

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号
特表2024-532236
(P2024-532236A)

(43)公表日 令和6年9月5日(2024.9.5)

(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	18/80 (2006.01)	C 0 8 G	18/80	4 J 0 4 0	
C 0 8 G	18/10 (2006.01)	C 0 8 G	18/10		
C 0 8 G	18/32 (2006.01)	C 0 8 G	18/32	0 2 5	
C 0 9 J	11/04 (2006.01)	C 0 9 J	11/04		
		審査請求	未請求	予備審査請求	未請求 (全48頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2024-510660(P2024-510660)		(71)出願人	519415100	
(86)(22)出願日	令和4年6月3日(2022.6.3)			ディディピー スペシャルティ エレクト	
(85)翻訳文提出日	令和6年2月21日(2024.2.21)			ロニック マテリアルズ ユーエス, エル	
(86)国際出願番号	PCT/US2022/032098			エルシー	
(87)国際公開番号	WO2023/033892			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	
(31)優先権主張番号	63/238,428			9 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	100092783	
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)			弁理士 小林 浩	
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		(74)代理人	100095360	
	,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(			弁理士 片山 英二	
	AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,A		(74)代理人	100120134	
	T,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR			弁理士 大森 規雄	
	,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,		(74)代理人	100128484	
	最終頁に続く			弁理士 井口 司	
				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

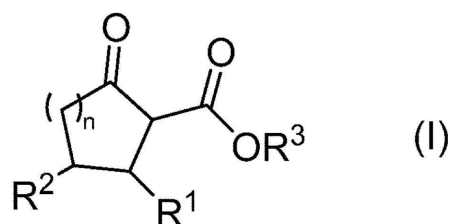
(57)【要約】
本明細書では、二液型ポリウレタン接着剤組成物が提供される。

【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 を生じる）、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、且つ 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、前記式 I の分子から得られる前記部分との前記反応を触媒

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；並びに

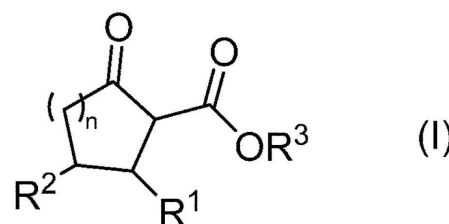
(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、前記式 I の分子から得られる前記部分との前記反応を触媒することができる触媒、及び任意選択的に CaO を含む、成分 B；を含む、二液型ポリウレタン接着剤組成物であって、成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が、アミンと、前記式 I の分子から得られる前記部分との前記反応を触媒することが

20

【請求項 2】

(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 を生じる）、次いで、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、且つ 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、前記式 I の分子から得られる前記部分との前記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

40

止剤を含む、成分 A；並びに (B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、前記式 I の分子から得られる前記部分との前記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；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 の前記分子から得られ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 及び成分 B の少なくとも一方が CaO を含み、且つ成分 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、二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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

50

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 又は 2 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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、及び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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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）及び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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

10

20

30

40

50

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 19】

前記式 I の分子中、 n が 1 である、請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 20】

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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

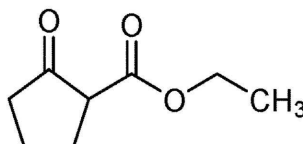
【請求項 22】

前記式 I の分子中、 R^3 がエチルである、請求項 1 ～ 21 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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、CPEE]、請求項 1 ～ 22 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【化 3】



【請求項 24】

前記式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基と反応するのに十分な量で使用される、請求項 1 ～ 23 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 25】

前記式 I の分子が、前記中間体 I の全ての NCO 基及びいずれの残留モノマー性イソシアネートと反応するのに十分な量で使用される、請求項 1 ～ 24 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 26】

カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で、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を反応させる、請求項 1 ～ 25 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 27】

カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で、中間体 I と前記式 I の分子とを反応させる、請求項 1 ～ 26 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 36】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミンあたり 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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 37】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミンあたり 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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 38】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、ポリアミンあたり 3 個のアミン基を有し、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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

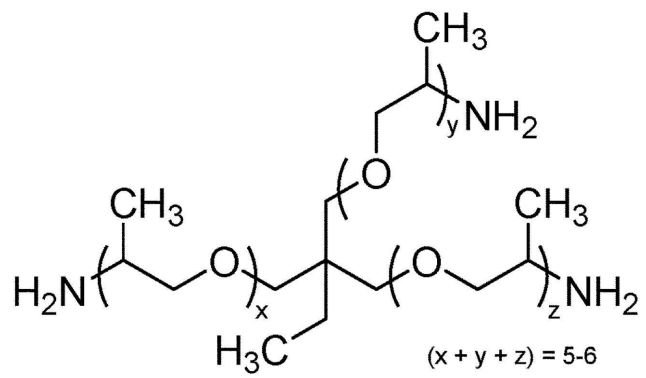
【請求項 39】

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 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 40】

前記少なくとも 1 種のポリアミンが、次の一般式の約 440 の平均分子量を有する三官能性第一級アミン：

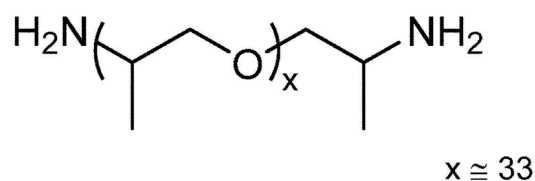
【化 4】



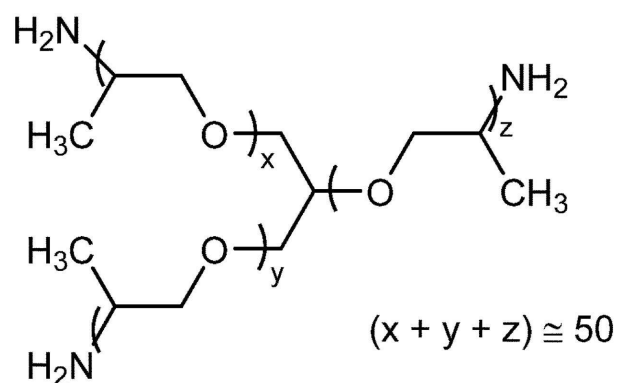
約 400 の分子量を有するポリプロピレンオキシドジアミン：

$$\text{H}_2\text{N} \left(\text{CH}(\text{CH}_3) \text{CH}_2 \text{O} \right)_x \text{CH}(\text{CH}_3) \text{NH}_2 \quad X \cong 6.1$$

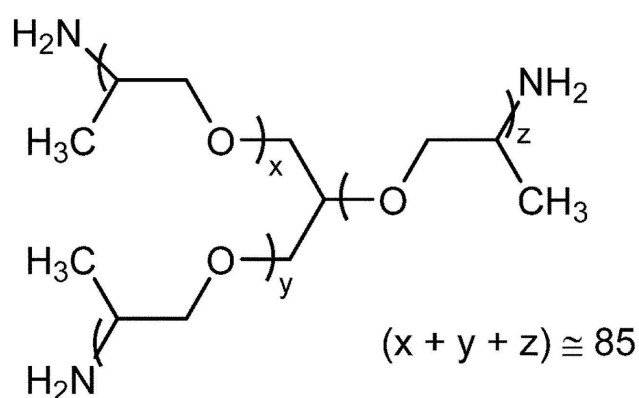
10



20

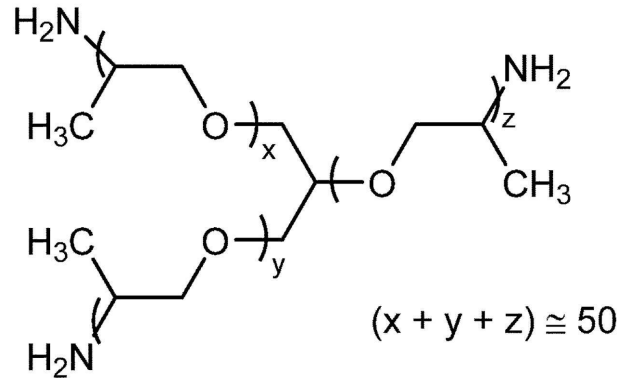


30



40

【化 9】



10

の約 3,000 g/mol のトリアミンである、請求項 1～40 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 42】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の全重量に基づいて、2～6 重量%の成分 A 及び成分 B の混合物中の濃度をもたらす量の CaO を含む、請求項 1～41 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 43】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の全重量に基づいて、3～5 重量%の成分 A 及び成分 B の混合物中の濃度をもたらす量の CaO を含む、請求項 1～42 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

20

【請求項 44】

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 1～43 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 45】

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 1～44 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 46】

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 1～45 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

30

40

50

【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)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1～46のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 48】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の全重量に基づいて、0.5～6重量%の成分 A 及び成分 B の混合物中の濃度をもたらす量の少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、請求項1～47のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 49】

成分 A 及び／又は成分 B 中に、成分 A 及び成分 B の全重量に基づいて、1～3重量%の成分 A 及び成分 B の混合物中の濃度をもたらす量の少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、請求項1～48のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 50】

成分 A 及び／又は成分 B が、成分 A 及び成分 B の全重量に基づいて、3～5重量%の成分 A 及び成分 B の混合物中のCaOの濃度、及び成分 A 及び成分 B の全重量に基づいて、1～3重量%の成分 A 及び成分 B 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の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1～49のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 51】

成分 A 及び／又は成分 B が可塑剤をさらに含む、請求項1～50のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 52】

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1～51のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 53】

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1～52のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 54】

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1～53のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 55】

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1～54のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 56】

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；

・水酸化アルミニウム；並びに

・CaO

を含む、請求項1～55のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 57】

成分 B が、次の一般式：

10

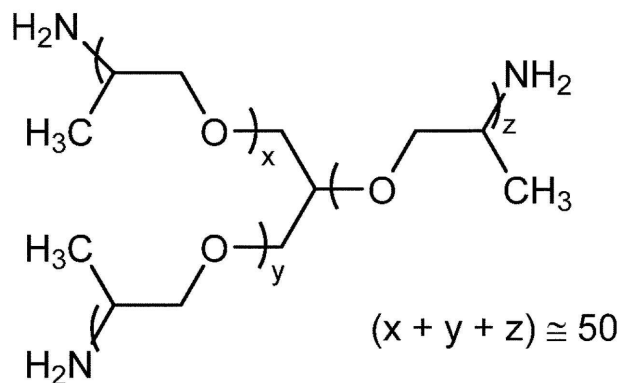
20

30

40

50

【化 1 0】



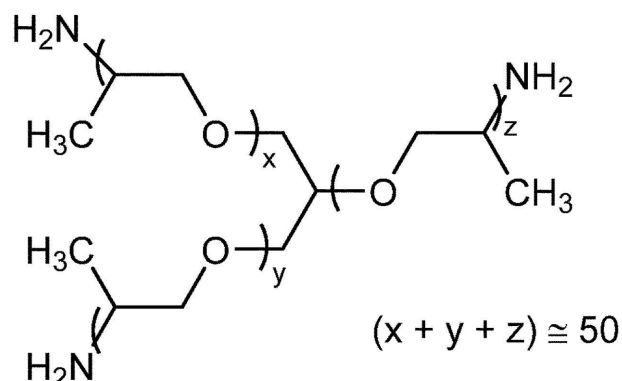
10

の約 3,000 g/mol のトリアミン；及び
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
を含む、請求項 1～56 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 58】

成分 B が、次の一般式：

【化 1 1】



20

30

の約 3,000 g/mol のトリアミン；
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；及び
CaO
を含む、請求項 1～57 のいずれか一項に記載の二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 59】

前記式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基及び残留モノマー性ポリイソシアネート
と反応し、ASTM D2572-97 に従って決定される 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 1～58 のいずれか一項に記載の二液
型ポリウレタン接着剤組成物。

40

【請求項 60】

(1) 請求項 1～59 のいずれか一項に記載の接着剤組成物の前記成分 A 及び成分 B を
混合して混合物を得るステップと；

(2) 前記混合物を第 1 の基材、第 2 の基材、又はその両方に適用するステップと；

(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と；

(4) 前記混合物を硬化させるステップと

を含む、第 1 の基材と第 2 の基材とを接着する方法。

【請求項 61】

(1) 第 1 の基材；

(2) 第 2 の基材；

50

(3) 請求項 1～59 のいずれか一項に記載の成分 A 及び成分 B 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、前記第 1 及び第 2 の基材が、前記接着剤組成物がそ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。

【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を接着するために、補修又は組立工場で広範囲に使用されている。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の化学的性質は、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 部分と、ポリアミンを含む B 部分からなる。使用時には A 部分及び B 部分を混合し、アミン基とイソシアネート基との反応によって硬化を開始させる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

このような接着剤の欠点は、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。新しい規制では、残留ジイソシアネートの含有量を 0.1% 未満にすることが義務付けられており、そうでない場合は、使用者は特別な訓練を行う必要がある (<https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e180876053>)。

【0005】

モノマー性ジイソシアネート含有量を減少させる 1 つの方法は、蒸留によって過剰量のモノマーを除去することであるが、このプロセスは高価であり、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、イソシアネートを使用せずに 2K PU 接着剤を配合することが好ましい。

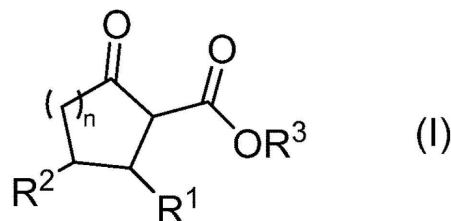
【課題を解決するための手段】

【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 を生じる)、次いで、式 I：

【化 1】



(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、且つ 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 の分子から得られ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 ; 並びに

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子から得られ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 ;

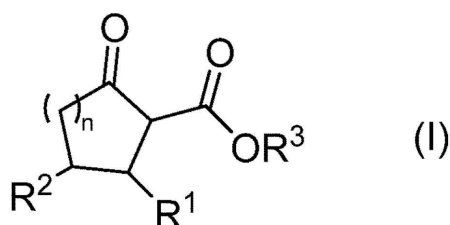
を含む、二液型ポリウレタン接着剤組成物であって、成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が、アミンと、式 I の分子から得られる部分との反応を触媒することができる触媒を含み、且つ成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が CaO を含む、二液型ポリウレタン接着剤組成物を提供する。

【0007】

第2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 を生じる)、次いで、式 I :

【化2】



(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、且つ 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 の分子から得られ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、及び任意選択的に少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、成分 A ; 並びに

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子から得られ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、及び任意選択的に少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、成分 B ;

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 の分子から得られ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、且つ成分 A 及び成分 B の少なくとも一方が少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、二液型ポリウレタン接着剤組成物を提供する。

【0008】

第3の態様において、本発明は、

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

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

(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と ;

(4) 混合物を硬化させるステップと

を含む、第1の基材と第2の基材とを接着する方法を提供する。

【0009】

第4の態様において、本発明は、

(1) 第1の基材と ;

(2) 第2の基材と ;

(3) 成分 A 及び成分 B 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とを含む接着アセンブリであって、第1及び第2の基材が、接着剤組成物とその間に挟まれた状態で接着接触している、接着アセンブリを提供する。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明者らは、酸化カルシウム、及び任意選択的にフェノール系酸化防止剤を配合することにより、耐熱性及び耐候性が向上した二液型ポリウレタン接着剤が得られることを見出した。

【0011】

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）

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

【0012】

当量及び分子量は、Malvern Viscotek GPC max装置を用い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（屈折率粘度計及び光散乱を統合）を使用した。

【0013】

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を生じる）、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。

【0014】

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を生じる）、次いで、全てのNCO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。

【0015】

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。

【0016】

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、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。

【0017】

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、及びこれらの混合物が挙げられる。ポリエーテルポリオールは、当該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及びポリテトラメチレンエーテルジオール及びトリオールが挙げられ、これらは、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す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、ポリオールの骨格に1個若しくは複数のアルキレンオキシド単位を含む。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

10

20

30

40

50

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む。アルキレンオキシド単位の混合物がポリオール中に含ま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可能であるか、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可能である。好ましい実施形態において、ポリオールはプロピレンオキシド鎖を含む。好ましい実施形態では、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；そして好ましくは約 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、さらに好ましくは少なくとも約 1,000 Da であり；そして好ましくは約 5,000 Da 以下、より好ましくは約 3,000 Da 以下である。

10

【0018】

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。

【0019】

1. 二官能性ポリオール（ジオール）、例えば、アルキレン基が $C_2 \sim C_4$ 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（テトラメチレンオキシド）ジオールであり、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。

20

【0020】

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 $C_2 \sim C_4$ 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ルキレンオキシドをベースとするもの、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であり、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。

30

【0021】

3. 1と2との混合物。特に好ましくは1及び2の混合物であり、より特に好ましくは、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) の混合物である。

【0022】

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。

40

【0023】

ポリエステルポリオールには、ヒドロキシル末端ポリエステルが含まれる。特に好ましくは、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である。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。特に好ましくは、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である。

【0024】

中間体 I の製造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。好ましくはジイソシアネートである。

50

【0025】

脂肪族ジイソシアネート及び芳香族ジイソシアネートを使用してもよく、脂肪族が好ましい。適切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）及び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。

【0026】

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、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り製造される。

10

【0027】

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。特に好ましい実施態様において、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と5～15重量%のMDIとを反応させることにより製造される。

【0028】

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。

20

【0029】

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。

【0030】

中間体Iの製造に使用され得るジイソシアネートは特に限定されない。脂肪族ジイソシアネート及び芳香族ジイソシアネートを使用することができる。適切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）及び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。

30

【0031】

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。

【0032】

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。

40

【0033】

中間体Iは、NCO基とヒドロキシル基との反応を触媒できる触媒を用いて、少なくとも1種のポリオールとポリイソシアネートとを反応させることにより製造される。好ましい触媒を以下に挙げる。

【0034】

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行うことができる。フタル酸ジイソノニルが特に好ましい。

【0035】

好ましい実施形態において、中間体Iは、中間体Iの全重量に基づいて、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

50

ールジオールを含む。

【0036】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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。

【0037】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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。

【0038】

特に好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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。

【0039】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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1000）を含む。

【0040】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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。

【0041】

好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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。

【0042】

特に好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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。

【0043】

特に好ましい実施形態において、中間体Ⅰは、中間体Ⅰの全重量に基づいて、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、且つ1.25重量%のイソシアネート含有量、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た23℃で16,000cpsの粘度を有する。

【0044】

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を生じる）、次いで、式Ⅰ：

10

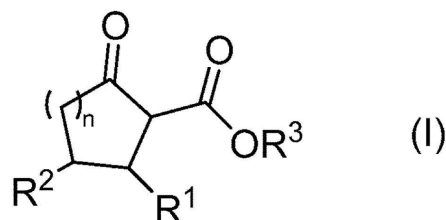
20

30

40

50

【化 3】



(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、且つ 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。

10

【0045】

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。

【0046】

好ましくは、 n は 1 である。

【0047】

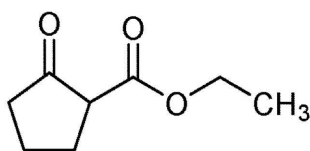
好ましくは、 R^3 は $C_1 \sim C_4$ アルキルであり、より好ましくは R^3 は $C_1 \sim C_2$ アルキルであり、特に好ましくは R^3 はエチルである。

【0048】

特に好ましい実施形態において、式 I の分子において、 R^1 及び R^2 は H であり、 n は 1 であり、 R^3 はエチル [2- (エトキシカルボニル) シクロペンタノン、CPEE] である。

20

【化 4】



【0049】

式 I の分子は、中間体 I の NCO 基と反応する。これは、好ましくは、中間体 I の全ての NCO 基と反応する量、つまり中間体 I の遊離 NCO 基と少なくとも等量、又は過剰量、例えば 1、1.1 又は 1.2 当量で使用される。

30

【0050】

中間体 I 中のモノマー性ジイソシアネートを低減又は除去するために、添加される式 I の量又は分子は、中間体 I の NCO 基のみではなく、残留モノマー性ジイソシアネートとも反応するように計算される。これにより、プレポリマー及び遊離モノマー性ジイソシアネートの両方の NCO 基が実質的に全て除去され、NCO 含有量は 0.1 重量%未満、好ましくは実質的に 0 重量%となる。

【0051】

ポリウレタンプレポリマー用触媒

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と少なくとも 1 種のポリオールとを反応させることによって製造される。

40

【0052】

こ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、スタンナスオクトエートが挙げられ、ビスマス触

50

媒が特に好ましい。

【0053】

式Ⅰの分子との反応には、亜鉛触媒、特に亜鉛カルボキシレート触媒が好ましい。好ましい実施形態において、亜鉛及びビスマスカルボキシレートの混合物が使用される。

【0054】

有機金属触媒を使用する場合、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。例えば、ビスマス触媒、スズカルボキシレート、亜鉛カルボキシレートなどの金属カルボキシレートが挙げられる。金属アルカノエートとしては、スタナスオクトエート、ビスマスオクトエート又はビスマスネオデカノエートが挙げられる。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。例えば、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。

10

【0055】

触媒は、接着剤組成物の全重量に基づいて、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。

20

【0056】

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、接着剤組成物の全重量に基づいて、0.05～0.3重量%で使用される。

【0057】

ポリウレタンプレポリマー

上記の中間体Ⅰと式Ⅰの分子との反応から得られるポリウレタンプレポリマー、及びポリオール、ポリイソシアネート及び式Ⅰの分子の任意の組み合わせが、本明細書において考えられる。

【0058】

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。

30

【0059】

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。

【0060】

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。

【0061】

ポリウレタンプレポリマーは、接着剤の成分A中に、成分Aの全重量に基づいて、好ましくは40～80重量%、より好ましくは45～75重量%、さらに特に好ましくは55～70重量%存在する。

40

【0062】

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、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、成分Aの全重量に基づいて、40～80重量%、より好ましくは45～75重量%、さらに特に好ましくは55～70重量%含む。

【0063】

50

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になるであろう。粘度が低すぎる場合、最終接着剤組成物は非常に水っぽくなり、垂れるであろう。

【0064】

プレポリマー当量及び分子量は、Malvern Viscotek GPC max装置を用いたゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定する。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（屈折率粘度計及び光散乱を統合）を使用した。

10

【0065】

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。

【0066】

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た23℃で16,000cpsの粘度を有する。

【0067】

20

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

【0068】

好ましい実施形態において、成分Aは、本明細書に記載の少なくとも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。

【0069】

30

好ましい実施形態において、成分Aは、本明細書に記載の少なくとも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。

【0070】

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の分子から得られる部分との反応を触媒することができる触媒を含む。

【0071】

40

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。

【0072】

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

【0073】

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

50

ミン基である。

【0074】

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、ジアミン又はトリアミンは2,000～4,000Daの分子量を有する。

【0075】

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し、2,000～4,000Da、より好ましくは3,000Daの分子量を有するトリアミンである。

【0076】

第一級アミノ基及び／又は第二級アミノ基を有する適切な化合物の例としては、ポリアミンあたり2個以上のアミン基、ポリアミンあたり2～4個のアミン基、又はポリアミンあたり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。特に好ましくは、3個のアミン基を有するポリエーテルアミンである。

10

【0077】

ポリオキシアルキレンポリアミンは、少なくとも400Da、より好ましくは少なくとも1,000Da、より特に好ましくは少なくとも2,000Da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、2,000～4,000Da、より好ましくは約3,000Da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てもよい。

【0078】

20

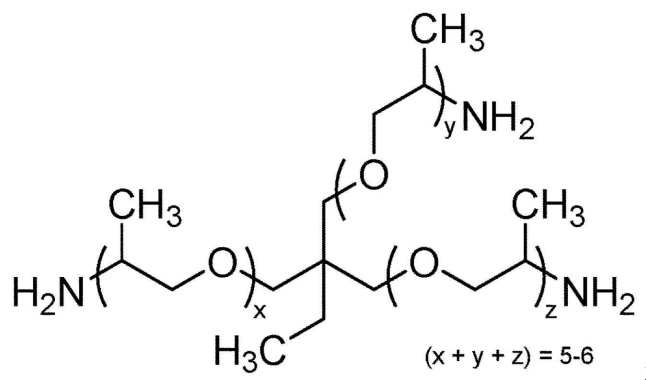
例示的なポリオキシアルキレンポリアミンには以下が含まれる。

【0079】

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。その例として、以下が挙げられる。

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

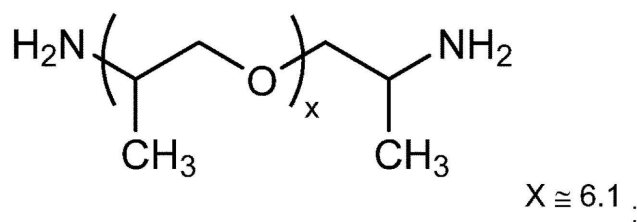
【化5】



30

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6】

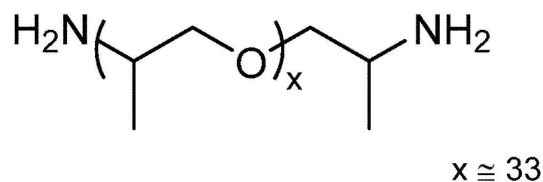


40

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

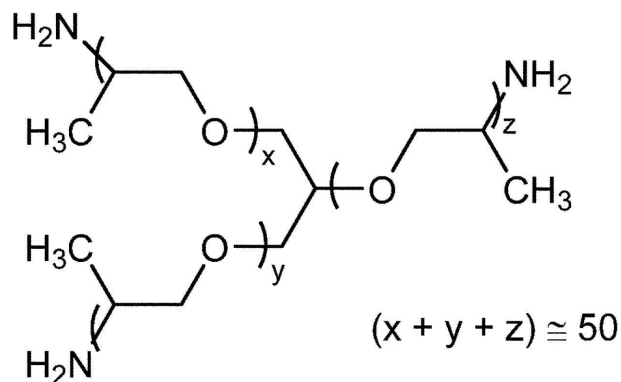
50

【化 7】



次式の分子量約 3000 のトリアミン：

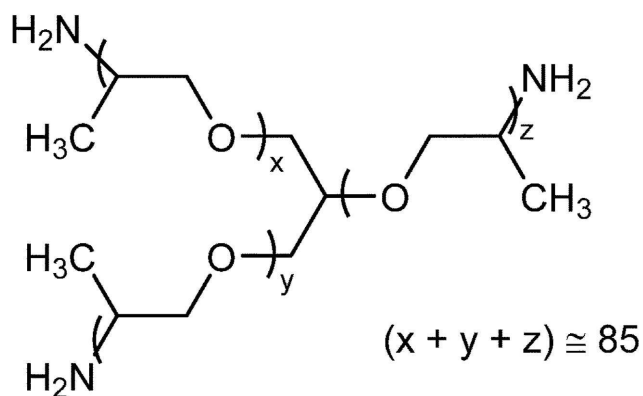
【化 8】



10

次式の約 5,000 g/mol のトリアミン：

【化 9】



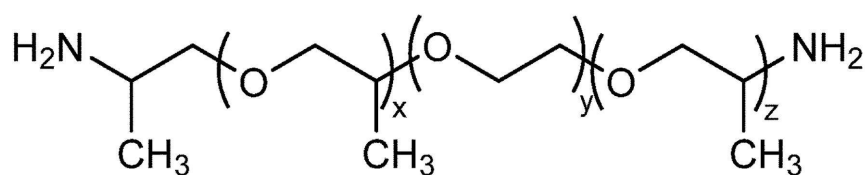
20

30

【0080】

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。例えば、次式のものである。

【化 10】



40

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

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

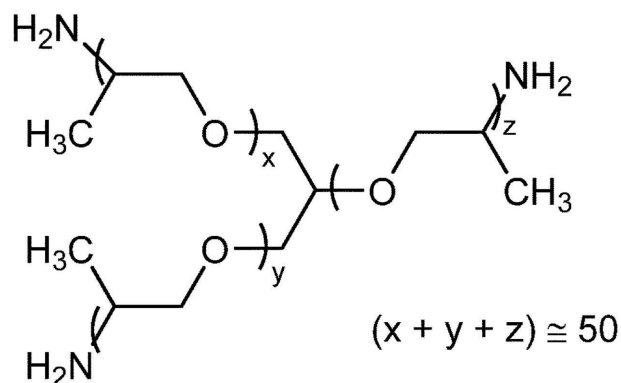
$y = 39$ 、 $(x + z) = 6$ の分子量 2,000 g/mol のポリアミン。

【0081】

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、次式の分子量約 3000 のトリアミンを含むか、又はそれからなる。

50

【化 1 1】



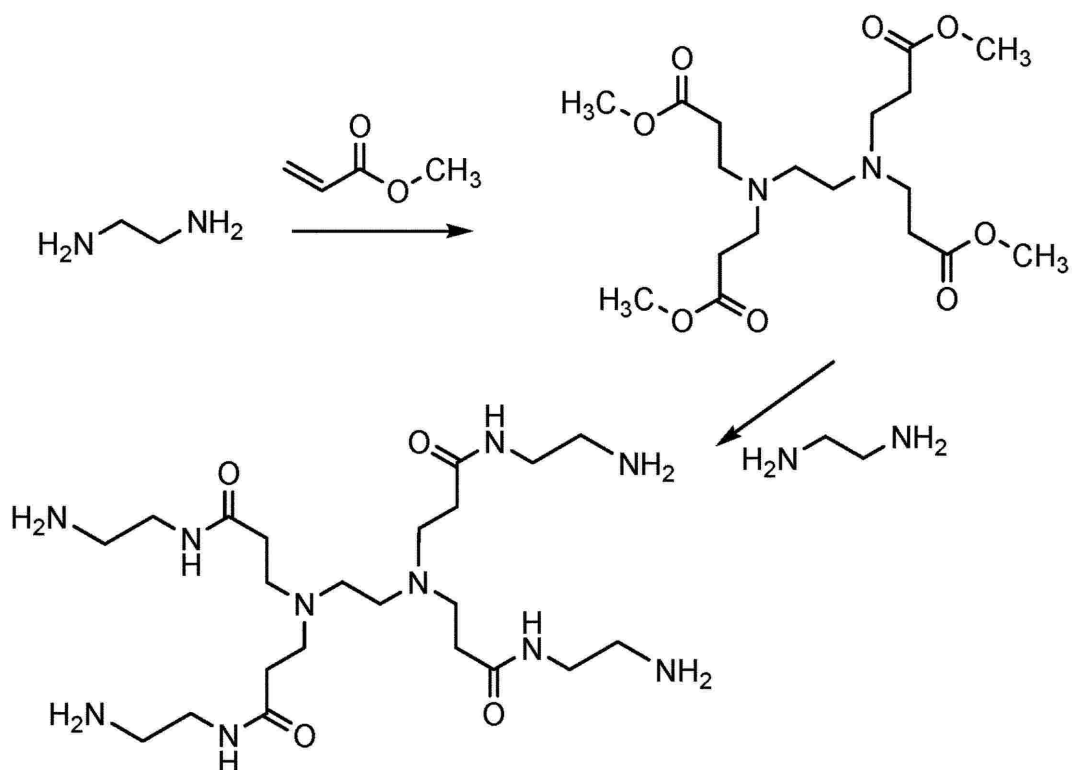
10

【0082】

他の適切なポリアミンとしては、アミド及びアミン官能性の反復的に分岐した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、適切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、アクリル酸エステル（例えばアクリル酸メチル）によるマイケル（Michael）付加反応によって反応させ、続いてエステル官能基とジアミン（例えばエチレンジアミン）との反応が行われる。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」を、エチレンジアミン及びアクリル酸メチルを用いて以下に模式的に示す。

20

【化 1 2】



30

40

【0083】

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

【0084】

好ましい実施形態において、成分Bは、以下の成分：
少なくとも1種のポリアミン；及び

50

アミンと、式 I の分子から得られる部分との反応を触媒することができる触媒を含む。

【0085】

別の好ましい実施形態において、成分 B は、以下の成分：

少なくとも 1 種のポリアミン；

アミンと、式 I の分子から得られ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。

【0086】

別の好ましい実施形態において、成分 B は、以下の成分：

少なくとも 1 種のポリアミン；

アミンと、式 I の分子から得られ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。

【0087】

酸化カルシウム

成分 A 及び／又は成分 B は、酸化カルシウム (CaO) を含む。

【0088】

CaO は、好ましくは、成分 A と成分 B との混合から得られる最終混合物中に、成分 A 及び成分 B の混合物の全重量に基づいて、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。

【0089】

上記の濃度は、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。

【0090】

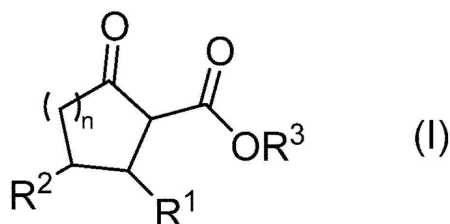
好ましい実施形態において、CaO は、成分 A の全重量に基づいて、3～6 重量%、より好ましくは 5 重量%で成分 A 中に存在し、CaO は、成分 B の全重量に基づいて、1～3 重量%、より好ましくは 2 重量%で成分 B 中に存在し、成分 A 及び B が 1 : 1 の比で混合される場合、最終混合接着剤中の CaO 濃度は、混合接着剤の全重量に基づいて、2～4.5 重量%、より好ましくは 3.5 重量%である。

【0091】

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 を生じる)、次いで、式 I：

【化 13】



(式中、R¹ 及び R² は、独立して、水素及び C₁～C₆ アルキルから選択され、n は 1～2 からの整数であり、且つ R³ は C₁～C₆ 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 の分子から得られ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；並びに

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子から得られる部分との反応

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；
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の分子から得られる部分との反応を触媒することができる触媒を含み、且つ成分A及び成分Bの少なくとも一方がCaOを含む、二液型ポリウレタン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 D2572-97に従って決定される0.1重量%未満のNCO含有量を有する。

【0092】

酸化防止剤

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系酸化防止剤を含む。

10

【0093】

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)が挙げられる。

20

30

【0094】

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。

【0095】

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との混合から得られる最終混合物中に、成分Aと成分Bの混合物の全重量に基づいて、好ましくは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。

【0096】

上記の濃度は、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。

40

【0097】

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のみにおいて、成分A又は成分Bの全重量に基づいて、2~6重量%、より好ましくは4重量%で存在し、成分A及び成分B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、混合接着剤の全重量に基づいて、1~3重量%、より好ましくは2重量%である。

【0098】

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

50

ルは、混合接着剤の全重量に基づいて、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中で使用される。

【0099】

特に好ましい実施形態において、成分A及びBを混合して得られ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系酸化防止剤を含む。特に好ましくは、成分A及びBを混合して得られる最終混合接着剤は、混合接着剤の全重量に基づいて、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。

【0100】

別の好ましい実施形態において、成分A及びBを混合して得られる最終混合接着剤は、混合接着剤の全重量に基づいて、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及びBを混合して得られ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。

10

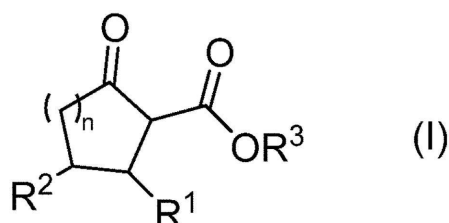
【0101】

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を生じる)、次いで、式I：

【化14】

20



(式中、R¹及びR²は、独立して、水素及びC₁～C₆アルキルから選択され、nは1～2からの整数であり、且つR³はC₁～C₆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、

30

及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子から得られ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；並びに

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子から得られ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；

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の分子から得られ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、且つ成分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、二液型ポリウレタン接着剤組成物を提供する。

40

好ましくは、二液型ポリウレタン接着剤組成物は、ASTM D2572-97に従って決定される0.1重量%未満のNCO含有量を有する。

【0102】

ポリウレタンプレポリマーの製造方法

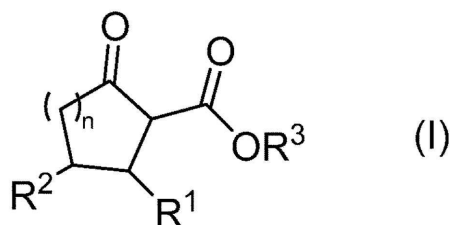
本発明は、

(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種のポリオールと反応させて、中間体Iを製造するステップと；

(2) 式I：

50

【化 1 5】



(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、且つ 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と

10

を含む、ポリウレタンプレポリマーの製造方法であって、ここで、好ましくは、式 I の分子は、中間体 I の全ての NCO 基及び残留モノマー性ポリイソシアネートと反応し、ASTM D 2572-97 に従って決定される 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、ポリウレタンプレポリマーの製造方法を提供する。

【0103】

使用される式 I の分子の量は、ASTM D 2572-97 に従って決定される中間体 I の NCO 含有量から計算することができる。或いは、添加すべき量は、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、式 I の分子の 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 1.2 ～ 1.3 当量で使用される。

20

【0104】

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）の分子量を低く保ちたい場合には、ポリオールに対して過剰のポリイソシアネートを使用してよい。従来技術を使用すると、プレポリマー中にモノマー性ポリイソシアネート（ NCO ）が残留する結果となる。モノマー性 NCO を除去するための従来方法は蒸留によるもので、時間及びエネルギーがかかり、高分子量のプレポリマーでは実用的でない。

【0105】

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性 NCO 基を、式 I の分子と反応させることによって本質的に除去する。これにより、プレポリマーの蒸留を回避することができる。

30

【0106】

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

【0107】

ポリウレタンプレポリマーの製造方法の一例は、

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）、又は真空中、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と；
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と；
3. 触媒を添加し、中間体 I を得るステップと；
4. 所望の NCO 含有量に達したら、式 I の分子を、好ましくは中間体 I の全ての NCO 基及び残留モノマー性 NCO と反応するのに十分な量で添加するステップとを含む。

40

【0108】

本方法の好ましい実施形態は、

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と；
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と；

50

3. 触媒を添加し、中間体 I を得るステップと；
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とを含む。

【0109】

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、

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と；
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と；
3. 触媒を添加し、混合物を 60～100℃で反応させるステップと；
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、好ましくは 1.2～1.5、より好ましくは 1.2～1.3 の NCO：式 I の比率で添加するステップとを含む。

【0110】

任意選択的な成分

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、これは、成分 A 若しくは B 又はその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 の蒸気圧を有するものである。例えば、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（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、接着剤組成物の全重量に基づいて、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、接着剤組成物の全重量に基づいて、12～18 重量%、より好ましくは 16～17 重量%で使用される。

【0111】

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、これは、成分 A 若しくは B 又はその両方に存在してもよく、例えば、カーボンブラック、クレー、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、好ましくは、0～80 重量%、より好ましくは 10～70 重量%、さらに好ましくは 20～60 重量%で使用される。

【0112】

好ましい実施形態において、本発明の接着剤は、充填剤としてクレー、好ましくはカオリン、特に焼成カオリンを含む。使用される場合、クレーは、接着剤組成物の全重量に基づいて、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、接着剤組成物の全重量に基づいて、8～12 重量%、より好ましくは 9 重量%で使用される。

【0113】

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 に従って測定された、カーボンブラック 100 g あたり少なくとも 80、望ましくは少なくとも 90、より望ましくは少なくとも 95 cm³ 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、ASTM D1510-11 に従って測定された、少なくとも 80 のヨウ素価を有することが望ましい。

【0114】

使用される場合、カーボンブラックは、接着剤組成物の全重量に基づいて、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、接着剤組成物の全重量に基づいて、15～25 重量%、好ましくは 22～23 重量%で使用される。

【0115】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、接着剤組成物の全重量に基づいて、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%の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、或いは有機酸又は有機酸のエステルなどの化学薬品による処理によって表面変性されていてもよい。

【0116】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、接着剤の全重量に基づいて、0～1.5重量%、より好ましくは0.5～1重量%のヒュームドシリカを含んでもよい。

【0117】

ヒュームドシリカを使用する場合、粒子は、未処理であっても、或いはクロロシラン、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の化学薬品によって表面変性されていてもよい。

【0118】

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、これは、成分A若しくはB又はその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の全重量に基づいて、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。

【0119】

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、これは、成分A若しくはB又はその両方に存在してもよい。適切な接着促進剤としては、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のシランが挙げられる。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の全重量に基づいて、0.5～2重量%、好ましくは1重量%で成分B中に使用される。

【0120】

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。適切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；
 3. 亜リン酸アルミニウム及び／又は亜鉛
- が挙げられる。

【0121】

難燃剤／相乗剤の好ましい組み合わせは、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。

【0122】

本発明の接着剤組成物は、任意選択的に、1種又は複数の追加の安定剤、例えば、熱、可視光及びUV安定剤を含んでもよい。

【0123】

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組み込まれる米国特許第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、接着剤組成物の全重量に基づいて、少なくとも0.01重量%又は少なくとも0.3重量%、最大5重量%、最大2重量%又は最大1.0重量%を構成していてもよい。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。

【0124】

UV安定剤としては、ベンゾフェノン系及びベンゾトリアゾール系が挙げられる。具体的なUV吸収剤としては、BASFからの、例えば、TINUVIN（商標）P、TINUVIN（商標）326、TINUVIN（商標）213、TINUVIN（商標）32

10

20

30

40

50

7、TINUVIN（商標）571、TINUVIN（商標）328、並びにCyt ecからの、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がある。これらの中でも、TINUVIN（商標）571が好ましい。1種若しくは複数のUV吸収剤が、粘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重量部を構成していてもよく、最大3重量%、最大2重量%、又は最大1重量%を構成していてもよい。

【0125】

本発明の接着剤組成物は、1種若しくは複数の可視光安定剤をさらに含んでいてもよい。好ましい可視光安定剤としては、Cyt ec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系可視光安定剤が挙げられる。これらの中でも、TINUVIN（商標）765が好ましい選択である。可視光安定剤が、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%を構成していてもよく、最大3重量%、最大2重量%、又は最大1.5重量%を構成していてもよい。

【0126】

製造方法

本発明の接着剤組成物は、各成分の成分を別々に、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り製造される。成分A及びBが混合された後、それらは使用まで別々の容器に保管される。

【0127】

使用方法

一態様において、本発明は、

- (1) 本発明の接着剤組成物の成分A及び成分Bを混合して混合物を得るステップと；
- (2) 混合物を第1の基材、第2の基材、又はその両方に適用するステップと；
- (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と；
- (4) 混合物を硬化させるステップと

を含む、第1の基材と第2の基材とを接着する方法を提供する。

【0128】

上述したように、本発明の接着剤を提供する好ましい方法は、気密密閉シールなどの気密容器に入れることである。容器は使用の直前に開封される。

【0129】

本発明の接着剤組成物は、例えば、スプレッド（spreading）、ノズルを介した適用を含む、手動又はロボット装置を用いた任意の適用方法により適用されてよい。

【0130】

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、タルク又はガラス繊維を含むポリプロピレン）、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。

【0131】

成分Aと成分Bを混合するとすぐに硬化が始まる。一般的な硬化条件は、23℃で3～7日間である。

【0132】

発明の効果

特定の実施形態において、本発明の接着剤組成物は、ASTM D2572-97に従って決定された、0.1重量%未満、より好ましくは0重量%の、モノマー性汚染物質及び接着剤分子中の両方のNCO含有量を有する。

【0133】

本発明の接着剤組成物は、CaOを含ま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。

【0134】

本発明の接着剤は、室温(RT)で7日間硬化させた後、ISO527-1(以下全てに適用される)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。

【0135】

本発明の接着剤組成物は、RTで7日間硬化し、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO527-1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。

【0136】

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日間硬化し、1ヶ月間風化させた後、ISO527-1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。

【0137】

本発明の接着剤は、室温(RT)で7日間硬化した後、ISO527-1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の引張強さを示す。

【0138】

本発明の接着剤組成物は、RTで7日間硬化し、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO527-1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の引張強さを示す。

【0139】

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日間硬化し、1ヶ月間風化させた後、ISO527-1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の引張強さを示す。

【0140】

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ま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。

【0141】

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は、室温(RT)で7日間硬化した後、ISO527-1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。

【0142】

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日間硬化し、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO527-1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。

【0143】

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日間硬化し、1ヶ月間風化させた後、ISO527-1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。

10

20

30

40

50

【0144】

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は、室温（RT）で7日間硬化した後、ISO527-1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の引張強さを示す。

【0145】

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日間硬化し、80℃で1ヶ月間熱処理した後、ISO527-1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の引張強さを示す。

【0146】

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日間硬化し、1ヶ月間風化させた後、ISO527-1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の引張強さを示す。

【0147】

実施例に記載されたラップせん断接着試験を用いると、本発明の接着剤は、室温（RT）で7日間硬化した後、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。

【0148】

実施例に記載したラップせん断接着試験を用いると、本発明の接着剤は、室温（RT）で1ヶ月間硬化した後、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。

【0149】

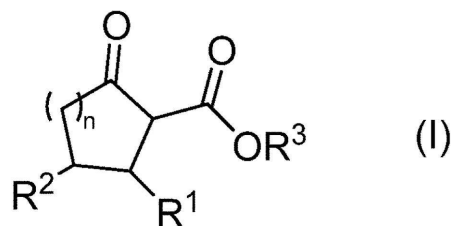
特に好ましい実施形態

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。

【0150】

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を生じる）、次いで、式I：

【化16】



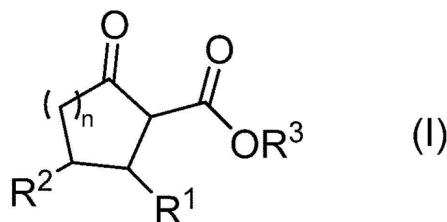
（式中、R¹及びR²は、独立して、水素及びC₁～C₆アルキルから選択され、nは1～2からの整数であり、且つR³はC₁～C₆アルキルである）の分子と反応させることによって製造されるポリウレタンプレポリマー、及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子から得られる部分との反応を触媒することができる触媒、及び任意選択的にCaOを含む、成分A；並びに

（B）ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式Iの分子から得られ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；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の分子から得られる部分との反応を触媒することができる触媒を含み、且つ成分A及び成分Bの少なくとも一方がCaOを含む、二液型ポリウレタン接着剤組成物。

【0151】

2. (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を生じる）、次いで、式I：

【化 17】



(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、且つ 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

10

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 の分子から得られ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；並びに

(B) ポリアミン、及び任意選択的に、アミンと、式 I の分子から得られ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；

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 の分子から得られ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、且つ成分 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、二液型ポリウレタン接着剤組成物。

20

【0152】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0153】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0154】

30

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0155】

6. 少なくとも 1 種のポリオールがトリオールである、前記実施形態のいずれか一項。

【0156】

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、及び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、前記実施形態のいずれか一項。

【0157】

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、前記実施形態のいずれか一項。

40

【0158】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0159】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0160】

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、前記実施形態のいずれか一項。

50

【0161】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0162】

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）及びイソホロンジイソシアネート（IPDI）から選択される、前記実施形態のいずれか一項。

【0163】

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

【0164】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0165】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0166】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0167】

18. 式Iの分子中、 R^1 及び R^2 がHである、前記実施形態のいずれか一項。

【0168】

19. 式Iの分子中、 n が1である、前記実施形態のいずれか一項。

【0169】

20. 式Iの分子中、 R^3 が $C_1 \sim C_4$ アルキルである、前記実施形態のいずれか一項。

【0170】

21. 式Iの分子中、 R^3 が $C_1 \sim C_2$ アルキルである、前記実施形態のいずれか一項。

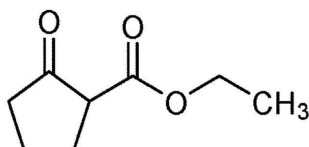
【0171】

22. 式Iの分子中、 R^3 がエチルである、前記実施形態のいずれか一項。

【0172】

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〕、前記実施形態のいずれか一項。

【化18】



【0173】

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な量で使用される、前記実施形態のいずれか一項。

【0174】

25. 式Iの分子が、中間体Iの全てのNCO基及びいずれの残留モノマー性イソシアネートと反応するのに十分な量で使用される、前記実施形態のいずれか一項。

【0175】

10

20

30

40

50

26. カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で、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を反応させる、前記実施形態のいずれか一項。

【0176】

27. カルボン酸亜鉛を含む触媒の存在下で、中間体Iと式Iの分子とを反応させる、前記実施形態のいずれか一項。

【0177】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0178】

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

10

【0179】

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

【0180】

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

【0181】

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

【0182】

20

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

【0183】

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

【0184】

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、前記実施形態のいずれか一項。

【0185】

36. 少なくとも1種のポリアミンが、ポリアミンあたり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、前記実施形態のいずれか一項。

30

【0186】

37. 少なくとも1種のポリアミンが、ポリアミンあたり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、前記実施形態のいずれか一項。

【0187】

38. 少なくとも1種のポリアミンが、ポリアミンあたり3個のアミン基を有し、2,000～4,000Da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、前記実施形態のいずれか一項。

【0188】

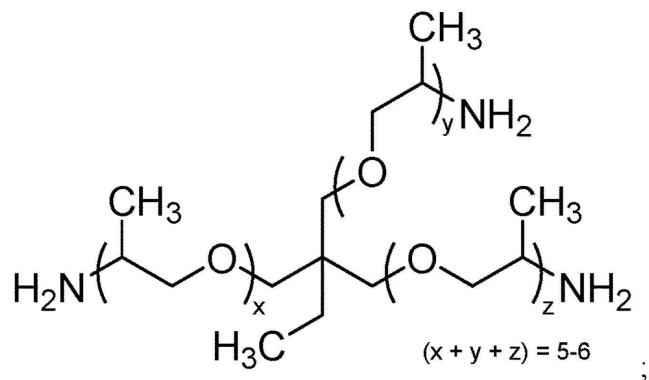
39. 少なくとも1種のポリアミンが、プロピレンオキシドポリエーテル骨格を有するポリアミンから選択される、前記実施形態のいずれか一項。

40

【0189】

40. 少なくとも1種のポリアミンが、次の一般式の約440の平均分子量を有する三官能性第一級アミン：

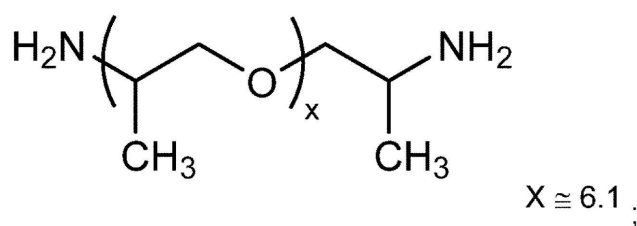
【化 1 9】



10

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：

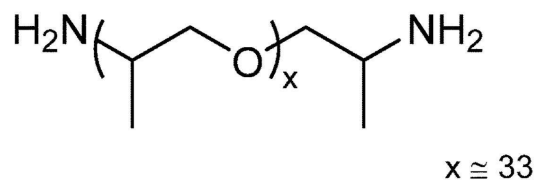
【化 2 0】



20

次の一般式の約 2000 の平均分子量を有する二官能性第一級アミン：

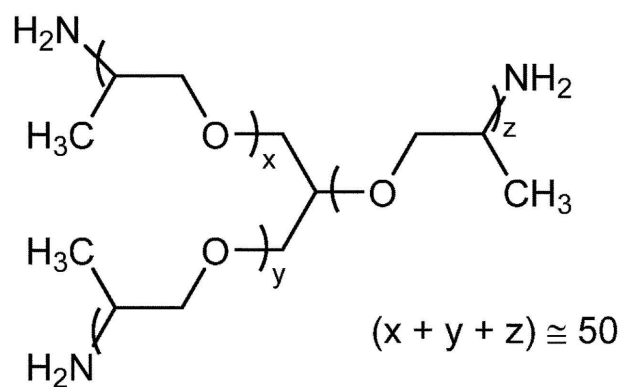
【化 2 1】



次の一般式の分子量約 3000 のトリアミン：

30

【化 2 2】

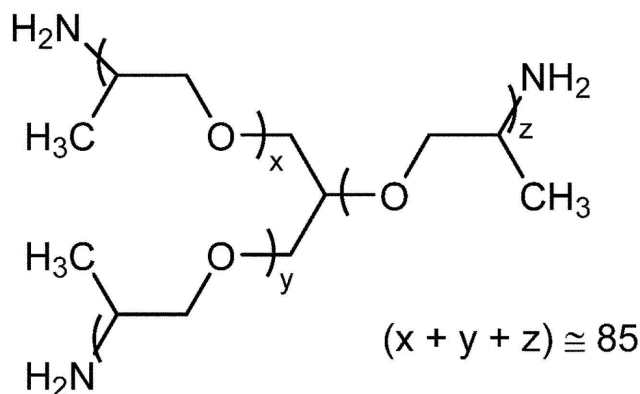


40

次の一般式の約 5,000 g/mol のトリアミン：

50

【化 2 3】



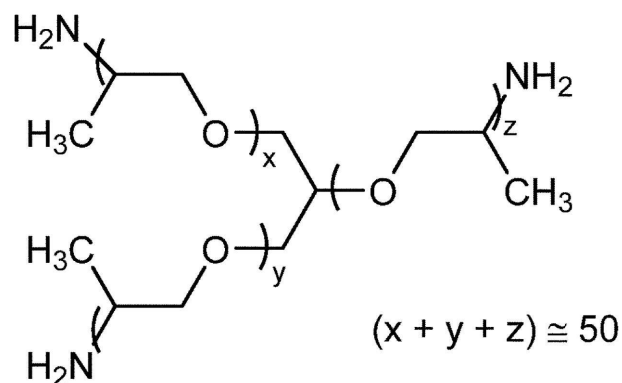
10

から選択される、前記実施形態のいずれか一項。

【0190】

41. 少なくとも1種のポリアミンが、次の一般式：

【化 2 4】



20

の約3,000 g/molのトリアミンである、前記実施形態のいずれか一項。

【0191】

42. 成分A及び／又は成分B中に、成分A及び成分Bの全重量に基づいて、2～6重量%の成分A及び成分Bの混合物中の濃度をもたらす量のCaOを含む、前記実施形態のいずれか一項。

30

【0192】

43. 成分A及び／又は成分B中に、成分A及び成分Bの全重量に基づいて、3～5重量%の成分A及び成分Bの混合物中の濃度をもたらす量のCaOを含む、前記実施形態のいずれか一項。

【0193】

44. 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、前記実施形態のいずれか一項。

【0194】

45. 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、前記実施形態のいずれか一項。

40

【0195】

46. 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 e50

r t-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 (I r g a n o x 1 3 3 0)、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 (I r g a n o x 3 1 1 4)、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) (I r g a n o x 2 4 5)、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 (I r g a n o x 1 1 3 5)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ桂皮酸 (I r g a n o x 3 1 2 5)、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) (I r g a n o x 2 5 9)、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] (I r g a n o x 1 0 3 5) 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、前記実施形態のいずれか一項。

10

【0196】

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 (I r g a n o x 1 5 2 0 L) 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、前記実施形態のいずれか一項。

【0197】

48. 成分A及び／又は成分B中に、成分A及び成分Bの全重量に基づいて、0.5~6重量%の成分A及び成分Bの混合物中の濃度をもたらし量の少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、前記実施形態のいずれか一項。

20

【0198】

49. 成分A及び／又は成分B中に、成分A及び成分Bの全重量に基づいて、1~3重量%の成分A及び成分Bの混合物中の濃度をもたらし量の少なくとも1種のフェノール系酸化防止剤を含む、前記実施形態のいずれか一項。

【0199】

50. 成分A及び／又は成分Bが、成分A及び成分Bの全重量に基づいて、3~5重量%の成分A及び成分Bの混合物中のCaOの濃度、及び1~3重量%の成分A及び成分B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 (I r g a n o x 1 5 2 0 L) の濃度をもたらし量のCaO及び4, 6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール (I r g a n o x 1 5 2 0 L) を含む、前記実施形態のいずれか一項。

30

【0200】

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

【0201】

52. 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、前記実施形態のいずれか一項。

【0202】

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

【0203】

54. 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、前記実施形態のいずれか一項。

40

【0204】

55. 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、前記実施形態のいずれか一項。

【0205】

56. 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；

・水酸化アルミニウム；並びに

50

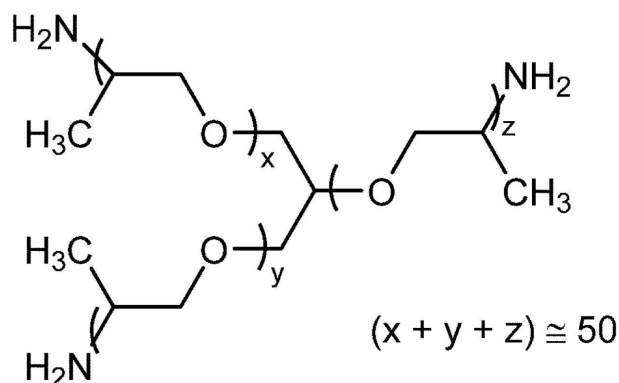
・ C a O

を含む、前記実施形態のいずれか一項。

【 0 2 0 6 】

57. 成分 B が、次の一般式：

【化 2 5】



10

の約 3,000 g/mol のトリアミン；及び

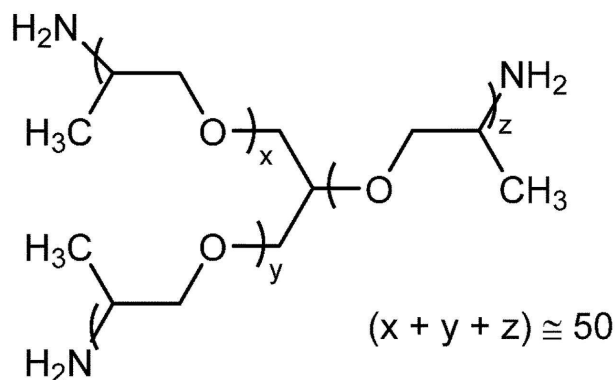
アミンと式 I の部分との反応を触媒することができる触媒

を含む、前記実施形態のいずれか一項。

【 0 2 0 7 】

58. 成分 B が、次の一般式：

【化 2 6】



30

の約 3,000 g/mol のトリアミン；

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；及び

C a O

を含む、前記実施形態のいずれか一項。

【 0 2 0 8 】

59. 式 I の分子が、中間体 I の全ての NCO 基及び残留モノマー性ポリイソシアネートと反応し、ASTM D2572-97 に従って決定される 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、前記実施形態のいずれか一項。

40

【 0 2 0 9 】

60. (1) 前記実施形態のいずれか一項の接着剤組成物の成分 A 及び成分 B を混合して混合物を得るステップと；

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

(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と；

(4) 混合物を硬化させるステップと

を含む、第 1 の基材と第 2 の基材とを接着する方法。

【 0 2 1 0 】

61. (1) 第 1 の基材；

50

(2) 第2の基材；

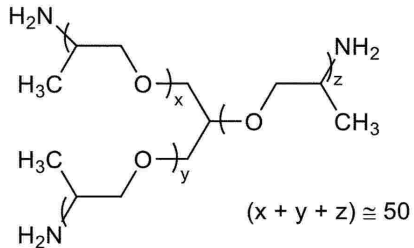
(3) 前記実施形態のいずれか一項の成分A及び成分Bを混合することによって得られる接着剤組成物；

を含む接着アセンブリであって、第1及び第2の基材が、接着剤組成物そ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】

【0211】

【表1】

表1. 成分		
商標 又は 略称	化学的性質	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、 分子量 2000 の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カルボン酸ビスマス混合物	触媒
Jeffamine T-3000	次式で表される分子量約 3,000 のポリエーテルベース のトリアミン:  $(x + y + z) \approx 50$	
CPEE	エチル-2-オキシシクロペンタンカルボキシレート	
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	過剰量のネオデカン酸(< 40%)を含む、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 レッド	ジケト-ピロロ-ピロール染料	染料
タルク	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	

10

20

30

40

【0212】

成分Aのためのポリウレタンプレポリマーの調製

50

ブロック化ポリウレタンプレポリマー 1 は、表 2 に示す成分を用いて調製した。
【 0 2 1 3 】
【 表 2 】

表 2. プレポリマー1 の組成		
成分	性質	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カルボン酸ビスマスの混合物	0.50
CPEE	エチル-2-オキソシクロペンタンカルボキシレート	12.36

10

【 0 2 1 4 】

V o r a n o l 2 0 0 0 L を実験室用反応器に添加し、真空及び攪拌下で 1 0 0 °C (材料温度) まで加熱した。材料温度が 1 0 0 °C に達した後、材料を N₂ 及び攪拌下で 7 0 °C まで冷却した。攪拌下、1 , 6 ヘキサメチレンジイソシアネートを添加した。材料温度が 6 0 °C に達した後、触媒を添加した。浴温を 8 0 °C に設定した。混合物を攪拌及び N₂ 下で 2 5 分間反応させた。C P E E を添加し、混合物を攪拌及び N₂ 下で 5 0 分間反応させた。N C O 含有量はゼロであると決定された。混合物を真空下で脱気した。

20

【 0 2 1 5 】

接着剤配合成分 A 及び B

表 3 に示す成分及び量を用いて、接着剤配合成分 A 及び B を調製した。

【 0 2 1 6 】

30

40

50

【表 3】

表 3. 成分 A 及び成分 B 中の成分				
	成分 A	本発明による 実施例 2	本発明による 実施例 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 レッド	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

【0217】

成分 A は、成分 1 ～ 3 を実験室用混合器に添加し、RT において 120rpm で 10 分間混合することにより製造した。混合物を攪拌機からスパチュラで取り除いた。真空下、120rpm 及び RT でさらに 15 分間混合した。

【0218】

成分 B は、成分 1 ～ 7 を実験室用混合器に添加し、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、120rpm 及び RT でさらに 15 分間混合した。

【0219】

混合

バルク接着剤試料を両面カートリッジから分配し、成分 A 及び成分 B の比率が 1：1 になるようにカートリッジガンで適用した。

【0220】

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。

【0221】

ラップせん断試験

D I N E N 1 4 6 5 に従い、厚さ 1 mm の e コート (C a t h o g u a r d) スチール基材 (D C 0 4 Z E 5 0) を用いて、ラップせん断試験を行った。接着剤組成物を適用し、2 枚目の基材を接合した。接着剤の重なり面積は $25 \times 10 \text{ mm}$ であり、接着剤の厚さは 0.5 mm であった。接着剤組成物を R T 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、5 k N フォース測定システムを備えた Z w i c k テンシオメーターで、2 N の予荷重及び 10 mm/分 の引張速度で行った。試験は 23°C で行った。結果を表 7 (硬化直後) 及び表 8 (23°C で 1 カ月後) に示す。

【0222】

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を示し (表 7)、また室温で 1 ヶ月間保存した後も低い (表 8)。

10

【0223】

引張試験

引張試験は I S O 5 2 7 - 1 に従って行った。 23°C で少なくとも 7 日間硬化させた厚さ 2 mm のプレートからドッグボーンを切断した。予荷重は 1 N、試料幅は 4 mm、引抜速度は 200 mm/分 であった。M u l i X t e n s 距離測定システムとともに 5 0 0 N フォース測定システムを使用した。結果を表 4 (硬化直後)、表 5 (80°C で 1 カ月後)、表 6 (1 カ月のウェザーサイクリング後) に示す。

【0224】

参考例 1 の引張強さは、高温 (80°C) で保存した後に著しい低下を示したが、実施例 2 及び 3 は、硬化直後に測定した引張強さを本質的に保持する。

20

【0225】

参考例 1 の引張強さは、1 ヶ月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 では引張強さが実際に増加した。

【0226】

破断伸び率

I S O 5 2 7 - 1 に従って破断伸び率を測定した。

【0227】

結果を表 7 (硬化直後) 及び表 8 (23°C で 1 カ月後) に示す。

【0228】

ウェザーサイクリング

30

試料に以下の 12 時間サイクルを受けさせた。

80°C 及び 80 % の相対湿度 (R H) まで 60 分間加熱；

80°C 及び 80 % の R H で 240 分；

120 分で -40°C まで冷却；

-40°C で 240 分；

60 分間で 23°C まで加熱；

80°C で保管

【0229】

分子量

40

ポリウレタンプレポリマーの分子量データを、M a l v e r n V i s c o t h e k G P C m a x 装置を用いたゲル浸透クロマトグラフィー (G P C) によって測定した。溶離液としてテトラヒドロフラン (T H F) を使用し、カラムとして P L G E L M I X E D D (A g i l e n t、 $300 \times 7.5 \text{ mm}$ 、 $5 \mu\text{m}$) を使用し、検出器として M A L V E R N V i s c o t e k T D A (屈折率粘度計及び光散乱を統合) を使用した。

【0230】

不活性雰囲気下での熱分解

装置：T A からの T G A 5500

不活性雰囲気下 (N_2) で硬化した接着剤の熱分解を、 $40 \sim 600^\circ\text{C}$ で 30 分間、熱重量分析を使用して測定した。分解は、R T で 1 日硬化させた後、硬化直後、 80°C で 1 カ月後、 80°C で 3 カ月後、1 カ月のウェザーサイクリング後、3 カ月のウェザーサイク

50

リング後に測定した。結果を表 9 に示す。

【0231】

分解開始温度が低いほど、接着剤の安定性は低くなる。表 9 の結果から、参考例 1 は、高温（80℃）で 1 ヶ月及び 3 ヶ月保存した後、特に 1 ヶ月及び 3 ヶ月のウェザーサイクリング後に有意に安定性が低い。

【0232】

O₂ 雰囲気下での熱酸化分解

O₂ 雰囲気下で硬化した接着剤の熱分解を、40～600℃で 30 分間、熱重量分析を使用して測定した。分解は、RT で 1 日硬化させた後、硬化直後、80℃で 1 ヶ月後、80℃で 3 ヶ月後、1 ヶ月のウェザーサイクリング後、3 ヶ月のウェザーサイクリング後に測定した。結果を表 10 に示す。

10

【0233】

分解開始温度が低いほど、接着剤の安定性は低くなる。表 10 の結果から、参考例 1 は、高温（80℃）で 1 ヶ月及び 3 ヶ月保存した後、特に 1 ヶ月及び 3 ヶ月のウェザーサイクリング後に有意に安定性が低い。

【0234】

NCO 含有量

NCO 測定は ASTM D2572-97 に従って実施した。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）試料は過剰量のジブチルアミンと反応し、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％）として報告される。

20

【0235】

或いは、赤外分光法を用いて、 2268 cm^{-1} にある NCO バンドを求めた。装置：Agilent Technologies CARY 600

【0236】

本発明の接着剤は、ポリマー中の実質的に 0 重量％の NCO、及び 0 重量％の遊離イソシアネートを示した。

【0237】

30

【表 4】

表 4. 23℃で 7 日間硬化後の本発明及び比較接着剤の引張特性						
7d RT	E 弾性率	引張強さ	破断時の伸び率	フォース @100%	フォース @200%	フォース @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 1	1.3	2.7	484	0.8	1.5	2.4

40

【0238】

50

【表 5】

表 5. 80℃で 1 カ月保存後の本発明及び比較接着剤(23℃で 7 日間硬化)の引張特性						
7d RT + 1m 80℃ 保存	E 弾性率	引張強さ	破断時の伸 び率	フォース @100%	フォース @200%	フォース @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 1	1.5	1.6	222	0.9	---	---

10

【 0 2 3 9 】
【表 6】

表 6. 1 カ月ウェザーサイクリング後の本発明及び比較接着剤(23℃で 7 日間硬化)の引張特性						
7d RT + 1m ウェザー サイクリング	E 弾性率	引張強さ	破断時の伸 び率	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 1	0.5	1.0	279	0.5	0.9	---

20

【 0 2 4 0 】
【表 7】

表 7. 本発明及び比較接着剤(23℃で 7 日間硬化)のラップ せん断強度、破断時の伸び率及び破壊モード			
	ラップせん 断強度	破断時の 伸び率	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 1	1.0	5.3	AF

40

CF = 凝集破壊
AF = 界面破壊

【 0 2 4 1 】

50

【表 8】

表 8. 23℃で 1 カ月保存後の本発明及び比較接着剤(23℃で 7 日間硬化)のラップせん断強度、破断時の伸び率及び破壊モード			
	ラップせん断強度	破断時の伸び率	破壊モード
	[MPa]	[mm]	
実施例 2	2.8	7.7	CF
参考 1	0.9	4.8	20%CF 80%AF

10

CF = 凝集破壊

AF = 界面破壊

【 0 2 4 2 】

【表 9】

表 9. 様々な熱/ウェザー処理による、N ₂ 雰囲気下での熱分解 (RT で 1 日硬化)					
	1d RT	1d RT + 1m 80℃	1d RT + 3m 80℃	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 [℃]	開始 [℃]	開始 [℃]	開始 [℃]	開始 [℃]
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 1	415 (*1)	263 (*2)	258 (*2)	337 (*2)	255 (*2)

20

*1 = 保存後及び TGA 試験前の光学検査で分解が見られない

*2 = 保存後及び TGA 試験前の光学検査で分解が見られる

30

【 0 2 4 3 】

40

50

【表 1 0】

表 10. 様々な処理による、O ₂ 雰囲気下での熱分解 (RT で 1 日硬化)					
	1d RT	1d RT + 1m 80℃	1d RT + 3m 80℃	1d RT + 1m PV1200	1d RT + 3m PV1200
	開始 [℃]	開始 [℃]	開始 [℃]	開始 [℃]	開始 [℃]
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 1	216 (*1)	248 (*2)	243 (*2)	208 (*2)	243 (*2)

*1 = 保存後及び TGA 試験前の光学検査で分解が見られない

*2 = 保存後及び TGA 試験前の光学検査で分解が見られる

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/US2022/032098
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	C08G18/12	C08G18/22
	C08G18/73	C09J175/02
	C08G18/28	C09J175/12
	C08G18/48	C08G18/50
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 1 -----	1-61
☐ 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 August 2022		Date of mailing of the international search report 20/09/2022
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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2022/032098

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

C 0 9 J 11/06 (2006.01)

F I

C 0 9 J 11/06

テーマコード (参考)

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,
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,JM,J
O,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,M
Z,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,TH,
TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

(72)発明者

ルッツ、アンドレアス

スイス国 8 8 0 7 フライエンバッハ ヴォルララウシュトラーク 1 5 アー

(72)発明者

シュナイダー、ダニエル

スイス国 8 8 0 7 フライエンバッハ ヴォルララウシュトラーク 1 5 アー

Fターム (参考)

4J034

BA02 BA07 BA08 CA15 CA16 CB03 CB04 CB07 CC08 CD04

DA01 DA03 DB04 DB05 DB07 DC50 DF02 DF12 DG03 DG04 DG08

DG09 DG14 DG23 DP19 HA01 HA07 HC03 HC12 HC13 HC22 HC46

HC52 HC61 HC64 HC67 HC71 HC73 HD15 JA01 JA32 JA42 KA01

KB02 KC08 KC17 KC23 KD02 KD21 KE02 QA03 QB13 QB14 RA08

4J040

EF131 EF281 GA14 HA156 HB36 HC05 JA13 JB05 KA14 KA20

LA01 MA02 MB05 MB09