

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7307151号
(P7307151)

(45)発行日 令和5年7月11日(2023.7.11)

(24)登録日 令和5年7月3日(2023.7.3)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 9 J	175/06 (2006.01)	C 0 9 J	175/06
C 0 9 J	175/12 (2006.01)	C 0 9 J	175/12
C 0 8 G	18/10 (2006.01)	C 0 8 G	18/10
C 0 8 G	18/30 (2006.01)	C 0 8 G	18/30 0 7 0
C 0 8 G	18/66 (2006.01)	C 0 8 G	18/66 0 4 0
請求項の数 11 (全16頁)			
(21)出願番号	特願2021-510043(P2021-510043)	(73)特許権者	519415100
(86)(22)出願日	令和1年8月5日(2019.8.5)		ディディピー スペシャルティ エレクト
(65)公表番号	特表2021-534312(P2021-534312 A)		ロニック マテリアルズ ユーエス, エル
			エルシー
(43)公表日	令和3年12月9日(2021.12.9)		アメリカ合衆国 1 9 8 0 5 デラウェア
(86)国際出願番号	PCT/US2019/045071		州 ウィルミントン, センター ロード
(87)国際公開番号	WO2020/040965		9 7 4 ビルディング 7 3 0
(87)国際公開日	令和2年2月27日(2020.2.27)	(74)代理人	100092783
審査請求日	令和4年8月1日(2022.8.1)		弁理士 小林 浩
(31)優先権主張番号	62/722,226	(74)代理人	100095360
(32)優先日	平成30年8月24日(2018.8.24)		弁理士 片山 英二
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)	(74)代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74)代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 一成分ホットメルトポリウレタン接着剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

A) :

- 1) ポリオールの混合物であって、
i) ポリオールの前記混合物の重量に基づいて、22℃で液体である少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステル少なくとも35重量パーセントと；
ii) ポリオールの前記混合物の重量に基づいて、22℃で固体であり且つ70～130℃の結晶融解温度を示す少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステル少なくとも10重量パーセントと；
iii) ポリオールの前記混合物の重量に基づいて、ヒドロキノンビスー（2ーヒドロキシエチル）エーテル5～20重量パーセントを含むポリオールの混合物と、

2) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネートの過剰量
との反応生成物である、遊離イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー50～98重量%と、

B) 2000までの分子量を有する少なくとも1つのポリオキサゾリジン化合物1～10重量%と、

C) 水とイソシアネート基との反応のための触媒の触媒有効量とを含む、熱軟化性室温固体である一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。

【請求項2】

成分ii) が75～100℃の結晶融解温度を有する、請求項1に記載の一成分湿気

【請求項 3】

【請求項 4】

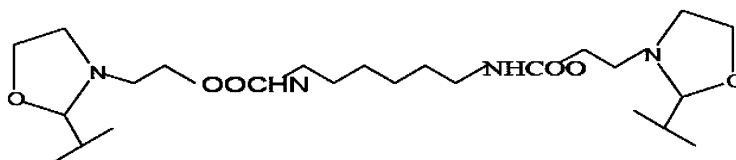
【請求項 5】

【化 1】



【請求項 6】

【化 2】



【請求項 7】

【請求項 8】

【請求項 9】

【請求項 10】

50

タン接着剤の層を形成する工程と、前記接合ラインで前記層を硬化して前記基材のそれぞれに接合された硬化した接着剤を形成する工程とを含む、2つの基材を接合する方法。

【請求項11】

2つの基材の間の接合ラインに請求項1～7のいずれか一項に記載の一成分ポリウレタン接着剤の層を形成する工程と、前記層をH₂Oと接触させることによって前記接合ラインで前記層を硬化して、前記基材のそれぞれに接合された硬化した接着剤を形成する工程とを含む、2つの基材を接合する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一成分ホットメルトポリウレタン接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは公知の接着剤である。それらは、汎用グルー並びに特定の用途において使用するために適合される多種多様な特化グルーに調合され得るという点で非常に用途が多い。

【0003】

運搬車両産業は近年、それらの製品を組み立てる接着剤にますます方向を転じている。この傾向は、部分的には、金属をより軽量のプラスチック及び複合材で置き換えることによって並びに一つには、溶接部の数及び使用される機械的ファスナーを低減することにより製造プロセスを簡単にする要望によって高まっている。例えば、様々な場合において接着される異なった基材、組立プロセスの異なった時点で有するようにできる異なった硬化条件、及び硬化した接着剤において必要とされる接着剤の機械的特性及びその他の特性のためにいくつかの異なった接着剤が必要とされる。接着剤は各場合において、特定の需要を満たすように調整されなければならない。

【0004】

例えば、前照灯及びその他の自動車照明器具は一般的にプラスチック材料から製造される。接着剤は、構成部品を組み立てるために及び器具を車に取り付けるために使用される場合がある。高温硬化は車の製造プロセスのこの特定の段階において実用的ではなく、接着剤は周囲温度又はほぼ周囲温度で硬化しなければならない。他方、接着剤は、適用直後でないとしても非常に短時間で部品の重量を支持することができなければならない。これらの需要のため、製造元はこの適用のためにホットメルトポリウレタン接着剤を選択するに至っている。これらの接着剤は室温で硬化するように調合され得る。それらは、後に冷却及び固化して初期接着を提供する温かい流体として適用され得る。冷却時に急速に固化することによって、接着剤は垂直又は他の傾斜表面から流出しない。

【0005】

この適用のために開発された接着剤は、2つの主な欠点を有する。それらは、適用後に十分に急速に接着強度を生じない。単に冷却及び固化することによって接着剤が生じる付加的な強度はしばしば不十分である。必要とされる強度は硬化によってのみ達成される。したがって、接着剤は、室温においても、適用後に結合強さを急速に生じる必要がある。

【0006】

他の問題は「クリープ」であり、それは、荷重下での経時的な進行性変形であり、荷重はこの場合、部品の重量である。

【0007】

室温又はその付近で硬化し、プラスチック及び複合材に強く接合し、並びに良い初期強度及び低いクリープを示すホットメルトポリウレタン接着剤を提供することが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は一態様において、

10

20

30

40

50

A) :

1) ポリオールの混合物であって、

i) ポリオールの混合物の重量に基づいて、22℃で液体である少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステル少なくとも35重量パーセントと；

ii) ポリオールの混合物の重量に基づいて、22℃で固体であり且つ70～130℃の結晶融解温度を示す少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステル少なくとも10重量パーセントと；

iii) ポリオールの混合物の重量に基づいて、ヒドロキノンビスー（2-ヒドロキシエチル）エーテル5～20重量パーセントを含むポリオールの混合物と、

2) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネートの過剰量との反応生成物である、遊離イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーの接着剤組成物50～98重量%と、

B) 2000までの分子量を有する少なくとも1つのポリオキサゾリジン化合物1～10重量%と、

C) 水とイソシアネート基との反応のための触媒の触媒有効量とを含む、熱軟化性室温固体である一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

また、本発明は、本発明の一成分ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される硬化した接着剤である。また、本発明は、2つの基材の間の接合ラインに一成分ポリウレタン接着剤組成物の層を形成する工程と、接合ラインでこの層を硬化して基材のそれぞれに接合された硬化した接着剤を形成する工程とを含む、2つの基材を接合する方法である。

【0010】

硬化した接着剤は、所望の良い初期強度及び低いクリープを提供する。それはプラスチック及び複合材（並びに他の材料）に強く付着し、高温硬化を必要としない。

【0011】

本発明の接着剤は一成分湿気硬化材料である。「一成分」とは、接着剤の全ての構成成分（湿気硬化性である間に供給されるH₂Oを除く）が単一混合物に形成されることを意味する。「湿気硬化性」とは、接着剤が、水と接着剤の1つ以上の成分との反応を少なくとも部分的には含む機構によって硬化することができることを意味する。特に、湿気硬化は、i) 水とプレポリマーの遊離イソシアネート基との反応、ii) 水とポリオキサゾリジン化合物とが反応してアミノ基及び／又はヒドロキシル基を生成し、さらにそれらがプレポリマーの遊離イソシアネート基と反応すること又はiii) i) 及びii) の両方を必要とする。

【0012】

「ホットメルト」とは、硬化前に接着剤が或る高温で熱軟化してポンプ移送可能な流体を形成する室温（22℃）固体の物理的形態を有することを意味する。接着剤は好ましくは、少なくとも40℃、少なくとも50℃、少なくとも60℃又は少なくとも70℃の温度で熱軟化すると共に冷却時に再固化する固体である。それは好ましくは、150℃以下、より好ましくは120℃以下の温度で溶融軟化する。接着剤は、40～150℃、特に70及び130℃の1つ以上の結晶融解温度を示す半結晶性材料であり得る。

【0013】

接着剤は、遊離イソシアネート基を含有するポリウレタンプレポリマーを含有する。プレポリマーは、プレポリマーの重量に基づいて、例えば、少なくとも1重量%、少なくとも2重量%又は少なくとも3重量%のイソシアネート基、同じ基準で、例えば、8%まで又は6%までのイソシアネート基を含有し得る。接着剤は、接着剤の重量に基づいて、例えば、少なくとも0.5、少なくとも1%又は少なくとも2%のイソシアネート基を含有し得、同じ基準でその8%まで、6%まで、5%まで又は4%までを含有し得る。

【0014】

プレポリマーは、ポリオールの混合物と少なくとも1つの有機ポリイソシアネートと

10

20

30

40

50

の反応生成物である。

【0015】

ポリオール混合物は、22℃で液体である少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステルを含有する。このポリエステルは、例えば、少なくとも250、少なくとも500又は少なくとも700、例えば、2500まで、2000まで、1500まで又は1200までのヒドロキシル当量を有し得る。それは1分子中1.5～6、好ましくは1.8～3、特に1.8～2.2のヒドロキシル基の数平均を有し得る。このポリエステルは、芳香族基を含有し得るか又は非芳香族であり得る。非芳香族である場合、それは飽和又は不飽和であり得、脂環式基を含有し得る。液体ヒドロキシル末端ポリエステルは、0℃以下、例えば-20℃以下又は-30℃以下のガラス転移温度を有し得る。適したポリエステルの例には、ポリ(アルキレンアジペート)、ポリ(アルキレンスクシネート)、ポリ(アルキレンバレート)、ポリ(アルキレンアジペートスクシネート)、ポリ(アルキレンアゼレート)、ポリ(アルキレンセバケート)等並びにポリ(カプロラクトン)などのポリラクトンが含まれ、各場合において前述のように22℃で液体である。

【0016】

ポリエステルポリオールのアルキレン基は、全て同一であり得るか又は2つ以上のアルキレン基の混合物を含み得、例えば2～12個の炭素原子を有し得、直鎖、分岐状及び／又は環状であり得る。アルキレン基の例には、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、ネオペンチル、n-ペンチル、n-ヘキシル、n-オクチル等が含まれる。1,4-ブタンジオール／イソペンチルグリコールアジペートは、有用な液体ヒドロキシル末端ポリエステルの例である。

【0017】

液体ヒドロキシル末端ポリエステルは、ポリオール混合物の全重量の少なくとも35パーセントを構成する。それは、その少なくとも50パーセント又はその少なくとも60パーセントを占め得、その85重量パーセントまで又はその75重量パーセントまで構成し得る。2つ以上の液体ヒドロキシル末端ポリエステルを用いることができる。

【0018】

ポリオール混合物は、DIN53765方法によるなどDSCによって測定されるとき22℃で固体であり且つ70～130℃の結晶融解温度を示す少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステルを含有する。結晶融解温度は、少なくとも75℃又は少なくとも80℃であり得、120℃まで、110℃まで又は100℃までであり得る。このポリエステルは、例えば、少なくとも500、少なくとも700、少なくとも1000又は少なくとも1500、例えば、5000まで、3500まで、又は2500までのヒドロキシル当量を有し得る。それは、1分子中1.5～6、好ましくは1.8～3、特に1.8～2.2のヒドロキシル基の数平均を有し得る。このポリエステルは、芳香族基を含有し得るか又は非芳香族であり得る。非芳香族である場合、それは飽和又は不飽和であり得、脂環式基を含有し得る。適したポリエステルの例には、エタンジオール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,6-ヘキサンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、ブテンジオール、スクロース、グルコース、ソルビトール、ペンタエリトリール、マンニトール、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンなどの1つ以上の脂肪族ポリオール(直鎖、分岐状又は環状)又は芳香族ポリオールの縮合物に相当するポリエステルポリオール及びこれらの化合物と、例えば1,6-ヘキサン二酸、ドデカン二酸、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、1,18-オクタデカン二酸、フタル酸、テレフタル酸、フマル酸、マレイン酸、コハク酸などの1つ以上のポリカルボン酸及び任意の2つ以上のこれらの酸の混合物、不飽和無水物、又はそのエステル又は無水物誘導体、例えば無水マレイン酸又は無水フタル酸との混合物が含まれ、ポリエステルポリオールは各場合において、22℃で固体であり上記のような結晶融解温度を有する。具体的な例はポリ(ヘキシレンアジペート)である。有用な市販の材料には、Dynacoll 7380、Dynacoll 7330、Dynacoll 7340、Dynacoll 7331、Dynacoll 7390

及び Dynacoll 7321 など。商品名 Dynacoll (登録商標) として Evonik Corporation によって販売されるポリエステルが含まれる。

【0019】

70～130℃の結晶融解温度を有する固体ポリエステルがポリオール混合物の重量の少なくとも10パーセントを構成する。これは、その少なくとも12又は少なくとも15重量パーセントを構成していてもよく、また例えばその60重量%まで、40重量%まで、30重量%まで、又は25重量%までを構成していてもよい。

【0020】

ポリオール混合物は、ポリオール混合物の重量に基づいて、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル5～20重量パーセントを含有する。好ましい量は5～15重量パーセント、5～10重量パーセント又は5～8重量パーセントである。

10

【0021】

ポリオール混合物は、1つ以上の任意選択のポリオールを含有し得る。これらの例には、連鎖延長剤、すなわち、200以下のヒドロキシル当量及び正確には分子中2個のヒドロキシル基を有するヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエーテル)エーテル以外の化合物、架橋剤、すなわち、3個以上のヒドロキシル基及び200以下のヒドロキシル当量を有する化合物；、200超のヒドロキシル当量を有するポリエーテルポリオール、及び22℃超～70℃未満、特に30～65℃の結晶融解温度を有する固体(22℃で)ポリエステルポリオールが含まれる。

【0022】

20

連鎖延長剤の例には、1,2-エタンジオール、1,2-又は1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール200までのヒドロキシル当量を有する前述のもののいずれかのアルコキシレートが含まれる。連鎖延長剤は、存在している場合、好ましくは、ポリオール混合物の重量の5%以下、より好ましくは2%以下を構成する。連鎖延長剤はポリオール混合物に存在しないことがあり得る。

【0023】

架橋剤の例には、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、エリトリトール、ペンタエリトリトール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン及び200以下のヒドロキシル当量を有する前述のもののいずれかのアルコキシレートが含まれる。架橋剤は、存在している場合、好ましくは、ポリオール混合物の重量の5%以下、より好ましくは2%以下、及びさらにより好ましくは1%以下又は0.5%以下を構成する。架橋剤はポリオール混合物に存在しないことがあり得る。

30

【0024】

200超のヒドロキシル当量を有するポリエーテルポリオールには、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン等のポリマー、及び／又はそれらの任意の2つ以上のものランダム及び／又はブロックコポリマーが含まれる。このようなポリエーテルポリオールは、例えば、5000まで、3000まで、2000まで、1500まで又は1200までのヒドロキシル当量を有し得る。仮にも存在する場合、ポリエーテルポリオールは、例えば、ポリオール混合物の全重量の25%まで、20%まで、15%まで、10%まで又は5%までを構成し得る。ポリエーテルポリオールはポリオール混合物に存在しないことがあり得る。

40

【0025】

仮にも存在する場合、22℃超～70℃未満、特に30～65℃の結晶融解温度を有する固体(22℃で)ポリエステルポリオールは、ポリオール混合物の全重量の0.01～35パーセントを構成し得る。仮にも存在する場合、好ましい量は20パーセントまで、15パーセントまで、10パーセントまで又は5パーセントまでである。22℃超～70℃未満の結晶融解温度を有する固体(22℃で)ポリエステルポリオールの組成、ヒドロキシル当量及びヒドロキシル官能価は、70～130℃の融解温度を有する固体ポリ

50

エステルに対して概述された通りであり得る。適している市販の材料には、D y n a c o l l (登録商標) 7 2 5 5、D y n a c o l l 7 3 6 2、D y n a c o l l 7 3 6 0、D y n a c o l l 7 3 6 3、D y n a c o l l 7 3 6 5、D y n a c o l l 7 3 6 1及びD y n a c o l l 7 3 8 1としてE v o n i k C o r p o r a t i o nによって販売されるものが含まれる。

【0026】

いくつかの実施形態において、任意選択のポリオールは全体として、ポリオールの混合物の全重量の20%以下、15%以下、10%以下、5%以下、2%以下又は1%以下を構成する。

【0027】

ポリオールの混合物は好ましくは、プレポリマーにおいて架橋が生じないようにするために2.5以下、特に2.2以下の数平均ヒドロキシル官能価を有する。

【0028】

有機ポリイソシアネートは好ましくは、350までのイソシアネート当量及び1分子中2~4のイソシアネート基を有する。有機ポリイソシアネート化合物は、例えば1分子中平均2~4又は2.3~3.5のイソシアネート基を有し得る。イソシアネート当量はいくつかの実施形態において80~250、80~200、又は80~180である。

【0029】

有用なポリイソシアネート化合物の中には、m-フェニレンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートシクロヘキサジイソシアネート、1,3-及び/又は1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、1-メチル-シクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、1-メチル-シクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネートがある。ウレタン、尿素、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニミン、アロファネート、又はイソシアネート基の反応によって形成される他の基を含む変性芳香族ポリイソシアネートも有用である。好ましい芳香族ポリイソシアネートは、MDI又はPMDI(又は一般に「ポリメリックMDI」と呼ばれるそれらの混合物)、並びにMDIと、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニミン、又はアロフォネート結合を有するMDI誘導体との混合物であるいわゆる「液体MDI」製品である。2つ以上の前述のものの混合物を用いてプレポリマーを製造することができる。

【0030】

ポリイソシアネートは過剰に提供され、ポリイソシアネートとポリオールの混合物との相対量は、反応後に得られたプレポリマーが前記のようなイソシアネート含有量を有するように選択される。好ましくは、ポリオールの混合物中ヒドロキシル基1当量当たり0.8~1.2モルのポリイソシアネートが反応させられる。

【0031】

プレポリマーは、ポリイソシアネートをポリオールの混合物と反応させることによって調製される。反応前に様々なポリオールを組み合わせることが一般的に好ましく、ポリオールは、部分的組合せで又は別々にポリイソシアネートと順次に反応させられ得る。この反応は便宜上、ウレタン触媒の存在下で高温で行われる。例えば、前もってポリオールを乾燥させる工程と真空下で又は窒素などの不活性ガス下で反応を行なう工程とによってプレポリマー形成物から水を取り除くのが好ましい。後述の充填剤がプレポリマー形成反

10

20

30

40

50

応の間に存在し得る。ポリオール混合物のヒドロキシル基が消費されて目標の又は一定のイソシアネート含有量が得られるまで、反応は一般的に継続される。

【0032】

プレポリマーそれ自体は一般的に、遊離イソシアネート基を有すること及び硬化前に例えば、70～130℃の高温で熱軟化する室温固体材料であることを特徴とする。プレポリマーは、その温度範囲内の結晶融解温度を示す場合も示さない場合もある。

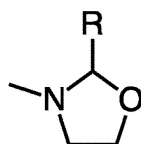
【0033】

プレポリマーを2000までの分子量を有するポリオキサゾリジン化合物及び水とイソシアネート基との反応のための触媒と混合することによって本発明の接着剤が製造される。

【0034】

ポリオキサゾリジン化合物は、2つ以上のオキサゾリジン基を有することを特徴とする。オキサゾリジン基は、構造：

【化1】



(式中、Rが水素、アルキル、アリール置換アルキル、フェニル又はアルキル置換フェニルである)を有する。Rは好ましくはC1～6アルキル、特にイソプロピルである。ポリオキサゾリジン化合物は、例えば、2～4オキサゾリジン基を有し得る。オキサゾリジン基は、環窒素又は2つの隣接した環炭素のどちらかによってオキサゾリジン基に結合した1つ以上の連結基によって連結され得る。連結基に結合していない場合、環窒素は水素、アルキル、アリール置換アルキル、フェニル又はアルキル置換フェニル基に結合している。

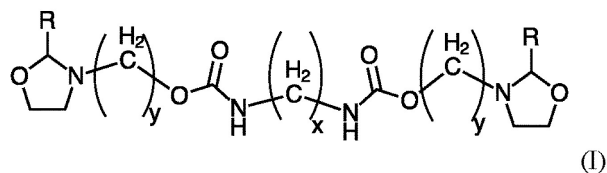
【0035】

連結基は、例えば、1つ以上のウレタン、エステル、カーボネート又は他のヘテロ原子含有基を含有し得る。

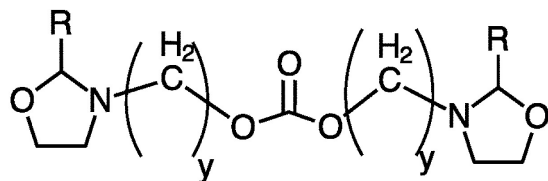
【0036】

有用なオキサゾリジン化合物の例には、構造I又はII：

【化2】



(I)



(II)

(式中、Rが上記の通りであり、xが1～20、特に2～12又は2～8であり、各yが独立に1～20、特に2～12又は2～8である)のどちらかを有するオキサゾリジン化合物が含まれる。

【0037】

構造I(各yは2であり、xは6であり、Rはイソプロピルである)による有用なビ

スーオキサゾリジン化合物はArnox 4としてArnette Polymers LLCによって販売されている。構造II（各yは2であり、Rはイソプロピルである）による有用なビスーオキサゾリジン化合物はArnox 4LVとしてArnette Polymers LLCによって販売されている。

【0038】

触媒は、水とイソシアネート基との反応を触媒する材料である。それはまた、ヒドロキシル基とイソシアネート基との反応を触媒し得る。適切な触媒としては、例えば、三級アミン、環状アミジン、三級ホスフィン、様々な金属キレート、酸性金属塩、強塩基、様々な金属アルコラート及びフェノラート、並びに有機酸の金属塩が挙げられる。三級アミン触媒が好ましいタイプである。

10

【0039】

三級アミン触媒の例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N,N-ジメチルベンジルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N-ジメチルピペラジン、1,4-ジアゾビスクロ-2,2,2-オクタン、ビス（ジメチルアミノエチル）エーテル、トリエチレンジアミン、及びアルキル基に4~18個の炭素原子が含まれるジメチルアルキルアミンが挙げられる。有用なアミジン触媒としては、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]-ウンデクー7-エンが挙げられる。特に好ましい触媒は2,2-ジモルホリノジエチルエーテルである。

【0040】

20

接着剤は便宜上、プレポリマー、オキサゾリジン化合物及び触媒を混合することによって調製される。混合条件には、早期硬化を防ぐために水が存在しないことが含まれるのがよい。プレポリマーは典型的に室温固体であるので、混合条件には典型的に、他の構成成分がそれにブレンドされ得るようにプレポリマーを熱軟化させるために70℃~150℃などの高温も含まれる。

【0041】

接着剤は、接着剤の全重量に基づいてプレポリマー50~98重量%を含有する。接着剤は、プレポリマー少なくとも60重量%、少なくとも70重量%を含有し得、また同じ基準でその90重量%まで又は80重量%までを含有し得る。接着剤は、同じ基準でオキサゾリジン化合物1~10重量%を含有する。それは、その少なくとも2重量%又は少なくとも3重量%8重量%まで又は7重量%までを含有し得る。

30

【0042】

触媒は触媒有効量において存在している。例えば、接着剤は触媒0.01~2重量パーセントを含有し得、好ましい量は接着剤の重量に基づいて0.025~0.5重量パーセントである。

【0043】

接着剤は様々な任意選択の構成成分を含有し得る。好ましい任意選択の構成成分は少なくとも1つの粒状充填剤である。このような充填剤は、例えば、接着剤の全重量の1~45、特に5~40重量パーセントを構成し得る。粒状充填剤は、50nm~100µmの最長寸法を有する粒子の形態である。充填剤は、少なくとも250nm、少なくとも500nm又は少なくとも1µm、例えば、最長50µm、25µm又は10µmまでの最長寸法を有し得る。

40

【0044】

粒状充填剤は、室温で固体であり、接着剤の他の構成成分に可溶性でなく、またプレポリマー（プレポリマー形成工程の間に存在している場合）又は接着剤を製造する条件下で、又は接着剤を適用及び硬化する条件下で溶融も、揮発も分解もしない材料である。充填剤は、例えば、ガラス、シリカ、酸化ホウ素、窒化ホウ素、酸化チタン、窒化チタン、フライアッシュ、炭酸カルシウム、ウォラストナイトやカオリンなどの粘土などの様々なアルミナケイ酸塩、鉄、チタン、アルミニウム、銅、真ちゅう、青銅等の金属粒子；ポリウレタン、硬化エポキシ樹脂、フェノール-ホルムアルデヒド、クレゾール-ホルムアル

50

デヒド、架橋ポリスチレン等の熱硬化性ポリマー粒子；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリルコポリマー、ポリイミド、ポリアミドーイミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテルーエーテルケトン、ポリエチレンイミン、ポリ（*p*-フェニレンスルフィド）、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート等の熱可塑性；並びに活性炭、黒鉛、カーボンブラック等の様々な種類の炭素であってもよい。いくつかの実施形態では、粒状充填剤は、炭素粒子を含まない。いくつかの実施形態における粒子は、最大5、好ましくは最大2、より好ましくは最大1.5のアスペクト比を有する。

【0045】

充填剤粒子の一部又は全ては、ポリオール成分の構成成分（a）を構成するポリエーテルポリオールの1つ以上にグラフトすることができる。

【0046】

接着剤の別の有用な任意選択的な構成成分は、ヒュームドシリカ、シリカゲル、エアロゲル、様々なゼオライト及びモレキュラーシーブなどのような乾燥剤である。乾燥剤は接着剤の5重量パーセントまで、好ましくは2重量パーセントまでを構成し得、そこに含有されないこともあり得る。

【0047】

本発明の接着剤は好ましくは、100℃以下の沸騰温度を有する有機化合物0.5重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下を含有する。硬化前に、接着剤は好ましくは、0.1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下の水を含有する。

【0048】

いくつかの実施形態における本発明の接着剤は、フタル酸エステル、テレフタル酸エステル、メリット酸エステル、セバシン酸エステル、マレイン酸エステルなどの可塑剤、又は他のエステル系可塑剤、スルホンアミド可塑剤、リン酸エステル可塑剤、又はポリエーテルジ（カルボキシレート）可塑剤を10重量パーセント以下、より好ましくは5重量パーセント以下、さらに好ましくは1重量パーセント以下含有する。接着剤はこのような可塑剤を含有しないこともあり得る。

【0049】

接着剤は好ましくはパッケージ化され、（調製後直ちに使用されない場合）湿気の非存在下で保存される。

【0050】

本発明は、2つの基材を接合するための方法でもある。接着剤は好ましくは水の非存在下で熱軟化され、2つの基材の間にありそれらと接触している層に形成される流動性材料を形成する。適した熱軟化温度は70～130℃である。2つの基材の間で接着剤層に形成された後、接着剤を40℃未満に冷却して、仮接合を形成するようにそれを固化することができる。次に、層は、それをH₂Oと接触させることによって接合ラインで硬化され、基材のそれぞれに接合された硬化した接着剤を形成する。H₂Oは、液体及び／又は気体の集合状態であり得る。好ましいプロセスにおいて、H₂Oは、大気暴露によって接着剤層と接触される大気水分である。前に考察したように、水とプレポリマーのイソシアネート基及び／又はポリオキサゾリジン化合物のオキサゾリジン基との1つ以上の反応によって硬化が進む。

【0051】

硬化は好ましくは、接着剤層の熱軟化を避けるために70℃未満、特に40℃未満の温度で行われる。好ましい硬化温度は15～40℃である。12時間～数日間周囲温度及び湿度での空気暴露は一般的に、接着剤を硬化するために十分である。

【0052】

基材が接着剤と接触する前に、一方又は両方の基材に接着促進剤が塗布されてもよい。しかしながら、これは任意選択であり、取り除かれてもよい。

【0053】

基材は限定されない。それらは、例えば金属、金属合金、有機ポリマー、リグノセロース材料（木材、ボール紙、又は紙など）、セラミック材料、様々なタイプの複合材料

10

20

30

40

50

、又はその他の材料であってもよい。炭素繊維強化プラスチック、充填ポリプロピレン及びポリカーボネートは、特に興味深い基材である。いくつかの実施形態において基材は、車両部品又は車両半組立品である。別の実施形態における基材は、本発明の接着剤を使用して一体に接着されて多層積層体を形成する個々のプライである。別の実施形態における基材は建築部材である。

【実施例】

【0054】

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、その範囲を限定することを意図するものではない。全ての部及び百分率は、特に明記しない限り重量による。以下の例において：

HQEEは、約100のヒドロキシル当量を有するヒドロキノンビス（2-ヒドロキシエチル）エーテルである。

結晶性ポリエステルAは、85℃の結晶融解温度、約30.5のヒドロキシル価（当量約1840）及び約3500の数平均分子量を有する飽和ポリエステルである。

結晶性ポリエステルBは、53℃の結晶融解温度、約50.5のヒドロキシル価（当量約1110）及び約2000の数平均分子量を有する飽和ポリエステルである。

液体ポリエステルは、ブチレン対ネオペンチル単位のモル比が約55：45である1000当量の公称で二官能性ポリ（ブチレン／ネオペンチル）アジペートである。この材料は22℃で液体である。

架橋剤は、約88のヒドロキシル当量を有する公称で三官能性プロポキシ化グリセリンである。

液体MDIは、約2.2のイソシアネート官能価及び約143の当量を有する変性ジフェニルメタンジイソシアネート製品である。

【0055】

実施例1及び比較試料A～D

タルク充填NCOポリウレタンプレポリマーは、表1に示される調合物から製造される。

【0056】

【表1】

表1

構成成分	重量部				
	比較試料A*	比較試料B*	比較試料C*	比較試料D*	実施例1
HQEE	2.65	3.05	2.65	2.30	2.95
結晶性 ポリエステル A	15.00	0	0	15.00	9.00
結晶性 ポリエステル B	0	0	15.00	15.00	0
液体 ポリエステル	36.52	48.62	35.42	22.00	40.72
架橋剤	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23
液体MDI	20.50	23.00	21.60	20.37	22.00
スズ触媒	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
タルク	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00

【0057】

各場合において、ポリエステル、架橋剤及びHQEEが24時間真空下105℃で乾燥させられる。タルクを200℃で24時間乾燥させる。乾燥された材料は使用されるまで窒素下で保持される。

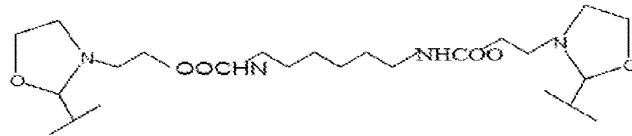
【0058】

乾燥されたポリエステル、架橋剤及びHQEEを反応器に入れ、HQEEが溶解するまで窒素下で95℃まで攪拌しながら加熱する。タルクを添加し、タルクが分散するまで混合物を攪拌しながら同じ温度に維持する。ポリイソシアネートを添加し、発熱温度上昇が終了するまで得られた反応を窒素下で攪拌する。次に、スズ触媒を添加する。そして混合物を窒素下で120℃に加熱して、プレポリマー形成反応を終える。得られた生成物は、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーである。プレポリマー（タルクを除く）は各場合において、約4%のイソシアネート基を含有する。充填プレポリマーは、約3.3%のイソシアネート基を含有する。

【0059】

接着剤を製造するために、高温タルク充填プレポリマーは各場合において、窒素下で0.10部の2,2-ジモルホリノジエチルエーテルと構造：

【化3】



を有する5部のビス-オキサゾリジンと配合される。ビス-オキサゾリジンは約518の分子量を有する。完全に混合した後、得られた接着剤をカートリッジに流し込み、封止する。

【0060】

冷却した時、接着剤はそれぞれ、25℃で1,000,000cps超の粘度を有する室温固体である。

【0061】

40%タルク充填ポリプロピレンシートをポリカーボネートに接合することについて比較試料A～D及び実施例1のそれぞれを評価した。試験シートの寸法は、厚さ3.8mm、幅2.54cm及び長さ110.6cmである。接着剤を適用する約1時間前にポリプロピレンシートをプラズマ処理して、少なくとも60dynes/cmの表面エネルギーを生じさせる。0.76mmガラススパービーズをポリプロピレン基材の表面に適用する。接着剤は各場合において120℃に加熱することによって熔融され、ポリプロピレン基材上に適用される。ポリカーボネートシートを接着剤の上に適用して25.4mmの重なりをもたらす。組み立てられた試験片は各場合においてバインダークリップで一緒に固定され、クリープ試験のために25℃及び80%相対湿度で3日間硬化させた。二重反復試験片を周囲温度及び湿度で10分間硬化して、取扱強さを評価する。

【0062】

取扱強さは、ISO標準ISO4587に従って重ね剪断強度を測定することによって、10分間硬化した試料上で行われる。機器は、機械的グリップを備えたInstron（登録商標）5500R材料試験装置である。グリップ間の距離は17.8cmであり、クロスヘッド速度は12.7mm/分である。この試験に関して、少なくとも300Nの取扱強さが十分であると考えられる。

【0063】

クリープ試験は、完全に硬化された試験片のそれぞれの端部に孔を打ち抜くことによって行われる。試験片はフックによって一方の端部から吊され、他方の端部から4.5kgの重りが別のフックによって取り付けられる。85℃で24時間後に、試験片を目視検査する。「合格」評価は、接着部の可視的な動きが見られないことを示す。「不良」評価

は、接着部の動き又は不良を示す。

【0064】

結果は表2に示す通りである。

【0065】

【表2】

表2

名称	取扱強さ、N	85°C/24 時間におけるクリープ
比較試料 A*	561	不合格
比較試料 B*	33	合格
比較試料 C*	25	不合格
比較試料 D*	534	不合格
実施例 1	304	合格

10

【0066】

比較試料 B は、70～130°Cの結晶融解温度を有するポリエステルの非存在下でポリオール混合物中に約6%のHQEEを含有する効果を示す。取扱強さは不十分であるが、十分なクリープ性能が得られる。

【0067】

わずかに約53°Cの融解温度を有する結晶性ポリエステルを約4.8%のHQEEを含有するポリオール混合物に添加すること（比較試料 C）は、取扱強さ及びクリープ性能を悪化させる。

【0068】

比較試料 D は、より高融点及びより低融点の結晶性ポリエステルの両方を含有するが、ポリオール混合物は約4.2%しかHQEEを含有しない。この組合せは、非常に良い取扱強さを得ることを可能にするが、クリープ性能は不十分である。

30

【0069】

比較試料 A は高融点の結晶性ポリエステルを含有し、プレポリマーを製造するために使用されるポリオール混合物は約4.8%のHQEEを含有する。取扱強さは良いが、クリープ性能はまた不十分である。

【0070】

実施例 1 は、取扱強さとクリープ性能との良いバランスを達成する。取扱強さは約300Nであり、それは良好である。実施例 1 におけるポリオール混合物は、5.6%のHQEEと17%の高融点ポリエステルとを含有する。

【0071】

このデータセットは、取扱強さがプレポリマーを調製する間の70～130°Cの融解温度を有する結晶性ポリエステルの存在に非常に依存していることを示唆する。実施例 1 は、比較試料 A 及び B よりも少ないその材料を用いて製造され、その理由のためにある程度より低い取扱強さを有すると考えられる。このデータセットに基づいて、その材料の量を増加させることは比較試料 A 及び D の取扱強さに相応する取扱強さをさらに増加させることが予想される。

40

【0072】

他方、比較試料 A～D のデータは、プレポリマーの調製においてそのポリエステルが存在することはクリープに悪影響を与えることを示唆する。例えば、比較試料 B のクリープ結果を比較試料 A、C 及び D のクリープ結果と比較する。しかしながら、HQEE の必

50

要量と組み合わせられるとき、プレポリマーを調製する間そのポリエステルが存在するにもかかわらず良いクリープ性能が得られる。

本出願は例えば以下の発明を提供する。

[1] A) :

1) ポリオールの混合物であって、

i) ポリオールの前記混合物の重量に基づいて、22℃で液体である少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステル少なくとも35重量パーセントと；

ii) ポリオールの前記混合物の重量に基づいて、22℃で固体であり且つ70～130℃の結晶融解温度を示す少なくとも1つのヒドロキシル末端ポリエステル少なくとも10重量パーセントと；

iii) ポリオールの前記混合物の重量に基づいて、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル5～20重量パーセントを含むポリオールの混合物と、

2) 少なくとも1つの有機ポリイソシアネートの過剰量

との反応生成物である、遊離イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマー50～98重量%と、

B) 2000までの分子量を有する少なくとも1つのポリオキサゾリジン化合物1～10重量%と、

C) 水とイソシアネート基との反応のための触媒の触媒有効量とを含む、熱軟化性室温固体である一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。

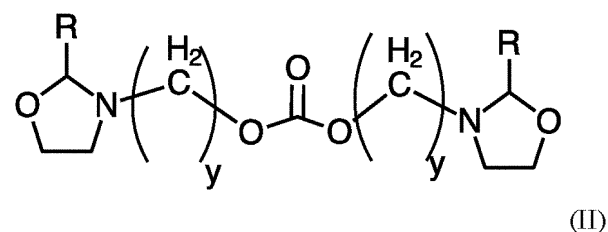
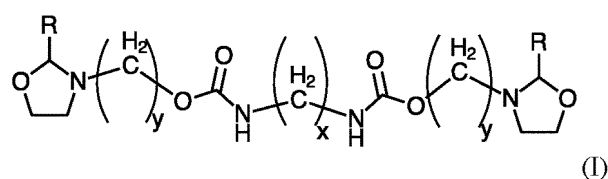
[2] 成分ii) が75～100℃の結晶融解温度を有する、上記[1]に記載の一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。

[3] 成分ii) が700～2500のヒドロキシル当量及び1.8～3のヒドロキシル官能価を有する、上記[1]又は[2]に記載の一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。

[4] 成分i) が700～1500のヒドロキシル当量及び1.8～3のヒドロキシル官能価を有する、上記[1]～[3]のいずれか一項に記載の一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。

[5] 前記ポリオキサゾリジン化合物が構造I又は構造II:

【化4】



(式中、Rが水素、アルキル、アリール置換アルキル、フェニル又はアルキル置換フェニルであり、xが1～20、特に2～12又は2～8であり、各yが独立に1～20、特に2～12又は2～8である)によって表される、上記[1]～[4]のいずれか一項に記載の一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。

[6] 前記ポリオキサゾリジン化合物が構造:

10

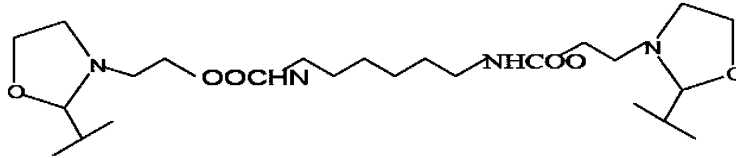
20

30

40

50

【化 5】



- を有する、上記[5]に記載の一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。
- [7] ポリオールの前記混合物が、ポリオールの前記混合物の重量に基づいて成分 i i) を 1 2 ~ 2 5 重量%含有する、上記[1] ~ [6]のいずれか一項に記載の一成分湿気硬化性ホットメルトポリウレタン接着剤組成物。
- [8] 上記[1] ~ [7]のいずれか一項に記載の一成分ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される硬化した接着剤。
- [9] 上記[1] ~ [7]のいずれか一項に記載の一成分ポリウレタン接着剤組成物を H_2O と接触させることによって形成される硬化した接着剤。
- [1 0] 2つの基材の間の接合ラインに上記[1] ~ [7]のいずれか一項に記載の一成分ポリウレタン接着剤の層を形成する工程と、前記接合ラインで前記層を硬化して前記基材のそれぞれに接合された硬化した接着剤を形成する工程とを含む、2つの基材を接合する方法。
- [1 1] 2つの基材の間の接合ラインに上記[1] ~ [7]のいずれか一項に記載の一成分ポリウレタン接着剤の層を形成する工程と、前記層を H_2O と接触させることによって前記接合ラインで前記層を硬化して、前記基材のそれぞれに接合された硬化した接着剤を形成する工程とを含む、2つの基材を接合する方法。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 ジアランフィラ、ゲイリー エル。
アメリカ合衆国 ミシガン州 48371 オックスフォード, ソーンヒル トレイル 437
- (72)発明者 コール、エリック イー。
アメリカ合衆国 ミシガン州 48326 オーバーンヒルズ, ハーモンロード 1250
- (72)発明者 ソフィア、ダニエル
アメリカ合衆国 ミシガン州 48326 オーバーンヒルズ, ハーモンロード 1250
- 審査官 上坊寺 宏枝
- (56)参考文献 特開2004-323838 (JP, A)
特開2002-194048 (JP, A)
特開2007-284547 (JP, A)
特開2017-082113 (JP, A)
特開2001-181367 (JP, A)
特開2012-054188 (JP, A)
特開2015-163663 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C09J 175/00-175/16
C08G 18/00-18/87、71/00-71/04