

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-508169

(P2016-508169A)

(43) 公表日 平成28年3月17日(2016.3.17)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C09J 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/04		4 J O 3 4
<b>C08G 18/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 18/10		4 J O 4 0
<b>C08G 18/48</b>	<b>(2006.01)</b>	C08G 18/48	Z	
<b>C09J 11/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/04		
<b>C09J 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/06		
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号	特願2015-549350 (P2015-549350)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成25年3月4日 (2013.3.4)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85) 翻訳文提出日	平成27年6月8日 (2015.6.8)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2013/028837		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02014/098935		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開日	平成26年6月26日 (2014.6.26)		O
(31) 優先権主張番号	61/740,607	(74) 代理人	100092783
(32) 優先日	平成24年12月21日 (2012.12.21)		弁理士 小林 浩
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100110663
			弁理士 杉山 共永
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁
		最終頁に続く	

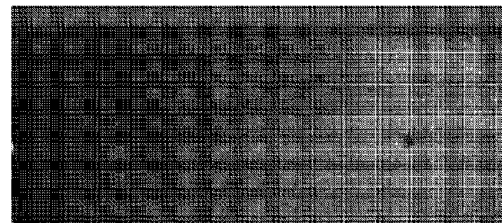
(54) 【発明の名称】 ガラスへの接合に有用な速硬化接着剤

## (57) 【要約】

a) 1つ以上のイソシアネート官能性構成成分、b) イソシアネート基と活性水素含有基との反応のための1つ以上の触媒、c) 硬化の際に気孔の形成を増強しない1つ以上の充填剤、d) 塩基性の特徴を有する1つ以上の充填剤、を含む一液型接着剤と、e) 1つ以上の液体担体、f) 水、およびg) 1つ以上のペースト形成剤を含む硬化促進剤と、を含む組成物。一液型接着剤組成物は、周囲温度および湿度が適度に迅速な硬化速度をもたらす場合には、単独で使うことができる。硬化促進剤は、接着剤単独の硬化速度が特定の使用に許容されないほど温度および/または湿度が十分に低い場合に使用することができる。

【選択図】 図 1

Figure 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成物であって、

I )

- a ) 1 つ以上のイソシアネート官能性構成成分、
- b ) イソシアネート基と活性水素含有基との反応のための 1 つ以上の触媒、
- c ) 硬化の際に気孔の形成を増強しない 1 つ以上の充填剤、
- d ) 塩基性の特徴を有する 1 つ以上の充填剤

を含む一液型硬化性接着剤と、

II )

- e ) 1 つ以上の液体担体、
- f ) 水、および
- g ) 1 つ以上のペースト形成剤

を含む硬化促進剤と、

を含む組成物。

10

## 【請求項 2】

1 つ以上のイソシアネート官能性構成成分が、1 つ以上のイソシアネート官能性プレポリマーを含む、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 3】

前記ペースト形成剤が、水および前記液体担体と均質ペーストを形成する 1 つ以上の材料を含む、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

20

## 【請求項 4】

前記液体担体が、グリコールエーテルまたは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組成物。

## 【請求項 5】

前記硬化促進剤中のヒドロキシル基と前記一液型硬化性組成物中のイソシアネート基との当量比が、約 0.7 : 1 ~ 1.3 : 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

塩基性の特徴を有する前記 1 つ以上の充填剤が、脱イオン水に溶解または分散されるとき 9.0 以上の pH を示す、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

30

## 【請求項 7】

前記一液型硬化性組成物と硬化促進剤との体積比が、100 : 1 ~ 25 : 1 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 8】

塩基性の特徴を有する前記 1 つ以上の充填剤が、1 つ以上のタルクまたは炭酸カルシウムを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記ペースト形成剤が、1 つ以上の粘土である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組成物。

40

## 【請求項 10】

硬化の際に気孔の形成を増強しない前記充填剤が、約 100 g / kg 以上のヨウ素吸着量を有する高表面積カーボンブラックを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組成物。

## 【請求項 11】

前記一液型硬化性組成物が、

- a ) 約 10 ~ 約 70 重量パーセントの 1 つ以上のイソシアネート官能性構成成分と、
- b ) 約 0.05 ~ 約 2.0 重量パーセントの 1 つ以上の触媒と、
- c ) 約 10.0 ~ 約 20.0 重量パーセントの、硬化の際に気孔の形成を増強しない

1 つ以上の充填剤と、

50

d) 約 5 ~ 約 35 重量パーセントの、塩基性の特徴を有する 1 つ以上の充填剤と、  
を含み、

前記硬化促進剤が、

e) 約 0.7 ~ 約 1.5 の液体担体と、

f) 約 0.06 ~ 約 0.2 の水と、

g) 約 0.2 ~ 約 1.2 のペースト形成剤と、

を含み、

濃度が、前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤の重量に基づいている、

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 12】

10

前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤が、前記一液型硬化性組成物と前記硬化促進剤との粘度の比が約 0.1 ~ 10.0 であるような、25 での粘度をそれぞれ有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 13】

i) 請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤と一緒に接触させることと、

ii) ii) の前記接触させた組成物を第 1 の基材と接触させることと、

iii) 前記第 1 の基材を、i) の前記接触させた組成物が 2 つの基材の間に配置されるように、第 2 の基材と接触させることと、

iv) i) の前記組成物を硬化させ、前記 2 つの基材と一緒に接合させることと、

を含む方法。

20

【請求項 14】

前記 2 つの構成成分が、前記第 1 の基材と接触する前に混合される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記第 1 の基材が、ガラスまたは透明プラスチックであり、前記ガラスまたは透明プラスチックが、前記ガラスまたは透明プラスチックの周辺部あたりに位置する有機またはセラミックエナメルフリットを有し得る、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【請求項 16】

前記第 2 の基材が、被覆され得るプラスチックまたは金属である、請求項 13 ~ 15 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 17】

i) 請求項 1 に記載の前記一液型硬化性組成物を前記硬化促進剤と接触させることであって、前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤が、前記一液型硬化性組成物と前記硬化促進剤との粘度の比が約 0.1 ~ 10.0 であり、かつ前記一液型硬化性組成物と前記硬化促進剤との体積比が約 25 : 1 またはそれ以上であるような、25 での粘度をそれぞれ有する、接触させることと、

ii) 前記混合物を第 1 の基材と接触させることと、

iii) 前記第 1 の基材を、混合された構成成分がそれぞれの基材の少なくとも一部の間に配置されるように第 2 の基材と接触させることと、

を含む方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1 つ以上のイソシアネート官能性構成成分を含む、2 つの基材と一緒に接合する速硬系に関する。本発明は、基材と一緒に接合するためにそのような系を使用する方法も含む。

【背景技術】

50

## 【 0 0 0 2 】

イソシアネート官能性構成成分を有する組成物は、多くの場合に窓の形態のガラスのような基材と一緒に構造体の中に接合するために利用される。自動車組み立て工場では、窓は多くの場合、周囲水分との反応により硬化し、数時間から数日間かけて硬化するイソシアネート官能性構成成分を含有する一液型着剤組成物により接合される。組み立て工場では、自動車は数時間運転されず、このことが許容される。当該技術に既知の一液型水分硬化接着剤は、米国特許第 4, 374, 237 号、同第 4, 687, 533 号、同第 4, 780, 520 号、同第 5, 063, 269 号、同第 5, 623, 044 号、同第 5, 603, 798 号、同第 5, 852, 137 号、同第 5, 922, 809 号、同第 5, 976, 305 号、同第 5, 852, 137 号、および同第 6, 512, 033 号に開示されており、関連部分が参照として本明細書に組み込まれる。

10

## 【 0 0 0 3 】

一方の部分にイソシアネート官能性プレポリマーおよび他方の部分にイソシアネート反応性構成成分を有する化合物を含有する二液型組成物は、自動車のアフターマーケットガラス交換ビジネスのような硬化速度が重要な場合に使用される。顧客は、窓を交換した後にできるだけ早く自動車を運転できるように接着剤が素早く硬化することを望む。二液型組成物の例は、欧州特許第 1, 524, 282 号、米国特許第 5, 852, 103 号、同第 6, 709, 539 号、同第 7, 101, 950 号、および同第 7, 361, 292 号に開示されており、その全体が参照として本明細書に組み込まれる。ある特定の用途では、イソシアネート官能性プレポリマーを含有する二液型組成物であっても、ある特定の用途または顧客にとって十分に急速に硬化しない。以前に商業的に利用された 1 つの解決策は、イソシアネート官能性プレポリマーを、水を含むペーストと接触させることを伴っており、その全体が参照として本明細書に組み込まれる Hsieh らの米国特許第 4, 687, 533 号を参照すること。相手先商標製品製造では、二液系の使用は、急速な硬化を推進する触媒を含有する一液系に代えられており、その全体が参照として本明細書に組み込まれる Risk らの米国特許第 4, 780, 520 号を参照すること。一部の当業者は、触媒濃度の増加により、または他の配合調整によりこの問題に対処しようと試み、これらの配合調整の多くは、接着剤における気泡の形成をもたらしている。硬化した接着剤における気泡は、硬化した接着剤の強さに劇的な低減をもたらす。これらの接着剤は安全性関連の用途に使用され得るので、強さにおけるそのような低減は許容されない。

20

30

## 【 0 0 0 4 】

速硬化触媒を伴う接着剤系の硬化速度は、温度が周囲温度（約 23 ）を有意に下回る、および / または周囲相対湿度が低い（50 パーセント RH 未満）とき、望ましいものよりも遅くなり得る。温度および / または相対湿度が低いとき、さらに急速な硬化系の必要性が存在する。したがって、必要なものは、低い周囲温度および湿度で迅速な硬化速度を示し、硬化した接着剤に気泡を形成しない接着剤系である。

## 【 発明の概要 】

## 【 0 0 0 5 】

本発明は、a) 1 つ以上のイソシアネート官能性構成成分、b) イソシアネート基と活性水素含有基との反応のために 1 つ以上の触媒、c) 硬化の際に気孔の形成を増強しない 1 つ以上の充填剤、d) 塩基性の特徴を有する 1 つ以上の充填剤を含む一液型接着剤と、e) 1 つ以上の液体担体、f) 水、および g) 1 つ以上のペースト形成剤を含む硬化促進剤とを含む組成物である。一液型接着剤組成物は、周囲温度および湿度が適度に迅速な硬化速度をもたらす場合には、単独で使うことができる。硬化促進剤は、接着剤単独の硬化速度が特定の使用に許容されないほど温度および / または湿度が十分に低い場合に使うことができる。好ましくは、硬化の際に気孔の形成を増強しない 1 つ以上の充填剤は、高表面積カーボンブラックから選択される。幾つかの実施形態において、ペースト形成剤は、水および液体担体と均質ペーストを形成する 1 つ以上の材料を含む。幾つかの実施形態において、液体担体はグリコールエーテルまたはポリエーテルポリオールである。幾つかの実施形態において、接着剤中の硬化促進剤に含有されるヒドロキシル基とイソシ

40

50

アネート基との当量比は、 $0.7 : 1.0 \sim 1.3 : 1.0$ である。好ましくは、塩基性の特徴を有する1つ以上の充填剤は、脱イオン水に溶解または分散されたとき9.0以上のpHを示す。好ましくは、塩基性の特徴を有する1つ以上の充填剤は、1つ以上のタルクまたは炭酸カルシウムを含む。

#### 【0006】

別の実施形態において、本発明は、i) 接着剤を硬化促進剤と接触させることと、ii) 接触した部分を第1の基材および/または第2の基材の一方または両方と接触させることと、iii) 第1の基材および第2の基材を、2つの基材の間に配置された接触した部分と接触させることと、iv) 接着剤を硬化させ、2つの基材を一緒に接合させることと、を含む方法である。好ましくは、ステップi)において接触させた接着剤および硬化促進剤は、基材との接触の前に混合される。

10

#### 【0007】

1つの実施形態において、一液型硬化性組成物および硬化促進剤は、一液型硬化性組成物と硬化促進剤の粘度の比が約 $0.1 \sim 10.0$ であるような、25での粘度をそれぞれ有する。幾つかの実施形態において、本発明は、i) 一液型硬化性組成物を硬化促進剤と接触させることと、一液型硬化性組成物および硬化促進剤が、一液型硬化性組成物と硬化促進剤の粘度の比が約 $0.1 \sim 10.0$ であり、かつ一液型硬化性組成物と硬化促進剤の体積比が約 $25 : 1$ またはそれ以上であるような、25での粘度をそれぞれ有することと、ii) 混合物を第1の基材と接触させることと、iii) 第1の基材を、混合された構成成分がそれぞれの基材の少なくとも一部の間に配置されるように第2の基材と接触させることと、を含む方法であり得る。

20

#### 【0008】

本発明の組成物および方法は、基材が、とりわけ周囲を下回る温度および/または相対湿度で迅速に一緒に接着することを可能にする。硬化した組成物は、10および30パーセント相対湿度において2つの部分が接触してから4時間で好ましくは約100psi以上、より好ましくは約150psi以上、最も好ましくは190psi以上の重ね剪断強さを示す。組成物は、基材を一緒に接合する接着剤として有用であり、類似した、および異なった基材、例えばプラスチック、ガラス、木材、セラミックス、金属、被覆基材などを一緒に接合することに使用され得る。組成物は、ガラスを、自動車および建物のような他の基材、ならびに自動車用モジュラー構成要素のようなモジュラー構成要素の部品と一緒に接合するためにとりわけ有用である。ガラスは、自動車の被覆および非被覆部分に接合され得る。1つの実施形態において、組成物は、下塗りされていない被覆金属に良好に接合する。好ましくは、組成物は、約10～15分間またはそれ以上、より好ましくは約15～20分間またはそれ以上の風乾時間を示す。組成物はガラスを自動車構造体に接合するためにとりわけ有用である。

30

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0009】

【図1】本発明の硬化された組成物の切断面の画像である。

【図2】比較の目的のための、特許請求される本発明の要件を満たさない硬化された組成物の切断面の画像である。

40

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

1つ以上は、本明細書で使用されるとき、少なくとも1つ、または1つを越える列挙された構成成分が、開示されているように使用され得ることを意味する。この文脈における耐久性は、組成物がいったん硬化されると、設計された機能を実施するのに十分な強さを維持し、硬化された組成物が接着剤である実施形態では、接着剤が、硬化された組成物を含有する構造の寿命または寿命の大部分にわたって基材と一緒に保持することを意味する。耐久性の指標として、硬化された組成物(例えば、接着剤)は、好ましくは促進老化の際に優れた結果を示す。好ましくは、このことは、本発明の組成物により接合された基材のセットが熱老化に曝露された後、クイックナイフ接着または重ね剪断試験の破損様式が

50

凝集であることを意味し、基材への接着剤の接合が破れる前に接着剤が破れることを意味する。イソシアネート含有量は、指定された構成成分におけるイソシアネート基の重量パーセントを意味し、これは当業者に既知の分析技術により、例えばジブチルアミンのような活性水素含有化合物を用いる電位差滴定によって測定され得る。ヒドロカルビルは、1個以上の炭素原子主鎖および水素原子を含有する基を指し、これは任意に1個以上のヘテロ原子を含有し得る。ヒドロカルビル基がヘテロ原子を含有する場合、ヘテロ原子は、当業者に周知の1つ以上の官能性基を形成し得る。イソシアネート反応性化合物という用語には、本明細書で使用されるとき、名目上少なくとも2つのイソシアネート反応性基を有する任意の有機化合物が含まれる。本発明の目的において、イソシアネート反応性基、活性水素含有基は、Wohlerにより Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, p. 3181 (1927) に記載されている Zerewitinoff 試験によると、分子におけるその位置のために有意な活性を示す、水素原子含有基を指す。イソシアネート反応性基の例示は、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SH$ 、および  $-CONH-$  である。イソシアネート反応性基を含有する好ましい化合物には、ポリオール、ポリアミン、ポリメルカプタン、およびポリ酸が含まれる。

#### 【0011】

本発明は、硬化促進剤と共に使用されるように適合されたイソシアネート官能性構成成分を反応性成分として含有する一液型接着剤組成物を含む。本発明は、イソシアネート官能性構成成分を反応性成分として含有する一液型接着剤の硬化を促進するのに有用な硬化促進剤を更に含む。本発明は、一液型接着剤組成物および硬化促進剤を更に含む。接着剤および硬化促進剤は、本明細書において考察されている当量比が達成されるような体積比で混合される。好ましくは、接着剤と硬化促進剤の体積比は、約25:1またはそれ以上、最も好ましくは約30:1またはそれ以上である。好ましくは、接着剤と硬化促進剤の体積比は、約200:1またはそれ以下、より好ましくは約100:1またはそれ以下、最も好ましくは約50:1またはそれ以下である。

#### 【0012】

イソシアネートに基づいた（ポリウレタンまたはポリ尿素形成）硬化系は、イソシアネート官能性構成成分を含む。イソシアネート官能性構成成分は、分子1つあたり平均して1つを越えるイソシアネート基を有する1つ以上の化合物を含有する。イソシアネート官能性構成成分は、平均して1つを越えるイソシアネート基（部分）を含有する任意の成分であり得る。イソシアネート官能性構成成分は、イソシアネート官能性プレポリマー、イソシアネート基を有するモノマーまたはオリゴマーまたは1つ以上のモノマーもしくはオリゴマーの付加物、および平均して1つを越えるイソシアネート反応性基、好ましくは2つ以上のイソシアネート基を含有する化合物の形態であり得る。イソシアネートプレポリマーは、イソシアネート官能性化合物と、平均して1つを越えるイソシアネート官能基を有する1つ以上の化合物との反応により調製される任意のプレポリマーであり得る。

#### 【0013】

1つ以上のイソシアネート官能性構成成分、好ましくは、プレポリマーは、凝集強さ、および接着剤用途では、接着特性を組成物にもたらすのに十分な量で存在する。そのようなイソシアネート官能性成分、例えばプレポリマーは、硬化時に架橋ポリウレタンの調製を可能にするのに十分であり、ポリマーが不安定になるほど多くないイソシアネート官能価を平均して有する。イソシアネート官能性構成成分として有用なプレポリマーは、1つ以上のポリイソシアネートを、分子1つあたり平均して1つを越えるイソシアネート反応性基を含有する1つ以上の化合物と反応させることにより調製される。イソシアネート官能性構成成分であるプレポリマーは、好ましくは、本明細書前記に記載されているように、調製された組成物に許容される強さを推進する遊離イソシアネート含有量を有する。イソシアネート官能性構成成分におけるイソシアネート含有量は、イソシアネート官能性成分の重量に基づいて、好ましくは約0.4重量パーセント以上、より好ましくは約0.7重量パーセント以上、さらにより好ましくは約1.0パーセント以上、さらにより好まし

10

20

30

40

50

くは約 8 重量パーセント以上、最も好ましくは約 1 . 2 重量パーセント以上である。イソシアネート官能性構成成分におけるイソシアネート含有量は、イソシアネート官能性成分の重量に基づいて、好ましくは約 1 5 重量パーセント以下、より好ましくは約 1 0 重量パーセント以下、さらにより好ましくは約 5 . 0 重量パーセント以下、最も好ましくは約 3 . 0 重量パーセント以下である。

#### 【 0 0 1 4 】

好ましくは、本発明のイソシアネート官能性構成成分の調製に使用されるポリイソシアネートには、任意の脂肪族、脂環式、芳香性脂肪族 ( a r a l i p h a t i c ) 、複素環式、または芳香族ポリイソシアネートまたはその混合物が含まれる。好ましくは、使用されるポリイソシアネートは、平均して約 2 . 0 以上のイソシアネート官能価および約 8 0 10  
以上の当量を有する。好ましくは、ポリイソシアネートのイソシアネート官能価は、2 . 2 以上であり、最も好ましくは約 2 . 4 以上であり、好ましくは約 4 . 0 以下、より好ましくは約 3 . 5 以下、最も好ましくは約 3 . 0 以下である。より高い官能価を使用することでもできるが、過剰な架橋を引き起こし、粘性が多すぎて容易に取り扱うこと、および適用することができない組成物をもたらすことがあり、硬化された組成物を脆くしすぎることがある。好ましくは、ポリイソシアネートの当量は、約 1 1 0 以上であり、最も好ましくは約 1 2 0 以上であり、好ましくは約 3 0 0 以下、より好ましくは約 2 5 0 以下、最も好ましくは約 2 0 0 以下である。好ましいポリイソシアネートの例には、W u の米国特許第 6 , 5 1 2 , 0 3 3 号、第 3 欄、3 行目から 4 9 行目に開示されたものが含まれ、参照 20  
として本明細書に組み込まれる。より好ましいイソシアネートは、芳香族イソシアネート、脂環式イソシアネート、およびこれらの誘導体である。好ましくは、芳香族イソシアネートは、芳香族環に直接結合されたイソシアネート基を有する。さらにより好ましいポリイソシアネートには、ジフェニルメタンジイソシアネートおよびそのポリマー誘導体、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1 , 6 - ヘキサメチレンジイソシアネートおよびそのポリマー誘導体、ビス ( 4 - イソシアナトシルオヘキシル ) メタン、ならびにトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが含まれる。最も好ましいイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネートである。プレポリマーの調製に使用されるイソシアネート含有化合物の量は、所望の特性、すなわち本明細書において考察されている適切な遊離イソシアネート含有量および粘度を与える量である。好ましくは、イソシアネートは、活性水素の当量あたり約 1 . 3 当量以上のイソシアネート ( N 30  
C O ) 、より好ましくは約 1 . 4 当量以上のイソシアネート、最も好ましくは約 1 . 5 当量以上のイソシアネートの量によりプレポリマーにおける調製のために使用される。好ましくは、プレポリマーを調製するために使用されるポリイソシアネートは、活性水素の当量あたり約 3 . 0 当量以下のイソシアネート、より好ましくは約 2 . 5 当量以下のイソシアネート、最も好ましくは約 2 . 0 当量以下のイソシアネートの量で使用される。

#### 【 0 0 1 5 】

好ましくは、イソシアネート官能性構成成分は、1 つ以上のポリイソシアネートと、1 つを越える、好ましくは 2 つ以上のイソシアネート反応性基を有する 1 つ以上の化合物との反応生成物であり、過剰量のイソシアネート基が当量に基づいて存在する。好ましくは、そのようなイソシアネート反応性基は、ヒドロキシル基およびアミノ基である。そのよ 40  
うな化合物の好ましい部類には、ポリオール、好ましくは 1 つ以上のポリエーテルジオールおよび / または 1 つ以上のポリエーテルトリオールの混合物が含まれる。好ましくは、プレポリマーの調製に有用なポリオールには、参照として本明細書に組み込まれる W u の米国特許第 6 , 5 1 2 , 0 3 3 号、第 4 欄、1 0 行目から 6 4 行目に開示されたものが含まれ、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリ ( アルキレンカーボネート ) ポリオール、ヒドロキシル含有ポリチオエーテル、およびこれらの混合物が含まれる。好ましいポリオールは、1 つ以上のアルキレンオキシド単位をポリオールの主鎖に含有するポリエーテルポリオールである。好ましいアルキレンオキシド単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、およびこれらの混合物である。アルキレンオキシドは、直鎖または分岐鎖アルキレン単位を含有し得る。好ましくは、ポ 50

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、またはその混合物を含有する。アルキレンオキシドの混合物がポリオールに含有される実施形態では、異なる単位が無作為に配列され得る、またはアルキレンオキシドのそれぞれのブロックとして配列され得る。1つの実施形態において、ポリオールは、ポリオールをキャップしているエチレンオキシド鎖を有するプロピレンオキシド鎖を含む。好ましくは、エチレンオキシドにキャップされたポリプロピレンオキシドは、疎水性であり、好ましくは約20モルパーセント未満のエチレンオキシド、より好ましくは10モルパーセント未満のエチレンオキシドを主鎖に含有する。好ましい実施形態において、ポリオールはジオールとトリオールの混合物である。好ましくは、イソシアネート反応性化合物は、約1.8以上、より好ましくは約1.9以上の官能価を有し、最も好ましくは約1.95以上であり、好ましくは約4.0以下、より好ましくは約3.5以下であり、最も好ましくは約3.0以下である。好ましくは、イソシアネート反応性化合物の当量は、約200以上、より好ましくは約500以上であり、より好ましくは約1,000以上であり、好ましくは約5,000以下、より好ましくは約3,000以下であり、最も好ましくは約2,500以下である。イソシアネート反応性構成成分は、イソシアネートの大部分のイソシアネート基と反応して、プレポリマーの所望の遊離イソシアネート含有量に対応するのに十分なイソシアネート基を残すために十分な量で存在する。好ましくは、イソシアネート反応性構成成分は、イソシアネート官能性成分の重量に基づいて約50重量部以上、より好ましくは約65重量部以上、最も好ましくは約80重量部以上の量で存在する。好ましくは、イソシアネート構成成分は、イソシアネート官能性構成成分の重量に基づいて約95重量部以下、最も好ましくは約90重量部以下の量で存在する。

10

20

#### 【0016】

イソシアネート官能性構成成分は、アルコキシシラン部分を含有し得る。接着剤に使用される全てのイソシアネート官能性構成成分は、アルコキシシラン部分を含有し得る、またはそのようなイソシアネート官能性構成成分は、アルコキシシラン部分を含有しない1つ以上のイソシアネート官能構成成分とブレンドされ得る。イソシアネート官能性成分は、基材、例えばガラスおよび被覆基材への接着を改善するのに十分なアルコキシシラン部分を含有し得る。イソシアネート官能性構成成分におけるアルコキシシラン含有量は、好ましくは約0.1重量パーセント以上、より好ましくは約0.4重量パーセント以上、最も好ましくは約0.8重量パーセント以上である。イソシアネート官能性構成成分におけるアルコキシシラン含有量は、好ましくは約3.0重量パーセント以下、より好ましくは約2.0重量パーセント以下、最も好ましくは約1.0重量パーセント以下である。「アルコキシシラン含有量」は、プレポリマーの総重量に対するアルコキシシラン部分の重量百分率を意味する。

30

#### 【0017】

イソシアネート官能性構成成分は、1つ以上の有機に基づいたポリマー粒子を中に分散されて、または主鎖にグラフトされて含有する1つ以上のプレポリマーを含み得る。好ましくは、有機に基づいたポリマー粒子は、有機に基づいたポリマー粒子を、分散されて、または主鎖にグラフトされて有する分散トリオールを含めることにより、プレポリマーに含まれる。好ましいポリオールは、Zhouの米国特許第6,709,539号、第4欄、13行目から第6欄、18行目に開示されており、参照として本明細書に組み込まれる。好ましくは、ポリオールは、1つ以上のポリエーテルトリオール、より好ましくは1つ以上のポリオキシアルキレンに基づいたトリオールを含む。好ましくは、そのようなポリオキシアルキレンオキシドトリオールは、ポリオキシエチレン末端キャップを有するポリオキシプロピレン鎖を含む。1つの実施形態において、プレポリマーは、有機に基づいたポリマー粒子を含有するポリオールも含む。好ましくは、分散トリオールに分散された粒子は、1つ以上の熱可塑性ポリマー、ゴム改質熱可塑性ポリマー、またはポリ尿素を含む。好ましくは、そのようなプレポリマーは、約0.5重量パーセント以上の量で接着剤に含有される。好ましくは、そのようなプレポリマーは、約5重量パーセント以下の量で接着剤に含有される。

40

50



## 【0018】

接着剤として有用な一液型組成物は、周囲温度の約23で固体である1つ以上のポリエステルに基づいたポリオールを含有する、1つ以上のイソシアネート官能性プレポリマーを更に含み得る。ポリエステルに基づいたポリオールは、プレポリマーが十分な未処理強度をもたらして、基材が周囲温度での引力に起因して互いに移動するのを防止するような融点を有する。自動車または建物への窓の設置に関して、ポリエステルに基づいたプレポリマーは窓が設置後に滑動するのを防止する。好ましくは、ポリエステルポリオールは、約40以上、さらにより好ましくは約45以上、最も好ましくは約50以上の融点を有する。好ましくは、ポリエステルポリオールは、約85以下、さらにより好ましくは約70以下、最も好ましくは約60以下の融点を示す。ポリエステルに基づいたイソシアネートプレポリマーは、1つ以上のポリエステルポリオール、好ましくは芳香族ポリイソシアネートを使用して調製され得る。ポンプ汲み上げを推進するため、可塑剤により希釈され得る。好ましくは、ポリエステルポリオールに基づいたイソシアネートプレポリマーは、組成物に必要な未処理強度、レオロジー、およびポンプ汲み上げを増強するのに十分な量で組成物に存在する。量が多すぎると、組成物は周囲温度でハンドガンにより適用可能ではない。好ましくは、ポリエステルポリオールに基づいたイソシアネートプレポリマーは、組成物の重量に基づいて、約0重量パーセント以上、より好ましくは約1重量パーセント以上、最も好ましくは約2重量パーセント以上の量で組成物に存在する。好ましくは、ポリエステルポリオールに基づいたイソシアネートプレポリマーは、約10重量パーセント以下、さらにより好ましくは約5重量パーセント以下、最も好ましくは約3重量パーセント以下の量で組成物に存在する。

10

20

## 【0019】

イソシアネート官能性構成成分は、塊状重合および溶液重合のような任意の適切な方法により調製され得る。イソシアネート官能性構成成分を調製する反応は、無水条件下、好ましくは窒素ブランケットのような不活性雰囲気下で実施され、大気水分によるイソシアネート基の架橋を防止する。反応は、好ましくは約0～約150、より好ましくは約25～約90の温度で、試料の滴定により決定される残留イソシアネート含有量が所望の理論値に近づくまで実施される。イソシアネート官能性構成成分を調製する反応は、ウレタン触媒、例えばオクタン酸第一スズ、オレイン酸第一スズ、酢酸第一スズ、およびラウリン酸第一スズのようなカルボン酸の第一スズ塩、ジブチルスズジラウレートおよびジブチルスズジアセテートのようなジアルキルスズジカルボキシレート、第三級アミン、ならびにスズメルカプチドの存在下で実施され得る。用いられる触媒の量は、触媒される混合物の一般に約0.005～約5重量部である。好ましくは、反応は可塑剤との混合物により実施される。

30

## 【0020】

イソシアネート官能性構成成分は、接着剤が基材と一緒に接合することができ、所望の凝集および接着強さを提供できるような設計目的のために、硬化された組成物が十分な強さを有するのに十分な量で組成物に存在する。好ましくは、イソシアネート官能性構成成分は、組成物の重量に基づいて約10重量パーセント以上、より好ましくは約40重量パーセント以上、最も好ましくは約45重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、イソシアネート官能性構成成分は、組成物の重量に基づいて約70重量パーセント以下、より好ましくは約65重量パーセント以下、最も好ましくは約55重量パーセント以下の量で存在する。

40

## 【0021】

接着剤として有用な一液型組成物は、基材表面への組成物の接着を改善する目的のために1つ以上の多官能性イソシアネートを更に含むことができる。「多官能性」は、イソシアネートの文脈で使用されるとき、2以上の官能価を有するイソシアネートを指す。ポリイソシアネートは、約3以上、より好ましくは約3.2以上の名目官能価を有する任意のモノマー、オリゴマー、またはポリマーイソシアネートであり得る。好ましくは、多官能性イソシアネートは、約5以下、さらにより好ましくは約4.5以下、最も好ましくは約

50

4.2 以下の名目官能価を有する。多官能性イソシアネートは、組成物に使用されるポリイソシアネートプレポリマーおよび/またはイソシアネート反応性構成成分と反応性があり、かつ硬化された組成物の弾性率を改善する任意のイソシアネートであり得る。ポリイソシアネートは、モノマー、トリマーイソシアヌレートもしくはモノマーイソシアネートのビウレット、オリゴマー、またはポリマー、1つ以上のモノマーイソシアネートの幾つかの単位の反応生成物であり得る。好ましい多官能性イソシアネートの例には、商標および品名 DESMODUR N3300、DESMODUR N-100 により Bayer から入手可能なもののようなヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー、ならびに PAPI 20 および PAPI 27 ポリマーイソシアネートを含む PAPI の商標で The Dow Chemical Company により市販されているもののようなポリマー MDI (メチレンジフェニルジイソシアネート) のようなポリマーイソシアネートが含まれる。多官能性イソシアネートは、本発明の硬化された組成物の弾性率に影響を及ぼすのに十分な量で存在する。多すぎる量を使用されると、組成物の硬化速度は、許容不能に遅くなる。少なすぎる量を使用されると、所望の弾性レベルが達成されないことがある。多官能性イソシアネートは、組成物の重量に基づいて、好ましくは約 0.5 重量パーセント以上、より好ましくは約 1.0 重量パーセント以上、最も好ましくは約 1.4 重量パーセント以上の量で存在する。多官能性イソシアネートは、組成物の重量に基づいて、好ましくは約 8 重量パーセント以下、より好ましくは約 5 重量パーセント以下、最も好ましくは約 3 重量パーセント以下の量で存在する。

10

20

30

40

50

#### 【0022】

組成物は、イソシアネート部分と水または活性水素含有化合物との反応を触媒する1つ以上の触媒も含有し得る。触媒は、イソシアネート部分とイソシアネート反応性化合物との反応のための当業者に既知の任意の触媒であり、第三級アミン、金属触媒、例えば有機スズ化合物および金属アルカン酸塩が含まれ得る。第三級アミンおよび有機スズ化合物のような金属触媒の混合物が好ましい。例示的な有機スズ化合物には、アルキルスズオキシド、アルカン酸第一スズ、ジアルキルスズカルボキシレート、およびスズメルカプチドが含まれる。アルカン酸第一スズには、オクタン酸第一スズが含まれる。アルキルスズオキシドには、ジブチルスズオキシドおよびその誘導体のようなジアルキルスズオキシドが含まれる。有機スズ触媒は、好ましくはジアルキルスズジカルボキシレートまたはジアルキルスズジメルカプチドである。より少ない総炭素原子を有するジアルキルスズジカルボキシレートが、より活性な触媒であるので好ましい。好ましくは、ジアルキルジカルボキシレートには、1,1-ジメチリンジラウレート(1,1-dimethyl-undecylate)、1,1-ジブチルスズジアセテート、および1,1-ジメチルジマレエートが含まれる。好ましい金属アルカン酸塩には、オクト酸ビスマスまたはネオデカン酸ビスマスが含まれる。金属触媒は、組成物の重量に基づいて約60百万分率以上、より好ましくは120百万分率以上の量で存在する。金属触媒は、組成物の重量に基づいて、約1.0パーセント以下、より好ましくは約0.5重量パーセント以下、最も好ましくは約0.3重量パーセント以下の量で存在する。

#### 【0023】

第三級アミン触媒は、イソシアネート部分と活性水素含有化合物との反応を促進することができる1つ以上の第三級アミン基を有する1つ以上の化合物を含み得る。例示的な第三級アミン触媒には、ジモルホリノジアルキルエーテル、ジ((ジアルキルモルホリノ)アルキル)エーテル、ビス-(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、トリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルピペラジン4-メトキシエチルモルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、およびこれらの混合物が含まれる。好ましいジモルホリノジアルキルエーテルは、ジモルホリノジエチルエーテルである。好ましいジ((ジアルキルモルホリノ)アルキル)エーテルは、(ジ-(2-(3,5-ジメチルモルホリノ)エチル)-エーテル)である。他の部類の第三級アミンは、ジアゾビシクロ構造を有する化合物であるジアザビシクロ化合物を含む。これらのうち好ましいジアザビシクロ炭化水素には、ジアザ

ビシクロアルカンおよびジアザビシクロアルケン塩が含まれる。幾つかの実施形態において、触媒は、1つ以上のジアザビシクロアルカンおよび1つ以上のジアザビシクロアルケン塩を含むことが好ましい。好ましいジアザビシクロアルカンには、商標および品名D A B C O、D A B C O W T、D A B C O D C 1、D A B C O D C 2、およびD A B C O D C 2 1によりAir Productsから入手可能なジアザビシクロオクタンが含まれる。好ましいジアザビシクロアルケン塩には、商標および品名P O L Y C A T S A 1、P O L Y C A T S A 1 / 1 0、P O L Y C A T S A 1 0 2、およびP O L Y C A T S A 6 1 0によりAir Productsから入手可能なフェノール酸塩、エチルヘキサン酸塩、オレイン酸塩、およびギ酸塩の形態のイアザビシクロウンデセンが含まれる。1つ以上の第三級アミンを含有する1つ以上の化合物は、組成物の重量に基づいて約0.05重量パーセント以上、より好ましくは約0.1重量パーセント以上、最も好ましくは約0.15重量パーセント以上の量で存在する。1つ以上の第三級アミン基を含有する1つ以上の化合物は、組成物の重量に基づいて約5.0重量パーセント以下、より好ましくは約2.0重量パーセント以下、最も好ましくは約1.0重量パーセント以下の量で存在する。

10

#### 【0024】

接着剤として有用な一液型組成物は、参照として本明細書に組み込まれるMahdiの米国特許公開第2002/0100550号、段落0055~0065およびHsiehの米国特許第6,015,475号、第5欄、27行目から第6欄、41行目に開示されているもののような、接着助長剤または接着助長構成成分を更に含むことができる。好ましくは、接着助長剤は、関連部分が参照として本明細書に組み込まれるWuらの米国特許第6,512,033号、第5欄、38行目から第7欄、27行目、米国特許第5,623,044号、同第4,374,237号、同第4,345,053号、および同第4,625,012号に開示されているような幾つかの形態で存在するシランを含有する。シランは、イソシアネート官能性構成成分とブレンドされ得る。幾つかの実施形態において、シランは、イソシアネートと反応性がある1つ以上の活性水素原子を有する。幾つかの実施形態において、イソシアネート部分と反応性がある活性水素原子を有するシランを、プレポリマーの末端イソシアネート部分と反応させることができる。そのような反応生成物は、米国特許第4,374,237号および同第4,345,053号に開示されており、関連する部分が参照として本明細書に組み込まれる。他の実施形態において、イソシアネート部分と反応性がある活性水素原子を有するシランを、プレポリマーの調製の際に、そのようなシランと出発材料との反応により反応させて、プレポリマーの主鎖の中に入れることができる。主鎖にシランを含有するプレポリマーの調製プロセスは、米国特許第4,625,012号に開示されており、関連部分が参照として本明細書に組み込まれる。活性水素部分を有するそのようなシランを、ポリイソシアネートと反応させて付加物を形成することができ、これを、ポリウレタンプレポリマーと反応させた、またはポリイソシアネートおよびイソシアネート部分と反応性がある平均して1つを越える部分を有する化合物と反応させたプレポリマーとブレンドする。好ましくは、付加物は、第二級アミンまたはメルカプトアルコキシシランおよびポリイソシアネートの反応生成物であり、付加物は、分子1つあたり平均して少なくとも1つのシラン基および少なくとも1つのイソシアネート基を有する(本明細書以降、「付加物」)。付加物の調製に使用される例示的なポリイソシアネートには、プレポリマーの調製における使用に適したものとして上記に記載されたものが含まれ、特に、イソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、およびヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ポリイソシアネートが含まれる。接着助長剤として、または付加物を調製するために有用な例示的な有機官能性シランには、アミノまたはメルカプトアルコキシシラン、イソシアナトアルコキシシラン、メタクリルオキシシラン、エポキシアルコキシシラン、アルケニルアルコキシシランなどが含まれる。そのような化合物の例には、N,N-ビス[(3-トリエトキシシリル)プロピル]アミン、N,N-ビス[(3-トリプロポキシ-シリル)プロピル]アミン、N-(3-トリメトキシシリル)プロピル-3-[N-(3-トリメトキシシリル

20

30

40

50

)-プロピルアミノ]プロピオン-アミド、N-(3-トリエトキシシリル)プロピル-3-[N-3-トリエトキシシリル)-プロピル-アミノ]プロピオンアミド、N-(3-トリメトキシシリル)プロピル-3-[N-3-トリエトキシシリル)-プロピルアミノ]プロピオンアミド、3-トリメトキシシリル-プロピル3-[N-(3-トリメトキシシリル)-プロピルアミノ]-2-メチルプロピオネート、3-トリエトキシシリルプロピル3-[N-(3-トリエトキシシリル)-プロピルアミノ]-2-メチルプロピオネート、3-トリメトキシシリルプロピル3-[N-(3-トリエトキシシリル)-プロピルアミノ]-2-メチルプロピオネートなどが含まれる。アミノアルコキシシランは、アルコキシシラン改質プレポリマーまたは付加物を調製するために利用されないが、貯蔵の際にプレポリマーのイソシアネート基と反応し得るので、添加剤として一般に利用されない。存在する接着助長剤の量は、基材表面への接着剤の接着を増強する量である。存在する接着助長剤の量は、接着剤の重量に基づいて、好ましくは約0.1重量パーセント以上、最も好ましくは約0.5重量パーセント以上である。使用される接着助長剤の量は、好ましくは約10重量パーセント以下、最も好ましくは約2.0重量パーセント以下である。

10

20

30

40

50

#### 【0025】

接着剤として有用な一液型組成物は、硬化の際に気孔の形成を増強しない1つ以上1つ以上の充填剤を更に含むことができる。イソシアネートと活性水素含有化合物との反応は、硬化の際に、および硬化された組成物に気孔を形成し得る二酸化炭素を生成し得る。ある特定の充填剤は、そのような気孔の形成に影響を与え得ることが発見されている。したがって、気孔の形成を増強しない、または低減する充填剤が、組成物における使用に望ましい。気孔の形成を増強しない、または低減する好ましい充填剤は、1つ以上の高表面積カーボンブラックを含む。幾つかの実施形態において、1つを越える充填剤を使用することができ、それらのうちの1つは、組成物を黒に着色するのに十分な量のカーボンブラックである。組成物の強度を増加し、かつチキソトロピー特性を組成物にもたらす、存在し得る他の充填剤には、二酸化チタン、表面処理シリカ、酸化チタン、およびヒュームドシリカが含まれる。硬化の際に気孔の形成を増強しない充填剤は、組成物の強度を増加し、かつチキソトロピー特性を組成物にもたらすのに十分な量で使用される。好ましくは、そのような充填剤は、組成物の約1重量パーセント以上、より好ましくは約10重量パーセント以上、最も好ましくは約15重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、そのような充填剤は、組成物の約35重量パーセント以下、より好ましくは約30重量パーセント以下、最も好ましくは約25重量パーセント以下の量で存在する。高表面積は、ASTM D1510の方法により決定される。好ましい高表面積充填剤は、約100g/kg以上、最も好ましくは約130g/kg以上のヨウ素吸着量を示す。

#### 【0026】

接着剤として有用な一液型組成物は、塩基性の特徴を有する充填剤を含む。塩基性の特徴は、本明細書で使用されるとき、充填剤が脱イオン水に溶解または分散されたときに8.0以上、より好ましくは9.0以上、最も好ましくは約9.4以上のpHを示すことを意味する。これは、脱イオン水中の約25重量パーセントの塩基性充填剤の濃度により約25の温度で測定される。塩基性の特徴を示し、かつ硬化速度のような接着剤の特性に肯定的な影響を及ぼす任意の充填剤が利用され得る。塩基性の特徴を有する充填剤の例には、未処理アルカリ金属またはアルカリ土類金属炭酸塩（例えば、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、および炭酸カリウム）、タルクなどが含まれる。塩基性の特徴を有する充填剤は、接着剤の特性および硬化速度に肯定的な影響を与えるのに十分な量で存在する。好ましくは、塩基性の特徴を有する充填剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約5重量パーセント以上、より好ましくは約9重量パーセント以上、最も好ましくは約15重量パーセント以上で存在する。好ましくは、塩基性の特徴を有する充填剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約50重量パーセント以下、より好ましくは約35重量パーセント以下、最も好ましくは約25重量パーセント以下で存在する。

#### 【0027】

一液型硬化性組成物は、レオロジー特性を所望の稠度に改質するため、1つ以上の可塑剤を含有する。そのような材料は、水無含有であり、イソシアネート基に対して不活性であり、プレポリマーと適合するべきである。そのような材料は、プレポリマーのようなイソシアネート官能性構成成分を調製するため反応混合物、または最終組成物を調製するため混合物に添加され得るが、好ましくは、イソシアネート官能性構成成分を調製するため、反応混合物に、そのような混合物がより容易に混合および取り扱いされ得るように添加される。可塑剤の例は、当該技術において良く知られており、ジイソノニルフタレート、ジオクチルフタレート、およびジブチルフタレートのような直鎖および分岐鎖アルキルフタレート、部分水素化テルペン、トリオクチルホスフェート、エポキシ可塑剤、トルエン・スルファミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ヒマシ油、キシレン、1 - メチル - 2 - ピロリジノン、ならびにトルエンが含まれる。使用される可塑剤の量は、組成物に所望のレオロジー特性を与え、構成成分を分散するのに十分な量である。好ましくは、可塑剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて、約0.5重量部以上、より好ましくは約1.0重量パーセント以上、最も好ましくは約5.0重量パーセント以上の量で一液型硬化性組成物に存在する。可塑剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて、好ましくは約35重量パーセント以下、最も好ましくは約30重量パーセント以下の量で存在する。

10

#### 【0028】

一液型硬化性組成物に一般的に使用される他の構成成分を使用することができる。そのような材料は、当業者に良く知られており、紫外線安定剤および酸化防止剤などが含まれ得る。一液型硬化性組成物は、関連部分が参照として本明細書に組み込まれる、表題がガラスへの接合に有用な二重コア接着剤 (Dual Cure Adhesive Useful For Bonding To Glass) という Jialanella の米国特許出願第13/455,294号、2012年4月25日出願の共同所有特許出願に開示されている、アルキル置換フェノール、ホスファイト、セバケート、およびシナメートのような当該技術において既知の耐久性安定剤を含有することもできる。好ましくは、耐久性安定剤は、組成物の重量に基づいて、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは約0.2重量パーセント以上の量で組成物に存在する。好ましくは、耐久性安定剤は、組成物の重量に基づいて、約1.0重量パーセント以下、より好ましくは約0.5重量パーセント以下の量で組成物に存在する。一液型硬化性組成物は、系が接合する構造が使用され得る寿命の有意な期間にわたって基材への永続的な結合を維持することを推進する、光安定剤を更に含むことができる。好ましい光安定剤は、ヒンダードアミン光安定剤である。例示的なヒンダードアミン光安定剤は、Hsiehらの米国特許第7,416,599号、第11欄、31行目から63行目に開示されており、参照として本明細書に組み込まれる。基材への接合耐久性を増強するのに十分な量が使用される。好ましくは、光安定剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約0.1重量パーセント以上、より好ましくは約0.2重量パーセント以上、最も好ましくは約0.3重量パーセントの量で使用される。好ましくは、光安定剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約3重量パーセント以下、より好ましくは約2重量パーセント以下、最も好ましくは約1重量パーセント以下の量で存在する。一液型硬化性組成物は、基材への組成物の接合の耐久性を増強する紫外光線を更に含むことができる。好ましいUV光線吸収剤には、ベンゾフェノンおよびベンゾトリアゾールが含まれる。例示的なUV光線吸収剤には、Hsiehらの米国特許第7,416,599号、第11欄、64行目から第12欄、29行目に開示されているものが含まれ、参照として本明細書に組み込まれる。好ましくは、UV吸収剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約0.1重量パーセント以上、より好ましくは約0.2重量パーセント以上、最も好ましくは約0.3重量パーセント以上の量で使用される。好ましくは、UV光線抑制剤は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約3重量パーセント以下、より好ましくは約2重量パーセント以下、最も好ましくは約1重量パーセント以下の量で使用される。

20

30

40

#### 【0029】

50

硬化促進剤は、水を含むペーストである。水を含むペーストは、接着剤として有用な一液型硬化性組成物の硬化を、とりわけ低温および/または低相対湿度において加速するために存在する。すなわち、周囲25%および/または50%相対湿度未満、より好ましくは15%および/または35%相対湿度未満である。硬化促進剤は、水、液体担体、およびペースト形成剤を含む。好ましくは、硬化促進剤は均質なペーストである。液体担体は、水およびペースト形成剤と安定したペーストを形成することができ、かつ適用および最終的な特性に関して一液型硬化性組成物の特性に否定的な影響を及ぼさない任意の液体である。好ましくは、液体担体は、イソシアネート反応性基を含む、イソシアネート官能性構成成分の硬化に関与する。好ましくは、液体担体は、均質なペーストの形成を推進する。好ましくは、液体担体は、1つ以上のグリコールエーテル、ポリエーテルポリオール、ポリアミン、およびポリエーテルアミンを含む。より好ましくは、液体担体1つ以上のグリコールエーテルおよびポリエーテルポリオール、最も好ましくは1つ以上のポリエーテルポリオール。好ましいポリエーテルポリオールは、イソシアネート反応性化合物に関連して本明細書に記載されている。液体担体は、ペースト、好ましくは均質なペーストを形成するのに十分な量で存在する。好ましくは、液体担体は、硬化促進剤の重量に基づいて約40重量パーセント以上、より好ましくは約45重量パーセント以上、最も好ましくは約50重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、液体担体は、硬化促進剤の重量に基づいて約70重量パーセント以下、より好ましくは約65重量パーセント以下、最も好ましくは約62重量パーセント以下の量で存在する。好ましくは、液体担体は、一液型硬化性組成物の重量に基づいて約1重量パーセント以上、より好ましくは約2.0重量パーセント以上、最も好ましくは約2.25重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、液体担体は、一液型硬化性組成物および硬化促進剤の重量に基づいて約5重量パーセント以下、より好ましくは約4重量パーセント以下、最も好ましくは約3.5重量パーセント以下の量で存在する。

10

20

30

40

50

#### 【0030】

水は、液体担体と共に十分な量で存在して、イソシアネート反応性基が、一液型硬化性組成物のイソシアネート基と、2つの部分が接触したときに組成物が適度に迅速な速度で硬化するように反応するために十分な量を提供する。硬化促進剤中のイソシアネート反応性基と一液型硬化性組成物中のイソシアネート基の当量比は、所望の硬化速度をもたらすように選択される。好ましくは、硬化促進剤中のイソシアネート反応性基と一液型硬化性組成物中のイソシアネート基の当量比は、約0.3:1またはそれ以上、より好ましくは約0.5:1またはそれ以上、最も好ましくは0.7:1またはそれ以上である。好ましくは、硬化促進剤中のイソシアネート反応性基と一液型硬化性組成物中のイソシアネート基の当量比は、約2:1またはそれ以下、より好ましくは約1.5:1またはそれ以下、最も好ましくは1.3:1またはそれ以下である。好ましくは、水は、硬化促進剤の重量に基づいて約1.0重量パーセント以上、より好ましくは約2.0重量パーセント以上、最も好ましくは約4重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、水は、硬化促進剤の重量に基づいて約20重量パーセント以下、より好ましくは約10重量パーセント以下、最も好ましくは約8重量パーセント以下の量で存在する。好ましくは、水は、一液型硬化性組成物および硬化促進剤の重量に基づいて約0.01重量パーセント以上、より好ましくは約0.05重量パーセント以上、最も好ましくは約0.1重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、一液型硬化性組成物および硬化促進剤の重量に基づいて約0.5重量パーセント以下、より好ましくは約0.4重量パーセント以下、最も好ましくは約0.3重量パーセント以下の量で存在する。

#### 【0031】

硬化促進剤は、水および液体担体と混合されたときにペースト、好ましくは均質なペーストを形成する材料である、ペースト形成剤を含む。ペーストは、本明細書で使用されるとき、液体担体と、稠度を伴い、かつ分離しないで水と可逆的に結合することができる任意の材料（例えば、固体粉末状材料）との混合物を意味する。ペースト形成剤は、好ましくは、水と接触したときに水を吸収し、イソシアネート官能性材料と接触したときに水を

放出する。例示的なペースト形成剤は、水と水和物を形成する無機化合物、水を細孔に含有し得る多孔質材料、水を非化学量論的な量で収容し、ペースト状稠度を有する、またはゲルを形成する材料を含む。ペースト形成剤は、有機または無機であり得る。例示的な水和物またはアクア錯体には、配位様式で結合した水を有する、または結晶化した水として有する無機化合物が含まれる。そのような水和物の例は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ である。例示的なペースト形成材料には、空洞に水を密閉する多孔質材料、例えばケイ酸塩およびゼオライトが含まれる。珪藻土およびモレキュラーシーブが特に適している。空洞のサイズは、水の収容に最適であるように選択されるべきである。したがって、孔径の4を有するモレキュラーシーブは、特に適していることが見出される。水を非化学量論的な量で収容し、ペースト状稠度を有する、またはゲルを形成する例示的なペースト形成材料には、シリカゲル、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトのような粘土、またはセルロース、セルロースエーテル（メチルセルロース）、デンプンのような多糖、またはポリアクリル酸が含まれる。イオン性基を担持する材料も適している。カルボキシル基またはスルホン酸基を側鎖としてそれぞれ含有するポリウレタンポリマー、これらの塩、とりわけこれらのアンモニウム塩は、ペースト形成材料として有用である。好ましいペースト形成材料は粘土を含む。有用な好ましい粘土には、カオリン、表面処理カオリン、焼成カオリン、ケイ酸アルミニウム、および表面処理無水ケイ酸アルミニウムが含まれる。粘土は、ポンプ汲み上げ組成物の形成を推進する任意の形態で 사용할ことができる。好ましくは、粘土は、粉碎粉、噴霧乾燥ビーズ、または微粉粒子の形態である。これらのペースト形成材料は、これらの水取り込み能力が枯渇するまで水を収容し、水に結合することができる。2つ以上のペースト形成剤を本発明の組成物に利用することができる。幾つかの実施形態において、ペースト形成剤の1つは、ペーストを増粘することができる増粘剤であり得る。例示的な増粘ペースト形成剤には、超微細アタパルジャイト、ベントナイト、シリカなどが含まれる。ペースト形成剤は、ペーストを形成するため、およびイソシアネート官能性構成成分との反応に必要なまで水に結合するために十分な量で使用される。好ましくは、ペースト形成剤は、硬化促進剤の重量に基づいて約1重量パーセント以上、より好ましくは約5重量パーセント以上、最も好ましくは約15重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、ペースト形成剤は、硬化促進剤の重量に基づいて約50重量パーセント以下、より好ましくは約45重量パーセント以下、最も好ましくは約40重量パーセント以下の量で存在する。好ましくは、ペースト形成剤は、一液型硬化性組成物および硬化促進剤の重量に基づいて約0.2重量パーセント以上、より好ましくは約0.3重量パーセント以上、最も好ましくは約0.4重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、ペースト形成剤は、一液型硬化性組成物および硬化促進剤の重量に基づいて約1.5重量パーセント以下、より好ましくは約1.0重量パーセント以下、最も好ましくは約0.9重量パーセント以下の量で存在する。存在する場合、チキソトロピー増粘剤の形態のペースト形成剤は、硬化促進剤の重量に基づいて約0.1重量パーセント以上、より好ましくは約0.5重量パーセント以上、最も好ましくは約1.0重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、増粘剤の形態のペースト形成剤は、硬化促進剤の重量に基づいて約10重量パーセント以下、より好ましくは約7重量パーセント以下、最も好ましくは約5重量パーセント以下の量で存在する。好ましくは、増粘剤の形態のペースト形成剤は、一液型硬化性組成物および硬化促進剤の重量に基づいて約0.01重量パーセント以上、より好ましくは約0.02重量パーセント以上、最も好ましくは約0.04重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、チキソトロピー増粘剤の形態のペースト形成剤は、組成物の重量に基づいて約0.3重量パーセント以下、より好ましくは約0.15重量パーセント以下、最も好ましくは約0.1重量パーセント以下の量で一液型硬化性組成物および硬化促進剤に存在する。

#### 【0032】

硬化促進剤は、第2の部分に位置する硬化剤を含有し得る。そのような硬化剤は、1つを越えるヒドロキシル基を含有する1つ以上の化合物を含む。硬化剤は、1つ以上のヒド

10

20

30

40

50

ロキシル含有低分子量化合物のポリミン (polyimine) またはポリオールであり得る。本明細書前記に記載されたポリオールは、硬化剤として利用され得る。ポリオールの1つの部類は、得られたプレポリマーがヒドロキシル基を含有するように、過剰当量のヒドロキシル基を利用して調製される、本明細書前記に記載されたプレポリマーであり得る。1つ以上の低分子量化合物は、2つ以上のイソシアネート反応性基および炭化水素主鎖を有し、主鎖は、1個以上のヘテロ原子を更に含有することができる。そのような低分子量化合物は、当該技術において鎖延長剤として既知であり得、そのような化合物は、多官能性であり、または架橋剤として既知であり、これは平均して分子1つあたり2つを越える活性水素基を有する。好ましくは、低分子量化合物の分子量は、約1000以下、より好ましくは約500以下である。好ましくは、低分子量化合物は、1つ以上の多官能性アルコール、多官能性アミン、または多官能性アルコールもしくは多官能性アミンの1つ以上の付加物、およびアルキレンオキシド、またはこれらの混合物を含むことができる。様々な低分子量化合物のブレンドを使用することができる。

#### 【0033】

一液型硬化性組成物は、構成成分を当該技術において周知の方法を使用して一緒にブレンドすることにより配合され得る。構成成分は、適切な混合器によりブレンドされる。そのようなブレンドは、早期反応を防止するため、好ましくは真空下、または窒素もしくはアルゴンのような不活性雰囲気下において、酸素および大気水分の不在下で実施される。イソシアネート官能性構成成分を調製するため、反応混合物に、そのような混合物が容易に混合および取り扱いされ得るように可塑剤を添加することが有利であり得る。あるいは、可塑剤を、全ての構成成分がブレンドされている間に添加することができる。成分は、十分にブレンドされた混合物を調製するのに十分な時間にわたって、好ましくは約10～約60分間ブレンドされる。組成物が配合されると、大気水分から保護されるように適切な容器に包装される。大気水分との接触は、イソシアネート基を含有するプレポリマーの早期架橋をもたらし得る。硬化促進剤は、構成成分を当該技術において周知の方法を使用して一緒にブレンドすることにより配合され得る。

#### 【0034】

一液型硬化性組成物は、ガラスを金属またはプラスチックのような他の基材に接合するために使用することができる。一液型硬化性組成物を、とりわけ低温度および/または湿度に曝露されたときのこれらの用途の硬化を加速するために、硬化促進剤と接触させることができる。好ましい実施形態において、第1の基材は、ガラスまたは引掻抵抗性プラスチック窓であり、第2の基材は、窓枠である。別の好ましい実施形態において、第1の基材は、窓であり、第2の基材は、自動車の窓枠である。好ましくは、窓は清浄されており、接着剤が接合される領域に適用されたガラスワイプまたは下塗りを有することができる。窓フランジは、塗料下塗りにより下塗りされ得る。硬化促進剤と任意に混合される一液型硬化性組成物は、自動車に配置されるときに窓フランジと接触するように位置された窓周辺部にビードで適用される。次に組成物が位置している窓は、組成物が窓とフランジの間に位置するように、フランジに配置される。組成物のビードは、窓と窓フランジの接合部を封止するように機能する連続ビードである。組成物の連続ビードは、接触したときビードが各端部で連結して窓とフランジの間に連続封止を形成するように位置されるビードである。その後、組成物は硬化される。硬化促進剤と任意に混合される一液型硬化性組成物は、交換窓を構造体に接合するために使用することができる。この実施形態において、古い窓またはその一部は、窓フランジまたは枠から取り外される。これは、ガラスとフランジまたは枠との間の古い接着剤を切断することによって、典型的に達成される。幾つかの実施形態において、フランジまたは窓枠に留まっている古い接着剤の一部が、枠またはフランジに残る。古い接着剤が付着しなかったフランジまたは枠の一部を下塗りすることができる。一液型硬化性組成物は、古い接着剤を覆って枠またはフランジに適用ことができ、古い接着剤に接合する。古い接着剤は、ポリウレタン、シロキサン、シロキシ官能性ポリエーテル、またはシロキシ官能性ポリオレフィンであり得る。

#### 【0035】



使用時に一液型硬化性組成物は、二液型組成物による作業の場合に通常行われているように、硬化促進剤とブレンドされる。一液型硬化性組成物および硬化促進剤の適用は、動的小および静的混合を含む従来の市販の分配器により達成され得る。静的混合を用いるそのような分配器は、米国特許第4,538,920号および同第5,082,147号(参照として本明細書に組み込まれる)に示されており、商標名MIXPACによりComprotec, Inc. (Salem, New Jersey)から、またはSulzer Ltd., SwitzerlandのSULZER(商標)QUADROにより入手可能である。ブレンドされた組成物は、混合室から基材上に押し出される。電気駆動機器を使用する場合、動的混合を使用することができる。あるいは、二液型組成物は、硬化促進剤が一液型硬化性組成物内のバッグの中に位置する単一管の中に配置され得る。この実施形態において、単一管が使用され、2つの部分が管から押し出されると、これらは、いったん混合されると組成物が硬化を受け得るように、構成成分を十分に混合する混合要素を含有するノズルの中を通過する。

10

20

30

40

50

#### 【0036】

一液型硬化性組成物および硬化促進剤は、2つの部分を混合すると硬化を開始する。硬化は、赤外、誘導、対流、またはマイクロ波加熱、超音波振動の適用などにより、硬化している組成物に熱を適用することによって促進され得る。部分の粘度は、プレスフロー粘度(press flow viscosity)により測定される。プレスフロー粘度は、20グラムの材料を、0.157インチの直径の開口部を有するオリフィスの中に60 psi圧力で押し込み、材料がオリフィスを通過する時間(秒)を記録することによって測定される。好ましくは、プレスフロー粘度は約5秒以上、最も好ましくは8秒以上である。好ましくは、プレスフロー粘度は約40秒以下、最も好ましくは35秒以下である。好ましくは、部分は水平ビードの先端からのたれとして測定されると、2mm以下のたるみを示す。

#### 【0037】

別の実施形態において、本発明の組成物は、モジュラー構成要素を車体に、または互いに接合することに使用され得る。モジュラー構成要素の例には、ドア、窓、または本体のような自動車用モジュールが含まれる。本明細書に記載されている分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPCとも呼ばれる)により決定され得る数平均分子量である。ポリウレタンプレポリマーでは、これらが反応するイソシアネート化合物とポリオール化合物の当量比から近似数平均分子量を計算することも可能であり、当業者には知られている。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下の実施例は、本発明を説明するために提供されているが、その範囲を制限することを意図しない。全ての部および百分率は、特に指示のない限り重量による。

#### 【0039】

ポリエーテルに基づいたイソシアネート官能性プレポリマー(プレポリマー1)の調製  
ポリエーテルポリウレタンプレポリマーは、2,000の重量平均分子量を有する364 gのポリオキシプロピレンジオールを、4,500の重量平均分子量を有する527 gのポリオキシプロピレントリオールおよび32グラムのジイソノニルフタレート可塑剤と混合することによって調製される。混合は、混合物を54に加熱することにより、反応器において実施される。160.6 gのジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートおよび0.08 gのオクタン酸第一スズを混合物に加える。次に全混合物を80で1時間反応させる。最後に、501グラムのジイソノニルフタレート可塑剤および15グラムのマロン酸ジエチルを混合物に加え、混合を1時間続ける。

#### 【0040】

##### 成分

プレポリマー - 上記に記載されたように調製、25で11,160センチポアズの粘度、1.49パーセントのイソシアネート含有量

可塑剤ジイソノニルフタレート

第三級アミン触媒 - ジモルホリノジエチルエーテル

スズ触媒 D A B C O ( 商標 ) D C - 2 1

塩基性充填剤 1 - 9 . 7 ( 脱イオン水中 2 5 パーセント ) の p H を有する未処理炭酸カルシウム

塩基性充填剤 2 - 9 . 4 ( 脱イオン水中 2 5 パーセント ) の p H を有するタルク

カーボンブラック 1 E l f t e x ( 登録商標 ) S 7 1 0 0 高表面積カーボンブラック、ヨウ素吸収量 1 8 9 g / k g

カーボンブラック 2 ( 基準 ) P R I N T E X ( 登録商標 ) 3 0 カーボンブラック、ヨウ素吸着量 9 0 g / k g

ポリウレタンポリオール - P L U R A C O L ( 商標 ) T P 4 4 0 ポリエーテルポリオール 10

ペースト形成 1 - A g e n t A T T A G E L ( 商標 ) 5 0 超微細アタパルジャイト増粘剤

ペースト形成剤 2 - ケイ酸アルミニウム

粘土および水

#### 【 0 0 4 1 】

試験手順。本明細書に記載されている液体および低粘度ペ - ストのルックフィールド粘度は、参照として本明細書に組み込まれる B h a t の米国特許第 5 , 9 2 2 , 8 0 9 号、第 1 2 欄、 3 8 行目から 4 9 行目に開示されている手順により決定される。本明細書に記載されている接着剤の粘度は、プレスフローを使用して決定される。プレスフローは、 2 0 グラムの接着剤が 0 . 1 5 7 インチ ( 4 . 0 m m ) のオリフィスを 6 0 p s i ( 4 1 3 k P a ) の圧力下で通過するのにかかる時間である。クイックナイフ接着 ( Q K A ) 試験は、以下のように実施される。 6 . 3 m m ( 幅 ) × 6 . 3 m m ( 高さ ) × 1 0 0 m m ( 長さ ) の接着剤ビードを、試験される基材の上に配置し、構築物を 2 3 および 5 0 パーセント R H ( 相対湿度 ) により特定の時間にわたって硬化する。試験する時、切り込み ( 2 0 ~ 4 0 m m ) を接着剤端部と基材の間に入れる。次に硬化されたビードを 4 5 ° の角度でカミソリの刃により切断し、同時に基材に対して 1 8 0 ° の角度でビードの末端を引き戻す。接着力の程度を、接着剤破損 ( A F ) および / または凝集破損 ( C F ) として評価する。 A F の場合、硬化されたビードを基材から分離することができ、 C F の場合、分離は、ナイフ切断の結果により接着剤ビード内のみに生じる。たるみ試験は以下の手順を使用して実施される。高さ 1 0 c m および長さ 3 0 c m の三角形の金属パネルをその長さによりベンチに 9 0 ° で立てる。高さ 1 . 5 c m および底辺 0 . 7 c m の直角三角形ビードの接着剤組成物を、底辺がパネルに接触し、高さがパネルの上端部に対して垂直になるように、パネルの上端部に沿って分配する。 3 0 分後、接着剤組成物の先端のたるみを測定し、記録する ( ミリメートル ) 。硬化速度を、重ね剪断試験によって決定する。重ね剪断試験は、 S A E J 1 5 2 9 手順に従って実施され、下記に記載される。ほぼ底辺 6 . 3 m m および高さ 8 m m の三角形ビードの接着剤組成物が、電気被覆金属切り取り試片または B e t a s e a l ( 商標 ) 4 3 5 1 8 および B e t a s e a l ( 商標 ) 4 3 5 2 0 A で下塗りされたガラス切り取り試片のような、 2 5 m m × 1 0 0 m m の第 1 の基材の幅に沿い、切り取り試片の端部から約 6 m m 離れて適用される。下塗りされ得る、またはされ得ない第 2 の電気被覆基材を、直ぐに接着剤ビードに押し付けて、その間の組成物に 6 m m の最終高さを与える。試料を、特定の条件下 ( 例えば、 1 0 および 3 0 パーセント相対湿度など ) により特定の時間 ( 例えば、 2 時間など ) にわたって硬化させる。次に試料を I n s t r o n T e s t e r により 5 インチ / 分 ( 1 2 7 m m / 分 ) の速度で直ぐに引き出す。試料の破断点荷重 ( l b ) を試料面積 ( i n <sup>2</sup> ) で割って、重ね剪断接着強さ ( p s i ) を得る。凝集破損は、接着剤ビード内の分離を指す。

#### 【 0 0 4 2 】

パート I の調製。パート I 混合物は、表 1 に列記されている成分から調製される。プレポリマー、可塑剤、ジモルホリノジエチルエーテル、およびスズ触媒を、記述された量によって 2 ガロン混合器に投入する。混合物を真空下で脱気し、 1 5 分間混合する。真空を

10

20

30

40

50

中断し、予めオープン乾燥し、室温に冷却したカーボンブラックと他の充填剤の両方を混合器に加える。真空をゆっくりと適用し、真空の半分が達成されたとき、混合物は、充填剤を2分間湿潤し始める。次に真空弁を完全に開放し、混合を完全真空下で15分間続ける。真空を再び中断し、混合物を掻き落とす。完全真空を再び再適用し、混合物を真空下で更に5分間混合する。真空を窒素により除去し、パートI構成成分を密閉管の中に包装し、アルミニウムバッグに貯蔵する。各試料は1600グラムの規模で作製される。

【0043】

パートIIの調製。HAUSCHILD混合器を使用して、水以外の全ての成分を混合器カップの中に投入し、2100rpmにより2分間混合し、混合を停止して、掻き落とす。水を加え、2100rpmにより更に2分間混合する。後の使用のために貯蔵する。各試料は150グラムである。

10

【0044】

パートIとパートIIの混合。HAUSCHILD混合器を使用して、75グラムのパートI、3グラムのパートII、および別の75グラムのパートIを混合器カップの中に投入し、2000rpmにより50秒間混合する。組成物を掻き落とし、次に2000rpmにより更に50秒間混合する。

【0045】

【表1】

表1 成分 wt%	比較例 1	実施例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
パートI								
プレポリマー	66.6	67.6	70.7	66.7	70.7	66.7	54.7	70.7
可塑剤	0	0	0	0	0	0	6.0	0
ジモルホリノジエチル エーテル	0.28	0.28	0.18	0.18	0.18	0.18	0.21	0.18
スズ触媒	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
炭酸カルシウム	9.0	9.0	0	0	12	16	22.0	0
カーボンブラック 1	0	23.0	17	17	17	17	17.0	17.0
カーボンブラック 2	24	0	0	0	0	0	0	0
粘土	0	0	12	16	0	0	0	0
タルク								12
パートII								
液体担体	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5
ペースト形成剤 1	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72	2.72
ペースト形成剤 2	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8	31.8
水	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9

20

30

40

【0046】

比較例1および実施例1を開示されているように混合し、次にそれぞれを使用して、直径5.5cmおよび深さ1.5cmのスズ計量カップに充填する。カップ中の材料を23および50パーセント相対湿度(RH)により7日間かけて硬化させる。硬化された材料をガスポケット検査のために切り開く。実施例1の硬化された材料の検査によると、切断横断面(5.5cm×1.5cm)において小数のガスポケットのなにもなかったことが注目される。図1は、そのような試料の例を示す。比較例1の試料の検査は、多数のガ

50

スポケット（３０～５０個のガスポケット）を切断横断面に示す。図２は、比較例１の例示された試料である。

【００４７】

比較例２および３、ならびに実施例２～５を、本明細書前記に記載されたようにガスポケットについて試験する。全ての試料は、ガスポケットを全く、またはほとんど示さない（０～２個）。比較例２および３、ならびに実施例２～５の硬化速度試験は、本明細書前記に記載されたようにパートⅠをそれぞれパートⅠⅠと混合することによって実施される。重ね切断試料を調製し、１０および３０パーセント相対湿度により硬化する。重ね切断試料を適用の２、４、および２４時間で試験する。結果を表２にまとめる。

【００４８】

【表２】

表２ 重ね切断強さ(psi)/時間(時間)	比較例 ２	比較例 ３	実施例 ２	実施例 ３	実施例 ４	実施例 ５
２	４.６	３.７	１８.３	１４	９９.１	１７.８
４	４１	４１.２	１９２.８	２２４.６	３６４.２	２２４.１
２４					４６４.２	４４４.３

【００４９】

クイックナイフ接着試料は、実施例４の混合物を使用して調製される。基材は、下塗りを有さない、カルバミン酸塩に基づいた仕上げ塗りを有するスチール切り取り試片およびBetaprime（商標）５５００プライマーで下塗りされたガラス切り取り試片である。これらの試料を、２３および５０パーセント相対湿度で３日間硬化する。次にこれらの試料を２つのセットに分け、各セットは１つの下塗りガラス切り取り試片＋１つの塗装金属切り取り試片を有する。１つの塗装金属切り取り試片および１つの下塗りガラス切り取り試片の第１の試料セットを試験し、それぞれの場合に１００パーセントの凝集破損を示す。第２の試料セットを１００パーセントの相対湿度で３８に１４日間更に曝露する。これらの試料は、クイックナイフ接着試験において１００パーセントの凝集破損を示した。

【００５０】

パートⅠの配合物を、６０psi圧力および０．１５７インチオリフィスによりプレスフロー粘度について測定する。結果を表３にまとめる。結果は、これらの試料が、低い粘度を有し、容易に押出可能であることを示す。

【００５１】

【表３】

表 3/実施例	比較例 ２	比較例 ３	実施例 ２	実施例 ３	実施例 ４	実施例 ５
プレスフロー粘度、秒/20 グラム	13	19	10	12	12	12

【００５２】

上記出願に列挙された任意の数値は、１つの単位の増分の低い値から上位の値までの全ての値を含むが、任意の低い値と任意の高い値の間に少なくとも２単位の隔たりがあることが条件である。例として、利用可能なプロセスの構成成分または値の量が、例えば１～９０、好ましくは２０～８０、より好ましくは３０～７０であると記述される場合、１５～８５、２２～６８、４３～５１、３０～３２などのような値が、本出願において明確に列挙されることが意図される。１未満の値では、１つの単位は、適切であれば０．０００１、０．００１、０．０１、または０．１であると考慮される。これらは、具体的に意図

10

20

30

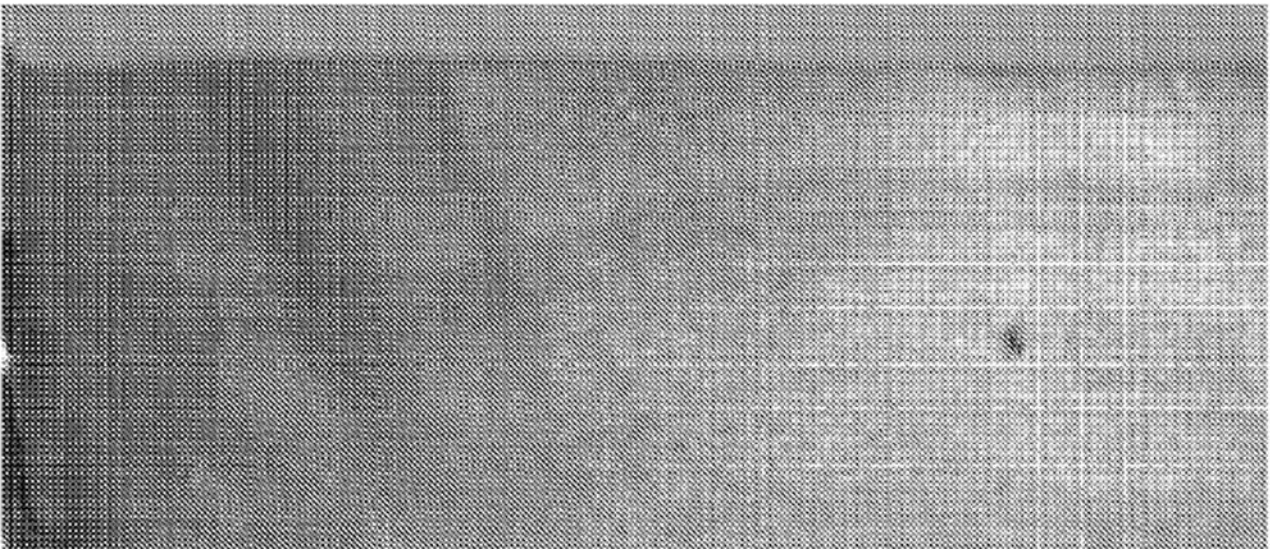
40

50

されるものが単なる例であり、列挙される最低値と最高値の間の多数の値の全ての可能な組み合わせが、本出願において同様に明確に記述されていると考慮されるべきである。特に記述のない限り、全ての範囲は、両方の終点および終点間の全ての数を含む。範囲に関連した「約」または「およそ」の使用は、範囲の両端に当てはまる。したがって、「約 20 ~ 30」は、少なくとも特定された終点を含み、「約 20 ~ 約 30」を網羅する。組み合わせを記載するための用語「実質的になる」は、識別される要素、成分、構成成分、またはステップ、ならびに組み合わせの基本的および新規特徴に物質的な影響を与えないような他の要素、成分、構成成分、またはステップを含む。本明細書における要素、成分、構成成分、またはステップの組み合わせを記載するための用語「含む」または「含まれる」の使用は、要素、成分、構成成分、またはステップから実質的になる実施形態も考慮する。複数の要素、成分、構成成分、またはステップが、単一の統合された要素、成分、構成成分、またはステップにより提供され得る。あるいは、単一の統合された要素、成分、構成成分、またはステップを、別々の複数の要素、成分、構成成分、またはステップに分けることができる。要素、成分、構成成分、またはステップを記載するための「a」または「one」の開示は、追加の要素、成分、構成成分、またはステップを排除することを意図しない。

10

【図 1】



【図 2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成27年6月22日(2015.6.22)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

組成物であって、

I)

a) 1つ以上のイソシアネート官能性構成成分、

b) イソシアネート基と活性水素含有基との反応のための1つ以上の触媒、

c) 約100g/kg以上のヨウ素吸収量を有する高表面積カーボンブラックを含む  
1つ以上の充填剤であって、高表面積がASTM D1510の方法により決定される、  
1つ以上の充填剤、

d) 塩基性の特徴を有する1つ以上の充填剤

を含む一液型硬化性接着剤と、

II)

e) 1つ以上の液体担体、

f) 水、および

g) 稠度を有し、かつ分離しないで水と可逆的に結合することができる材料を含む1  
つ以上のペースト形成剤

を含む硬化促進剤と、

を含む組成物。

【請求項 2】

1つ以上のイソシアネート官能性構成成分が、1つ以上のイソシアネート官能性プレポリマーを含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項 3】

前記ペースト形成剤が、水および前記液体担体と均質ペーストを形成する1つ以上の材料を含む、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項 4】

前記液体担体が、グリコールエーテルまたは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組成物。

【請求項 5】

前記硬化促進剤中のヒドロキシル基と前記一液型硬化性組成物中のイソシアネート基との当量比が、約 0.7 : 1 ~ 1.3 : 1 である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 6】

塩基性の特徴を有する前記 1 つ以上の充填剤が、脱イオン水に溶解または分散されたとき 9.0 以上の pH を示す、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記一液型硬化性組成物と硬化促進剤との体積比が、100 : 1 ~ 25 : 1 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

前記一液型硬化性組成物が、

a) 約 10 ~ 約 70 重量パーセントの 1 つ以上のイソシアネート官能性構成成分と、

b) 約 0.05 ~ 約 2.0 重量パーセントの 1 つ以上の触媒と、

c) 約 10.0 ~ 約 20.0 重量パーセントの、硬化の際に気孔の形成を増強しない 1 つ以上の充填剤と、

d) 約 5 ~ 約 35 重量パーセントの、塩基性の特徴を有する 1 つ以上の充填剤と、  
を含み、

前記硬化促進剤が、

e) 約 0.7 ~ 約 1.5 の液体担体と、

f) 約 0.06 ~ 約 0.2 の水と、

g) 約 0.2 ~ 約 1.2 のペースト形成剤と、

を含み、

濃度が、前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤の重量に基づいている、

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 9】

i) 請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤と一緒に接触させることと、

i i) i) の前記接触させた組成物を第 1 の基材と接触させることと、

i i i) 前記第 1 の基材を、i) の前記接触させた組成物が 2 つの基材の間に配置されるように、第 2 の基材と接触させることと、

i v) i) の前記組成物を硬化させ、前記 2 つの基材と一緒に接合させることと、

を含む方法。

【請求項 10】

i) 請求項 1 に記載の前記一液型硬化性組成物を前記硬化促進剤と接触させることであって、前記一液型硬化性組成物および前記硬化促進剤が、前記一液型硬化性組成物と前記硬化促進剤との粘度の比が約 0.1 ~ 10.0 であり、かつ前記一液型硬化性組成物と前記硬化促進剤との体積比が約 25 : 1 またはそれ以上であるような、25 での粘度をそれぞれ有する、接触させることと、

i i) 前記混合物を第 1 の基材と接触させることと、

i i i) 前記第 1 の基材を、混合された構成成分がそれぞれの基材の少なくとも一部の上に配置されるように第 2 の基材と接触させることと、

を含む方法。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2013/028837

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/10 C08G18/12 C08G18/30 C09J175/04 C09J175/08  
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.
X A	US 2006/270807 A1 (ZHU HUIDE D [US] ET AL) 30 November 2006 (2006-11-30) paragraphs [0006], [0015]; claim 1; example 2 -----	1-9, 11-17 10
X A	US 6 362 300 B1 (ARAKI KIMINORI [JP] ET AL) 26 March 2002 (2002-03-26) column 29, lines 13-40 -----	1-9, 11-15, 17 10
X A	US 2009/114336 A1 (ZHU HUIDE D [US] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraphs [0005], [0007], [0008], [0009], [0010], [0028]; claim 1; examples 1-5; table 1 -----	1-9, 11-17 10
A	US 4 625 012 A (RIZK SIDKY D [US] ET AL) 25 November 1986 (1986-11-25) sentences 5-10, paragraph 1; examples 7, 10 ----- -/-	1-17

☒ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 December 2013

Date of mailing of the international search report

20/12/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bezard, Stéphane



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2013/028837
---

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 133 398 A (BHAT SHAILESH S [US] ET AL) 17 October 2000 (2000-10-17) column 1, lines 37-38 column 16, lines 19-52 -----	1-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2013/028837

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006270807	A1	30-11-2006	BR P10612951 A2 07-12-2010 CA 2608744 A1 07-12-2006 CN 101228246 A 23-07-2008 EP 1891178 A1 27-02-2008 JP 2008542501 A 27-11-2008 KR 20080025049 A 19-03-2008 US 2006270807 A1 30-11-2006 WO 2006130592 A1 07-12-2006
US 6362300	B1	26-03-2002	NONE
US 2009114336	A1	07-05-2009	CN 101848953 A 29-09-2010 EP 2207830 A1 21-07-2010 JP 2011504192 A 03-02-2011 KR 20100085091 A 28-07-2010 US 2009114336 A1 07-05-2009 WO 2009061580 A1 14-05-2009
US 4625012	A	25-11-1986	AU 562732 B2 18-06-1987 AU 5653786 A 05-03-1987 BR 8603631 A 10-03-1987 CA 1278640 C 02-01-1991 CN 86103179 A 04-03-1987 DK 349386 A 27-02-1987 EP 0219185 A1 22-04-1987 ES 8704989 A1 01-07-1987 FI 860409 A 27-02-1987 JP S6250319 A 05-03-1987 MX 168254 B 14-05-1993 NO 860457 A 27-02-1987 NZ 214950 A 30-06-1988 PT 82491 A 01-05-1986 US 4625012 A 25-11-1986 ZA 8600674 A 24-09-1986
US 6133398	A	17-10-2000	NONE

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C 0 9 J 5/04 (2006.01) C 0 9 J 5/04**

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

(72)発明者 ヒュイドゥ・ディー・ズー  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 0 7 ロチェスター ケントフィールド・ドライブ 1 3 3  
 6

(72)発明者 ダニエル・ピー・ソフィア  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 6 2 レイク・オリオン オーバーレイク・ドライブ 8 4

(72)発明者 マシュー・ビー・フェルドバウシュ  
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 2 9 ウォーターフォード スクールハウス・ドライブ 3  
 2 8 9

F ターム(参考) 4J034 BA07 DA01 DB04 DB05 DB07 DF01 DG00 DG02 DG03 DG04  
 DG05 DG08 DG09 DG10 HA01 HA02 HA07 HA08 HA09 HB08  
 HB16 HC03 HC12 HC17 HC22 HC34 HC35 HC46 HC52 HC61  
 HC64 HC67 HC71 HC73 JA42 KA01 KB02 KB05 KC17 KC23  
 KD02 KD03 KD11 KD12 KD21 KE02 MA02 MA03 MA04 MA12  
 QA05 QB12 RA08  
 4J040 EF101 GA05 GA20 HA026 HB07 HB15 JA05 KA14 KA42 LA06  
 MA05 PA26