

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6374868号
(P6374868)

(45) 発行日 平成30年8月15日 (2018. 8. 15)

(24) 登録日 平成30年7月27日 (2018. 7. 27)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/66 (2006. 01)

C O 8 G 18/66 O 4 O

C O 8 G 18/76 (2006. 01)

C O 8 G 18/76

C O 9 J 175/04 (2006. 01)

C O 9 J 175/04

C O 9 J 175/08 (2006. 01)

C O 9 J 175/08

請求項の数 28 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2015-531520 (P2015-531520)
 (86) (22) 出願日 平成25年9月5日 (2013. 9. 5)
 (65) 公表番号 特表2015-535861 (P2015-535861A)
 (43) 公表日 平成27年12月17日 (2015. 12. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/068384
 (87) 国際公開番号 W02014/040909
 (87) 国際公開日 平成26年3月20日 (2014. 3. 20)
 審査請求日 平成28年9月2日 (2016. 9. 2)
 (31) 優先権主張番号 12184557. 2
 (32) 優先日 平成24年9月14日 (2012. 9. 14)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 504274505
 シーカ・テクノロジー・アーゲー
 スイス・CH-6340・バール・ツァーゲ
 ルシュトラッセ・50
 (74) 代理人 110000796
 特許業務法人三枝国際特許事務所
 (72) 発明者 ケルヒ シュテフェン
 スイス国 シーエイチー 8102 オーベ
 レンクシュトリンゲン ファブリクシュト
 ラーセ 2
 (72) 発明者 デュルナイ ヴォルフガング
 ドイツ国 72574 パート ウーラッ
 ハ ヘルダーリンシュトラッセ 9

審査官 佐久 敬

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 とりわけ粘塑性構造用接着剤として又はキャストニング化合物としての使用に好適な2剤型ポリウレタン組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオール剤 K 1 とポリイソシアネート剤 K 2 とからなる 2 剤型ポリウレタン組成物であって、

前記ポリオール剤 K 1 が、

110 mg KOH / g ~ 200 mg KOH / g の OH 価を有する、リシナス油とケトン樹脂との、少なくとも 1 種の反応生成物 A 1 と、

少なくとも 1 種の脂肪族トリオール A 2 とを含み、

前記ポリイソシアネート剤 K 2 が、

少なくとも 1 種の芳香族ポリイソシアネート B 1 を含み、

K 1 に占める A 1 の重量パーセントの、K 1 に占める A 2 の重量パーセントに対する比 (A 1 / A 2) が 4 ~ 50 であり、前記芳香族ポリイソシアネート B 1 の NCO 基全てと、(A 1 + A 2) の合計の OH 基全てとの比が 1.15 : 1 ~ 0.85 : 1 であり、

前記脂肪族トリオール A 2 が、

1, 2, 3 - プロパントリオール、及び / 又は、

1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、及び / 又は、

170 g / mol ~ 500 g / mol のモル質量、及び 400 mg KOH / g ~ 1100 mg KOH / g の OH 価を有する、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールであり、

(A 1 + A 2) の OH 基全ての合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の OH 基全ての

10

20

合計の90%以上である、2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項2】

前記脂肪族トリオールA2が、1,2,3-プロパントリオールであることを特徴とする、請求項1に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項3】

前記脂肪族トリオールA2が、1,1,1-トリメチロールプロパンであることを特徴とする、請求項1に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項4】

前記脂肪族トリオールA2が、 $170\text{ g/mol} \sim 500\text{ g/mol}$ のモル質量、及び $400\text{ mg KOH/g} \sim 1100\text{ mg KOH/g}$ のOH価を有する、1,1,1-トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールのみからなることを特徴とする、請求項1に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

10

【請求項5】

K1に占めるA1の重量パーセントの、K1に占めるA2の重量パーセントに対する比($A1/A2$)が、35~4であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項6】

K1に占めるA1の重量パーセントの、K1に占めるA2の重量パーセントに対する比($A1/A2$)が、20~4であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

20

【請求項7】

K1に占めるA1の重量パーセントの、K1に占めるA2の重量パーセントに対する比($A1/A2$)が、14~4であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項8】

K1に占めるA1の重量パーセントの、K1に占めるA2の重量パーセントに対する比($A1/A2$)が、50~20であることを特徴とする、請求項1~7のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項9】

K1に占めるA1の重量パーセントの、K1に占めるA2の重量パーセントに対する比($A1/A2$)が、50~35であることを特徴とする、請求項1~7のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

30

【請求項10】

前記芳香族ポリイソシアネートB1が、MDI及び/又はTDIの総重量に対して、モノマーのMDIを40重量%以上有する、MDI、及び/又は、

モノマーのTDIを40重量%以上有する、TDI、のみからなることを特徴とする、請求項1~9のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項11】

前記2剤型ポリウレタン組成物中、($A1 + A2$)に由来するものでないOH基の合計が、前記2剤型ポリウレタン組成物のOH基全ての合計に対して、5%以下であることを特徴とする、請求項1~10のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

40

【請求項12】

前記2剤型ポリウレタン組成物中、($A1 + A2$)に由来するものでないOH基の合計が、前記2剤型ポリウレタン組成物のOH基全ての合計に対して、2%以下であることを特徴とする、請求項1~10のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

【請求項13】

前記2剤型ポリウレタン組成物中、($A1 + A2$)に由来するものでないOH基の合計が、前記2剤型ポリウレタン組成物のOH基全ての合計に対して、1%以下であることを特徴とする、請求項1~10のいずれか一項に記載の2剤型ポリウレタン組成物。

50

【請求項 1 4】

前記 2 剤型ポリウレタン組成物中、(A 1 + A 2) に由来するものでない O H 基の合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の O H 基全ての合計に対して、0.5 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 1 5】

前記 2 剤型ポリウレタン組成物中、B 1 に由来するものでない N C O 基の合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の N C O 基全ての合計に対して、5 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 1 6】

前記 2 剤型ポリウレタン組成物中、B 1 に由来するものでない N C O 基の合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の N C O 基全ての合計に対して、2 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

10

【請求項 1 7】

前記 2 剤型ポリウレタン組成物中、B 1 に由来するものでない N C O 基の合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の N C O 基全ての合計に対して、1 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 1 8】

前記 2 剤型ポリウレタン組成物中、B 1 に由来するものでない N C O 基の合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の N C O 基全ての合計に対して、0.5 % 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

20

【請求項 1 9】

A 1 と A 2 との合計の割合が、前記ポリオール剤 K 1 の総重量に対して、90 重量 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 2 0】

A 1 と A 2 との合計の割合が、前記ポリオール剤 K 1 の総重量に対して、95 重量 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 2 1】

A 1 と A 2 との合計の割合が、前記ポリオール剤 K 1 の総重量に対して、99 重量 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

30

【請求項 2 2】

前記芳香族ポリイソシアネート B 1 の割合が、前記ポリイソシアネート剤 K 2 の総重量に対して、90 重量 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 2 3】

前記芳香族ポリイソシアネート B 1 の割合が、前記ポリイソシアネート剤 K 2 の総重量に対して、95 重量 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

40

【請求項 2 4】

前記芳香族ポリイソシアネート B 1 の割合が、前記ポリイソシアネート剤 K 2 の総重量に対して、99 重量 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物。

【請求項 2 5】

接着方法であって、

請求項 1 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物のポリオール剤 (K 1) と、ポリイソシアネート剤 (K 2) とを混合する工程と、

前記混合したポリウレタン組成物を、互いに接着させる基体表面の少なくとも一方に塗布する工程と、

50

オープンタイム内に貼り合わせる工程と、
前記ポリウレタン組成物を硬化させる工程と、
を含む、接着方法。

【請求項 26】

接合部及び基体内の亀裂を非確動的に充填する方法であって、

- a) 請求項 1 ~ 24 のいずれか一項に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物のポリオール剤 (K1) とポリイソシアネート剤 (K2) とを混合する工程と、
- b) 前記混合したポリウレタン組成物を、2 つの基体間の橋渡しとなる前記接合部に、又は基体の表面上の充填すべき前記亀裂に塗布する工程と、
- c) 前記接合部又は前記亀裂において前記ポリウレタン組成物を硬化させる工程と、を含む、接合部及び基体内の亀裂を非確動的に充填する方法。

10

【請求項 27】

請求項 25 に記載の方法により接着された、接着物品。

【請求項 28】

請求項 26 に記載の方法により充填された、組成物を充填した物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2 剤型ポリウレタン組成物、特に、粘塑性構造用 2 剤型ポリウレタン接着剤及び / 又はポッティング化合物の分野に関する。

20

【背景技術】

【0002】

ポリオール及びポリイソシアネートを基本成分とする 2 剤型ポリウレタン接着剤が長く使用されてきた。2 剤型ポリウレタン接着剤は、混合後急速に硬化するため、比較的大きな力をすぐに吸収して伝達できるという利点を有する。しかしながら、かかる接着剤は耐力構造の要素となるため、構造用接着剤として使用するために、かかる接着剤には強度及び伸展性の観点から厳しい要件が課されている。

【0003】

とりわけ、構造結合に関する高い強度にもかかわらず、高い伸展性を有する接着剤に対する需要が存在している。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

そのため、本発明の課題は、2 剤型ポリウレタン組成物、とりわけ、高い強度と同時に、高い伸長を有する、構造用 2 剤型ポリウレタン接着剤を提供することである。これは、請求項 1 に記載の 2 剤型ポリウレタン組成物によって可能となる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

驚くべきことに、本発明による 2 剤型ポリウレタン組成物は弾性を失うことなく硬化材料の高い強度を実現する。

40

【0006】

本発明の更なる態様は、追加の独立項の主題事項である。本発明のとりわけ好ましい実施形態は、従属項の主題事項である。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】実施例の結果を示す図面である。

【図 2】実施例の結果を示す図面である。

【図 3】実施例の結果を示す図面である。

【図 4】実施例の結果を示す図面である。

【発明を実施するための形態】

50

【0008】

本発明は、ポリオール剤 K 1 とポリイソシアネート剤 K 2 とからなる 2 剤型ポリウレタン組成物であって、

前記ポリオール剤 K 1 が、

110 mg KOH / g ~ 200 mg KOH / g の OH 価を有する、リシナス油 (ricinus oil) とケトン樹脂との少なくとも 1 種の反応生成物 A 1 と、

少なくとも 1 種の脂肪族トリオール A 2 とを含み、

前記ポリイソシアネート剤 K 2 が、

少なくとも 1 種の芳香族ポリイソシアネート B 1 を含み、

重量パーセント比 (A 1 / A 2) が 4 ~ 50 であり、前記芳香族ポリイソシアネート B 1 の NCO 基全てと、(A 1 + A 2) の合計の OH 基全てとの比が 1.15 : 1 ~ 0.85 : 1 であり、

前記脂肪族トリオール A 2 が、

1, 2, 3 - プロパントリオール、及び / 又は、

1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、及び / 又は、

170 g / mol ~ 500 g / mol の分子量、及び 400 mg KOH / g ~ 1100 mg KOH / g の OH 価を有する、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールであり、

(A 1 + A 2) の OH 基全ての合計が、前記 2 剤型ポリウレタン組成物の OH 基全ての合計の 90 % 以上である、2 剤型ポリウレタン組成物に関する。

【0009】

本発明のポリオール剤 K 1 は、110 mg KOH / g ~ 200 mg KOH / g の OH 価を有する、リシナス油とケトン樹脂との少なくとも 1 種の反応生成物 A 1 を含む。

【0010】

155 mg KOH / g ~ 190 mg KOH / g の OH 価が好ましい。さらに、ポリオール剤 K 1 は 300 g / eq ~ 400 g / eq の OH 当量を有することが好ましい。

【0011】

かかるポリエーテル及び / 又はポリエステルポリオールとしては、リシナス油とケトン樹脂との反応生成物、好ましくは例えば、リシナス油とシクロヘキサノンに基づくケトン樹脂との反応生成物、例えばとりわけ、Bayer によりデスモフェン (Desmophen) (登録商標) 1150 という名称で、及び Cognis により Sovermol 805 という名称で販売されているものを使用することが好ましい。

【0012】

「リシナス油」という用語 (リシナス油又はヒマシ油とも称される) は、本明細書中、とりわけ、CD Roempp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme Verlag に記載されているようなリシナス油を指すと理解される。

【0013】

「ケトン樹脂」という用語は、本明細書中、とりわけ、CD Roempp Chemie Lexikon, Version 1.0, Thieme Verlag に記載されているようなケトン樹脂を意味すると理解される。

【0014】

本発明のポリオール剤 K 1 は、少なくとも 1 種の脂肪族トリオール A 2 とを含み、該脂肪族トリオール A 2 が、

1, 2, 3 - プロパントリオール、及び / 又は、

1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、及び / 又は、

170 g / mol ~ 500 g / mol の分子量、及び 400 mg KOH / g ~ 1100 mg KOH / g の OH 価を有する、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールである。

【0015】

脂肪族トリオール A 2 が 1, 2, 3 - プロパントリオール (グリセロールとも称される) である場合、これは、結果として、トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエー

10

20

30

40

50

テルポリオールと比べてより高い引張強度が得られる点で有利である。

【 0 0 1 6 】

好適な 1, 2, 3 - プロパントリオールは、ecoMotion GmbH (Germany) 社から市販されている。

【 0 0 1 7 】

脂肪族トリオール A₂ が 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン (トリメチロールプロパン又は 2 - (ヒドロキシルメチル) - 2 - エチルプロパン - 1, 3 - ジオールとも称される) である場合、これは、結果として、1, 2, 3 - プロパントリオールと比べて、またトリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールと比べてより高い引張強度及び E 率 (E moduli : 弾性率) (伸長範囲 0.5 % ~ 5 %) が得られる点で有利である。

10

【 0 0 1 8 】

好適な 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンは、例えば Perstorp 社から市販もされている。

【 0 0 1 9 】

脂肪族トリオール A₂ が、170 g/mol ~ 500 g/mol、とりわけ 175 g/mol ~ 400 g/mol、好ましくは 175 g/mol ~ 350 g/mol の分子量、及び、DIN 53 240 に従って測定される、400 mg KOH/g ~ 1100 mg KOH/g、とりわけ 500 mg KOH/g ~ 1000 mg KOH/g、好ましくは 520 mg KOH/g ~ 980 mg KOH/g の OH 価を有する、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールのみからなる場合、これは、結果として、(A₁/A₂) 比の低減を伴って、とりわけ重量パーセント比 (A₁/A₂) が 4 ~ 9 である場合に、1, 2, 3 - プロパントリオール及び 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンと比べてより高い E 率 (伸長範囲 0.05 % ~ 0.25 %) が得られる点で有利である。

20

【 0 0 2 0 】

1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールは好ましくは、アルコキシ化 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、とりわけエトキシ化又はプロポキシ化 1, 1, 1 - トリメチロールプロパン、最も好ましくはプロポキシ化 1, 1, 1 - トリメチロールプロパンである。

30

【 0 0 2 1 】

好適な、1, 1, 1 - トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールは、例えば、Bayer Material Science (Germany) からデスモフェン (Desmophen) (登録商標) 4011 T という商品名で、又は BASF (Germany) からルプラノール (Lupranol) (登録商標) 3903 という商品名で市販もされている。

【 0 0 2 2 】

本発明のポリイソシアネート剤 K₂ は、少なくとも 1 種の芳香族ポリイソシアネート B₁ を含む。

【 0 0 2 3 】

好適な芳香族ポリイソシアネート B₁ は、特にモノマーの (monomeric) ジ - 又はトリイソシアネート、並びに、モノマーのジ - 又はトリイソシアネートのオリゴマー、ポリマー及び誘導体、並びに、それらの任意の混合物である。

40

【 0 0 2 4 】

好適な芳香族のモノマーのジ - 又はトリイソシアネートは、特に、2, 4 - 及び 2, 6 - トルイレンジイソシアネート並びにこれらの異性体の任意の混合物 (TDI)、4, 4' - 、2, 4' - 及び 2, 2' - ジフェニルメタンジイソシアネート並びにこれらの異性体の任意の混合物 (MDI)、1, 3 - 及び 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 1, 4 - ジイソシアナトベンゼン、ナフタレン 1, 5 - ジイソシアネート (NDI)、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニル (TODI)、ジアニシジンジイソシアネート (DADI)、1, 3, 5 - トリス - (イソ

50

シアナトメチル)ベンゼン、トリス-(4-イソシアナトフェニル)メタン、並びにトリス-(4-イソシアナトフェニル)チオホスフェートである。好ましい芳香族のモノマーのジ-又はトリイソシアネートは、MDI及び/又はTDI由来である。

【0025】

上述のモノマーのジ-及びトリイソシアネートの好適なオリゴマー、ポリマー及び誘導体は、特にMDI及びTDI由来である。このうち、特に好適なものは、市販型、TDIオリゴマー、例えば、デスモダル(Desmodur)(登録商標)IL(Bayerによる)であり、さらに好適なものは、MDIと、MDI誘導体、例えば、特にデスモダル(Desmodur)(登録商標)CD、デスモダル(Desmodur)(登録商標)PF、デスモダル(Desmodur)(登録商標)PC(全てBayerによる)等の商品名で知られるMDIカルボジイミド又はMDIウレトン(ureton)イミンとの混合物、並びにMDIと、デスモダル(Desmodur)(登録商標)VL、デスモダル(Desmodur)(登録商標)VL50、デスモダル(Desmodur)(登録商標)VL R10、デスモダル(Desmodur)(登録商標)VL R20、デスモダル(Desmodur)(登録商標)VH 20 N及びデスモダル(Desmodur)(登録商標)VKS 20 F(全てBayerによる)、アイソネート(Isonate)(登録商標)M 309、ボラネート(Voranate)(登録商標)M 229及びボラネート(Voranate)(登録商標)M 580(全てDowによる)、又はルプラナート(Lupranat)(登録商標)M 10 R(BASFによる)等の商品名で入手可能なMDI同族体(ポリメリックMDI又はPMDI)との混合物である、室温で液体のMDIの形態(いわゆる「変性MDI」)である。実際には、上述のオリゴマーのポリイソシアネートは、通常、異なる程度のオリゴマー化及び/又は化学構造を有する物質の混合物である。オリゴマーのポリイソシアネートは、平均NCO官能性2.1~4.0を有することが好ましい。

【0026】

MDI及び/又はTDIの総重量に対して、モノマーのMDI及び/又はモノマーのTDIを40重量%以上含む、MDI及び/又はTDIを芳香族ポリイソシアネートB1として用いることが好ましい。

【0027】

さらに、B1に由来するものでないNCO基の合計が、2剤型ポリウレタン組成物のNCO基全ての合計に対して、5%以下、とりわけ2%以下、特に好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下であることが有利である。

【0028】

重量パーセント比(A1/A2)は4~50である。

【0029】

重量パーセント比(A1/A2)が4未満である場合、これは、結果として、破断伸びが小さすぎるために、得られる組成物が、接着剤又はポッティング化合物として適さない点で不都合である。

【0030】

重量パーセント比(A1/A2)が50を超える場合、これは、結果として、E率が小さすぎるために、得られる組成物が、接着剤又はポッティング化合物として適さない点で不都合である。

【0031】

重量パーセント比(A1/A2)が、35~4、とりわけ20~4、特に好ましくは14~4である場合、これは、結果として、高い引張強度が得られる点で有利である。

【0032】

重量パーセント比(A1/A2)が、50~20、とりわけ50~35である場合、これは、結果として、高い破断伸びが得られる点で有利である。

【0033】

重量パーセント比(A1/A2)が、35~4、とりわけ14~4である場合、これは

、結果として、高いE率（伸長範囲0.05%～0.25%）が得られる点で有利である。

【0034】

脂肪族トリオールA2が1,1,1-トリメチロールプロパンであり、かつ重量パーセント比（A1/A2）が、35～4、とりわけ20～4、特に好ましくは14～4である場合、これは、結果として、高い引張強度が得られる点で有利である。

【0035】

同様の有利な高い引張強度を得るために、

1,2,3-プロパントリオールの場合には、35～4の重量パーセント比（A1/A2）が有利であり、

トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールの場合には、14～4、とりわけ10～4の重量パーセント比（A1/A2）が有利である。

【0036】

脂肪族トリオールA2が1,1,1-トリメチロールプロパンであり、かつ重量パーセント比（A1/A2）が、50～35である場合、これは、結果として、高い破断伸びが得られる点で有利である。

【0037】

同様の有利な高い破断伸びを得るために、

1,2,3-プロパントリオールの場合には、50～35の重量パーセント比（A1/A2）が有利であり、

トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールの場合には、50～10、とりわけ50～20、好ましくは50～30の重量パーセント比（A1/A2）が有利である。

【0038】

脂肪族トリオールA2が1,1,1-トリメチロールプロパンであり、かつ重量パーセント比（A1/A2）が、35～4、とりわけ20～4、とりわけ好ましくは14～4である場合、これは、結果として、高いE率（伸長範囲0.5%～5%）が得られる点で有利である。

【0039】

同様の有利な高いE率を得るために、

1,2,3-プロパントリオールの場合には、35～4、とりわけ20～4、特に好ましくは14～4の重量パーセント比（A1/A2）が有利である。

【0040】

脂肪族トリオールA2が1,1,1-トリメチロールプロパンであり、かつ重量パーセント比（A1/A2）が、35～4、とりわけ20～4である場合、これは、結果として、高いE率（伸長範囲0.5%～0.25%）が得られる点で有利である。

【0041】

同様の有利な高いE率を得るために、

1,2,3-プロパントリオールの場合には、35～4の重量パーセント比（A1/A2）が有利であり、

トリメチロールプロパンを基本構成とするポリエーテルポリオールの場合には、35～4、とりわけ20～4、好ましくは15～4、特に好ましくは10～4の重量パーセント比（A1/A2）が有利である。

【0042】

芳香族ポリイソシアネートB1のNCO基全てと、（A1+A2）の合計におけるOH全てとの比は、1.15:1～0.85:1である。芳香族ポリイソシアネートB1のNCO基全てと、（A1+A2）の合計におけるOH全てとの比は、好ましくは1.1:1～0.9:1である。上記の比は、言及される基のモル比を意味すると理解される。

【0043】

2剤型ポリウレタン組成物中、（A1+A2）のOH基全ての合計は、2剤型ポリウレ

10

20

30

40

50

タン組成物のOH基全ての合計の90%以上である。

【0044】

好ましくは2剤型ポリウレタン組成物中、(A1 + A2)のOH基全ての合計は、2剤型ポリウレタン組成物のOH基全ての合計の95%以上、とりわけ98%以上、特に好ましくは99%以上、最も好ましくは99.5%以上である。これは、引張強度及びE率に関する高い値に寄与する。

【0045】

2剤型ポリウレタン組成物は好ましくは、(A1 + A2)に由来するものでないOH基を実質的に含まない。この場合、「実質的に含まない」という用語は、(A1 + A2)に由来するものでないOH基の合計が、2剤型ポリウレタン組成物のOH基全ての合計に対して、5%以下、とりわけ2%以下、特に好ましくは1%以下、最も好ましくは0.5%以下であることを意味する意図である。これは、引張強度及びE率に関する高い値に寄与する。

【0046】

2剤型ポリウレタン組成物は、以下の物質のOH基を実質的に含まないのが好ましい：
ポリエーテル及び/又はポリエステルポリオール、
(1, 2, 3 - プロパンジオールを除く) 120 g/mol ~ 3000 g/mol の分子量を有する低分子量ポリオール、とりわけ、
(1, 2, 3 - プロパントリオールを除く) 120 g/mol ~ 2000 g/mol の分子量を有する低分子量脂肪族トリオール。

【0047】

様々なタイプのかかる低分子量脂肪族トリオールが存在する。例えば、それらは、ウレタン基及び/又は尿素基及び/又はエーテル基を含有するものであってもよい。トリオールの形状は広く異なるものであってもよい。例えば、星型又はくし型のトリオールが可能である。さらに、第一級及び第二級ヒドロキシル基が両方ともトリオール中に存在することも可能である。例えば、上述の低分子量脂肪族トリオールは、脂肪族トリイソシアネート、とりわけイソシアヌレートから得られるものであってもよく、これは、任意に脂肪族ジイソシアネート及び脂肪族ジオールによる更なる後伸長により、過剰な脂肪族ジオール、とりわけポリエーテルジオールの下、3つのジイソシアネート分子から形成される。低分子量脂肪族トリオールの更なる例は、低分子量脂肪族トリオール、例えばトリメチロールプロパン又はグリセロール、及び脂肪族ジイソシアネートから、並びに、脂肪族ジオールとのその後の反応により得ることができる。低分子量脂肪族トリオールのその他の例は、低分子量脂肪族トリオール、例えばトリメチロールプロパン又はグリセロールのアルコキシル化反応の生成物である。

120 g/mol ~ 2000 g/mol の分子量を有する低分子量ジオール、
120 g/mol ~ 3000 g/mol の分子量を有する、5つ~8つのヒドロキシル基を有する低分子量ポリオール。典型的に、かかるポリオールは、糖アルコール、及び対応する数のOH基を含む、糖アルコールを基本構成としたポリオール、とりわけ、ペンチトール若しくはヘキシトール、又は二糖を基本構成とするポリオールである。対応する糖も使用することができる。

【0048】

A1とA2との合計の割合が、ポリオール剤K1の総重量に対して、90重量パーセント以上、とりわけ95重量パーセント以上、特に99重量パーセント以上であるのが好ましい。

【0049】

芳香族ポリイソシアネートB1の割合が、ポリイソシアネート剤K2の総重量に対して、90重量パーセント以上、とりわけ95重量パーセント以上、特に好ましくは99重量パーセント以上であるのが好ましい。

【0050】

剤K1及び剤K2は、剤K1と剤K2との体積比が1:3 ~ 3:1、とりわけ1:2 ~

10

20

30

40

50

2 : 1 となるように有利に配合される。特に好ましくは、この比が約 1 : 1 である。

【 0 0 5 1 】

剤 K 1 及び剤 K 2 はともに、既に言及した成分に加えて、ポリウレタン化学の当業者に既知の、その他の成分を含んでもよい。これらは、一方の剤のみに又は両方の剤に存在するものであってもよい。このような更なる成分として、例えば、溶媒、可塑剤及び / 又は増量剤、特にカーボンブラック、チョーク、タルク、バライト、フィロケイ酸塩等のフィラー、特にトリアルコキシシラン等の接着促進剤、非晶質ケイ酸等のチキソトロップ剤、ゼオライト等の乾燥剤、並びに着色顔料を使用することができる。

【 0 0 5 2 】

ポリウレタン接着剤の当業者が知っているように、剤の生成中、とりわけポリイソシアネート剤 K 2 に関して、それらの剤が可能な限り水を含まないこと、及び湿気を排除した状態で剤が取り扱われることを確認する必要がある。

【 0 0 5 3 】

剤 K 1 及び剤 K 2 は、使用前に別々に貯蔵して、使用時又は使用の直前にだけ混ぜ合わせる。剤は、互いに分離した 2 つのチャンバーからなるパッケージ内に、具体的には、ポリオール剤 K 1 が一方のチャンバー内にあり、かつポリイソシアネート剤 K 2 が他方のチャンバー内にあるようなものが有利である。剤 K 1 及び剤 K 2 は、パッケージのチャンバー内に充填され、気密及び水密 (moisture-tight) に封止される。

【 0 0 5 4 】

更なる態様において、本発明は、互いに分離した 2 つのチャンバーを有するパッケージングと、2 剤型ポリウレタン組成物とからなるパッケージを含む。

【 0 0 5 5 】

この種の好ましいパッケージは、一方では、2 つの管状チャンバーが隣り合うか、又は重ね入れられるように配置される隣り合う二重カートリッジ又は同軸カートリッジであり、ピストンによって気密及び水密に封止される。

【 0 0 5 6 】

大量の使用に関して、とりわけ工業生産における使用に関して、剤 K 1 及び剤 K 2 は、ドラム又はブリキのペール缶 (hobcock) 内に有利に充填されて、貯蔵される。この場合、剤は、工業生産において 2 剤型接着剤のために通常用いられるような輸送ポンプにより混合装置のラインを通して投与される。

【 0 0 5 7 】

いずれのパッケージにおいても、少なくともポリイソシアネート剤 K 2 が気密及び水密に封止される結果、2 つの剤が長期間、すなわち、典型的には 6 ヶ月を超えて貯蔵することができることが重要である。

【 0 0 5 8 】

記載される 2 剤型ポリウレタン組成物は有利なことに、繊維複合体 (複合体) 用の接着剤又マトリックス樹脂、ポッティング化合物、接着剤、被覆材 (cover)、コーティング、塗料、ラッカー又は封止材として有用である。

【 0 0 5 9 】

更なる態様において、本発明は接着方法を含む。

【 0 0 6 0 】

この接着方法は、
上記の剤 K 1 と剤 K 2 とを混合する工程と、
混合したポリウレタン組成物を、互いに接着させる基体表面の少なくとも一方に塗布する工程と、
オープンタイム内に貼り合わせる工程と、
ポリウレタン組成物を硬化させる工程と、
を含む。

【 0 0 6 1 】

混合は典型的に、スタティックミキサー又はダイナミックミキサーを用いて行う。

【0062】

混合したポリウレタン組成物を、互いに接着させる基体表面の少なくとも一方に塗布する。接着する基体は好ましくは、金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック及び繊維強化プラスチック、とりわけ、金属及び繊維強化プラスチックからなる群から選択される材料を含むか又はそれらのみからなる。

【0063】

典型的に、互いに接着する2つの基体が存在する。接合相手、すなわち第2の基体は、第1の基体と同じであっても、異なるものであってもよい。接着剤の塗布は、第1及び/又は第2の接合相手に行うことができる。接着剤の塗布後、オープンタイム内に接合相手を貼り合わせる。貼り合わせた後、ポリウレタン組成物の硬化が起こる。

10

【0064】

このようにして、接合相手の複合体が形成される。非確動的に(non-positive)、接着剤によってこれらの接合相手がつなぎ合わされる。

【0065】

上記のプロセスは、接着物品、とりわけ、基体として金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック及び繊維強化プラスチック、とりわけ、金属及び繊維強化プラスチックを含む接着物品をもたらす。このような物品は、本発明の更なる態様である。

【0066】

ポリウレタン組成物は好ましくは、構造用接着剤として使用される。このため、更なる態様において、本発明は、接着剤として、とりわけ構造用接着剤としての2剤型ポリウレタン組成物の使用を含む。

20

【0067】

好ましくは、室温で硬化状態にあるこのような構造用接着剤は、5 MPa以上、とりわけ6 MPa以上の引張強度を有する。好ましくは、室温で硬化状態において、構造用接着剤は、30%以上、とりわけ60%以上の破断伸びを有する。好ましくは、室温で硬化状態において、構造用接着剤は、10 MPa以上のE率を有する。これらの機械値は後続の実施例に記載するように測定するものである。

【0068】

本発明によるポリウレタン組成物の使用にかかる典型例は、自動車製造及び軽量構造におけるものである。ここで、硬化した接着剤は、耐力構造(bearing structure)の一部となるため、機械特性に厳しい要件が課される重要な接合要素をなすものである。本発明は、これらの厳しい要件を最適に満たすものである。

30

【0069】

更なる態様において、本発明は、接合部及び基体内の亀裂を非確動的に充填する方法であって、

- a) 前記ポリオール剤K1と、前記ポリイソシアネート剤K2とを混合する工程と、
 - b) 前記混合したポリウレタン組成物を、2つの基体間の橋渡しとなる前記接合部に、又は基体の表面上の充填すべき前記亀裂に塗布する工程と、
 - c) 前記接合部又は前記亀裂において前記ポリウレタン組成物を硬化させる工程と、
- を含む、接合部及び基体内の亀裂を非確動的に充填する方法を含む。

40

【0070】

上記の方法は、基体として、金属、プラスチック、木材、ガラス、セラミック及び繊維強化プラスチック、とりわけ、金属及び繊維強化プラスチックを備える、充填された物品、とりわけ接着物品をもたらす。このような物品は本発明の更なる態様である。更なる態様において、本発明はこのような充填された物品を含む。

【0071】

好ましくは、ポリウレタン組成物は、ポッティング化合物として、とりわけ電子部品ポッティング化合物(electro-potting compound)として使用される。したがって更なる態様において、本発明は、ポッティング化合物として、とりわけ電子部品ポッティング化合物としての、2剤型ポリウレタン組成物の使用を含む。

50

【 0 0 7 2 】

好ましくは、室温で硬化状態にあるこのようなポッティング化合物は、10 MPa以上の引張強度を有する。好ましくは、室温で硬化状態にあるポッティング化合物は、50%以上、とりわけ80%以上の破断伸びを有する。好ましくは、室温で硬化状態にあるこのようなポッティング化合物は、100 MPa以上の（伸長範囲0.05%～0.25%）を有する。ここで、これらに挙げた機械値は後続の実施例に記載するように測定するものである。

【 0 0 7 3 】

本発明によるポリウレタン組成物の使用にかかる典型例は、電子部品ポッティング組成物の分野に見られる。

10

【実施例】

【 0 0 7 4 】

表1に実施例として示される、組成物2～5及び7～14及び16～19は、本発明による実施例であるのに対し、実施例1、6及び15は参考例である。

【 0 0 7 5 】

剤K1の生成のために、剤A1、及び剤A2-1、又はA2-2、又はA2-3、又はA2-4、並びに1重量パーセント（剤K1の総重量に対して）の乾燥剤（プルモル（PURMOL）（登録商標）分子篩、Zeochem AG（Switzerland））を、表2に示されるA1/A2比に従って重量測定法により秤量し、Speed Mixer（DAC 150 FV、Hauschild）において3000 rpmで30秒間混合した。

20

【 0 0 7 6 】

続いて、表2に従って剤K2（B1）を重量測定法により量り取って、剤K1に添加し、Speed Mixerにおいて3000 rpmで30秒間混合した。剤K1及び剤K2を、いずれの場合にも1.07のNCO/OH比となるようなK1：K2の重量比で混合した。続いて、混合した組成物を、直径20 cmのテフロン（登録商標）皿に注ぎ入れ、固め、厚さ2 mmのサンプルをそれらから得た。

【 0 0 7 7 】

表2中、使用する（また表1に示される）原材料は「X」でマークし、それらを、実施例1～実施例9について上記のように混合した。よって、例えば実施例2を生成するためには、65.26 gのデスモフェン（Desmophen）（登録商標）1150、1.36 gの1,2,3-プロパントリオール、及び0.68 gのプルモル（Purmol）（登録商標）分子篩粉末を互いに混合し（Speed mixerにおいて3000 rpmで3分間）、33.71 gのMDI（ビスマスとネオデカン酸亜鉛とをベースとする触媒の1重量%の1%溶液を含むデスモダル（Desmodur）（登録商標）VKS 20）と混合した後（Speed mixerにおいて3000 rpmで1分間）、硬化させた。

30

【 0 0 7 8 】

測定

混合した剤K1及び剤K2を、ISO 527、パート2、1Bに従ってダンベルの形状の試料にし、25℃で24時間、その後80℃で3時間硬化させた。

40

【 0 0 7 9 】

25℃における24時間の調整時間後、ISO 527に従ってこのように製造した試験試料のE率1（伸長範囲0.5%～5%）、E率2（伸長範囲0.05%～0.25%）、引張強度（ZF）及び破断伸び（BD）を、23℃の試験温度及び200 mm/分の試験速度でZwick Z020引張試験機により測定した。結果を表3に示す。

【 0 0 8 0 】

【表 1】

A 1	リシナス油とケトン樹脂との反応生成物、デスマフェン (Desmophen) (登録商標) 1150 (Bayer Material Science, Germany)
A 2-1	1, 2, 3-プロパントリオール (ecoMotion GmbH, Germany)、OH価1880
A 2-2	1, 1, 1-トリメチロールプロパン (トリメチロールプロパン又は2-(ヒドロキシメチル)-2-エチルプロパン-1, 3-ジオンとも称される) (Perstorp)
A 2-3	デスマフェン (Desmophen) (登録商標) 4011 T、OH価550±25 mg KOH/g、分子量およそ300±20 g/mol (Bayer Material Science, Germany)
A 2-4	ルプラノール (Lupranol) (登録商標) 3903、OH価935 mg KOH/g、分子量およそ180±10 g/mol (BASF, Germany)
B 1	MDI (45%がモノマーのMDI)、4, 4'-、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、デスマドル (Desmodur) (登録商標) VKS 20 (Bayer Material Science) (1重量%の触媒*を含む)

10

表1, 使用する原材料。*ピスマスとネオデカン酸亜鉛とをベースとする有機金属触媒、1%溶液。

【0081】

【表 2】

20

実施例	A 1 / A 2	A 1	A 2-1	A 2-2	A 2-3	A 2-4	B 1
1	—	X					X
2	48.5	X	X				X
3	23.75	X	X				X
4	15.5	X	X				X
5	11.38	X	X				X
6	—	X					X
7	48.5	X		X			X
8	23.75	X		X			X
9	15.5	X		X			X
10	11.38	X		X			X
11	21	X			X		X
12	10	X			X		X
13	6.6	X			X		X
14	4.8	X			X		X
15	98	X				X	X
16	32	X				X	X
17	18.8	X				X	X
18	11.4	X				X	X
19	8.4	X				X	X

30

表2, 組成物

40

【0082】

【表 3】

実施例	Z F [M P a]	B D [%]	E 率 1 [M P a]	E 率 2 [M P a]
1	1 7	9 5	1 1 6	1 8 2
2	2 2	4 7	3 9 8	7 0 0
3	3 3	1 2	6 4 2	6 7 9
4	3 1	5	6 6 2	6 8 4
5	3 6	5	7 1 7	6 9 3
6	1 6	9 8	8 1	1 3 5
7	1 9	6 0	3 1 0	4 0 4
8	3 1	1 5	5 9 5	5 3 8
9	3 5	6	7 1 7	6 1 0
1 0	3 9	5	8 0 0	5 9 4
1 1	1 5	5 4	2 1 0	2 5 5
1 2	1 9	6 8	—	5 8 8
1 3	2 3	3 4	—	9 7 6
1 4	2 7	1 5		1 0 8 2
1 5	1 6	8 0	1 6 9	1 6 6
1 6	1 9	6 9	3 1 4	3 4 2
1 7	2 2	3 4	—	9 7 2
1 8	2 7	2 8	—	1 0 8 2
1 9	3 2	1 1	—	1 3 0 3

表 3, 機械特性の測定

【図 1】

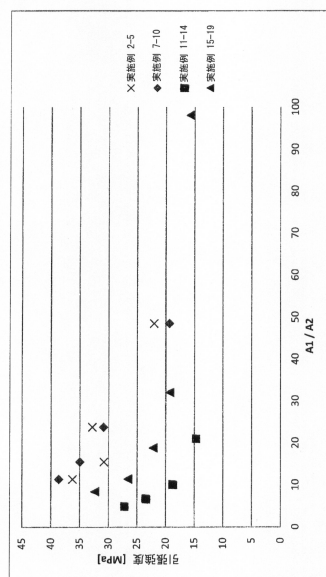


Figure 1

【図 2】

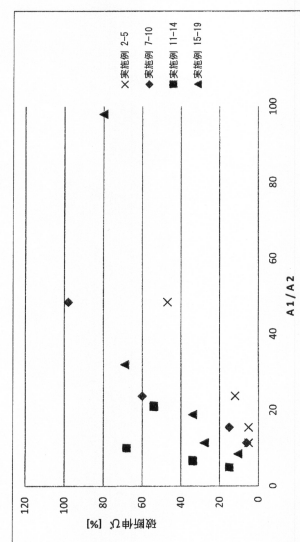


Figure 2

【図 3】

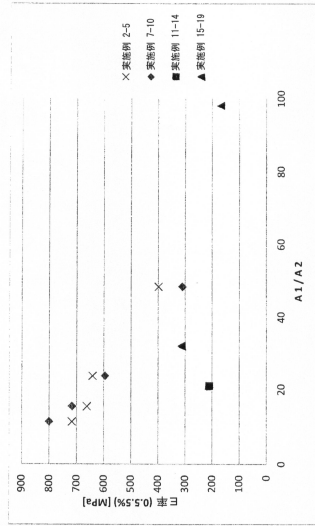


Figure 3

【図 4】

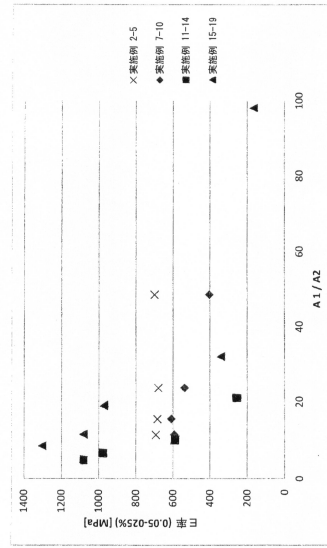


Figure 4

フロントページの続き

(56)参考文献 特表2015-535862(JP,A)
特表2000-511247(JP,A)
特開平05-331407(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
CAplus/REGISTRY(STN)