

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6777656号
(P6777656)

(45) 発行日 令和2年10月28日 (2020. 10. 28)

(24) 登録日 令和2年10月12日 (2020. 10. 12)

(51) Int. Cl. F I
C 0 9 J 175/08 (2006.01) C O 9 J 175/08
C 0 9 J 11/04 (2006.01) C O 9 J 11/04
C 0 9 J 11/06 (2006.01) C O 9 J 11/06

請求項の数 15 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2017-563974 (P2017-563974)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成28年6月14日 (2016. 6. 14)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2018-522098 (P2018-522098A)		エルシー
(43) 公表日	平成30年8月9日 (2018. 8. 9)		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/037449		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開番号	W02016/205254		O
(87) 国際公開日	平成28年12月22日 (2016. 12. 22)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	令和1年5月27日 (2019. 5. 27)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	62/213, 650	(74) 代理人	100123582
(32) 優先日	平成27年9月3日 (2015. 9. 3)		弁理士 三橋 真二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100128495
(31) 優先権主張番号	62/316, 680		弁理士 出野 知
(32) 優先日	平成28年4月1日 (2016. 4. 1)	(74) 代理人	100093665
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潜在性2液型ポリウレタン接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオール成分及びポリイソシアネート成分を有する2成分型ポリウレタン接着剤組成物であって、

前記ポリオール成分は、

a) 前記ポリオール成分の重量に基づいて、少なくとも35重量パーセントの、400～2,000のヒドロキシル当量及び2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、1つ以上のポリエーテルポリオールであって、前記ポリエーテルポリオール（複数可）は、プロピレンオキシドのホモポリマー、及び70～99重量%のプロピレンオキシドと1～30重量%のエチレンオキシドとのコポリマーから選択される、1つ以上のポリエーテルポリオールと、

b) 1当量のa) に対して4～8当量の1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、

c) 100重量部のa) に対して0.1～3重量部の、少なくとも2つの第1級及び／または第2級脂肪族アミン基を有する、少なくとも1つの化合物と、

d) i) 30℃を下回る温度で活性である、触媒的に有効な量の少なくとも1つの周囲温度ウレタン触媒と、

ii) 少なくとも40℃の温度で活性である、触媒的に有効な量の少なくとも1つの潜在性ウレタン触媒と、

e) 前記ポリオール成分の重量に基づいて、最大60重量パーセントの少なくとも1つの粒子状充填剤と、を含み、

10

20

前記ポリイソシアネート成分は、

前記ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、25～60重量パーセントの、1分子当たり少なくとも2つのイソシアネート基及び500～3,500のイソシアネート当量を有する、少なくとも1つのイソシアネート末端プレポリマーであって、前記プレポリマーは、最大350の分子量を有する、1つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2～4の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ(プロピレンオキシド)の少なくとも1つの700～3000の分子量のホモポリマー、またはii) i)と、70～99重量パーセントのプロピレンオキシドと1～30重量パーセントのエチレンオキシドとのコポリマーであり、かつ2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、1重量部のi)に対して最大3重量部の、2,000～8,000の分子量のポリエーテルポリオールとの混合物との反応生成物である、イソシアネート末端プレポリマーと、

10

前記ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、20～50重量パーセントの、最大300のイソシアネート当量、及び1分子当たり2～4個のイソシアネート基を有する、少なくとも1つのポリイソシアネート化合物と、

最大50重量%の少なくとも1つの粒子状充填剤と、を含み、

前記ポリイソシアネート成分の前記イソシアネート当量、及び前記ポリオール成分の1つのイソシアネート反応基当たりの前記当量は、前記ポリイソシアネート成分及び前記ポリオール成分が1:1の体積比で混合される場合に、イソシアネートインデックスが、1.1～1.8であるようになっている、接着剤組成物。

【請求項2】

20

d) i) 前記周囲温度ウレタン触媒は、塩化第2スズ、塩化第1スズ、オクタン酸第1スズ、オレイン酸第1スズ、ジラウリン酸ジメチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、リシノール酸スズ、及び式 $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ (式中、Rは、アルキルまたはアリールであり、nは、0～18である)の他のスズ化合物、ジアルキルスズメルカプチド；第3級アミン、アミジン、ビスマス塩、コバルト塩、亜鉛塩、またはこれらの混合物から選択され、d) ii) 潜在性ウレタン触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、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レート、酸ブロック第3級アミン及び／もしくは環状アミジン触媒、またはこれらの混合物から選択される、請求項1に記載の接着剤組成物。

30

【請求項3】

d) ii) 潜在性ウレタン触媒は、ジアルキルスズチオグリコレート；ならびに酸ブロック第3級アミン及び／または環状アミジン触媒から選択される、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

d) ii) 潜在性ウレタン触媒は、ジオクチルスズチオグリコレート(グルコレート(glycolate))、ジブチルスズチオグリコレート、及びジメチルスズチオグリコレート、酸ブロック第3級アミン及び／または環状アミジン触媒から選択され、酸ブロック基は、 $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ アルカン酸、ベンゾエート、もしくは置換ベンゾエート、またはこれらの混合物である、請求項1に記載の接着剤組成物。

40

【請求項5】

前記1つ以上の潜在性ウレタン触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項6】

前記1つ以上の潜在性ウレタン触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、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レート、またはこれらの混合物である、請求項1～5のいずれか1項に記載の接着剤組成物。

【請求項7】

前記1つ以上の潜在性ウレタン触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズ

50

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レート、またはこれらの混合物である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

前記潜在性ウレタン触媒は、ジアルキルスズチオグリコレート及び酸ブロック第 3 級アミン及び／または環状アミジン触媒のうち的一方または両方である、請求項 2～4 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

前記酸ブロック第 3 級アミン及び／または環状アミジン触媒は、1，8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデカ-7-エン) または 1，5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン-5-エンを含む、請求項 2～4、8 のいずれか 1 項に記載の接着剤組成物。

10

【請求項 10】

前記イソシアネート末端プレポリマーは、最大 350 の分子量を有する 1 つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2～4 の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ（プロピレンオキシド）の少なくとも 1 つの 700～3,000 の分子量のホモポリマーとの反応生成物である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記ポリオール成分及び前記ポリイソシアネート成分は各々、可塑剤を欠いている、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

前記ポリオール成分及び前記ポリイソシアネート成分は各々、炭素粒子を欠いている、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

20

【請求項 13】

最大 300 のイソシアネート当量、及び 1 分子当たり 2～4 個のイソシアネート基を有する、ポリイソシアネート化合物は、少なくとも 1 つの脂肪族ポリイソシアネート化合物と、少なくとも 1 つの芳香族ポリイソシアネート化合物との混合物である、請求項 1～12 のいずれか一項に記載の接着剤組成物。

【請求項 14】

請求項 1～13 のいずれか一項に記載の 2 成分型ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される、硬化した接着剤。

【請求項 15】

2 つの基板を結合させる方法であって、2 つの基板の間の結合線で請求項 1～13 のいずれかに記載の 2 成分型ポリウレタン接着剤の層を形成することと、前記層を前記結合線で硬化して、前記基板の各々に結合された硬化した接着剤を形成することと、を含む、方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、潜在性 2 液型ポリウレタン接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

40

接着剤は、車両生産において、多くのタイプの機械的締結具に取って代わっている。これは、車両重量を最小化する要望によって、少なくとも部分的に促進される。車両重量を低減することは、より高速な加速及び制動、ならびにより優れた燃料経済性等のいくつかの利益を提供することができる。接着剤は、しばしば、それらが取って代わる機械的締結具よりも大規模ではない。更に、金属部品は、より軽量のプラスチック及び複合部品にますます取って代わられている。金属を締結するために使用される機械的締結システムは、プラスチック及び複合物を締結するために不適切であることが多い。少なくとも一部のそれらの場合において、製造元は、接合問題を解決するための接着剤に着目している。

【0003】

例えば、プラスチック及びプラスチック複合物は、現在、車両本体パネルとして使用さ

50

れている。傑出している1つのタイプは、炭素繊維強化ポリマーである。機械的締結具を補助するため、またはそれらにと取って代わるために接着剤を使用することは、製造プロセスを簡略化することができるため、作業上の利点を提供する。糊着もまた、一部の場合において、有意な美的利点を提供することができる。

【0004】

ポリウレタンは、公知のタイプの接着剤である。それらは、適所で硬化して、接着剤層を形成する、前駆体から作製される。接着剤が硬化する際、それは、多くのタイプの基板への強力な接着剤結合を形成する。しかしながら、炭素繊維強化ポリマー（CFRP）は、一般規則に対する例外である。CFRPへの良好な接着を達成するために、接着促進剤を基板表面に最初に適用することが必要であった。加えて、適度な接着を得るために、接着（及び接着促進剤）を適用する前に、CFRP表面を粗化することが通常必要であった。

10

【0005】

潜在性は、多くの車両接着剤系の別の望ましい属性である。迅速に硬化する接着剤は、接着剤が適用されるため、及び基板が性格に位置付けられるための多くの時間を可能にしない。したがって、接着剤は、好ましくは、それが適用された後に、妥当な期間、流動性のままであるように製剤化される。接着剤が流動性のままである期間は、「オープンタイム」と称される。

【0006】

ポリウレタン接着剤系は、ほぼ常に触媒される。特定の触媒（及びそれらの量）の選択は、オープンタイムに大きな効果を有し得る。例えば、長いオープンタイムは、非常に少量の触媒を使用すること、または全く使用しないことによって、達成され得る。しかし、この手法は、非常に長い硬化時間及び／または非常に高い硬化温度を使用する必要性につながり、これらのいずれも、工業環境において実用的でない場合があり、かつ後者においては、基板を損傷する可能性がある。潜在性を達成するための低い触媒充填もまた、乏しい接着性能をもたらす傾向がある。

20

【0007】

潜在性への別の手法は、熱活性化触媒の使用を通じたものである。これらは、しばしば、化学的にブロックまたは封入されており、そのため、活性触媒種は、いくらか上昇した温度に到達するまでは、利用可能とはならず、この点で、硬化反応は、通常、迅速に生じる。この手法に伴う問題は、熱が適用されなければならないことであり、これは、適用時点で、常に実用的または望ましいというわけではなく、一部の情况においては、基板を損傷する可能性さえある。これらの場合における反応の発熱は、温度を更に増加させ、かつ基板への損傷につながり得る。

30

【0008】

潜在性触媒手法に伴う別の問題は、一部の情况において、少なくともいくらかの周囲温度硬化が望ましいということである。例えば、接着剤は、その粘度が非常に低い場合、単に基板から流れ出る可能性がある。更に、半固体またはペースト状の接着剤でさえも、それが適用されるときに、理想的には、垂れるべきではない。他方で、低粘度は、容易な適用という観点から好まれる。容易な適用、ならびに最小限の流れ出し及び垂れに対するいくらか矛盾する要望を克服するために、一部の初期硬化は、しばしば、接着剤を濃化することが望まれる。工場環境においては、この初期硬化は、しばしば、典型的には40℃を下回る、より典型的には30℃を下回る、周囲温度で実施される必要がある。

40

【0009】

一部のポリウレタン接着剤は、ある量において、垂れを大幅に低減する、カーボンブラックを伴って製剤化される。しかしながら、カーボンブラックは、高価であり、接着剤に黒色を付与し、これは、一部の用途においては望ましくない可能性があり、また、通常、接着剤を十分に流動性にして、接着剤が容易に適用されることを可能にするために、接着剤が1つ以上の可塑剤を伴って製剤化されることを必要とする。カーボンブラック及び可塑剤はまた、接着性能に悪影響を有する。

50

【0010】

様々なプラスチック及び複合物に良好に接着し、かつ室温で少なくとも12分のオープンタイムを有する、ポリウレタン接着剤が所望される。接着剤は、好ましくは、接着促進剤を最初に適用すること、またはCFRP表面を研磨することさえ必要とせずに、CFRPに強力に接着する。接着剤は、好ましくは、40℃を下回る温度で少なくとも部分的に硬化して、それを濃化し、そのため、それは、流れ出し及び垂れに抵抗し、かつ好ましくは、加熱せずに、完全に硬化することが可能である。

【発明の概要】

【0011】

本発明は、一態様では、ポリオール成分及びイソシアネート成分を有する2成分型ポリウレタン接着剤組成物であり、

10

ポリオール成分は、

a) ポリオール成分の重量に基づいて、少なくとも35重量パーセントの、400～2,000のヒドロキシル当量及び2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、1つ以上のポリエーテルポリオールであって、ポリエーテルポリオール（複数可）は、プロピレンオキシドのホモポリマー、及び70～99重量%のプロピレンオキシドと1～30重量%のエチレンオキシドとのコポリマーから選択される、1つ以上のポリエーテルポリオールと、

b) a) の1当量当たり4～8当量の1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、

c) a) の100重量部当たり0.1～3重量部の、少なくとも2つの第1級及び／または第2級脂肪族アミン基を有する、少なくとも1つの化合物と、

20

d) 触媒的に有効な量の少なくとも1つのウレタン触媒と、

e) ポリオール成分の重量に基づいて、最大60重量パーセントの少なくとも1つの粒子状充填剤と、を含み、

ポリイソシアネート成分は、

ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、25～60重量パーセントの、1分子当たり少なくとも2つのイソシアネート基及び500～3,500のイソシアネート当量を有する、少なくとも1つのイソシアネート末端プレポリマーであって、プレポリマーは、最大350の分子量を有する、1つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2～4の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ（プロピレンオキシド）の少なくとも1つの700～3,000の分子量のホモポリマー、またはii) i) と、70～99重量パーセントのプロピレンオキシドと1～30重量パーセントのエチレンオキシドとのコポリマーであり、かつ2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、i) の1重量部当たり最大3重量部の、2,000～8,000の分子量のポリエーテルポリオールとの混合物との反応生成物である、イソシアネート末端プレポリマーと、

30

ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、20～50重量パーセントの、最大300のイソシアネート当量、及び1分子当たり2～4個のイソシアネート基を有する、少なくとも1つのポリイソシアネート化合物と、

最大50重量%の少なくとも1つの粒子状充填剤と、を含み、

ポリイソシアネート成分のイソシアネート当量、及びポリオール成分の1つのイソシアネート反応基当たりの当量は、ポリイソシアネート成分及びポリオール成分が1：1の体積比で混合されるとき、イソシアネートインデックスが、1.1～1.8であるようなものである。

40

【0012】

本発明はまた、本発明の2成分型ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される、硬化した接着剤である。本発明はまた、2つの基板を結合する方法であり、2つの基板の間の結合線で2成分型ポリウレタン接着剤の層を形成することと、層を結合線で硬化して、基板の各々に結合された硬化した接着剤を形成することを含む。

【0013】

接着剤組成物は、多くの基板に強力に接着する。具体的には、それは、接着促進剤の事

50

前適用を行わずに適用されたとき、及び表面粗化されていないCFRP基板に適用される
ときでさえ、プラスチック及びCFRP等の複合物への優れた接着を呈する。

【0014】

驚くべきことに、接着剤組成物は、周囲温度ウレタン触媒を伴って製剤化されたときで
さえ、良好な潜在性を呈する。これは、所望される場合、接着剤組成物が周囲温度硬化の
ために製剤化されることを可能にするため、有意な利点である。その潜在性にかかわらず
、接着剤は、適用される熱（硬化反応自体による発熱温度上昇とは別に）に対する必要性
をとまわずに、周囲温度触媒を伴って製剤化されるとき、室温で良好に硬化する。所望
される場合、接着剤組成物は、製剤に1つ以上の熱活性化触媒を含めることによって、昇
温硬化のために製剤化することができる。

10

【0015】

その潜在性にかかわらず、接着剤組成物は、カーボンブラックを伴わずに製剤化された
ときでさえ、良好な垂れ抵抗性を有する。可塑剤は、良好な結果を得るためには、一般的
に不必要である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

ポリオール成分の原料a)は、ポリエーテルポリオール、またはポリエーテルポリオー
ルの混合物である。各かかるポリエーテルポリオールは、400～2,000のヒドロキ
シル当量を有する。いくつかの実施形態における各ポリオールのヒドロキシル当量は、少
なくとも500、少なくとも800、または少なくとも1,000であり、いくつかの実
施形態では、最大1,800、最大1,500、または最大1,200である。

20

【0017】

各かかるポリエーテルポリオールは、2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する。ポリ
エーテルポリオールの「公称官能価」は、ポリエーテルポリオールを形成するようにアル
コキシル化される開始化合物上にあるオキシアルキル化水素原子の平均数を意味する。ポリ
エーテルポリオール（複数可）の実際の官能価は、アルコキシル化プロセスの間に生じ
る副反応のため、公称官能価よりも幾分低いことがある。ポリエーテルポリオールの混合
物の場合、数平均公称官能価は、好ましくは2～3.5であり、特に、2.5～3.5で
ある。

【0018】

ポリエーテルポリオール（複数可）は、酸化プロピレンのホモポリマー、及び70～9
9重量%の酸化プロピレンと1～30重量%のエチレンオキシドとのコポリマーから選択
される。プロピレンオキシド及びエチレンオキシドのかかるコポリマーは、単一のポリ
エーテルポリオールが存在する場合、概して好ましい。2つ以上のポリエーテルポリオール
が存在する場合、少なくとも1つが、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドのコポリ
マーであることが好ましい。コポリマーの場合、プロピレンオキシド及びエチレンオキシ
ドは、ランダム共重合されるか、ブロック共重合されるか、または両方であり得る。

30

【0019】

いくつかの実施形態では、ポリエーテルポリオール、またはポリエーテルポリオールの
混合物のヒドロキシル基の50%以上は、第1級ヒドロキシル（残りは、第2級ヒドロキ
シル基）である。ポリエーテルポリオール、またはその混合物のヒドロキシル基の70%
以上が、第1級ヒドロキシルであってもよい。

40

【0020】

ポリエーテルポリオール（複数可）（原料a））は、ポリオール成分の少なくとも35
重量パーセントを構成する。いくつかの実施形態では、ポリエーテルポリオール（複数可
）は、ポリオール成分の少なくとも40重量パーセントまたは少なくとも50重量パーセ
ントを構成し、いくつかの実施形態では、その最大80重量パーセント、最大65重量パ
ーセント、または最大55重量パーセントを構成する。

【0021】

ポリオール成分の原料b)は、1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤である。ジオール鎖

50

延長剤（複数可）は各々、最大200、好ましくは最大100、より好ましくは最大75、更により好ましくは最大60のヒドロキシル当量、及び1分子当たり厳密に2個の脂肪族ヒドロキシル基を有する。これらの例は、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2, 3-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、及び最大約20個の炭素原子を有する他の直鎖または分岐アルキレンジオールである。脂肪族ジオール鎖延長剤は、好ましくは、モノエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、またはこれらの混合物を含む。最も好ましい脂肪族ジオール鎖延長剤は、モノエチレングリコール、またはその1, 2-プロパンジオール及び／もしくは1, 4-ブタンジオールとの混合物である。1, 4-ブタンジオールと比較して、主なまたは単独脂肪族ジオール鎖延長剤としてのモノエチレングリコールの選択は、良好な潜在性ととともに、特に周囲温度硬化における迅速な結合強度増進を提供することが見出されている。

10

【0022】

脂肪族ジオール鎖延長剤またはその混合物は、ポリオール成分の原料a)の1当量当たり4～8当量の量で存在する。好ましい量は、原料a)の1当量当たり4～7または4～6当量である。ある実施形態では、原料b)は、モノエチレングリコール、またはモノエチレングリコールの1, 2-プロパンジオール及び1, 4-ブタンジオールのうちの一方もしくは両方との混合物を、ポリオールa)の1当量当たり少なくとも4当量のモノエチレングリコールを提供するのに十分な量で含む。

20

【0023】

ポリオール成分の原料c)は、2つ以上の第1級及び／または第2級脂肪族アミン基を有する少なくとも1つの化合物である。かかる化合物は、好ましくは、少なくとも60、より好ましくは少なくとも100、最大1,000、より好ましくは最大約750、更により好ましくは最大500の分子量を有する。かかる化合物は、2～4個、より好ましくは2～3個の第1級及び／または第2級脂肪族アミン基、ならびに脂肪族窒素原子に結合した2～8個、より好ましくは3～6個の水素を有し得る。原料c)の材料の例としては、エチレンジアミン；1, 3-プロパンジアミン；1, 2-プロパンジアミン；ジエチレントリアミン及びトリエチレンテトラアミン等のポリアルキル렌ポリアミン；イソホロンジアミン；シクロヘキサレンジアミン；ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ならびにHuntsman CorporationによってJeffamine（商標）D-400及びT-403として販売されるもの等のアミノ化ポリエーテルが挙げられる。原料c)の材料は、ポリオール及びポリイソシアネート成分が最初に混合されるときに迅速な初期濃化を提供するが、少量にしか存在しないため、オープンタイムが十分に長く残り、接着剤が混合され、工業環境で適用され得る。そのため、原料c)の材料は、原料a)の100重量部当たり0.1～3重量部、いくつかの実施形態では、同じ基準で0.25～2重量部または0.5～1.5重量部の量に存在する。

30

【0024】

ポリオール成分は、原料d)、触媒的に有効な量の少なくとも1つのウレタン触媒を更に含有する。本発明を目的とした「ウレタン触媒」は、ヒドロキシル基のイソシアネート基との反応を触媒する材料である。適切な触媒は、例えば、第3級アミン、環状アミジン、第3級ホスフィン、様々な金属キレート、酸性金属塩、強塩基、様々な金属アルコラート及びフェノラート、ならびに有機酸の金属塩を含む。

40

【0025】

触媒は、塩化第2スズ、塩化第1スズ、オクタン酸第1スズ、オレイン酸第1スズ、ジラウリン酸ジメチルスズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、リシノール酸スズ、及び式 $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ （式中、Rは、アルキルまたはアリールであり、nは、0～18である）の他のスズ化合物など等の1つ以上のスズ触媒であり得るか、またはそれらを含み得る。他の有用なスズ触媒には、ジアルキルスズメルカプチド、例えば、ジオクチルスズメルカプチド、ジブチルスズメルカプチド、及びジブチルスズメルカプチドが含まれる。

50

【0026】

他の金属含有触媒の例は、ビスマス、コバルト、及び亜鉛塩である。

【0027】

第3級アミン触媒の例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチル-エタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 4-ブタンジアミン、N, N-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアゾビスクロ-2, 2, 2-オクタン、ビス(ジメチルアミノエチル)エーテル、トリエチレンジアミン、及びジメチルアルキルアミン(アルキル基は、4~18個の炭素原子を含有する)が挙げられる。有用なアミジン触媒には、1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]-ウンデス-7-エン、または1, 5-ジアザ-ビスクロ[4. 3. 0]ノン-5-エン(DBN)などが含まれる。

10

【0028】

いくつかの実施形態では、ポリオール成分の原料d)は、少なくとも1つの周囲温度ウレタン触媒を含む。周囲温度触媒は、本発明の目的上、30℃を下回る温度で、好ましくは22℃で活性であり、かつこのため、触媒的に活性になるために昇温への曝露を必要としない触媒である。これらの例としては、上で説明されるスズ、第3級アミン、及び環状アミジン触媒が挙げられる。驚くべきことに、良好な潜在性は、周囲温度ウレタン触媒の存在にかかわらず、見られる。

【0029】

他の実施形態では、ウレタン触媒は、少なくとも1つの潜在性触媒を含む。本発明の目的上、潜在性触媒は、触媒的に活性になるために、少なくとも40℃の昇温への曝露を必要とするものである。良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供し、かつ部分的硬化及び保管後の許容可能な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。例示的な部類の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含有する。例示的な潜在性室温有機金属触媒には、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、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レート、またはこれらの混合物が含まれる。例示的な潜在性室温有機金属触媒には、亜鉛ネオアルカノエート、ビスマスネオアルカノエート、ジアルキルスズネオアルカノエート、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レート、またはこ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レート、またはこ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レート、またはそ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、または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、20個以下の炭素原子、または12個以下の炭素の任意のアルキル基であり得る。例示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、許容可能な初期重ね切断強度を提供するのに十分な量で存在し、かつこれは、部分的硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する。かかる潜在性触媒の例としては、例えば、ジオクチルスズチオグリコレート(glicolate)、ジブチルスズチオグリコレート、及びジメチルスズチオグリコレート等のジアルキルスズチオグリコレート；ならびに酸ブロック第3級アミン及び／または環状アミジン触媒が挙げられ、酸ブロック基は、例えば、カルボン酸、例えば、C1-C18アルカン酸、ベンゾエート、または置換ベンゾエートなどである。上で説明される第3級アミン及び／または環状アミジン触媒のうちのいずれも、潜在性触媒を生成するために、このように酸ブロックされ得る。具体的な例としては、Ni ax (商標) 537 (Momentive Performance Products)等のカルボン酸ブロックトリエチレンジアミン触媒、ならびにToyocat DB41 (Tosoh Corporation)及びPolycat SA-1/10 (Momentive Performance Products)等が挙げられる。

20

30

40

50

n ce Products)等のカルボン酸ブロック1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデス-7-エン触媒が挙げられる。

【0030】

更に他の実施形態において、ポリオール成分は、少なくとも1つの周囲温度ウレタン触媒、及び少なくとも1つの潜在性触媒を含む。具体的な実施形態では、周囲温度触媒は、トリエチレンジアミン等の少なくとも1つの周囲温度第3級アミン触媒を含み、潜在性ウレタン触媒は、酸ブロック1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデス-7-エン等の少なくとも1つの酸ブロック第3級アミンまたは酸ブロック環状アミジン触媒を含む。他の具体的な実施形態では、周囲温度触媒は、トリエチレンジアミン等の少なくとも1つの周囲温度第3級アミン触媒を含み、潜在性ウレタン触媒は、少なくとも1つのジアルキルスズチオグリコレートを含む。なお他の具体的な実施形態では、周囲温度触媒は、トリエチレンジアミン等の少なくとも1つの周囲温度第3級アミン触媒を含み、潜在性ウレタン触媒は、少なくともジアルキルスズチオグリコレート、及び酸ブロック1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-ウンデス-7-エン等の少なくとも1つの酸ブロック第3級アミンまたは酸ブロック環状アミジン触媒を含む。

10

【0031】

触媒(複数可)は、触媒的に有効な量で使用され、例えば、各触媒は、ポリオール成分のポリエーテルポリオール(複数可)(原料a)の約0. 0015~約5重量%で使用される)。スズ触媒は、0. 0015~0. 25重量%等のごく少量で概して使用される。

【0032】

ポリオール成分は、1つ以上の任意の成分を更に含み得る。

20

【0033】

ポリオール成分は、少なくとも1つの粒子状充填剤を含有し得るが、しかしながら、充填剤が存在する場合、それは、ポリオール成分の総重量の60重量パーセント以下を構成する。それは、好ましくは、ポリオール成分の25~60、より好ましくは30~50重量パーセントを構成する。粒子状充填剤は、50nm~100μmのサイズを有する粒子の形態である。充填剤は、少なくとも250nm、少なくとも500nm、または少なくとも1μm、最大、例えば、50μm、25μm、または10μmの粒子を有し得る。粒子サイズは、約100nmを下回るサイズを有する粒子に対しては、動的光散乱方法、またはレーザ回折方法を使用して、好都合に測定される。

30

【0034】

粒子状充填剤は、室温で固体の材料であり、ポリオール成分の他の原料に、またはポリイソシアネート成分もしくはそのいかなる原料にも可溶性ではない。充填剤は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との間の硬化反応の条件下で融解、揮発、または分解しない材料である。充填剤は、例えば、ガラス、シリカ、酸化ホウ素、窒化ホウ素、酸化チタン、窒化チタン、飛散灰、炭酸カルシウム、珪灰石及びカオリン等の粘土を含む様々なアルミナケイ酸塩等の無機充填剤；鉄、チタニウム、アルミニウム、銅、黄銅、青銅等の金属粒子；ポリウレタン、硬化エポキシ樹脂、フェノールホルムアルデヒド、クレゾールホルムアルデヒド、架橋ポリスチレン等の熱硬化性ポリマー粒子；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリイミド、ポリアミド-イミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテル-エーテルケトン、ポリエチレンイミン、ポリ(p-フェニレンサルファイド)、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート等の熱可塑性物質；ならびに活性炭素、グラファイト、カーボンブラック等の様々な種類の炭素であり得る。いくつかの実施形態では、粒子状充填剤は、炭素粒子を除外する。粒子は、いくつかの実施形態では、最大5、好ましくは最大2、より好ましくは最大1. 5のアスペクト比を有する。

40

【0035】

充填剤粒子のいくつかまたは全てが、ポリオール成分の原料を構成するポリエーテルポリオール(複数可)の1つ以上にグラフト化され得る。

【0036】

別の任意の原料は、1つ以上の分散補助剤であり、それは、充填剤粒子の表面を湿潤さ

50

せ、それらがポリエーテルポリオール（複数可）中に分散することを補助する。これらはまた、粘性を低下させる効果を有し得る。これらの中には、例えば、B Y K、D I S P E R B Y K、及びA N T I - T E R R A - Uの商品名でB Y Kによって販売される様々な分散剤、ならびに3 M C o r p o r a t i o nからのF C - 4 4 3 0、F C - 4 4 3 2、及びF C - 4 4 3 4等のフッ素化界面活性剤がある。かかる分散補助剤は、例えば、ポリオール成分の最大2重量パーセント、好ましくは最大1重量パーセントを構成し得る。

【0037】

ポリオール成分の別の有用な任意の原料は、ヒュームドシリカ、シリカゲル、エアロゲル、様々なゼオライト、及び分子篩等の乾燥剤等である。1つ以上の乾燥剤は、ポリオール成分の最大5重量パーセント、好ましくは最大2重量パーセントを構成し得、ポリオール成分に存在しない場合もある。

10

【0038】

ポリオール成分は、ポリオール成分の原料a)、b)、及びc)とは異なる、1つ以上の追加的なイソシアネート反応性化合物を更に含み得る。任意のかかる追加的なイソシアネート反応性化合物（複数可）が存在する場合、それらは、好ましくは、ポリオール成分の重量の10パーセント以下、より好ましくは5パーセント以下、更により好ましくは2パーセント以下を構成する。かかる追加的なイソシアネート反応性化合物の例としては、例えば、1つ以上のポリエステルポリオール；少なくとも50重量パーセントの重合エチレンオキシドを含有する1つ以上のポリエーテルポリオール；100～499のヒドロキシル当量を有する1つ以上のポリエーテルポリオール；1つ以上の芳香族アミン化合物；ならびに1分子当たり3つ以上のイソシアネート反応基及び最大499のヒドロキシル当量を有する1つ以上の架橋剤が挙げられる。

20

【0039】

本発明の接着剤は、好ましくは、細胞構造がなく、その理由で、ポリオール成分は、好ましくは、0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下の、80℃以下の沸点を有する有機化合物、ならびに0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下の水及び／または硬化反応の条件下でガスを生成する他の化学的発泡剤を含有する。

【0040】

ポリオール成分は、いくつかの実施形態では、10重量パーセント以下、より好ましくは5重量パーセント以下、更により好ましくは1重量パーセント以下のフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、トリメリット酸エステル、セバシン酸エステル、マレイン酸エステルもしくは他のエルテル可塑剤、スルホンアミド可塑剤、リン酸エステル可塑剤、またはポリエーテルジ（カルボン酸塩）可塑剤等の可塑剤を含有する。かかる可塑剤は、最も好ましくは、ポリオール成分に存在しない。

30

【0041】

ポリイソシアネート成分は、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基、及び700～3,500のイソシアネート当量を有する、少なくとも1つのイソシアネート末端プレポリマーを含有する。プレポリマーは、最大350の分子量を有する1つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2～4の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ（プロピレンオキシド）の少なくとも1つの700～3,000の分子量のホモポリマー、またはii) i)と、70～99重量パーセントのプロピレンオキシド及び1～30重量パーセントのエチレンオキシドのコポリマーであり、かつ2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、i)の1重量部当たり最大3重量部の2,000～8,000の分子量のポリエーテルポリオールとの混合物との反応生成物である。

40

【0042】

好ましくは、プレポリマーを作製するために使用されるポリ（プロピレンオキシド）は、800～2,000、より好ましくは800～1,500の分子量を有し、かつ好ましくは、2～3、特に2の公称官能価（n o m i n a l f u n c t i o n a l）を有する。プレポリマーを作製するために使用される、70～99重量パーセントのプロピレンオキシド及び1～30重量パーセントのエチレンオキシドのコポリマーは、好ましくは、3

50

、000～5、500の分子量、及び2～3の公称官能価を有する。

【0043】

ポリイソシアネートとポリオール（複数可）との反応は、ポリイソシアネートでキャップされているポリエーテルセグメントを有する、プレポリマー分子を生成し、そのため、該分子は、末端イソシアネート基を有する。各プレポリマー分子は、プレポリマー形成反応において使用されるポリオールの、ヒドロキシル基の除去後の、構造に対応する、ポリエーテルセグメントを含有する。プレポリマーを作製するためにポリオールの混合物が使用される場合、プレポリマー分子の混合物が形成される。

【0044】

プレポリマーは、ポリイソシアネート成分の重量の20～65パーセントを構成する。いくつかの実施形態では、それは、ポリイソシアネート成分の重量の20～60パーセント、20～50パーセント、または25～35パーセントを構成する。

【0045】

イソシアネート末端プレポリマーは、500～3,500、より好ましくは700～3,000、更により好ましくは1,000～3,000のイソシアネート当量を有する。本発明の目的上、当量は、プレポリマーを調製するために使用されるポリオール（複数可）の重量、及びポリオールとの反応において消費されるポリイソシアネート（複数可）の重量を加算し、かつ得られるプレポリマー中のイソシアネート基の数によって除算することによって計算される。

【0046】

プレポリマーを作製するために使用されるポリイソシアネートは、下述のポリイソシアネート化合物のいずれか、またはこれらの2つ以上の混合物であり得る。プレポリマーは、1分子当たり少なくとも2、好ましくは2～4、特に2～3個のイソシアネート基を有する。プレポリマーのイソシアネート基は、芳香族、脂肪族（脂環式を含む）、または芳香族と脂肪族イソシアネート基との混合物であり得る。プレポリマー分子上のイソシアネート基は、好ましくは芳香族である。

【0047】

イソシアネート成分は、ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、20～50重量パーセントの、最大350のイソシアネート当量及び1分子当たり2～4個のイソシアネート基を有する、1つ以上のポリイソシアネート化合物（複数可）を更に含有する。いくつかの実施形態におけるかかるポリイソシアネート化合物（複数可）のイソシアネート当量は、80～250、80～200、または80～180である。ポリイソシアネート化合物の混合物が存在する場合、混合物は、例えば、1分子当たり平均で2～4または2.3～3.5個のイソシアネート基を有し得る。

【0048】

最大350のイソシアネート当量を有するポリイソシアネート化合物の全てまたは一部分は、芳香族イソシアネート基を有し得る。有用な芳香族ポリイソシアネート化合物の中で、*m*-フェニレンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（PMDI）、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート、及び4,4'-ジメチル-ジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート。ウレタン、ウレア、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、アロファネート、またはイソシアネート基の反応によって形成される他の基を含有する改変された芳香族ポリイソシアネートも有用である。好ましい芳香族ポリイソシアネートは、MDIまたはPMDI（または一般に「ポリマーMDI」と称されるその混合物）、ビ

10

20

30

40

50

ウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、及び／またはアロファネートリンケージを有するMDIとMDI誘導体との混合物である、いわゆる「液状MDI」生成物である。

【0049】

最大350のイソシアネート当量を有するポリイソシアネート化合物の全てまたは一部分は、1つ以上の脂肪族ポリイソシアネートを有し得る。これらの例としては、シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-及び／または1, 4-ビス(イソシアネート-メチル)シクロヘキサン、1-メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、1-メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ならびにヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

10

【0050】

ポリイソシアネート成分中に存在するポリイソシアネート基の少なくとも一部は、芳香族イソシアネート基であることが好ましい。芳香族及び脂肪族イソシアネート基の混合物が存在する場合、少なくとも50個数%、より好ましくは少なくとも75個数%が、芳香族イソシアネート基であることが好ましい。いくつかの好ましい実施形態では、イソシアネート基の80~95個数%が芳香族であり、5~20個数%が脂肪族である。プレポリマーのイソシアネート基が芳香族であり、最大350のイソシアネート当量を有するポリイソシアネート化合物(複数可)のイソシアネート基が、80~95%の芳香族イソシアネート基と5~20%の脂肪族イソシアネート基との混合物であることが特に好ましい。

【0051】

20

ポリオールまたはポリオール混合物を、単にポリオール(複数可)をキャップするために必要とされるよりも有意に多い、ある量のポリイソシアネート化合物(複数可)と合わせることによって、プレポリマーを調製することが、しばしば好都合である。反応後、これは、プレポリマーと、未反応ポリイソシアネート化合物との混合物を生成する。所望される場合、次いで、追加的な量のポリイソシアネート化合物(複数可)を、この混合物にブレンドすることができる。ある実施形態では、ポリオール(複数可)を、過剰な1つ以上の芳香族ポリイソシアネートと合わせ、反応させて、プレポリマー及び未反応の出発ポリイソシアネート化合物との混合物を生成し、この混合物を、1つ以上の脂肪族ポリイソシアネートと合わせる。

【0052】

30

特に好ましい実施形態では、プレポリマーは、ポリオール(複数可)と、MDI、PMDI、ポリマーMDI、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、及び／もしくはアロファネートを含有するこれらのうちのいずれか1つ以上の誘導体、またはこれらのうちのいずれか2つ以上の混合物との反応において作製されて、プレポリマーと未反応出発ポリイソシアネートとの混合物を生成し、次いで、混合物は、1つ以上の脂肪族ポリイソシアネート、特に、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネートと合わされる。

【0053】

ポリイソシアネート成分は、前述のように、1つ以上の粒子状無機充填剤の最大50重量%を含有し得る。いくつかの実施形態では、ポリイソシアネート成分は、1つ以上のかかる充填剤の少なくとも20重量%を含有し、例えば、その20~50%または30~40重量%を含有し得る。前述同様に、いくつかの実施形態では、充填剤は、単素粒子を除外する。

40

【0054】

ポリイソシアネート成分はまた、ポリイソシアネート化合物に関連して上述されたもの等の1つ以上の他の追加的な原料を含有し得る。ポリオール成分と同様に、ポリイソシアネート成分は、好ましくは、80℃以下の沸点を有する有機化合物の0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下、ならびに水及び／または硬化反応の条件下でガスを生成する他の化学的発泡剤の0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下を含有する。ポリイソシアネート化合物は、好ましくは、最大でも、ポリオール成分に関連して

50

前述された可塑剤の量を含有する。イソシアネート成分は、可塑剤を欠いている場合がある。

【0055】

ポリオール成分及びポリイソシアネート成分は、成分の等容積が提供されるとき、イソシアネートインデックスが1.1～1.8となるように製剤化される。本発明の目的上、「イソシアネートインデックス」は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の数の、ポリオール成分中のイソシアネート反応基の数に対する比率である。この計算の目的上、第1級アミノ基は、2つのアミン水素原子を有するが、単一イソシアネート反応基と見なされる。好ましいイソシアネートインデックスは、1：1体積比で、1.15～1.65である。

10

【0056】

本発明はまた、2つの基板を結合させるためのプロセスである。概して、ポリオール成分及びイソシアネート成分は、反応混合物を形成するために混合される。これらの材料の比率は、1.1～1.8、より好ましくは1.15～1.65のイソシアネートインデックスを提供するように概して十分なものである。反応混合物は、2つの基板の間に、かつそれらに接触している層に形成される。接着促進剤は、基板（複数可）を接着剤に接触させる前に、基板の1つまたは両方に適用され得る。その後、接着剤層は、2つの基板の各々に結合された硬化した接着剤の層を形成するために、2つの基板の間、かつそれらに接触して硬化される。

【0057】

20

イソシアネート成分をポリオール成分と混合して、接着剤造を形成し、接着剤を硬化するために使用される方法は、一般に、重要ではなく、様々な装置がこれらのステップを行うために使用され得る。結果として、イソシアネート成分及びポリオール成分は、様々な種類のバッチ装置で、手動で、ならびに／または様々な種類の自動計測、混合、及び分配機器を使用して混合され得る。

【0058】

ポリオール成分及びイソシアネート成分は、しばしば、室温（約22℃）での混合直後に自発的に反応し、接着剤をより高い温度に加熱する必要なく硬化する。そのため、いくつかの実施形態では、硬化は、単に、例えば、0～35℃の温度で成分を混合し、成分をその温度で反応させることによって達成される。

30

【0059】

より迅速な硬化を得るために、加熱が接着剤に適用され得る。ポリオール及びイソシアネート成分は、別々に加熱され、その後、更に適用される加熱の有無にかかわらず、混合され、硬化され得る。代替的に、ポリオール及びイソシアネート成分は、0～35℃等の低温度で混合され、その後、より高い硬化温度に加熱され得る。基板は、必要に応じて、接着剤に適用する前に加熱され得る。上昇した温度が硬化ステップに使用される場合、かかる温度は、例えば、36～100℃、または36～65℃であり得る。

【0060】

いくつかの実施形態では、接着剤は、潜在性硬化、すなわち、接着剤が流動性のままであり、かつこのため、接着剤自体及び／または接着剤に接触している基板の操作を可能にする、長期の「オープンタイム」を提供するように製剤化される。いくつかの実施形態では、接着剤は、室温で混合され、硬化されるとき、少なくとも12分、好ましくは少なくとも20分のオープンタイムを呈する。オープンタイムを測定するための簡易試験は、ビーズ状の接着剤を室温の基板上に適用し、その後、ビーズを木べらで定期的に圧縮することである。オープンタイムは、適用した時間と、接着剤がへらに粘着しなくなる時間との間の経過時間である。

40

【0061】

基板は、限定されない。それらは、例えば、金属、金属合金、有機ポリマー、木材、ボール紙、もしくは紙等のリグノセルロース物質、セラミック材料、様々な種類の複合物、または他の材料であり得る。炭素繊維強化プラスチックは、特に関心のある基板である。

50

基板は、いくつかの実施形態では、本発明の硬化した接着剤組成物で接着される自動車の部品または自動車の部分組み立て品である。基板は、他の実施形態では、多層ラミネートを形成するために、本発明の接着剤を使用して接着される個々の層である。基板は、他の実施形態では、建設部材である。

【0062】

例示的な実施形態

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するものではない。全ての部及び割合は、別段の指示がない限り、重量によるものである。以下の実施例では、

ポリオールAは、約4,800g/molの分子量及び約1,600のヒドロキシル当量を有する公称三官能性エチレンオキシドでキャップされたポリ(酸化プロピレン)である。

10

【0063】

PPO-Aは、約1,000の分子量、及び約500のヒドロキシル当量を有する、公称二官能性ポリ(プロピレンオキシド)である。

【0064】

PPO-Bは、約2,000の分子量、及び約1,000のヒドロキシル当量を有する、公称二官能性ポリ(プロピレンオキシド)である。

【0065】

アミノ化ポリエーテルAは、Huntsman CorporationによってJeffamine(商標)D-400として販売される、第1級アミン基において末端化される、400g/molの二官能性ポリ(プロピレンオキシド)である。

20

【0066】

アミノ化ポリエーテルBは、Huntsman CorporationによってJeffamine(商標)D230として販売される、第1級アミン基において末端化される、230g/molの二官能性ポリ(酸化プロピレン)である。

【0067】

アミノ化ポリエーテルCは、Huntsman CorporationによってJeffamine(商標)T403として販売される、第1級アミン基において末端化される、440g/molの三官能性ポリ(プロピレンオキシド)である。

30

【0068】

ポリイソシアネートAは、約2.2のイソシアネート官能価及び約143の当量を有する「液状MDI」生成物である。

【0069】

ポリイソシアネートBは、約2.7のイソシアネート官能価及び約139のイソシアネート当量を有するポリマーMDIである。

【0070】

ポリイソシアネートCは、ほとんど4,4'-異性体を含有するMDIである。

【0071】

ポリイソシアネートDは、193のイソシアネート当量を有する、ヘキサメチレンジイソシアネート生成物に基づく脂肪族ポリイソシアネートである。

40

【0072】

実施例1~2及び比較試料A~E

実施例1~8及び比較試料A~Eに使用されるポリオール成分は、表1に示されるとおりの原料を混合することによって作製される。表1中、¹The Dow Chemical CompanyからのMetatin(商標)713触媒。²ChemturaからのFomrez(商標)U220。³Air Products and ChemicalsからのDabco(商標)33LV。⁴Air Products and ChemicalsからのPolycat(商標)SA-1/10。⁵Tosoh CorporationからのToyocat(商標)DB41。

50

【 0 0 7 3 】

【表 1】

表 1

ポリオール成分名称	A	B	C	D	E	F
使用された実施例／比較試料：	A、B	C	D、E	1～4	5、6	7、8
原料	重量部					
ポリオールA	48.14	49.74	49.74	45.34	53.51	53.51
アミノ化ポリエーテルA	0.6	0.6	0	0.6	0	0
アミノ化ポリエーテルB	0	0	0.6	0	0.6	0
アミノ化ポリエーテルC	0	0	0	0	0	0.6
1， 4－ブタンジオール (当量／当量ポリオールA)	4.8 (3)	0	0	7.6 (5)	0	0
モノエチレングリコール (当量／当量ポリオールA)	0	3.2 (3)	3.2 (3)	0	5.2 (5)	4.2 (4)
1， 2－プロパングリオール	0	0	0	0	0	1
ジブチルスズメルカプチド ¹	0	0	0	0.02	0	0
ジオクチルスズチオグリコレート ²	0.02	0.02	0.02	0	0.05	0.05
トリエチレンジアミン ³	0	0	0	0	0.07	0.07
ブロックDBU A ⁴	0.07	0.07	0.07	0.07	0	0
ブロックDBU B ⁵	0	0	0	0	0.40	0.20
焼成中国粘土	44.38	44.38	44.38	44.38	38.13	37.33
疎水的に改質されたヒュームドシリカ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
分散補助剤	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
フッ素化界面活性剤	0	0	0	0	0.05	0.05
ゼオライト	0	0	0	0	0	1.0

【 0 0 7 4 】

ポリイソシアネート成分 A～H は、表 2 に列記される原料から作製する。

【 0 0 7 5 】

【表 2】

表 2

ポリイソシアネート成分名称	A	B	C	D	E	F	G	H	I
使用された実施例／比較試料：	A、C、D	B、E	1	2	3	4	5、7	8	6
原料	重量部								
ポリオールA	17.74	17.41	20	20	0	0	0	0	20
PPO-A	0	0	10	10	19.2	19.2	19.2	19.2	10
PPO-B	12.09	11.86	0	0	0	0	0	0	0
ポリイソシアネートA	27.5	24.0	40	36.2	37.5	41.5	10.5	37.5	36.0
ポリイソシアネートB	0	0	0	0	0	0	27	0	0
ポリイソシアネートC	5.08	4.99	0	0	0	0	0	0	0
ポリイソシアネートD	0	5.0	0	5	5	0	5.5	5.0	4.0
焼成中国粘土	0	0	29.0	27.8	37.8	38.8	37.3	37.8	29.5
ヒュームドシリカ	0	0	1.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
カーボンブラック	19	19	0	0	0	0	0	0	0
可塑剤	18.07	17.73	0	0	0	0	0	0	0
おおよそのイソシアネートインデックス	475	475	400	400	400	400	400	400	400
芳香族イソシアネート基の個数%	100	87	100	92	90	100	89	89	90
脂肪族イソシアネート基の個数%	0	13	0	8	10	0	11	11	10

【0076】

ポリイソシアネート成分Aは、ポリオールA、PPO-B、ポリイソシアネートC、及び可塑剤を合わせ、得られる混合物を一定のイソシアネート含有量となるまで加熱して、可塑化プレポリマーを形成することによって作製される。次いで、可塑化プレポリマーを、ポリイソシアネートA及びカーボンブラックとブレンドする。ポリイソシアネート成分Aは、芳香族イソシアネート基のみを含有する。

【0077】

ポリイソシアネート成分Bは、ポリイソシアネートDもまた可塑化プレポリマーにブレンドされることを除き、同じように作製される。ポリイソシアネート成分Bは、約13個

数パーセントの脂肪族イソシアネート基、及び87個数パーセントの芳香族イソシアネート基を含有する。

【0078】

ポリイソシアネート成分C～Iは、芳香族ポリイソシアネートをポリオール（複数可）と混合し、得られる混合物を一定のイソシアネート含有量となるまで加熱して、プレポリマー分子と未反応出発ポリイソシアネートとの混合物を形成することによって作製される。この混合物は、芳香族イソシアネート基のみを含有する。次いで、各例における混合物を、ポリイソシアネートD（使用される場合）、充填剤、及びヒュームドシリカとブレンドして、ポリイソシアネート成分を生成する。

【0079】

実施例1～8及び比較試料A～Eは、表3に示されるとおりの対応するポリオール及びポリイソシアネート成分を混合することによって作製される。各例において、混合比は、体積で1：1である。おおよそのイソシアネートインデックスは、表3に示されるとおりである。混合は、ポリオール及びポリイソシアネート成分を別個のカートリッジに充填し、静的混合ユニットを備えるダブルカートリッジ適用ガンを使用して、カートリッジから成分を押出することによって実施される。

【0080】

オープンタイムは、ビーズ状の接着剤をポリエチレンフィルム上に押出し、接着剤が木の表面に粘着しなくなるまで、ビーズを木べらで定期的に圧縮することによって測定される。

【0081】

重ね剪断強度測定のための試料は、10×25mmの結合領域を形成するように重なり合う、2つの100×45×0.8mmの洗浄したEコート鋼製パネル間の接着剤の層を形成することによって調製される。接着剤層は、1.5mmの厚さである。接着剤を適用し、試験試料を、室温で組み立てる。各例において、複数の試験標本を調製する。重ね剪断強度は、FHM 8606.00.00または8606.04.00装着デバイスを備えるZwick 1435試験デバイスを使用して、DIN EN 527に従って測定する。測定は、1、2、4、及び24時間の室温硬化後、別個の試験標本上で行う。結果は、表3に示されるとおりである。

【0082】

【表 3】

表 3

実施例 または 比較試 料	ポリオ ール比 較	ポリイ ソシア ネート 比較	イソ イン デッ クス	オー ブン タイ ム、 分	重ね剪断強度、MPa (破壊モード)			
					1 時間	2 時間	4 時間	24 時間
A *	A	A	138	20	0.04 (100% C F)	0.09 (100% C F)	0.18 (50% C F)	1.57 (5% C F)
B *	A	B	136	46	0.03 (100% C F)	0.06 (100% C F)	0.13 (100% C F)	1.41 (50% C F)
C *	B	A	138	45	0.01/ (100% C F)	0.03 (100% C F)	0.11 (100% C F)	1.67 (10% C F)
D *	C	A	139	28	0.03 (100% C F)	0.06 (100% C F)	0.09 (0% C F)	0.55 (0% C F)
E *	C	B	141	70	0 (100% C F)	0.02 (100% C F)	0.06 (100% C F)	0.69 (100% C F)
1	D	C	117	33	0.03 (100% C F)	0.20 (100% C F)	0.36 (100% C F)	2.22 (50% C F)
2	D	D		45	0.01 (100% C F)	0.15 (100% C F)	0.37 (100% C F)	3.45 (50% C F)
3	D	E	127	15	0.02 (100% C F)	0.18 (100% C F)	0.37 (50% C F)	2.28 (0% C F)
4	D	F	129	25	0.04 (100% C F)	0.28 (50% C F)	0.38 (50% C F)	1.94 (50% C F)
5	E	G	136	20	0.06 (100% C F)	1.02 (100% C F)	4.83 (100% C F)	14.06 (100% C F)
6	E	I	115	14	0.16 (100% C F)	1.27 (100% C F)	6.64 (100% C F)	9.11 (100% C F)
7	F	G	141	30	0.01 (100% C F)	0.03 (100% C F)	4.68 (100% C F)	14.06 (100% C F)
8	F	H	152	25	0.04 (100% C F)	0.20 (100% C F)	1.41 (100% C F)	5.14 (100% C F)

比較試料Aは、この試験セットに対するベースライン例を表す。比較試料Aは、周囲硬化ウレタン触媒を伴わずに製剤化され、ジオクチルスズチオグリコレート及びブロックD BU触媒の両方は、ある場合、室温でのゆっくりとした硬化を提供するように設計される、潜在性触媒である。比較試料Aでは、ポリオール成分において、ポリオールAの1当量当たり3当量の1, 4-ブタンジオールが存在する。この系は、20分のオープンタイムを呈するが、予想されるとおり、周囲温度触媒の欠如により、室温で1日硬化された後、非常に小さい剪断強度しか増進させない。

【0084】

比較試料Bは、ほんの一部の芳香族ポリイソシアネートを脂肪族ポリイソシアネートで置き換えることの効果を例示する。オープンタイムはより長い、24時間の室温硬化後の剪断強度は、非常に乏しい。

10

【0085】

比較試料C及びDは、当量対当量基準で、比較試料A製剤における1, 4-ブタンジオールをモノエチレングリコールで置き換えることの効果を例示する。これは、オープンタイムにおける大きい増加をもたらすが、24時間の室温硬化後の剪断強度は、依然として乏しい。比較試料C及びDの結果は、比較試料C～Dからのアミノ化ポリエーテルにおける変化が、わずかであることを更に実証する。一部の脂肪族ポリイソシアネートをこの製剤に含めること（比較試料Eのように）は、やはり、オープンタイムを大幅に増加させるが、室温での非常に乏しい硬化につながる。この効果は、比較試料Bと比較試料Aとを比較することによって見られるものと一致する。

20

【0086】

実施例1～4では、ポリオール成分中の1, 4-ブタンジオールの量は、ポリオールAの1当量当たり5当量に増加される。重要なことに、これらの実施例の各々は、周囲硬化スズ触媒（ジブチルスズメルカプチド）とともに、潜在性アミン触媒を伴って製剤化される。周囲硬化触媒の存在にもかかわらず、実施例1～4のオープンタイムは全て、許容可能な範囲内であり、これらの4つの例のうちの3つにおいては、ベースライン例（比較試料A）のオープンタイムを超過しさえする。実施例1及び4は、それらが脂肪族ポリイソシアネートを含有していないことから、この点に関して特に顕著である。実施例1～4の全ては、24時間の室温硬化後、比較試料A～Eのいずれよりも優れた剪断強度を増進させ、加えて、中間の2及び4時間の硬化時間において、有意により優れた剪断強度を増進した。

30

【0087】

実施例5～8では、ポリオール成分は、ポリオールAの1当量当たり4または5当量のモノエチレングリコールを含有する。これらの実施例は、周囲硬化アミン触媒（トリエチレンジアミン）とともに、潜在性スズ触媒を伴って製剤化される。実施例1～4と同様に、オープンタイムは全て、周囲硬化触媒の存在にもかかわらず、許容可能であり、比較試料Aよりもわずかに少ない～比較試料Aよりもいくらか長い範囲である。硬化時間の各々における剪断強度は、比較試料（及び実施例1～4）のいずれもの数倍である。注目すべきことに、これは、脂肪族ポリイソシアネートの存在にもかかわらず、これは、比較試料において示されるように、剪断強度の非常に乏しい増進につながる傾向がある。

40

【0088】

実施例5～8は全て、高い剪断強度にもかかわらず、凝集破壊モードにおいて不合格である。これは、これらの各々が、基板への非常に強力な結合を形成し、この結合が、接着剤自体よりも強力であることを示す。比較試料A～Eは、非常に低い剪断強度にもかかわらず、主にまたは完全に結合破壊を呈する。これは、基板への乏しい接着を示す。

【0089】

前述の結果は、ポリオール成分中の高いレベルの1, 4-ブタンジオール及び／またはモノエチレングリコールとともに、イソシアネート成分中のポリ（プロピレンオキシド）プレポリマーの存在との組み合わせが、予想外に長いオープンタイムにつながることを示す。これらのオープンタイムは、組成物が周囲温度ウレタン触媒を伴って製剤化されると

50

きでさえ、達成可能であり、これは、剪断強度における迅速な増進に寄与すると考えられる非常に有意な利点である。

【0090】

実施例1－8の接着は、表面粗化した、及び表面粗化されていないCFRP基板試料上で、室温及び昇温硬化の両方を使用して、かつ接着促進剤を使用せずに、評価する。以前に説明されるように、CFRP試験パネルを切断し、接着剤を用いて組み立てる。表面粗化したCFRP試験パネルに関して、粗化は、均一的な光学的外観が達成されるまで、湿润試料上で、320研磨パッドを使用して、表面を手動で研磨することによって行われる。研磨した試料は、試験試料を組み立てる前に、80℃で8時間乾燥させ、室温に冷却させる。室温硬化は、7日間、23℃／50％相対湿度で実施する。昇温硬化は、最初に、32℃／50％相対湿度で1時間、次いで、80℃で約20分硬化させ、続いて、23℃／50％相対湿度で7日間硬化させることによって行う。結果は、表4に示されるとおりである。

【0091】

【表4】

表4

基板／硬化 条件	剪断強度、MPa、破壊モード							
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
表面粗化、 室温硬化	8.2 (100% CF)	8.1 (100% CF)	5.4 (50% CF)	6.8 (50% CF)	12.4 (100% CF)	11.4 (100% CF)	9.2 (100% CF)	14.3 (100% CF)
表面粗化、 昇温硬化	6.9 (100% CF)	6.8 (100% CF)	8.4 (75% CF)	11.3 (95% CF)	12.5 (100% CF)	11.4 (100% CF)	10.0 (100% CF)	11.4 (100% CF)
表面粗化な し、室温硬 化	3.6 (5%CF)	3.3 (0%CF)	3.2 (50% CF)	4.1 (50% CF)	11.4 (100% CF)	13.3 (100% CF)	11.3 (100% CF)	13.3 (100% CF)
表面粗化な し、昇温硬 化	12.7 (90% CF)	8.5 (95% CF)	4.7 (50% CF)	11.3 (90% CF)	12.8 (100% CF)	11.5 (11% CF)	11.1 (100% CF)	11.5 (100% CF)

【0092】

実施例1－8の全てが、室温または昇温で硬化されたかどうかにかかわらず、研磨された温度への優れた接着を呈するが、実施例5－8は、表面粗化した試料上の実施例1－4よりも概して勝る。驚くべきことに、全てが、昇温で硬化されたときに、粗化されていない試料に非常に良好に接着する。実施例5－8は、概して、粗化されていない基板に適用され、かつ室温で硬化されるとき、実施例1－4よりも良好に性能する。実施例5－8は、実際に、全ての例において、非常に高い剪断強度及び所望される凝集破壊を提供する。

(態様)

(態様1)

ポリオール成分及びイソシアネート成分を有する2成分型ポリウレタン接着剤組成物であって、

前記ポリオール成分は、

a) 前記ポリオール成分の重量に基づいて、少なくとも35重量パーセントの、400

～2, 000のヒドロキシル当量及び2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、1つ以上のポリエーテルポリオールであって、前記ポリエーテルポリオール（複数可）は、プロピレンオキシドのホモポリマー、及び70～99重量%のプロピレンオキシドと1～30重量%のエチレンオキシドとのコポリマーから選択される、1つ以上のポリエーテルポリオールと、

b) a)の1当量当たり4～8当量の1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、

c) a)の100重量部当たり0.1～3重量部の、少なくとも2つの第1級及び／または第2級脂肪族アミン基を有する、少なくとも1つの化合物と、

d) 触媒的に有効な量の少なくとも1つのウレタン触媒と、

e) 前記ポリオール成分の重量に基づいて、最大60重量パーセントの少なくとも1つの粒子状充填剤と、を含み、

前記ポリイソシアネート成分は、

前記ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、25～60重量パーセントの、1分子当たり少なくとも2つのイソシアネート基及び500～3,500のイソシアネート当量を有する、少なくとも1つのイソシアネート末端プレポリマーであって、前記プレポリマーは、最大350の分子量を有する、1つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2～4の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ（プロピレンオキシド）の少なくとも1つの700～3000の分子量のホモポリマー、またはi i) i)と、70～99重量パーセントのプロピレンオキシドと1～30重量パーセントのエチレンオキシドとのコポリマーであり、かつ2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する、i)の1重量部当たり最大3重量部の、2,000～8,000の分子量のポリエーテルポリオールとの混合物との反応生成物である、イソシアネート末端プレポリマーと、

前記ポリイソシアネート成分の重量に基づいて、20～50重量パーセントの、最大300のイソシアネート当量、及び1分子当たり2～4個のイソシアネート基を有する、少なくとも1つのポリイソシアネート化合物と、

最大50重量%の少なくとも1つの粒子状充填剤と、を含み、

前記ポリイソシアネート成分の前記イソシアネート当量、及び前記ポリオール成分の1つのイソシアネート反応基当たりの前記当量は、前記ポリイソシアネート成分及び前記ポリオール成分が1：1の体積比で混合されるとき、イソシアネートインデックスが、1.1～1.8であるようなものである、接着剤組成物。

(態様2)

前記ウレタン触媒は、少なくとも1つの潜在性室温触媒と、少なくとも1つの周囲温度硬化触媒と、を含む、態様1に記載の接着剤組成物。

(態様3)

前記1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含む、態様1または2に記載の組成物。

(態様4)

前記1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、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レート、またはこれらの混合物である、態様1～3のいずれか1項に記載の組成物。

(態様5)

前記1つ以上の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レート、またはこれらの混合物である、態様1～4のいずれか1項に記載の組成物。

(態様6)

前記潜在性触媒は、ジアルキルスズチオグリコレート及び酸ブロックアミジン触媒のうちの一方または両方である、態様2に記載の接着剤組成物。

(態様7)

前記酸ブロックアミジン触媒は、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7

10

20

30

40

50

ーエン) または 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノン-5-エンを含む、先行態様のいずれか 1 項に記載の組成物。

(態様 8)

前記ポリオール成分は、a) の 1 当量当たり 4～7 当量の 1 つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤を含む、態様 1～7 のいずれかに記載の接着剤組成物。

(態様 9)

前記ポリオール成分は、モノエチレングリコールを含む、いずれかの先行態様に記載の接着剤組成物。

(態様 10)

前記ポリオール成分は、a) の 1 当量当たり 4～6 当量のモノエチレングリコールを含む、態様 9 に記載の接着剤組成物。

10

(態様 11)

前記イソシアネート末端プレポリマーは、最大 350 の分子量を有する 1 つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2～4 の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ(プロピレンオキシド)の少なくとも 1 つの 700～3,000 の分子量のホモポリマーとの反応生成物である、いずれかの先行態様に記載の接着剤組成物。

(態様 12)

前記ポリオール成分及び前記ポリイソシアネート成分は各々、可塑剤を欠いている、いずれかの先行態様に記載の接着剤組成物。

(態様 13)

20

前記ポリオール成分及び前記ポリイソシアネート成分は各々、炭素粒子を欠いている、いずれかの先行態様に記載の接着剤組成物。

(態様 14)

最大 300 のイソシアネート当量、及び 1 分子当たり 2～4 個のイソシアネート基を有する、ポリイソシアネート化合物は、少なくとも 1 つの脂肪族ポリイソシアネート化合物と、少なくとも 1 つの芳香族ポリイソシアネート化合物との混合物である、いずれかの先行態様に記載の接着剤組成物。

(態様 15)

いずれかの先行態様に記載の 2 成分型ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される、硬化した接着剤。

30

(態様 16)

2 つの基板を結合させる方法であって、2 つの基板の間の結合線で態様 1～14 のいずれかに記載の 2 成分型ポリウレタン接着剤の層を形成することと、前記層を前記結合線で硬化して、前記基板の各々に結合された硬化した接着剤を形成することと、を含む、方法。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 62/316,677

(32)優先日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(31)優先権主張番号 62/181,359

(32)優先日 平成27年6月18日(2015.6.18)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 ステファン・シュマトロッシュ

スイス連邦 ホルゲン ツェーハー 8810 バッハトーベルストラッセ 3

(72)発明者 リオーナ・カデラス

スイス連邦 ホルゲン ツェーハー 8810 バッハトーベルストラッセ 3

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特表2010-534741(JP, A)

特表2014-502644(JP, A)

特表2018-522096(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10