,2-MDI)並びにイソホロンジイソシアネート(IPDI)が挙げられ、HDIが特に好ましい。

【0027】

好ましい実施形態において、中間体Iは、ポリエーテルトリオールをHDIと反応させることによって製造される。特に好ましい実施形態において、それは、ポリプロピレンオキシドベースのトリオールをHDIと反応させることによって製造される。より特に好ましい実施形態において、それは、分子量4,800のポリプロピレンオキシドベースのトリオールをHDIと反応させることによって製造される。

【0028】

好ましい実施形態において、中間体Iは分子量3,500の脂肪族ポリエステルをMDIと反応させることによって製造される。特に好ましい実施形態において、ポリエステルプレポリマーは65~80重量%のポリエステルジオールを5~15重量%のMDIと反

10

20

30

40

50

応させることによって製造される。

【0029】

中間体Ⅰは、ポリエーテルポリオールベースのプレポリマーとポリエステルベースのプレポリマーとの混合物を含み得る。

【0030】

特に好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、ポリエーテルジオール及びポリエーテルトリオールをベースとする。

【0031】

中間体Ⅰを製造するために使用され得るジイソシアネートは特に限定されない。脂肪族及び芳香族ジイソシアネートが使用され得る。好適なジイソシアネートの例としては、トルエンジイソシアネート（TDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ナフタレンジイソシアネート（NDI）、メチレンビスシクロヘキシルイソシアネート（HMDI）（水添MDI）、MDI（特に4,4'-及び4,2-MDI）並びにイソホロンジイソシアネート（IPDI）が挙げられ、HDIが特に好ましい。

10

【0032】

特に好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、名目上三官能性のポリ（プロピレンオキシド）、及びMDI又はHDIと反応させた、名目上三官能性のポリ（プロピレンオキシド）を含む。

【0033】

特に好ましい実施態様において、中間体Ⅰは、56のヒドロキシル価を有する名目上三官能性のポリ（プロピレンオキシド）（当量1000）、及びMDI又はHDIと反応させた、36のヒドロキシル価を有する名目上三官能性のポリ（プロピレンオキシド）（当量1558）を含む。

20

【0034】

中間体Ⅰは、NCO基とヒドロキシル基との反応を触媒することができる触媒を使用して、少なくとも1種のポリオールをポリイソシアネートと反応させることによって製造される。好ましい触媒は、以下に挙げられる。

【0035】

重合は、可塑剤、例えば高沸点エステル又はジエステル、例えばフタル酸ジイソノニルの存在下で実施され得る。フタル酸ジイソノニルが特に好ましい。

30

【0036】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの総重量を基準として、18～30重量%、より好ましくは19～25重量%、より特に好ましくは22～23重量%のポリオールジオールを含む。

【0037】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの総重量を基準として、40～90重量%、50～90重量%、より特に好ましくは75～85重量%のポリオールトリオールを含む。

【0038】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの総重量を基準として、5～15重量%、より好ましくは8～12重量%、より特に好ましくは8～10重量%のジイソシアネートを含む。

40

【0039】

特に好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの総重量を基準として、22～23重量%のポリオールジオール、32～33重量%のポリオールトリオール、及び9～11重量%のジイソシアネートを含む。

【0040】

好ましい実施態様において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの総重量を基準として、18～30重量%、より好ましくは19～25重量%、より特に好ましくは22～23重量%の、56のヒドロキシル価を有する名目上二官能性の、ポリ（プロピレンオキシド）（当量10

50

00)を含む。

【0041】

好ましい実施形態において、中間体Iは、中間体Iの総重量を基準として、25～40重量%、28～35重量%、より特に好ましくは32～33重量%の、36のヒドロキシル価を有する名目上三官能性のポリ(プロピレンオキシド)(当量1558)を含む。

【0042】

好ましい実施形態において、中間体Iは、中間体Iの総重量を基準として、5～15重量%、より好ましくは8～12重量%、より特に好ましくは9～11重量%のMDI又はHDIを含む。

【0043】

特に好ましい実施形態において、中間体Iは、中間体Iの総重量を基準として、22～23重量%の、56のヒドロキシル価を有する名目上二官能性のポリ(プロピレンオキシド)(当量1000)、32～33重量%の、36のヒドロキシル価を有する名目上三官能性のポリ(プロピレンオキシド)(当量1558)、及び9～11重量%のMDIを含む。

【0044】

特に好ましい実施形態において、中間体Iは、中間体Iの総重量を基準として、22～23重量%の、56のヒドロキシル価を有する名目上二官能性のポリ(プロピレンオキシド)(当量1000)、32～33重量%の、36のヒドロキシル価を有する名目上三官能性のポリ(プロピレンオキシド)(当量1558)、及び9～11重量%のMDIを含み、1.25重量%のイソシアネート含有量、及び米国特許第5,922,809号明細書第12欄、38行～49行に記載の手順に従って測定されるように23℃で16,000cpsの粘度を有する。

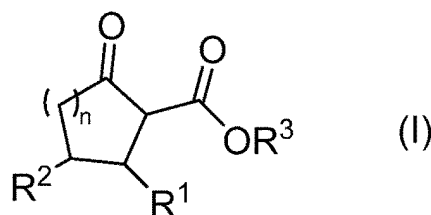
【0045】

末端基(式Iの分子)

プレポリマーは、少なくとも1種のポリイソシアネートを少なくとも1種のポリオールと反応させ(中間体Iをもたらし)、次いで、式I:

【0046】

【化3】



【0047】

(式中、 R_1 及び R_2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は1～2からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)の分子と反応させることによって製造される。

【0048】

好ましくは、 R_1 及び R_2 は、独立して、H及び $C_1 \sim C_4$ アルキル、より好ましくはH及び $C_1 \sim C_2$ アルキルから選択され、特に好ましくは R^1 及び R^2 はHである。

【0049】

好ましくは、 n は1である。

【0050】

好ましくは、 R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、より好ましくは R^3 は $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、特に好ましくは R^3 はエチルである。

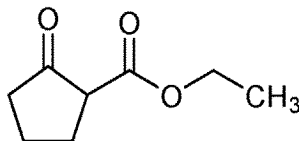
【0051】

特に好ましい実施形態において、式Iの分子では、 R^1 及び R^2 はHであり、 n は1で

あり、 R^3 はエチルである [2- (エトキシカルボニル) シクロペンタノン、C P E E]

【0052】

【化4】



【0053】

式 I の分子は、中間体 I の NCO 基と反応する。それは、好ましくは、少なくとも中間体 I の遊離 NCO 基と当量である量を意味する、中間体 I の全ての NCO 基と反応するであろう量、又は過剰量、例えば 1、1.1 又は 1.2 当量で使用される。

【0054】

中間体 I 中のあらゆるモノマージソシアネートを低減する又は排除するために、添加される式 I の量又は分子は、中間体 I の NCO 基とのみならず、あらゆる残留モノマージソシアネートとも反応するように計算される。これは、プレポリマー及び遊離モノマージソシアネート中の両方の、全ての NCO 基を本質的に排除し、0.1 重量%未満、好ましくは本質的に 0 重量%の NCO 含有量につながる。

【0055】

ポリウレタンプレポリマー用の触媒

中間体 I は、NCO 官能基と OH 官能基との反応を触媒することができる触媒の存在下で、少なくとも 1 種のポリイソシアネートを少なくとも 1 種のポリオールと反応させることによって製造される。

【0056】

そのような触媒の例としては、第三級アミン触媒、ビスマス触媒 アルキルスズカルボキシレート、オキシド及びメルカプチドが挙げられる。具体例としては、トリエチレンジアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルエタノールアミン、及びビス- (2-ジメチルアミノエチル) エーテル、ビスマス触媒、ジブチルスズジラウレート、オクタン酸第一スズが挙げられ、ビスマス触媒が特に好ましい。

【0057】

式 I の分子との反応のためには、亜鉛触媒、特にカルボン酸亜鉛触媒が好ましい。好ましい実施形態において、カルボン酸亜鉛とカルボン酸ビスマスとの混合物が使用される。

【0058】

有機金属触媒が使用される場合、それは、イソシアネートと少なくとも 1 個の反応性水素を有する官能基との反応を触媒することができるいずれかの有機金属触媒である。例としては、ビスマス触媒、金属カルボキシレート、例えばカルボン酸スズ、カルボン酸亜鉛などが挙げられる。金属アルカノエートとしては、オクタン酸第一スズ、オクタン酸ビスマス又はネオデカン酸ビスマスが挙げられる。好ましくは、少なくとも 1 種の有機金属触媒は、ビスマス触媒又は有機スズ触媒である。例としては、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズジネオデカノエート、ジメチルスズメルカプチド、ジメチルスズカルボキシレート、ジメチルスズジオレエート、ジメチルスズジチオグリコレート、ジブチルスズメルカプチド、ジブチルスズビス (2-エチルヘキシルチオグリコレート)、ジブチルスズスルフィド、ジオクチルスズジチオグリコレート、ジオクチルスズメルカプチド、ジオクチルスズジオクトエート、ジオクチルスズジネオデカノエート、ジオクチルスズジラウレートが挙げられる。特に好ましい実施形態において、それはビスマス触媒である。

【0059】

触媒は、接着剤組成物の総重量を基準として、好ましくは 0.05 ~ 2 重量%、より好ましくは 0.1 ~ 1 重量%で使用される。

10

20

30

40

50

【0060】

好ましい実施形態において、触媒は亜鉛及びビスマス触媒であり、接着剤組成物の総重量を基準として0.05～0.3重量%で使用される。

【0061】

ポリウレタンプレポリマー

上で詳述されたような、中間体I及び式Iの分子、並びにポリオール、ポリイソシアネート及び式Iの分子の任意の組合せの反応から生じるポリウレタンプレポリマーが、本明細書において考えられる。

【0062】

好ましい実施形態において、ポリウレタンプレポリマーは、2,000DaのMWTを有するポリプロピレンオキシドベースのジオール、1,6-HDI及びCPEEを含む。

10

【0063】

特に好ましい実施形態において、ポリウレタンプレポリマーは、70～90重量%の、2,000g/molのMWTを有するポリプロピレンオキシドベースのジオール、5～15重量%の1,6-HDI、及び5～15重量%のCPEEを含む。

【0064】

特に好ましい実施形態において、ポリウレタンプレポリマーは、74.57重量%の、2,000g/molのMWを有するポリプロピレンオキシドベースのジオール、12.57重量%の1,6-HDI、及び12.36重量%のCPEEを含む。

【0065】

ポリウレタンプレポリマーは、好ましくは、接着剤の成分A中に、成分Aの総重量を基準として40～80重量%、より好ましくは45～75重量%、より特に好ましくは55～70重量%で存在する。

20

【0066】

特に好ましい実施形態において、本発明の接着剤組成物の成分Aは、成分Aの総重量を基準として、40～80重量%、より好ましくは45～75重量%、より特に好ましくは55～70重量%の、MDIと反応させ、次いで式Iの分子と反応させた名目上二官能性のポリ（プロピレンオキシド）及び名目上三官能性のポリ（プロピレンオキシド）を含むポリウレタンプレポリマーを含む。

【0067】

好ましくは、プレポリマー又はプレポリマー混合物は、少なくとも6,000センチポアズ又は少なくとも約8,000センチポアズ、及び最大で30,000センチポアズ又は最大で20,000センチポアズの粘度を有する。粘度が高すぎる場合、最終接着剤組成物をポンプ輸送することが困難であろう。粘度が低すぎる場合、最終接着剤組成物は余りにも流れやすく、垂れるであろう。

30

【0068】

プレポリマー当量及び分子量は、Malvern Viscotek GPC max装置を使ったゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定される。溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）が使用され、カラムとしてPL GEL MIXED D（Agilent、300×7.5mm、5μm）が使用され、検出器としてMALVERN Viscotek TDA（統合された屈折率粘度計及び光散乱）が使用された。

40

【0069】

ポリウレタンプレポリマーは、0.1重量%未満、より好ましくは0重量%のイソシアネート含有量を有する。

【0070】

別の好ましい実施形態において、ポリウレタンプレポリマーは、0.1重量%未満、より好ましくは0重量%のイソシアネート含有量、及び米国特許第5,922,809号明細書第12欄、38行～49行に記載の手順に従って測定されるように23℃で16,000cpsの粘度を有する。

【0071】

50

好ましい実施形態において、成分 A は、
本明細書に記載されるような少なくとも 1 種のポリウレタンプレポリマー；及び
CaO
を含む。

【0072】

好ましい実施形態において、成分 A は、
本明細書に記載されるような少なくとも 1 種のポリウレタンプレポリマー；及び
酸化アルミニウム
を含む。

【0073】

好ましい実施形態において、成分 A は、
本明細書に記載されるような少なくとも 1 種のポリウレタンプレポリマー；
酸化アルミニウム；及び
CaO
を含む。

【0074】

成分 B

成分 B は、ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との
反応を触媒することができる触媒を含む。

【0075】

ポリアミン

成分 B は、少なくとも 1 種のポリアミン、好ましくはジアミン若しくはトリアミン、又
はこれらの混合物を含む。

【0076】

好ましくは、ポリアミンは、少なくとも 400 Da、より好ましくは少なくとも 1,000 Da、より特に好ましくは少なくとも 2,000 Da の分子量を有する。好ましい実施形態において、ポリアミンは、2,000～4,000 Da、より好ましくは約 3,000 Da の分子量を有する。

【0077】

好ましくは、アミン基は、第一級又は第二級アミン基であり、特に好ましくは第一級アミン基である。

【0078】

好ましい実施形態において、ポリアミンは、ジアミン、トリアミン又はこれらの混合物であり、ここで、ジアミン又はトリアミンは 2,000～4,000 Da の分子量を有する。

【0079】

別の好ましい実施形態において、ポリアミンは、第一級アミン基を有する及び 2,000～4,000 Da、より好ましくは 3,000 Da の分子量を有するトリアミンである。

【0080】

第一級アミノ基及び／又は第二級アミノ基を有する好適な化合物の例としては、ポリアミン当たり 2 個以上のアミン基、ポリアミン当たり 2～4 個のアミン基、又はポリアミン当たり 2～3 個のアミン基を有するポリオキシアルキレンポリアミンが挙げられる。3 個のアミン基を有するポリエーテルアミンが特に好ましい。

【0081】

ポリオキシアルキレンポリアミンは、少なくとも 400 Da、より好ましくは少なくとも 1,000 Da、より特に好ましくは少なくとも 2,000 Da の重量平均分子量を有し得る。好ましい実施形態において、ポリオキシアルキレンポリアミンは、2,000～4,000 Da、より好ましくは約 3,000 Da の分子量を有する。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てい

10

20

30

40

50

てもよい。

【0082】

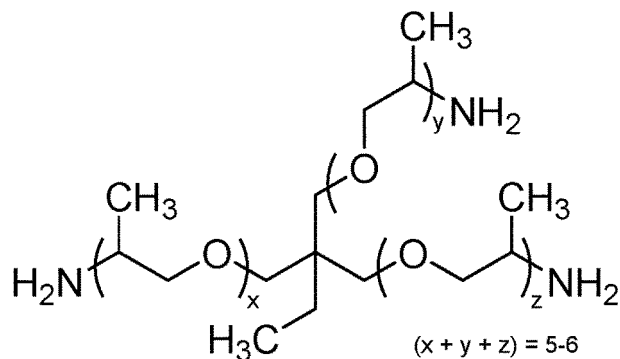
例示的なポリオキシアルキレンポリアミンには、以下が含まれる：

1. プロピレンオキシドポリエーテル骨格をベースとするポリアミン。例として、以下が挙げられる：

およそ440の平均分子量を有する三官能性の第一級アミン。そのアミン基は、脂肪族ポリエーテル鎖の末端の第二級炭素原子上に位置する：

【0083】

【化5】



10

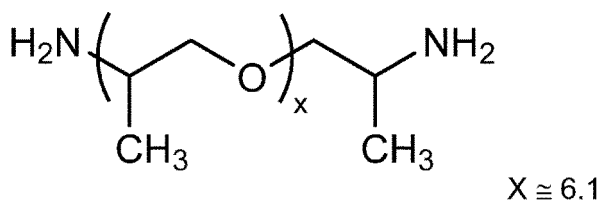
20

【0084】

；約400の分子量を有するポリプロピレンオキシドジアミン：

【0085】

【化6】



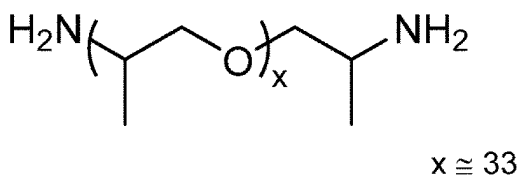
30

【0086】

；約2000の平均分子量を有する二官能性の、第一級アミン。第一級アミン基は、脂肪族ポリエーテル鎖の末端の第二級炭素原子上に位置する：

【0087】

【化7】



40

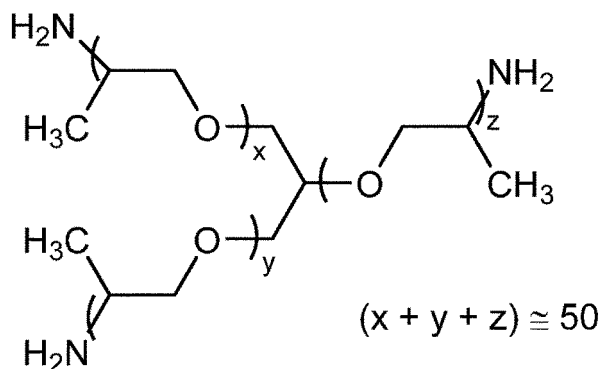
【0088】

式：

【0089】

50

【化 8】



10

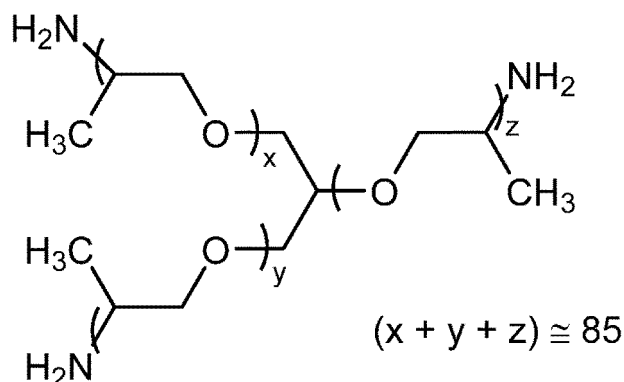
【0090】

の、およそ3000分子量のトリアミン

式：

【0091】

【化 9】



20

【0092】

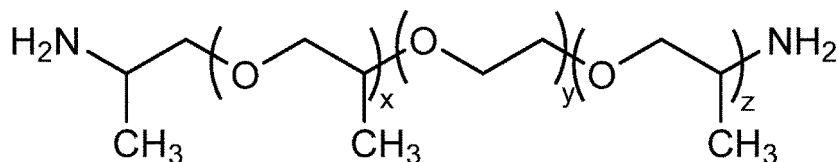
の、およそ5,000g/molのトリアミン。

30

2. ポリエチレンオキシドポリエーテル骨格を主にベースとするポリアミン。例は、一般式：

【0093】

【化10】



40

【0094】

のものである。

例えば、 $y = 9$ 、 $(x + z) = 3$ の、分子量600g/molのポリアミン；

$y = 12$ 、 $(x + z) = 6$ の、900g/molの分子量ポリアミン；

$y = 39$ 、 $(x + z) = 6$ の分子量2,000g/molのポリアミンなど。

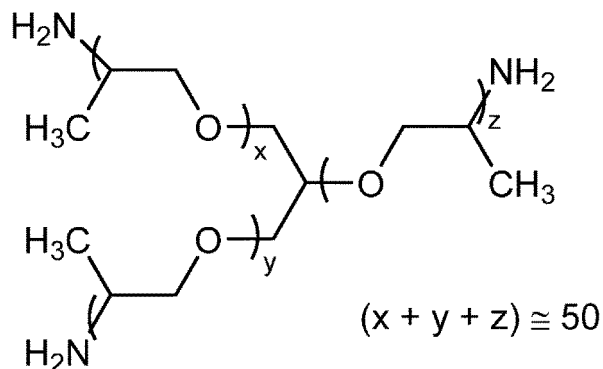
【0095】

特に好ましい実施形態において、少なくとも1種のポリアミンは、式：

【0096】

50

【化 1 1】



10

【0097】

の、およそ3000分子量のトリアミンを含むか又はそれからなる。

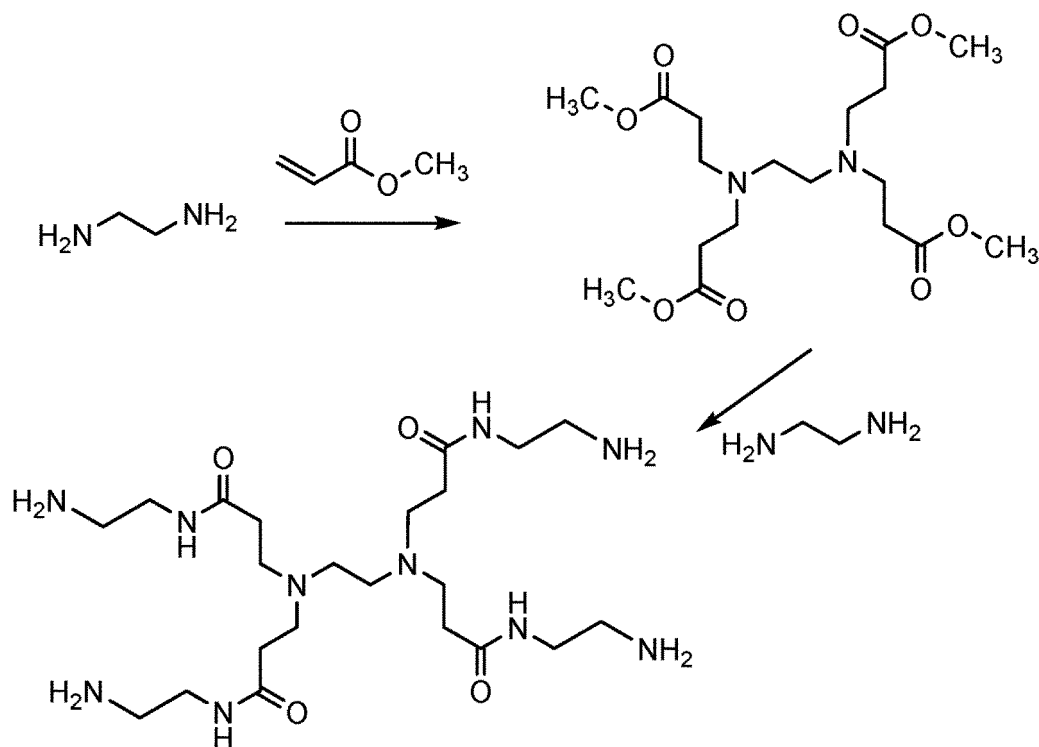
【0098】

他の好適なポリアミンには、アミド及びアミン官能基の繰り返し分岐サブユニットを含む、ポリアミドアミンが含まれる。例えば、好適なポリアミドアミンは、アンモニア又はエチレンジアミンで開始され、アクリレートエステル（例えばアクリル酸メチル）とのマイケル（Michael）付加によって反応させられ、次いで、エステル官能基とジアミン（例えばエチレンジアミンなど）とが反応させられる。この結果、第一級アミン末端ポリアミンが得られ、これを再びマイケル付加反応させ、次いでジアミンと再び反応させてよい。第1の「サイクル」は、エチレンジアミン及びアクリル酸メチルを使用して以下に模式的に表される：

20

【0099】

【化 1 2】



30

40

【0100】

他の好適なポリアミンには、カルダノールと、ホルムアルデヒドと、少なくとも1種のポリアミンとの間のマンニッヒ（Mannich）反応によって製造されるフェナルカミンが含まれる。

50

【0101】

好ましい実施形態において、成分 B は、以下の原料：
少なくとも 1 種のポリアミン；及び
アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含む。

【0102】

別の好ましい実施形態において、成分 B は、以下の原料：
少なくとも 1 種のポリアミン；
アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒；及び
CaO
を含む。

10

【0103】

別の好ましい実施形態において、成分 B は、以下の原料：
少なくとも 1 種のポリアミン；
アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒；
CaO；及び
少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤
を含む。

【0104】

酸化カルシウム

20

好ましい実施形態において、成分 A 及び／又は成分 B は、酸化カルシウム (CaO) を含む。

【0105】

使用される場合、CaO は、好ましくは、成分 A と成分 B との混合から生じる最終混合物中に、成分 A と成分 B との混合物の総重量を基準として、2～6 重量％、より好ましくは 3～5 重量％、特に好ましくは約 3.5 重量％の濃度で存在する。

【0106】

上述の濃度は、成分 A 及び成分 B の一方又は両方に CaO を存在させることによって達成することができる。成分 A 及び B のいずれか一方に使用する CaO の濃度は、A : B の混合比及び混合接着剤中の所望の最終濃度から計算することができる。

30

【0107】

好ましい実施形態において、CaO は、成分 A の総重量を基準として、3～6 重量％、より好ましくは 5 重量％で成分 A 中に存在し、CaO は、成分 B の総重量を基準として、1～3 重量％、より好ましくは 2 重量％で成分 B 中に存在し、成分 A 及び B が 1 : 1 の比で混合される場合、最終混合接着剤中の CaO 濃度は、混合接着剤の総重量を基準として、2～4.5 重量％、より好ましくは 3.5 重量％であるようなものである。

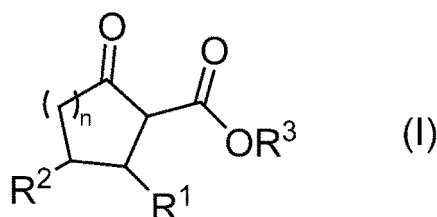
【0108】

好ましい実施態様において、本発明は、
(A) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと少なくとも 1 種のポリオールとを反応させ
(中間体 I をもたらし)、次いで、式 I :

40

【0109】

【化 13】



【0110】

50

(式中、 R_1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は 1 ~ 2 からの整数であり、 R^3 は $C^1 \sim C_6$ アルキルである)

の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマー；

及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒、及び任意選択的に CaO を含む、成分 A と；

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒、及び任意選択的に CaO を含む、成分 B と

を含む二液型ポリウレタン接着剤組成であって、

成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含み、成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が CaO を含む、
接着剤組成物を提供する。好ましくは、二液型ポリウレタン接着剤組成物は、ASTM
D 2572-97 に従って測定されるように 0.1 重量%未満の NCO 含有量を有する。

10

【0111】

酸化防止剤

好ましい実施形態において、成分 A 及び／又は成分 B は、少なくとも 1 種の酸化防止剤、特に少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤、好ましくはヒンダードフェノール酸化防止剤を含む。

【0112】

典型的な例としては、4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール(Irganox 1520L)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート(Irganox 1010)、オクタデシル-3-[3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート](Irganox 1076)、N, N'-ヘキサ-1, 6-ジイルビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオンアミド))(Irganox 1098)、3, 3', 3', 5, 5', 5'-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a'- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリ-p-クレゾール(Irganox 1330)、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン(Irganox 3114)、エチレンビス(オキシエチレン)ビス-(3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)-プロピオネート)(Irganox 245)、ベンゼンプロパン酸, 3, 5-ビス(1, 1-ジメチル-エチル)-4-ヒドロキシ-C7~C9分岐アルキルエステル(Irganox 1135)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ桂皮酸(Irganox 3125)、ヘキサメチレンビス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(Irganox 259)、チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート](Irganox 1035)が挙げられる。

20

30

【0113】

4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール(Irganox 1520L)が特に好ましい。

40

【0114】

使用される場合、少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤は、成分 A と成分 B との混合から生じる最終混合物中に、成分 A と成分 B との混合物の総重量を基準として、0.5 ~ 6 重量%、より好ましくは 1 ~ 3 重量%、特に好ましくは約 2 重量%の濃度で存在する。

【0115】

上述の濃度は、成分 A 及び成分 B の一方又は両方に少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤を存在させることによって達成することができる。成分 A 及び B のいずれか一方に使用するフェノール系酸化防止剤の濃度は、A : B の混合比及び混合接着剤中の所望の最終濃度から計算することができる。

50

【0116】

好ましい実施形態において、少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤は、成分Aのみ又は成分Bのみに、成分A又は成分Bの総重量を基準として、2～6重量%、より好ましくは4重量%で存在し、成分Aと成分Bとが1：1の比で混合される場合、最終混合接着剤中のフェノール系酸化防止剤の濃度は、混合接着剤の総重量を基準として、1～3重量%、より好ましくは2重量%であるようなものである。

【0117】

特に好ましい実施形態において、4，6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールは、混合接着剤の総重量を基準として、1～3重量%、より好ましくは2重量%の混合接着剤中の最終濃度をもたらす量で、成分A及び／又は成分B中に使用される。

10

【0118】

特に好ましい実施形態において、成分AとBとの混合から生じる最終混合接着剤は、CaO及びフェノール系酸化防止剤、特にヒンダードフェノール酸化防止剤を含む。特に好ましくは、成分AとBとの混合から生じる最終混合接着剤は、混合接着剤の総重量を基準として、2～4.5重量%、より好ましくは3.5重量%のCaO、及び1～3重量%、より好ましくは2重量%のフェノール系酸化防止剤を含む。

【0119】

別の好ましい実施形態において、成分AとBとの混合から生じる最終混合接着剤は、混合接着剤の総重量を基準として、2～4.5重量%、より好ましくは3.5重量%のCaO、及び1～3重量%、より好ましくは2重量%の4，6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールを含む。特に好ましい実施形態において、成分AとBとの混合から生じる最終混合接着剤は、2～4.5重量%のCaO及び1～3重量%の4，6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾールを含む。

20

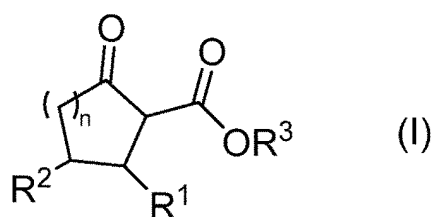
【0120】

好ましい実施態様において、本発明は、

(A) 少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリオールとを反応させ（中間体Iをもたらす）、次いで、式I：

【0121】

【化14】



30

【0122】

（式中、 R_1 及び R_2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は1～2からの整数であり、 R_3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである）

の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマー；

40

及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒、及び任意選択的にCaO、及び任意選択的にフェノール系酸化防止剤を含む、成分Aと；

（B）ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒、及び任意選択的にCaO、及び任意選択的にフェノール系酸化防止剤を含む、成分Bと

を含む、二液型ポリウレタン接着剤組成物であって、

成分A及び成分Bの少なくとも一方が、アミンと、式Iの分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含み、成分A及び成分Bの少なくとも一方がCaOを含み、成分A及び成分Bの少なくとも一方がフェノール系酸化防止剤を含む、

50

接着剤組成物を提供する。好ましくは、二液型ポリウレタン接着剤組成物は、ASTM D 2572-97に従って測定されるように0.1重量%未満のNCO含有量を有する。

【0123】

ポリウレタンプレポリマーの製造方法

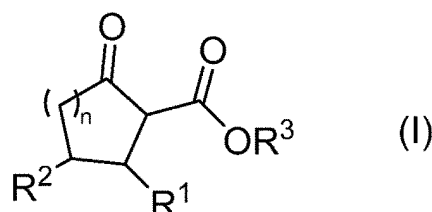
本発明は、

(1) 少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリオールとを反応させて中間体Iを製造するステップ；

(2) 式I：

【0124】

【化15】



10

【0125】

(式中、 R_1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は1～2からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

20

の分子と反応させるステップ

を含む、ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

式Iの分子が、中間体Iの全てのNCO基と及び残留モノマーポリイソシアネートと反応し、ASTM D 2572-97に従って測定されるように、0.1重量%未満のNCO含有量をもたらすのに十分な量で使用される、製造方法を提供する。

【0126】

使用される式Iの分子の量は、ASTM D 2572-97に従って測定されるような、中間体IのNCO含有量から計算することができる。或いは、添加されるべき量は、中間体Iを製造するために使用されるポリイソシアネートの量に基づいて理論的に計算することができる。好ましい実施形態において、式Iの分子は、NCO含有量（遊離NCO及び中間体Iの分子中のNCOの両方）に関して式Iの分子の1.2～1.3当量で使

30

【0127】

特に中間体I（及びそれから製造されるポリウレタンプレポリマー）の分子量を低く保つことが望まれる場合、ポリオールに対して過剰のポリイソシアネートが使用され得る。従来技術を用いると、これは、プレポリマー中に残留モノマーポリイソシアネート（NCO）をもたらす。モノマーNCOを除去するための従来方法は、蒸留によるものであり、それは、時間がかかる及びエネルギーを消費し、高分子量のプレポリマーに関して実用的ではない。

40

【0128】

本発明の方法は、ポリウレタンプレポリマー中のNCO基及び残留モノマーのNCO基を、式Iの分子と反応させることによってそれらを本質的に除去する。これは、プレポリマーの蒸留を回避することを可能にする。

【0129】

本発明の方法の好ましい実施形態において、ポリイソシアネートを、ポリオールに対して1.2当量以上の量で使用して中間体Iを製造する。

【0130】

ポリウレタンプレポリマーの製造方法の例は、以下のステップ：

1. 少なくとも1種のポリオールを、不活性雰囲気下（例えば、窒素若しくはアルゴン）

50

、又は真空下で、任意選択的に可塑剤（例えば、フタル酸ジイソノニル）の存在下で攪拌するステップ；

2. 少なくとも1種のポリイソシアネートを添加するステップ；

3. 触媒を添加し、中間体Iをもたらしステップ；

4. 所望のNCO含有量に達したら、式Iの分子を、中間体IのNCO基及び残留モノマーのNCOの全てと反応するのに十分な量で添加するステップを含む。

【0131】

本方法の好ましい実施形態は、以下のステップ：

1. 少なくとも1種のポリオールを、不活性雰囲気下（例えば、窒素又はアルゴン）、任意選択的に可塑剤（例えば、フタル酸ジイソノニル）の存在下で攪拌するステップ；

2. 少なくとも1種のポリイソシアネートを、1.5：1、2：1、4：1、5：1又はそれ以上のNCO：OH比で添加するステップ；

3. 触媒を添加し、中間体Iをもたらしステップ；

4. 所望のNCO含有量に達したら、式Iの分子を、1.2～1.5、好ましくは1.2～1.3のNCO：式Iの比率で添加するステップ

を含む。

【0132】

好ましい実施形態において、ポリウレタンプレポリマーの製造方法は、以下のステップ：

1. 少なくとも1種のポリオールを、不活性雰囲気（例えば、窒素若しくはアルゴン）、又は真空下で、任意選択的に可塑剤（例えば、フタル酸ジイソノニル）の存在下で攪拌し、65～150℃まで加熱し、次いで60～80℃まで冷却するステップ；

2. 少なくとも1種のポリイソシアネートを添加するステップ；

3. 触媒を添加し、混合物を60～100℃で反応させるステップ；

4. 所望のNCO含有量に達したら、ステップ3の混合物を50～70℃まで冷却し、式Iの分子を、1.2～1.5、好ましくは1.2～1.3のNCO：式Iの比率で添加するステップ

を含む。

【0133】

任意選択的な原料

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、可塑剤を含んでもよく、それは、成分A若しくはB又は両方に存在してもよい。可塑剤の例は、エステル、特にジエステル及びトリエステルであり、特に23℃で 10^{-4} hPa未満の蒸気圧を有するものである。例としては、フタル酸ジアルキルエステル、脂肪酸のアルキルエステル、リン酸エステル（例えばリン酸トリオクチルなど）などが挙げられる。フタル酸ジイソノニルが特に好ましい。使用される場合、可塑剤は、接着剤組成物の総重量を基準として、典型的には、10～20重量%、好ましくは12～18重量%で存在する。特に好ましい実施形態において、フタル酸ジイソノニルは、接着剤組成物の総重量を基準として、12～18重量%で、より好ましくは16～17重量%で使用される。

【0134】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、充填剤を含んでもよく、それらは、成分A若しくはB又は両方に存在してもよく、例えば、カーボンブラック、粘土、炭酸塩（例えば、炭酸カルシウム）、金属水和物及びヒュームドシリカである。充填剤は、0～80重量%、好ましくは10～70、より好ましくは20～60重量%で好ましくは使用される。

【0135】

好ましい実施形態において、本発明の接着剤は、充填剤として粘土、好ましくはカオリン、特にか焼カオリンを含む。使用される場合、粘土は、接着剤組成物の総重量を基準として、5～15重量%、より好ましくは8～12重量%で使用される。特に好ましい実施形態において、カオリンは、接着剤組成物の総重量を基準として、8～12重量%、より

好ましくは9重量%で使用される。

【0136】

好ましい実施形態において、本発明の接着剤は、充填剤としてカーボンブラックを含む。カーボンブラックは、特に限定されない。好ましいカーボンブラックは、ASTM D-2414-09に従って測定されるように、カーボンブラックの100g当たり少なくとも80、好ましくは少なくとも90、より好ましくは少なくとも95cm³のフタル酸ジブチルの吸油量を示す。さらに、カーボンブラックは、望ましくは、ASTM D1510-11に従って測定される、少なくとも80のヨウ素価を有する。

【0137】

使用される場合、カーボンブラックは、接着剤組成物の総重量を基準として、5～30重量%、より好ましくは15～25重量%で使用される。特に好ましい実施形態において、カーボンブラックは、接着剤組成物の総重量を基準として、15～25重量%、好ましくは22～23重量%で使用される。

【0138】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、接着剤組成物の総重量を基準として、0～20重量%、より好ましくは5～15重量%、特に好ましくは9～10重量%で炭酸カルシウムを含んでもよい。炭酸カルシウム粒子は、未処理であっても、或いは化学薬品、例えば有機酸又は有機酸のエステルなどでの処理によって表面改質されていてもよい。

【0139】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、接着剤の総重量を基準として、0～1.5重量%、より好ましくは0.5～1重量%でヒュームドシリカを含んでもよい。

【0140】

ヒュームドシリカが使用される場合、粒子は、未処理であっても、或いは化学薬品、例えばクロロシラン、ジクロロシラン、アルキルトリアルコキシシラン又はポリジメチルシロキサンなどで表面変性されていてもよい。

【0141】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、タルクを含んでもよく、それは、成分A若しくはB又は両方に存在してもよい。好ましい実施形態において、タルクは、成分Bの総重量を基準として、25～40重量%、より好ましくは30～35重量%で成分B中に使用される。

【0142】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、接着促進剤を含んでもよく、それは、成分A若しくはB又は両方に存在してもよい。好適な接着促進剤としては、シラン、例えばガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。好ましい実施態様において、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシランは、成分Bの総重量を基準として、0.5～2重量%、好ましくは1重量%で、成分B中に使用される。

【0143】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に難燃剤及び相乗剤を含んでもよい。好適な難燃剤及び相乗剤の例としては、

1. ジエチルホスフィン酸のアルミニウム、亜鉛及びチタン塩、特にジエチルホスフィン酸アルミニウム；
 2. 窒素含有分子及び／又はリン含有分子、例えば、ポリリン酸メラミン、ピロリン酸メラミン、シアヌル酸メラミンなど；
 3. 亜リン酸アルミニウム及び／又は亜リン酸亜鉛
- が挙げられる。

【0144】

難燃剤／相乗剤の好ましい組合せは、ジエチルホスフィン酸アルミニウム＋ポリリン酸メラミンである。

【0145】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、1種以上の追加の安定剤、例えば、熱、可視

10

20

30

40

50

光及びUV安定剤を含んでもよい。

【0146】

熱安定剤の例としては、アルキル置換フェノール、ホスファイト、セバケート及びシナメートが挙げられる。存在する場合、好ましい熱安定剤は、有機ホスファイトであり、より具体的には、参照により本明細書に援用される、米国特許第6,512,033号明細書に開示されているようなトリスノニルフェニルホスファイトである。熱安定剤は、接着剤組成物の全体重量を基準として、少なくとも0.01重量%又は少なくとも0.3重量%、最大で多くても5重量%まで、最大で2重量%まで又は最大で1.0重量%までを構成してもよい。接着剤組成物は、そのような熱安定剤を含まなくてもよい。

【0147】

UV光安定剤に関して、それらとしては、ベンゾフェノン類及びベンゾトリアゾール類が挙げられる。具体的なUV光吸収剤としては、BASF製のもの、例えば、TINUVIN（商標）P、TINUVIN（商標）326、TINUVIN（商標）213、TINUVIN（商標）327、TINUVIN（商標）571、TINUVIN（商標）328、並びにCytec製のもの、例えば、CYASORB（商標）UV-9、CYASORB（商標）UV-24、CYASORB（商標）UV-1164、CYASORB（商標）UV-2337、CYASORB（商標）UV-2908、CYASORB（商標）UV-5337、CYASORB（商標）UV-531及びCYASORB（商標）UV-3638が挙げられる。これらの中で、TINUVIN（商標）571が好ましい。1種以上のUV吸収剤は、接着剤組成物の重量の少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%又は少なくとも0.3重量部を構成してもよく、最大で3重量%まで、最大で2重量%まで又は最大で1重量%までを構成してもよい。

【0148】

本発明の接着剤組成物は、1種以上の可視光安定剤をさらに含んでもよい。好ましい可視光安定剤としては、Cytecから入手可能なTINUVIN（商標）144、TINUVIN（商標）622、TINUVIN（商標）77、TINUVIN（商標）123、TINUVIN（商標）765、CHIMASSORB（商標）944；Ciba-Geigyから全て入手可能なCYASORB（商標）UV-500、CYASORB（商標）UV-3581、CYASORB（商標）UV-3346などのヒンダードアミン可視光安定剤が挙げられる。これらの中で、TINUVIN（商標）765が好ましい選択である。可視光安定剤は、接着剤組成物の少なくとも0.1重量%、少なくとも0.2重量%又は少なくとも0.3重量%を構成してもよく、その最大で3重量%まで、最大で2重量%まで又は最大で1.5重量%までを構成してもよい。

【0149】

製造方法

本発明の接着剤組成物は、各成分の原料を別々に、好ましくは不活性及び乾燥条件下で及び／又は真空下で、均質な混合物が得られるまで混合することによって製造される。成分A及びBが混合されたら、それらは、使用まで別々の容器に保管される。

【0150】

使用方法

一態様において、本発明は、第1の基材と第2の基材との接着方法であって、ステップ：

- (1) 本発明の接着剤組成物の成分Aと成分Bとを混合して混合物を得るステップ；
- (2) 混合物を第1の基材、第2の基材、又は両方に適用するステップ；
- (3) 第1の基材と第2の基材とを接着接触させるステップ；
- (4) 混合物を硬化させるステップ

を含む、接着方法を提供する。

【0151】

上述したように、本発明の成分接着剤を提供する好ましい方法は、気密容器、例えば気密密封チューブなどに入れることである。容器は、使用の直前に開封される。

【0152】

本発明の接着剤組成物は、例えば、スプレッディング、ノズルを介した適用によるなどの、手動での又はロボット装置を使った、任意の塗布方法によって適用されてよい。

【0153】

好ましい実施形態において、第1及び第2の基材の一方又は両方は、金属、ガラス、プライマー付きガラス、エナメルコーティング付きガラス、プラスチック（例えば、例えばタルク又はガラス繊維入りポリプロピレン）、ポリカーボネート、シート成形コンパウンド、複合材料（例えば、炭素繊維強化エポキシ、ガラス繊維強化ポリアミド）から選択される。好ましい実施形態において、第1及び第2の基材の少なくとも一方は、金属、特にスチール又はアルミニウム、特に好ましくはeコートスチール、eコートアルミニウムである。特に好ましい実施形態において、両方の基材がスチールである。

10

【0154】

成分Aと成分Bとが混合されるとすぐに硬化が始まる。典型的な硬化条件は、23℃で3～7日である。

【0155】

[発明の効果]

本発明の接着剤組成物は、ASTM D2572-97に従って測定されるように、0.1重量%未満、より好ましくは0重量%のモノマー汚染物質及び接着剤分子中の両方でのNCO含有量を有する。

【0156】

CaOを含む本発明の接着剤組成物は、CaOを含有しないものと比較して、改善された接着特性、並びに耐熱性及び耐候性後の機械的特性及び接着特性の保持を示す。

20

【0157】

CaOを含有する本発明の接着剤は、室温（RT）で7日間硬化させた後に、好ましくは、ISO 527-1に従って試験した場合、2MPa以上、より好ましくは少なくとも2.5MPaのE弾性率を示す。

【0158】

CaOを含む本発明の接着剤組成物は、RTで7日間硬化させ、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは2MPa以上、より好ましくは少なくとも2.5MPaのE弾性率を示す。

30

【0159】

CaOを含む本発明の接着剤組成物は、実施例に記載されているようにRTで7日間硬化させ、1ヶ月間風化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは10MPa以上、より好ましくは少なくとも12MPaのE弾性率を示す。

【0160】

CaOを含有する本発明の接着剤は、室温（RT）で7日間硬化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは2.6MPa以上、より好ましくは少なくとも2.7MPaの引張強度を示す。

【0161】

CaOを含む本発明の接着剤組成物は、RTで7日間硬化させ、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは2.5MPa以上、より好ましくは少なくとも2.7MPaの引張強度を示す。

40

【0162】

CaOを含む本発明の接着剤組成物は、実施例に記載されているように、RTで7日間硬化させ、1ヶ月間風化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは6MPa以上、より好ましくは少なくとも6.5MPaの引張強度を示す。

【0163】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む本発明の接着剤組成物は、CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含有しないものと比較して、改善された接着特性、並びに耐熱性及び耐候性後の機械的特性及び接着特性の保持を示す。

50

【0164】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含有する本発明の接着剤は、室温（RT）で7日間硬化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは2.3MPa以上、より好ましくは少なくとも2.6MPaのE弾性率を示す。

【0165】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む本発明の接着剤組成物は、RTで7日間硬化させ、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは3MPa以上、より好ましくは少なくとも4MPaのE弾性率を示す。

【0166】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む本発明の接着剤組成物は、実施例に記載されているように、RTで7日間硬化させ、1ヶ月間風化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは11MPa以上、より好ましくは少なくとも13MPaのE弾性率を示す。

【0167】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含有する本発明の接着剤は、室温（RT）で7日間硬化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは2.7MPa以上、より好ましくは少なくとも2.8MPaの引張強度を示す。

【0168】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む本発明の接着剤組成物は、RTで7日間硬化させ、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは2.7MPa以上、より好ましくは少なくとも3MPaの引張強度を示す。

【0169】

CaO及び少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む本発明の接着剤組成物は、実施例に記載されているように、RTで7日間硬化させ、1ヶ月間風化させた後、ISO 527-1に従って試験した場合、好ましくは6.5MPa以上、より好ましくは少なくとも7MPaの引張強度を示す。

【0170】

実施例に記載されるラップせん断接着試験を用いると、CaOを含有する本発明の接着剤は、室温（RT）で7日間硬化させた後、好ましくは2MPa以上、より好ましくは少なくとも2.3MPaのラップせん断強度を有し、100%凝集破壊の破壊モードを示す。

【0171】

実施例に記載されるラップせん断接着試験を用いると、CaOを含有する本発明の接着剤は、室温（RT）で1ヶ月間硬化させた後、好ましくは2MPa以上、より好ましくは少なくとも2.5MPaのラップせん断強度を有し、100%凝集破壊の破壊モードを示す。

【0172】

特に好ましい実施形態

以下は、本発明の接着剤組成物の特に好ましい実施形態である。

1. (A) 少なくとも1種のポリイソシアネートと少なくとも1種のポリオールとを反応させ（中間体Iをもたらし）、次いで、式I：

【0173】

10

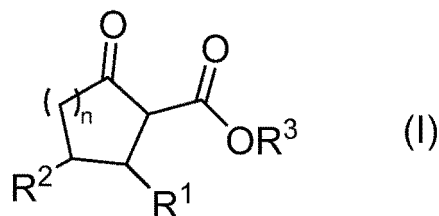
20

30

40

50

【化 1 6】



【0 1 7 4】

(式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は 1 ～ 2 からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

10

の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマー；

及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒

を含む

(ここで、式 I の分子は、中間体 I 中の全ての NCO 基並びに残留モノマーイソシアネートと反応する量で使用される)

成分 A と；

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含む成分 B と

20

を含む二液型ポリウレタン接着剤組成物であって、

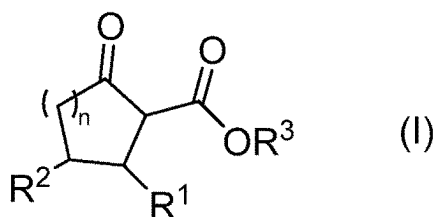
成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が、アミンと、式 I の分子に由来する部分との反応を触媒することができる触媒を含み、成分 A が、ASTM D 2572-97 に従って測定される、0.1 重量%未満の NCO 含有率を有する、接着剤組成物。

2. (1) 少なくとも 1 種のポリイソシアネートと少なくとも 1 種のポリオールとを反応させて中間体 I を製造するステップ；

(2) 式 I：

【0 1 7 5】

【化 1 7】



30

【0 1 7 6】

(式中、 R^1 及び R^2 は、独立して、水素及び $C_1 \sim C_6$ アルキルから選択され、 n は 1 ～ 2 からの整数であり、 R^3 は $C_1 \sim C_6$ アルキルである)

の分子と反応させるステップ

40

を含む、ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、

式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基と及び残留モノマーポリイソシアネートと反応し、ASTM D 2572-97 に従って測定されるように、成分 A 中の 0.1 重量%未満の NCO 含有量をもたらすのに十分な量で使用される、製造方法。

3. 少なくとも 1 種のポリオールが、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール (例えば、ポリカプロラクトン)、ポリブタジエンジオール、ポリカーボネートジオール、脂肪族ジオール (ポリオール)、及びこれらのいずれかの混合物から選択される、実施形態 1 ～ 2 のいずれか一項。

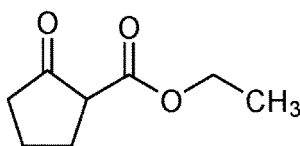
4. 少なくとも 1 種のポリオールがポリエーテルポリオールである、実施形態 1 ～ 3 のいずれか一項。

50

5. 少なくとも1種のポリオールが、ジオール、トリオール又はテトラオールである、実施形態1～4のいずれか一項。
6. 少なくとも1種のポリオールがトリオールである、実施形態1～5のいずれか一項。
7. 少なくとも1種のポリオールが、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、並びにポリテトラメチレンエーテルジオール及びトリオール、並びにこれらの混合物から選択される、実施形態1～6のいずれか一項。
8. 少なくとも1種のポリオールがポリオキシプロピレンエーテルトリオールである、実施形態1～7のいずれか一項。
9. 少なくとも1種のポリオールがポリオキシプロピレンエーテルジオールである、実施形態1～8のいずれか一項。
10. 少なくとも1種のポリオールが、1,500～3,000 Daの分子量を有する、実施形態1～9のいずれか一項。
11. 少なくとも1種のポリオールが、1,500～3,000 Daの分子量を有するポリオキシプロピレンエーテルジオールである、実施形態1～10のいずれか一項。
12. 少なくとも1種のポリイソシアネートが、ジイソシアネート又はトリイソシアネートである、実施形態1～11のいずれか一項。
13. 少なくとも1種のポリイソシアネートが、トルエンジイソシアネート(TDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ナフタレンジイソシアネート(NDI)、メチレンビス-シクロヘキシルイソシアネート(HMDI)、メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI、特に4,4'-及び4,2-MDI)並びにイソホロンジイソシアネート(IPDI)から選択される、実施形態1～12のいずれか一項。
14. 少なくとも1種のポリイソシアネートがHDIである、実施形態1～13のいずれか一項。
15. 少なくとも1種のポリイソシアネートが、少なくとも1種のポリオールに対して1.2当量以上で使用される、実施形態1～14のいずれか一項。
16. 式Iの分子中、 R^1 及び R^2 が、独立して、H及び $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択される、実施形態1～15のいずれか一項。
17. 式Iの分子中、 R^1 及び R^2 が、独立して、H及び $C_1 \sim C_2$ アルキルから選択される、実施形態1～16のいずれか一項。
18. 式Iの分子中、 R^1 及び R^2 がHである、実施形態1～17のいずれか一項。
19. 式Iの分子中、 n が1である、実施形態1～18のいずれか一項。
20. 式Iの分子中、 R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルである、実施形態1～19のいずれか一項。
21. 式Iの分子中、 R^3 が $C_1 \sim C_2$ アルキルである、実施形態1～20のいずれか一項。
22. 式Iの分子中、 R^3 がエチルである、実施形態1～21のいずれか一項。
23. 式Iの分子中、 R^1 及び R^2 がHであり、 n が1であり、 R^3 がエチルである[2-(エトキシカルボニル)シクロペンタノン、CPEE]、実施形態1～22のいずれか一項。

【0177】

【化18】



【0178】

24. 式Iの分子が、中間体Iの全てのNCO基と反応するのに十分である量で使用される、実施形態1～23のいずれか一項。
25. 式Iの分子が、中間体Iの全てのNCO基及びあらゆる残留モノマーイソシアネ

ートと反応するのに十分である量で使用される、実施形態 1 ～ 24 のいずれか一項。

26. 少なくとも 1 種のポリオールと少なくとも 1 種のポリイソシアネートとが、カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で反応させられる、実施形態 1 ～ 25 のいずれか一項。

27. 中間体 I と式 I の分子とが、カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で反応させられる、実施形態 1 ～ 26 のいずれか一項。

28. 成分 B 中の少なくとも 1 種のポリアミンが、ジアミン、トリアミン、又はこれらの混合物である、実施形態 1 ～ 27 のいずれか一項。

29. 少なくとも 1 種のポリアミンがトリアミンである、実施形態 1 ～ 28 のいずれか一項。

30. 少なくとも 1 種のポリアミンが、少なくとも 400 Da の分子量を有する、実施形態 1 ～ 29 のいずれか一項。

31. 少なくとも 1 種のポリアミンが、少なくとも 1,000 Da の分子量を有する、実施形態 1 ～ 30 のいずれか一項。

32. 少なくとも 1 種のポリアミンが、少なくとも 2,000 Da の分子量を有する、実施形態 1 ～ 31 のいずれか一項。

33. 少なくとも 1 種のポリアミンが、2,000 ～ 4,000 Da の分子量を有する、実施形態 1 ～ 32 のいずれか一項。

34. 少なくとも 1 種のポリアミンが、3,000 Da 又は約 3,000 Da の分子量を有する、実施形態 1 ～ 33 のいずれか一項。

35. 少なくとも 1 種のポリアミンが、第一級アミン基を有する、実施形態 1 ～ 34 のいずれか一項。

36. 少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミン当たり 2 個以上のアミン基を有するポリオキシアルキレンポリアミンから選択される、実施形態 1 ～ 35 のいずれか一項。

37. 少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミン当たり 3 個のアミン基を有するポリオキシアルキレンポリアミンから選択される、実施形態 1 ～ 36 のいずれか一項。

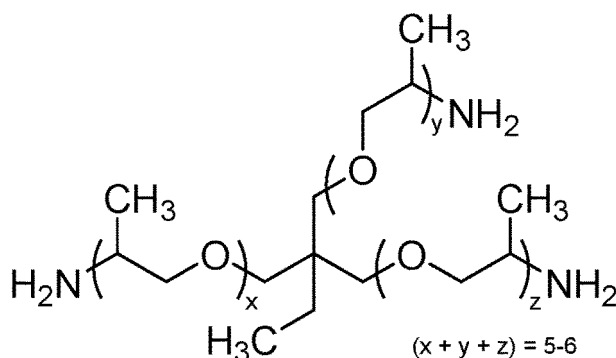
38. 少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミン当たり 3 個のアミン基、及び 2,000 ～ 4,000 Da の分子量を有するポリオキシアルキレンポリアミンから選択される、実施形態 1 ～ 37 のいずれか一項。

39. 少なくとも 1 種のポリアミンが、プロピレンオキシドポリエーテル骨格を有するポリアミンから選択される、実施形態 1 ～ 38 のいずれか一項。

40. 少なくとも 1 種のポリアミンが、
一般式：

【0179】

【化19】



【0180】

の、およそ 440 の平均分子量を有する三官能性の第一級アミン；

約 400 の分子量を有するポリプロピレンオキシドジアミン：

【0181】

10

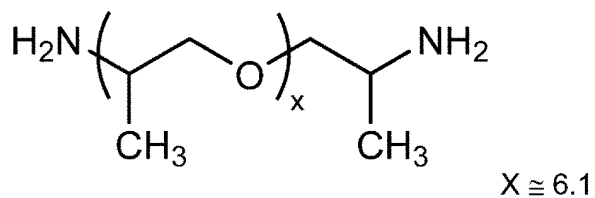
20

30

40

50

【化 2 0】

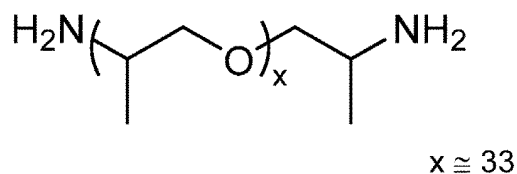


【 0 1 8 2】

；
次の一般式：

【 0 1 8 3】

【化 2 1】

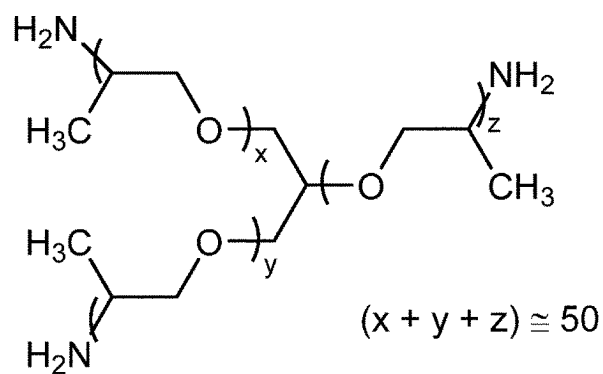


【 0 1 8 4】

の約 2 0 0 0 の平均分子量を有する二官能性の、第一級アミン
一般式：

【 0 1 8 5】

【化 2 2】



【 0 1 8 6】

の、およそ 3 0 0 0 分子量のトリアミン；
一般式：

【 0 1 8 7】

10

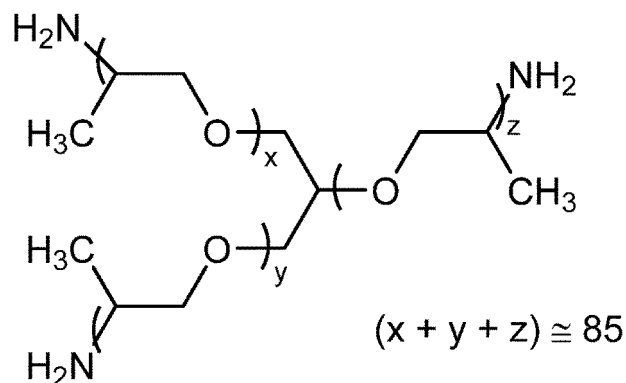
20

30

40

50

【化 2 3】



10

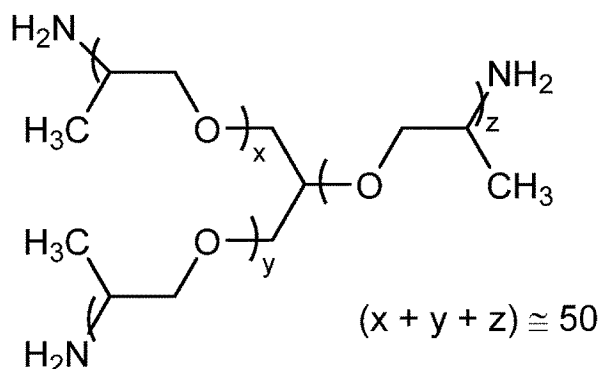
【0188】

の、およそ 5,000 g/mol のトリアミン
から選択される、実施形態 1～39 のいずれか一項。

41. 少なくとも 1 種のポリアミンが、一般式：

【0189】

【化 2 4】



20

【0190】

の、およそ 3,000 g/mol のトリアミンである、実施形態 1～40 のいずれか一項。

30

42. 成分 A 及び／又は成分 B が酸化カルシウム (CaO) を含む、実施形態 1～41 のいずれか一項。

43. 成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、2～6 重量%の成分 A と成分 B との混合物中の濃度をもたらす量で CaO を含む、実施形態 1～42 のいずれか一項。

44. 成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の総重量を基準として、3～5 重量%の成分 A と成分 B との混合物中の濃度をもたらす量で CaO を含む、実施形態 1～43 のいずれか一項。

40

45. 成分 A 及び／又は成分 B が、少なくとも 1 種のフェノール系酸化防止剤を含む、実施形態 1～44 のいずれか一項。

46. 成分 A 及び／又は成分 B が、少なくとも 1 種のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、実施形態 1～45 のいずれか一項。

47. 成分 A 及び／又は成分 B が、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (Irganox 1520L)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート] (Irganox 1010)、オクタデシル-3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート] (Irganox 1076)、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン

50

アミド) (Irganox 1098)、3, 3', 3', 5, 5', 5'-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a'- (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリ-p-クレゾール (Irganox 1330)、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -トリオン (Irganox 3114)、エチレンビス (オキシエチレン) ビス- (3- (5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル) -プロピオネート) (Irganox 245)、ベンゼンプロパン酸、3, 5-ビス (1, 1-ジメチル-エチル) -4-ヒドロキシ-C7~C9分岐アルキルエステル (Irganox 1135)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ桂皮酸 (Irganox 3125)、ヘキサメチレンビス (3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート) (Irganox 259)、チオジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (Irganox 1035)、及びこれらの混合物から選択される少なくとも1種のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、実施形態1~46のいずれか一項。

10

48. 成分A及び／又は成分Bが、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール (Irganox 1520L) である少なくとも1種のヒンダードフェノール系酸化防止剤を含む、実施形態1~47のいずれか一項

49. 成分A及び／又は成分B中に、成分A及び成分Bの総重量を基準として、0.5~6重量%の成分Aと成分Bとの混合物中の濃度をもたらす量で少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、実施形態1~48のいずれか一項。

20

50. 成分A及び／又は成分B中に、成分A及び成分Bの総重量を基準として、1~3重量%の成分Aと成分Bとの混合物中の濃度をもたらす量で少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、実施形態1~49のいずれか一項。

51. 成分A及び／又は成分Bが、成分A及び成分Bの総重量を基準として、3~5重量%の成分Aと成分Bとの混合物中のCaOの濃度、及び1~3重量%の成分Aと成分Bとの混合物中の4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール (Irganox 1520L) の濃度をもたらす量でCaO及び4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -o-クレゾール (Irganox 1520L) を含む、実施形態1~50のいずれか一項。

52. 成分A及び／又は成分Bが可塑剤をさらに含む、実施形態1~51のいずれか一項。

30

53. 成分A及び／又は成分Bが、フタル酸ジイソノニルである可塑剤をさらに含む、実施形態1~52のいずれか一項。

54. 成分A及び／又は成分Bが、接着促進剤をさらに含む、実施形態1~53のいずれか一項。

55. 成分A及び／又は成分Bが、シランである接着促進剤をさらに含む、実施形態1~54のいずれか一項。

56. 成分A及び／又は成分Bが、ガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシランである接着促進剤をさらに含む、実施形態1~55のいずれか一項。

57. 成分Aが、

・分子量2, 000Daのプロピレンオキシドポリエーテルジオール、1, 6-HDI及びCPEEから製造されるポリウレタンプレポリマーと；

40

・水酸化アルミニウムと；

・CaOと

を含む、実施形態1~56のいずれか一項。

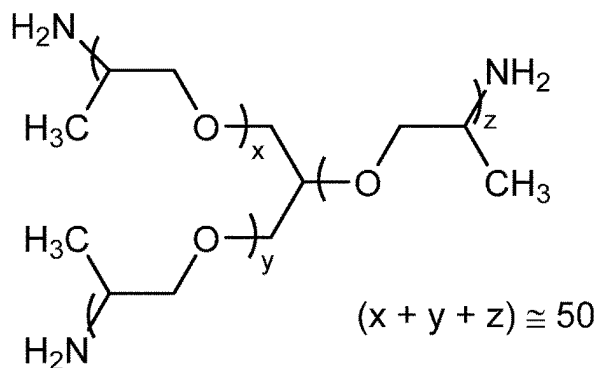
58. 成分Bが、

一般式：

[O191]

50

【化 2 5】



10

【0192】

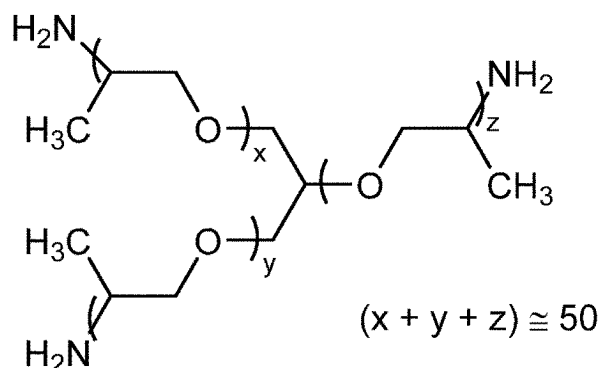
の、およそ 3,000 g/mol のトリアミンと；
アミンと式 I の部分との反応を触媒することができる触媒と
を含む、実施形態 1～57 のいずれか一項。

59. 成分 B が、

一般式：

【0193】

【化 2 6】



20

30

【0194】

の、およそ 3,000 g/mol のトリアミンと；
アミンと式 I の部分との反応を触媒することができる触媒と；
CaO と

を含む、実施形態 1～58 のいずれか一項。

60. 式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基と及び残留モノマーポリイソシアネートと反応し、ASTM D2572-97 に従って測定されるように、0.1 重量%未満の NCO 含有量をもたらすのに十分な量で使用される、実施形態 1～59 のいずれか一項。

40

61. 第 1 の基材と第 2 の基材との接着方法であって、

- (1) 実施形態 1～60 のいずれか一項に記載の接着剤組成物の成分 A と成分 B とを混合して混合物を得るステップ；
- (2) 混合物を第 1 の基材、第 2 の基材、又は両方に適用するステップ；
- (3) 第 1 の基材と第 2 の基材とを接着接触させるステップ；
- (4) 混合物を硬化させるステップ

を含む、接着方法。

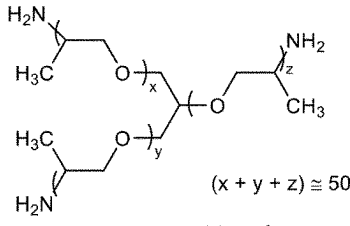
62.

- (1) 第 1 の基材；
- (2) 第 2 の基材；

50

(3) 実施形態1～61のいずれか一項に記載の成分Aと成分Bとを混合することによって得られる接着剤組成物
を含む接着アセンブリであって、
第1及び第2の基材が、接着剤組成物がそれらの間に挟まれた状態で接着接触している、
接着アセンブリ。

【実施例】
【0195】
【表1】

表1.原料		
商標 又は 略語	化学	機能
VORANOL 2000L	ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール開始、2000 分子量ホモポリマージオール	ジオール
Desmodur H	1,6-HDI, Covestroによって供給される1,6-ヘキサメチレンジ イソシアネート	ジイソシアネート
TIB KAT 718	カルボン酸亜鉛及びビスマスの混合物	触媒
Jeffamine T- 3000	式：  (x + y + z) ≅ 50 のおよそ3,000分子量のポリエーテルベースのトリアミン	
CPEE	2-オキソシクロペンタンカルボン酸エチル	
Apyral 44	水酸化アルミニウム	
CaO	酸化カルシウム	
Vestinol 9	フタル酸ジ-イソノニル	可塑剤
Bicat 8108	過剰のネオデカン酸(<40%)を有するネオデカン酸ビスマス (3+)(<80%)	触媒
Irganox 1520L	4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール	フェノール系 酸化防止剤
Cinilex DPP red	ジケト-ピロロ-ピロール染料	染料
Talc	タルク	
Silquest A-187	ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	

【0196】
成分Aのためのポリウレタンプレポリマーの調製
ブロック化ポリウレタンプレポリマー1を、表2に列挙される原料を使用して調製した
。
【0197】

【表 2】

表2. プレポリマー1の組成		
原料	特質	プレポリマー 1 (重量%)
Voranol 2000L	ポリエーテルジオール	74.57
Desmodur H	1,6-HDI	12.57
TIB KAT 718	カルボン酸亜鉛及びビスマスの混合物	0.50
CPEE	2-オキソシクロペンタンカルボン酸エチル	12.36

10

【0198】

Voranol 2000Lを実験室反応器に添加し、真空及び攪拌下で100℃（材料温度）まで加熱した。材料温度が100℃に達した後、材料をN₂及び攪拌下で70℃まで冷却した。1, 6ヘキサメチレンジイソシアネートを攪拌下で添加した。材料温度が60℃に達した後、触媒を添加した。浴温を80℃に設定した。混合物を攪拌及びN₂下で25分間反応させた。CPEEを添加し、混合物を攪拌及びN₂下で50分間反応させた。NCO含有量はゼロであると測定された。混合物を真空下で脱気した。

【0199】

接着剤配合成分A及びB

表3に列挙される原料及び量を使用して、接着剤配合成分A及びBを調製した。

20

【0200】

【表 3】

表 3. 成分A及び成分B中の原料				
	成分 A	革新例 2	革新例 3	参考例 1
		%	%	%
1	プレポリマー 1	67.00	67.00	67.00
2	Apyral 44	28.00	28.00	33.00
3	CaO	5.00	5.00	---
	合計	100.00	100.00	100.00
	密度 [g/ml]	1.263	1.263	1.253
	成分 B	%		
1	Jeffamin T-3000	58.45	58.45	58.45
2	BiCat 8108	0.50	0.50	0.50
3	Vestinol 9	4.00	---	4.55
4	Cinilex DPP red	0.25	0.25	0.25
5	タルク	33.78	33.78	35.25
6	CaO	2.02	2.02	---
7	Irganox 1520L	---	4.00	---
8	Silquest A-187	1.00	1.00	1.00
	合計	100.00	100.00	100.00
	密度 [g/ml]	1.261	1.262	1.253

30

40

【0201】

成分Aは、原料1～3を実験室ミキサーに添加し、RTにおいて120rpmで10分間混合することによって製造した。混合物を攪拌機からスパチュラで取り除いた。それを、真空下に120rpm及びRTでさらに15分間混合した。

【0202】

成分Bは、原料1～7を実験室ミキサーに添加し、RTにおいて120rpmで10分間混合することによって製造した。混合物を攪拌機からスパチュラで取り除いた。成分8を添加し、混合物を真空下に120rpm及びRTでさらに15分間混合した。

50

【0203】

混合

バルク接着剤試料を両面カートリッジから分配し、1：1の成分A対成分Bの比率でカートリッジガンによって適用した。

【0204】

試験

粘度

粘度は、角度4°及びギャップ0.144mmの20mm直径コーンのプレート／コーンセットアップを用いるKinexusレオメーターで測定した。測定は23℃で行った。せん断速度測定は、0.1～10 1/sで行い、ニュートン粘度を報告する。

10

【0205】

ラップせん断試験

DIN EN 1465に従って、厚さ1mmのeコートされた(Cathoguard)スチール基材(DC04ZE50)を使って、ラップせん断試験を行った。接着剤組成物を適用し、第2の基材を接合した。接着剤の重なり面積は25×10mmであり、接着剤厚さは0.5mmであった。接着剤組成物をRTで7日間硬化させた後、ラップせん断試験を行った。試験は、5kN力測定システムを備えたZwickテンシオメーターで、2Nの予荷重、及び10mm/分のけん引速度で行った。試験は23℃で行った。結果を表7(硬化直後)及び表8(23℃で1ヵ月後)に示す。

【0206】

参考例1は、実施例2及び3よりも低い硬化直後のラップせん断強度(表7)、及び室温で1ヶ月間保管後も低いラップせん断強度(表8)を示す。

20

【0207】

引張試験

引張試験はISO 527-1に従って行った。23℃で少なくとも7日間硬化させた厚さ2mmのプレートからドッグボーンを切断した。予荷重は1N、試料幅は4mm、けん引速度は200mm/分であった。MultiXtens距離測定システムとともに500N力測定システムを使用した。結果を、表4(硬化直後)、表5(80℃で1ヵ月後)及び表6(1ヵ月間のウェザーサイクリング後)に列挙する。

【0208】

参考例1の引張強度は、高温(80℃)での保管後に著しい低下を示すが、実施例2及び3は、硬化直後に測定された引張強度を本質的に保持する。

30

【0209】

参考例1の引張強度は、1ヶ月間のウェザーサイクリング後に劇的に低下したが、実施例2及び3は、引張強度が実際に増加した。

【0210】

破断伸び

破断伸びは、ISO 527-1に従って測定した。結果を、表7(硬化直後)及び表8(23℃で1ヵ月後)に示す。

【0211】

ウェザーサイクリング

試料を、以下の12時間サイクルに供した：
80℃及び80%の相対湿度(RH)まで60分加熱；
80℃及び80%のRHで240分；
-40℃まで120分冷却；
40℃で240分；
23℃まで60分加熱；
80℃で保管

40

【0212】

分子量

50

ポリウレタンプレポリマーの分子量データは、Malvern Viscotek GPC max 装置を使ったゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定した。溶離液としてテトラヒドロフラン（THF）を使用し、カラムとしてPL GEL MIXED D（Agilent、300×7.5mm、5μm）を使用し、検出器としてMALVERN Viscotek TDA（統合された屈折率粘度計及び光散乱）を使用した。

【0213】

不活性雰囲気下での熱分解

装置：TA製のTGA 5500

不活性雰囲気下（N₂）で硬化接着剤の熱分解を、40～600℃、30分間の熱重量分析を用いて測定した。分解は、RTで1日間硬化させた後、硬化直後及び80℃で1ヵ月後、80℃で3ヵ月後、1ヵ月のウェザーサイクリング後、3ヵ月のウェザーサイクリング後に測定した。結果を表9に列挙する。

10

【0214】

分解開始の温度が低ければ低いほど、接着剤の安定性は低い。表9の結果は、参考例1が、高温（80℃）で1ヵ月及び3ヵ月の保管後に、特に1ヵ月及び3ヵ月間のウェザーサイクリング後に著しく安定性が低いことを示す。

【0215】

O₂ 雰囲気下での熱酸化解

O₂ 雰囲気下で硬化接着剤の熱分解を、40～600℃、30分間の熱重量分析を用いて測定した。分解は、RTで1日間硬化させた後、硬化直後、及び80℃で1ヵ月後、80℃で3ヵ月後、1ヵ月のウェザーサイクリング後、3ヵ月のウェザーサイクリング後に測定した。結果を表10に列挙する。

20

【0216】

分解開始の温度が低ければ低いほど、接着剤の安定性は低い。表10の結果は、参考例1が、高温（80℃）で1ヵ月及び3ヵ月の保管後に、特に1ヵ月及び3ヵ月間のウェザーサイクリング後に著しく安定性が低いことを示す。

【0217】

NCO含有量

NCO測定は、ASTM D2572-97に従って行った。この試験法は、イソシアネートを含む液体に適用可能である。モノマー（例えばメチレンジフェニルジイソシアネートMDI）、プレポリマー及び接着剤配合物が含まれる。イソシアネート（NCO）試料は、過剰のジブチルアミンと反応して対応する尿素を形成する。NCO含有量は、反応で消費されたジブチルアミンの量から決定された。結果は、パーセントNCO（重量%）として報告する。

30

【0218】

或いは、赤外分光法を用いて2268cm⁻¹にあるNCOバンドを探した。装置：Agilent Technologies CARY 600

本発明の接着剤は（参考例1並びに実施例2及び3）は、ポリマー中の本質的に0重量%のNCO及び0重量%の遊離イソシアネートを示した。

40

【0219】

【表4】

表 4. 発明及び比較接着剤の23℃で7日間硬化後の引張特性						
7d RT	E- 弾性率	引張 強度	破断 伸び	力 @100%	力 @200%	力 @400%
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
実施例 2	2.7	2.9	314	1.5	2.3	---
実施例 3	2.8	2.9	311	1.5	2.2	---
参考例 1	1.3	2.7	484	0.8	1.5	2.4

50

【 0 2 2 0 】

【 表 5 】

表 5. (23°Cで7日間の硬化)、次いで80°Cで1ヶ月間の保管後の発明及び比較接着剤の引張特性						
7d RT + 1m 80°C 保管	E- 弾性率	引張 強度	破断 伸び	力 @100%	力 @200%	力 @400%
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
実施例 2	2.5	2.7	285	1.5	2.3	---
実施例 3	4.1	3.2	188	3.4	---	---
参考例 1	1.5	1.6	222	0.9	---	---

10

【 0 2 2 1 】

【 表 6 】

表 6. (23°Cで7日間の硬化)、次いで1ヶ月間のウェザーサイクリング後の発明及び比較接着剤の引張特性						
7d RT + 1m ウェザー サイクリング	E- 弾性率	引張 強度	破断 伸び	F@100%	F @200%	F @400%
	[MPa]	[MPa]	[%]	[MPa]	[MPa]	[MPa]
実施例 2	12.7	6.7	153	6.5	---	---
実施例 3	14.5	7.3	266	6.4	---	---
参考例 1	0.5	1.0	279	0.5	0.9	---

20

【 0 2 2 2 】

【 表 7 】

表 7. 発明及び比較接着剤(23°Cで7日間硬化)に関するラップせん断強度、破断伸び及び破壊モード			
	ラップ せん断強度	破断 伸び	破壊 モード
	[MPa]	[mm]	
実施例 2	2.8	7.4	CF
実施例 3	2.3	5.0	CF
参考例 1	1.0	5.3	AF

30

CF = 凝集破壊

AF = 接着破壊

【 0 2 2 3 】

【 表 8 】

表 8. 発明及び比較接着剤(23°Cで7日間硬化)、次いで23°Cで1ヶ月間保管に関するラップせん断強度、破断伸び及び破壊モード			
	ラップ せん断強度	破断 伸び	破壊 モード
	[MPa]	[mm]	
実施例 2	2.8	7.7	CF
参考例 1	0.9	4.8	20%CF 80%AF

40

CF = 凝集破壊

AF = 接着破壊

50

【 0 2 2 4 】

【 表 9 】

表 9. 様々な熱/ウェザー処理付きの、N ₂ 雰囲気下での熱分解 (RTで1日間硬化)					
	1d RT	1d RT + 1m 80°C	1d RT + 3m 80°C	1d RT + 1m ウェザー サイクリング	1d RT + 3m ウェザー サイクリング
	開始 [°C]	開始 [°C]	開始 [°C]	開始 [°C]	開始 [°C]
実施例 2	417 (*1)	395 (*2)	258 (*2)	412 (*1)	355 (*1)
実施例 3	419 (*1)	426 (*1)	355 (*1)	412 (*1)	349 (*1)
参考例 1	415 (*1)	263 (*2)	258 (*2)	337 (*2)	255 (*2)

*1 = 保管後及びTGA試験前の光学検査で目に見える分解なし

*2 = 保管後及びTGA試験前の光学検査で目に見える分解

10

【 0 2 2 5 】

【 表 1 0 】

表 10. 様々な処理付きの、O ₂ 雰囲気下での熱分解 (RTで1日間硬化)					
	1d RT	1d RT + 1m 80°C	1d RT + 3m 80°C	1d RT + 1m PV1200	1d RT + 3m PV1200
	開始 [°C]	開始 [°C]	開始 [°C]	開始 [°C]	開始 [°C]
実施例 2	242 (*1)	268 (*2)	297 (*2)	317 (*1)	386 (*1)
実施例 3	268 (*1)	261 (*1)	257 (*1)	334 (*1)	335 (*1)
参考例 1	216 (*1)	248 (*2)	243 (*2)	208 (*2)	243 (*2)

*1 = 保管後及びTGA試験前の光学検査で目に見える分解なし

*2 = 保管後及びTGA試験前の光学検査で目に見える分解

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2022/037133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
INV.	C08G18/12	C08G18/22	C08G18/28	C08G18/48	C08G18/50
	C08G18/73	C09J175/02	C09J175/12		
ADD.					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED					
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
A	US 2010/044615 A1 (LANGE HORST [DE] ET AL) 25 February 2010 (2010-02-25) example 2 -----				1-62
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.					
☒ See patent family annex.					
* Special categories of cited documents :					
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance			"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date			"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)			"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			"&" document member of the same patent family		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
Date of the actual completion of the international search 26 September 2022			Date of mailing of the international search report 13/10/2022		
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016			Authorized officer Bergmeier, Martin		

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/037133

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010044615 A1	25-02-2010	BR P10809024 A2	23-09-2014
		CN 101707934 A	12-05-2010
		DE 102007012908 A1	25-09-2008
		EP 2129704 A1	09-12-2009
		JP 5731119 B2	10-06-2015
		JP 2010521569 A	24-06-2010
		KR 20090121401 A	25-11-2009
		US 2010044615 A1	25-02-2010
		WO 2008113831 A1	25-09-2008

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 18/08 (2006.01)	C 0 8 G 18/08	0 3 8
C 0 9 J 175/08 (2006.01)	C 0 9 J 175/08	
C 0 9 J 11/04 (2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,N
E,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,
CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,J
M,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY
,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,T
H,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

F ターム (参考)	4J034	CA14 CA17 CB02 CD01 CD05 DA01 DA03 DB04 DB05 DF01 DF02 DF12 DG02 DG03 DG04 DG05 DG06 DP19 GA06 HA01 HA02 HA06 HA07 HB07 HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 HD15 KA01 KB02 KC08 KC17 KC23 KD02 KD03 KD07 KD11 KD12 KD21 KE02 MA03 MA04 MA12 MA14 MA17 QA01 QA02 QA03 QA05 QB13 RA08 RA12
	4J040	EF051 EF111 EF131 EF181 EF281 HC05 HD30 HD35 HD41 KA03 KA14 KA28 KA29 KA31 KA35 KA36 KA42