

(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2017-502103

(P2017-502103A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/02 (2006.01)	C09J 175/02	4 J O 3 4
C08G 18/32 (2006.01)	C08G 18/32 O 2 5	4 J O 4 0
C08G 18/10 (2006.01)	C08G 18/10	
C08G 18/22 (2006.01)	C08G 18/22	
C08G 18/50 (2006.01)	C08G 18/50 O 2 1	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-529959 (P2016-529959)	(71) 出願人	509221054
(86) (22) 出願日	平成26年10月24日 (2014.10.24)		ノラックス・アクチェンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成28年7月6日 (2016.7.6)		NOLAX AG
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/072842		スイス、ツェー・ハー 6 2 0 3 ゼンパ
(87) 国際公開番号	W02015/071074		ハーシュタツィオン、アイヒェンシュトラ
(87) 国際公開日	平成27年5月21日 (2015.5.21)		ーセ、1 2
(31) 優先権主張番号	13192537.2	(74) 代理人	110001195
(32) 優先日	平成25年11月12日 (2013.11.12)		特許業務法人深見特許事務所
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(72) 発明者	ブーザー、シュテファン
			スイス、6 2 1 0 ズールゼー、ハーゼル
			マッテ、1 2 ・ツェー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二成分接着剤

(57) 【要約】

本発明は、成分 A と成分 B とを含む二成分接着剤に関する。成分 A は、モノマーポリイソシアネート、より特定のにはモノマージイソシアネートと、イソシアネート官能価が 1.7 、好ましくは $1.7 < f_{NCO} < 3$ の範囲、特に好ましくは $2 < f_{NCO} < 3$ の範囲にあるイソシアネート末端プレポリマーおよび/またはプレポリマー混合物とを含む。成分 B は、ジアミンおよび/またはポリアミン、好ましくはポリエーテルジアミンおよび/またはポリエーテルポリアミンと、少なくとも 1 つの三量化触媒とを含む。第 2 の成分 (B) における組成物に存在するイソシアネート反応性水素原子、より特定のにはジアミンおよび/またはポリアミンの反応性水素原子に対する、第 1 の成分 (A) におけるイソシアネート基の化学量論比は、 $7.5 \sim 25$ 、好ましくは $10 \sim 20$ 、特に好ましくは 15 である。このタイプの二成分接着剤は、より良好な取扱い特性を有し、より汎用性があり、硬化後に強固であり、低い脆性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の成分 (A) と第 2 の成分 (B) とを含む二成分接着剤であって、

第 1 の成分 (A) は、

モノマーポリイソシアネート、特にモノマージイソシアネートと、

イソシアネート官能価が 1.7 、好ましくは $1.7 < f_{NCO} < 3$ の範囲、特に好ましくは $2 < f_{NCO} < 3$ の範囲にあるイソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物とを含み、

第 2 の成分 (B) は、

ジアミンおよび / またはポリアミン、特にポリエーテルジアミンおよび / またはポリエーテルポリアミンと、

三量化触媒とを含み、

第 2 の成分 (B) における組成物に存在するイソシアネート反応性水素原子、特にジアミンおよび / またはポリアミンの反応性水素原子に対する、第 1 の成分 (A) におけるイソシアネート基の化学量論比は、 $7.5 \sim 25$ 、好ましくは $10 \sim 20$ 、特に好ましくは 15 である、二成分接着剤。

10

【請求項 2】

イソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物は、室温で液体またはペースト状であることを特徴とする、請求項 1 に記載の二成分接着剤。

20

【請求項 3】

ジアミンおよび / またはポリアミン、特にポリエーテルジアミンおよび / またはポリエーテルポリアミンは、室温で液体またはペースト状であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の二成分接着剤。

【請求項 4】

第 2 の成分 (B) はポリオールおよび / または添加物を含むことを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の二成分接着剤。

【請求項 5】

第 1 の成分 (A) のプレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物のイソシアネート含有量は、 $6 \sim 33$ 重量%、好ましくは $8 \sim 25$ 重量%であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の二成分接着剤。

30

【請求項 6】

三量化触媒はカルボン酸の金属塩であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の二成分接着剤。

【請求項 7】

第 1 の成分 (A) におけるイソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物は、ポリウレタンプレポリマーおよび / またはポリ尿素プレポリマーであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の二成分接着剤。

【請求項 8】

二成分接着剤を含む系であって、

イソシアネート官能価が 1.7 、好ましくは $1.7 < f_{NCO} < 3$ 、特に好ましくは $2 < f_{NCO} < 3$ の範囲にあるイソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物を含む、第 1 の成分 (A) と、

40

各々の場合、異なるジアミンおよび / またはポリアミン、好ましくはポリエーテルジアミンおよび / またはポリエーテルポリアミンを含む、少なくとも 2 つの代替的な第 2 の成分 (B) と、

別個に、または少なくとも 2 つの代替的な第 2 の成分 (B) において提供された、少なくとも 1 つの三量化触媒、特にカルボン酸の金属塩とを含み、

2 つの代替的な成分 (B) における組成物に存在するイソシアネート反応性水素原子、特にアミン (またはポリオール) の反応性水素原子に対する、第 1 の成分 (A) におけるイソシアネート基の化学量論比は、 $7.5 \sim 25$ 、好ましくは $10 \sim 20$ 、より好ましく

50

は 15 である、系。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、独立請求項の前文に従った二成分接着剤および二成分接着剤系に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン (polyurethane: PUR) は、構造用接着剤の主剤としてしばしば使用され、ジアルコールまたはポリアルコールとポリイソシアネートとの反応によって形成される。ポリウレタン接着剤は典型的には、比較的大きい硬度および脆性を有する 15 ~ 25 MPa の強度を達成する。

10

【0003】

ポリ尿素ベースの接着剤も同様に公知であり、それらの製品では、PUR とは対照的に、ポリオール成分はポリアミンに置き換えられる。アミン基とイソシアネートとの反応は、ポリオール成分の水酸基とポリウレタン接着剤のイソシアネートとの反応よりも、ほぼ 1 ケタ分速く進む。したがって、ウレタン形成とは対照的に、尿素形成は熱エネルギーの放出を伴う。ポリ尿素ベースの接着剤は、比較的大きい硬度および脆性に関し、ポリウレタン接着剤と同様の特性を有する。

【0004】

三量化触媒を使用しながらポリイソシアヌレート (polyisocyanurate: PIR) を発生させるために三量体複素環イソシアヌレートを形成することは、公知である。ポリイソシアヌレートの形成に基づいた二成分接着剤も、同様に公知である。それらは、触媒を使用した、たとえばポリオールまたはポリアミンのイソシアネート反応性水素とイソシアネートとの反応を利用する。EP 2 137 224 B1 は、このタイプの二成分接着剤を記載している。対応する触媒の存在下でさえ、高温が硬化にとって必要であり、それは、接着継ぎ目の加熱および / または加熱炉での一時保管を必要とする。したがって、ポリイソシアヌレートベースの二成分接着剤の使用はこれまで用途制約を受けてきた。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

30

したがって、本発明の目的は、先行技術の欠点を克服することである。特に、目標は、より容易に取扱うことができ、より広範に適用可能であり、かつ、硬化後に強固であるにもかかわらず同時にそれほど脆くない、接着性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

これらの目的は、独立請求項において定義された特徴によって達成される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

本発明は、第 1 の成分 (A) と第 2 の成分 (B) とを含む二成分接着剤に関する。

成分 A は、モノマーポリイソシアネート、特にモノマージイソシアネートと、イソシアネート官能価が 1.7、好ましくは $1.7 < f_{NCO} < 3$ の範囲、特に好ましくは $2 < f_{NCO} < 3$ の範囲にあるイソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物とを含む。

40

【0008】

特に好ましくは、イソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物は、室温 (20) で液体またはペースト状であり、いずれにせよ固体ではない。室温とは、ここおよび以下では、20 であると理解される。プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物のイソシアネート含有量は、特に 6 ~ 33 重量%、好ましくは 8 ~ 25 重量%である。

【0009】

50

成分 B は、ジアミンおよび / またはポリアミン、好ましくはポリエーテルジアミンおよび / またはポリエーテルポリアミンと、少なくとも 1 つの三量化触媒とを含む。

【 0 0 1 0 】

第 2 の成分 (B) における組成物に存在するイソシアネート反応性水素原子、特にアミンの反応性水素原子に対する、第 1 の成分 (A) におけるイソシアネート基の化学量論比は、7.5 ~ 25、好ましくは 10 ~ 20、特に好ましくは 15 である。

【 0 0 1 1 】

好ましい実施形態では、成分 A のモノマージイソシアネートは、前述の過剰状態で使用される。

【 0 0 1 2 】

特に好ましくは、成分 B、特にジアミンおよび / またはポリアミン、好ましくはポリエーテルジアミンおよび / またはポリエーテルポリアミンは、室温で液体またはペースト状であり、いずれにせよ固体ではない。さらに、成分 B は、完全に反応させた接着剤の衝撃強度を改善するためのポリオール、および、たとえば湿潤剤、安定剤、染料、充填剤、水分捕捉剤などのさらなる添加物を含み得る。

【 0 0 1 3 】

成分 A におけるイソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物の存在を無しで済ますことが可能である。代わりに、成分 A は、イソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物の形成のために、反応物 (一方ではジイソシアネート / ポリイソシアネート、他方ではジオール / ポリオールおよび / またはジアミン / ポリアミン) を含み得る。

【 0 0 1 4 】

したがって、第 1 のステップで、過剰に存在するモノマーポリイソシアネート (特にジイソシアネート) とポリアミンとの反応を介して第 2 のプレポリマーが形成される、二成分接着剤が提供される。この反応は、強発熱性である。同時に、成分 B において提供されたアミンによる成分 A のイソシアネート末端プレポリマーの架橋が起こる。反応がさらに進むにつれて、適切な触媒、特にオクタン酸カリウムの影響が、存在するイソシアネート基の三量化を主としてもたらす。このため、公知のポリウレタン接着剤およびポリ尿素接着剤と比べ、本発明に従った二成分接着剤は、より高い引張強度および熱安定性の双方、ならびに、たとえばエポキシ樹脂といった他の高強度接着剤よりも高い衝撃強度を有する。

【 0 0 1 5 】

特に好ましい実施形態では、成分 A におけるイソシアネート末端プレポリマーおよび / またはプレポリマー混合物は、オプションで、たとえばモノマージイソシアネート、ポリマーイソシアネート、または単官能イソシアネートといったさらに別のイソシアネートとの混合物における、ポリウレタンプレポリマーおよび / またはポリ尿素プレポリマーである。すでに上述したように、プレポリマーの存在をまったく無しで済ますことが実際に可能であり、代わりに、成分 A に存在すべきプレポリマーを生成するために、対応する反応物 (一方ではジイソシアネート / ポリイソシアネート、他方ではジオール / ポリオールおよび / またはジアミン / ポリアミン) が含まれ得る。しかしながら、本発明の文脈では、ポリウレタンプレポリマーまたはポリウレタンプレポリマー混合物の使用が好まれ、これを通して、上述の先行技術から公知のポリウレタン組成物の良好な接着をさらに利用することができる。

【 0 0 1 6 】

本発明に従った組成物の個々の構成要素について、以下により詳細に説明する。

イソシアネート

ポリイソシアネートは、ポリウレタンおよびポリ尿素を生成するために不可欠である。ポリイソシアネートの一般的な実験式は $R - (NCO)_n$ であり、式中、 $n \geq 2$ 、R は芳香族基または脂肪族基である。水酸基と反応するポリイソシアネートはポリウレタンを形成し、アミン基と反応するポリイソシアネートはポリ尿素を形成する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

使用されるポリイソシアネートは好ましくはジイソシアネートであり、特に好ましくは、4, 4' - メチレンビス (フェニルイソシアネート) (MDI) ; トルエンジイソシアネート (TDI) ; m - キシレンジイソシアネート (XDI) ; ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) ; メチレンビス (4 - シクロヘキシルジイソシアネート) (HDMI) ; ナフタレン - 1, 5 - ジイソシアネート (NDI) ; 3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェニルジイソシアネート (TODI) ; 1, 4 - ジ - イソシアナトベンゼン (PPDI) ; フェニル - 1, 4 - 4 - ジイソシアネート ; トリメチルヘキサメチルジイソシアネート (TDMI) ; イソフォロンジイソシアネート (IPDI) ; 1, 4 - シクロヘキシルジイソシアネート (CHDI) ; ジフェニルエーテル 4, 4' - ジイソシアネート ; p, p' - ジフェニルジイソシアネート ; リジンジイソシアネート (LDI) ; 1, 3 - ビス (イソシアナトメチル) シクロヘキサン ; ポリメチルポリフェニルイソシアネート (PMDI) ; およびそれらの異性体および / または混合物からなる群から選択される。

10

【 0 0 1 8 】

特に、MDI およびポリMDI 混合物が優先される。通常、メチレン架橋ポリフェニルポリイソシアネート混合物は、約 20 ~ 約 100 重量パーセントのMDI 異性体 (典型的には、それらの約 20 ~ 約 95 重量パーセントは 4, 4' - 異性体に割り当てられる) を含み、一方、残りは、より高い官能価 (典型的には約 2 . 1 ~ 3 . 5) およびより高い分子量を有するポリメチレンポリフェニルイソシアネートによって形成される。この種のイソシアネート混合物は商業的に入手可能であり、および / または US 3, 362, 979 に従って容易に生成可能である。

20

【 0 0 1 9 】

イソシアネートはもちろん、高級同族体の形で、たとえばイソシアヌレート、カルボジイミド、アロファネート、ピウレット、イミノオキサジアジンジオン、ウレトニイミンまたはウレトジオンとして使用可能である。

【 0 0 2 0 】

プレポリマーポリウレタンプレポリマー

ポリウレタンプレポリマーを生成するために、ポリオールを前述のイソシアネートと反応させる。好適なポリオールは、当業者には公知である。本発明の文脈では、それらは典型的には、約 500 ~ 約 6000 の分子量、および / または 2 ~ 4 個の水酸基を有する。特に好ましいポリオールは、各々の場合、2 ~ 4 個の水酸基を有する、ポリエステル、ポリエーテル、ポリチオエーテル、ポリアセタールおよびポリカーボネートである。本発明の文脈では、好ましいポリエーテルは、当業者には本質的に公知であり、たとえば、BF₃ の存在下でのエポキシドとエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、テトラヒドロフラン、スチレンオキシドまたはエピクロロヒドリンとの重合により、もしくは、水、アルコールまたはアミン (たとえば、低分子量ジオール、トリオールまたはテトラオール ; 4, 4' - ジヒドロキシジフェニルプロパン ; アニリン ; アンモニア ; エタノールアミン ; エチレンジアミン) といった反応性水素を含有する分子へのエポキシド、特にエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドの添加により、調製可能である。ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコール (PTMG または PTMEG) が、現在好ましい。

30

40

【 0 0 2 1 】

プレポリマーの生成では、本質的に公知の鎖延長剤、特に低分子量 (典型的には 400 g / mol 未満) のジオール / ポリオールを使用することも可能である。特に、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタングリコール、ペンタングリコール、ヘキサングリコール、ベンジलगリコール、キシレングリコール、水、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ジメチル - 2, 3 - ブタンジオール、ジプロピレングリコールおよびトリプロピレングリコール、ジエチレングリコールおよびトリエチレングリコール、N - N' - ビス - (2 - ヒドロキシプロピルアニリン) (DHPA)、1, 4

50

- ジ (2 - ヒドロキシエチル) ヒドロキノン (H Q E E) 、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリメチロールプロパン、グリセロールが言及される。

【 0 0 2 2 】

好ましくは 2 個または 3 個の水酸末端基を有するポリアルケニルポリオール、ポリエーテルポリオールまたはポリエステルポリオール、もしくは混合されたポリエステルポリエーテルポリオールを、明確に定義された過剰のイソシアネートと反応させて、N C O 末端ウレタンプレポリマーを発生させることができる。それらも、たとえばバイエル社 (Baye r AG) から、たとえばデスモジュール (Desmodur) (登録商標) E 2 2 または E 2 3 という商標で商業的に入手可能である。過剰ジイソシアネートの除去が $f_{N C O} = 2$ をもたらず蒸留された生成物が同様に公知であり、使用可能である。

10

【 0 0 2 3 】

ポリ尿素プレポリマー

ポリ尿素プレポリマーを生成するために、2 個のアミン基を有するポリアミンを、明確に定義された過剰の二官能または多官能イソシアネート化合物と本質的に公知の態様で反応させて、N C O 末端ポリ尿素プレポリマーを発生させる。

【 0 0 2 4 】

しかしながら、本発明の文脈では、ポリ尿素プレポリマーは、ポリウレタンプレポリマーほど好まれない。なぜなら、それらは、水素架橋結合のため、室温でゲル化に向かう傾向を有するためである。

【 0 0 2 5 】

アミン

ポリエーテルポリアミン

使用可能なポリマーポリアミン成分は好ましくは、2 ~ 4 の官能価を有する化合物であり、特に、活性水素原子の 5 0 % 以上は第 1 級または第 2 級アミンから形成される。特に、ポリオキシアルキレンアミン、たとえば、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシエチレンジアミン、ポリテトラメチレンエーテルジアミン、ポリオキシプロピレントリアミン、ポリオキシエチレントリアミン (ハンツマン (Huntsman) からジェファーマミン (Jeffamine) (登録商標) という商品名で公知) など ; および、特定の用途のために芳香族成分が許容される場合には、ポリエチレングリコールジ (p - アミノベンゾエート) ; ポリエチレングリコールジ - (o - アミノベンゾエート) ; ポリエチレングリコールジ (m - アミノベンゾエート) ; ポリテトラメチレングリコールジ (p - アミノベンゾエート) ; ポリテトラメチレングリコールジ (o - アミノベンゾエート) ; ポリテトラメチレングリコールジ (m - アミノベンゾエート) が言及される。使用可能であるポリアミンは、特に約 2 ~ 約 3 の官能価および / または約 2 0 0 g / m o l ~ 約 6 0 0 0 g / m o l の分子量を有するポリエチレンオキシド - ポリプロピレンオキシドポリエーテルである (たとえば U S 4 , 4 3 3 , 0 6 7 に記載) 。本発明の文脈では、アミン末端ポリエーテルの混合物を使用することももちろん可能である。

30

【 0 0 2 6 】

約 1 5 0 g / m o l ~ 約 7 5 0 0 g / m o l の範囲、好ましくは約 2 5 0 g / m o l ~ 約 6 0 0 g / m o l の範囲の平均分子量を有するポリオキシアルキレンジアミンを使用することが優先される。

40

【 0 0 2 7 】

鎖延長剤としてのアミン

本発明の文脈では、好ましくは典型的には 4 0 0 g / m o l 未満の分子量を有するアミン鎖延長剤を使用することも可能である。特に、たとえば U S 4 , 2 4 6 , 3 6 3 および U S 4 , 2 6 9 , 9 4 5 に記載されるような脂肪族ジアミンが言及される。同様に、鎖を延長する脂肪族ジアミンは、エチレンジアミン ; ネオペンタンジアミン ; 1 , 2 - および 1 , 3 - プロパンジアミン ; 1 , 6 - ヘキサメチレンジアミン ; 1 , 8 - オクタメチレンジアミン ; 1 , 1 2 - ドデカメチレンジアミン ; シクロヘキシルジアミン ; 4 , 4 ' - ビス (パラ - アミノシクロヘキシル) メタン ; 2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - メチレンビ

50

ス（シクロヘキシルアミン）（ジメチルジシクラン）；イソホロンジアミン；4，7 - ジオキサデカン - 1，10 - ジアミン；4，7 - 10 - トリオキサデカン - 1，13 - ジアミン；テトラメチルエチレン - ジアミン；ペンタメチルジエチレントリアミン；ジメチルシクロヘキシルアミン；テトラメチル - 1，3 - ブタンジアミン；ペンタメチルジプロピレントリアミン；ビス（ジメチルアミノエチルエーテル）トリエチレングリコールジアミン；4，4' - メチレンビス（2 - エチル - 6 - メチルシクロヘキシルアミン）（M - M E C A）；4，4' - メチレンビス（2，6 - ジエチルシクロヘキシルアミン）（M D E C A）；4，4' - ビス（s e c - ブチルアミノ）ジシクロヘキシルメタン（クリアリンク（Clearlink）（登録商標）1000として商業的に入手可能）およびそのモノマー；3，3' - ジメチル - 4，4' - ビス（s e c - ブチルアミノ）ジシクロヘキシルメタン（クリアリンク（登録商標）3000として商業的に入手可能）およびそのモノマー；N，N' - ジイソプロピルイソホロンジアミン（ジェフリンク（Jefflink）（登録商標）754として商業的に入手可能）；たとえばN，N' - ジエチルマレート - 2 - メチルペンタメチレンジアミン（デスモフェン（Desmophen）（登録商標）NH - 1220として商業的に入手可能）、N，N' - ジエチルマレート - アミノジシクロヘキシルメタン（デスモフェン（登録商標）NH - 1420として商業的に入手可能）、およびN，N' - ジエチルマレート - アミノジメチルジシクロヘキシルメタン（デスモフェン（登録商標）NH - 1520として商業的に入手可能）といったアスパラギン酸のアミン、からなる群から選択可能である。

10

20

【0028】

本発明の文脈では、（たとえばUS 4，659，747に記載されるような）芳香族ジアミンも、鎖延長剤として使用可能である。具体的には、ジメチルベンジルアミン；ジエチルベンジルアミン；1，2 - ジメチルイミダゾール；2 - メチルイミダゾール；1，2 - 、1，3 - または1，4 - ビス（s e c - ブチルアミノ）ベンゼン（ユニリンク（Unilink）（登録商標）4100として商業的に入手可能）；4，4' - ビス（s e c - ブチルアミン）ジフェニルメタン（ユニリンク（登録商標）4200として商業的に入手可能）；トリメチレングリコールジ（p - アミノベンゾエート）（バーサリンク（Versalink）740Mとして商業的に入手可能）；トリメチレングリコールジ（o - アミノベンゾエート）；トリメチレングリコールジ（m - アミノベンゾエート）；ポリエチレングリコールジ（p - アミノベンゾエート）；ポリエチレングリコールジ（o - アミノベンゾエート）；ポリエチレングリコールジ（m - アミノベンゾエート）；ポリテトラメチレングリコールジ（p - アミノベンゾエート）；ポリテトラメチレングリコールジ（o - アミノベンゾエート）；ポリテトラメチレングリコールジ（m - アミノベンゾエート）；たとえば、3，5 - ジエチル - 2，4 - トルエンジアミンおよび3，5 - ジエチル - 2，6 - トルエンジアミン（エタキュア（Ethacure）（登録商標）100として商業的に入手可能）ならびに3，5 - ジメチルチオ - 2，4 - トルエンジアミンおよび3，5 - ジメチルチオ - 2，6 - トルエンジアミン（エタキュア（登録商標）300として商業的に入手可能）といった芳香族ジアミン；4，4' - メチレンビス（2 - クロロアニリン）；ジエチレントリアミン；トリエチレントトラミン；テトラエチレンペンタミン；メチレンジアニリン（MDA）；m - フェニレンジアミン；ジエチルトルエンジアミン；4，4' - メチレンビス - 3 - （クロロ - 2，6 - ジエチルベンジルアミン）（MCDEA）；ジエチルトルエンジアミン（DETDA）；4，4' - メチレンビス（2 - エチル - 6 - メチルアニリン（NMMEA））；4，4' - メチレンビス（2，6 - ジエチルアニリン（MDEA））；4，4' - メチレンビス（2 - イソプロピル - 6 - メチルアニリン（MMIPA））；4，4' - ビス（s e c - ブチルアミノ）ジフェニルメタン；フェニレンジアミン；メチレンビス - オルト - クロロアニリン（MBO - CA）；4，4' - メチレンビス（2 - メチルアニリン）（MMA）；4，4' - メチレンビス（2 - クロロ - 6 - エチルアニリン）（MCEA）；1，2 - ビス（2 - アミノフェニルチオ）エタン；N，N' - ジアルキル - p - フェニレンジアミン；4，4' - メチレンビス（2，6 - ジイソプロピルアニリン）（MDIPA）；およびジメチルチオトルエンジアミン（2，4および2，6 - 異性体）（

30

40

50

D M T D A) ; 4 - クロロ - 3 , 5 - ジアミノ安息香酸イソブチルエステル (C D A B E) 、およびそれらの混合物が言及される。

【 0 0 2 9 】

前述の鎖延長剤とポリアミンとの混合比は、当業者によって日常の実験で、ハードセグメントとソフトセグメントとの所望の比に容易に整合可能である。成分の混和性に課せられる当該技術で慣例的な要件が遵守されることになっている。

【 0 0 3 0 】

本発明の文脈では、前述の第 1 級ポリアミンは、たとえばエポキシドを用いて (U S 6 , 7 2 3 , 8 2 1) 、アクリレートを用いて (たとえば U S 5 , 3 5 9 , 1 2 3 および U S 5 , 1 9 2 , 8 1 4 に記載されるようにマイケル付加を介して) 、またはアルコキシシランを用いて (好ましくは、たとえば W O 0 2 0 5 9 2 2 4 に記載されるようにアミノシランを用いて) 、また、イソシアネートシラン、エポキシシランまたはアクリレートシランを用いて、当該技術において慣例的な態様でさらに改質可能である。

10

【 0 0 3 1 】

イソシアネートおよび / またはアミン成分へのアルコキシシリル化合物の取り込みによって、これらの 2 C ポリ尿素接着剤は、接着性、耐水性または耐酸性に関し、特性の向上したプロファイルを備えることができる。

【 0 0 3 2 】

成分 B における特に好ましいアミンは、好ましくは約 2 0 0 0 g / m o l の平均分子量を有するポリオキシプロピレンジアミン (たとえば、テキサス州ヒューストン、ハンツマン社の、C A S 9 0 4 6 - 1 0 - 0 に従ったジェファーミン (登録商標) D - 2 0 0 0 という商品名で商業的に入手可能) ; 好ましくは約 5 0 0 0 g / m o l の平均分子量を有する第 1 級分岐ポリエーテルトリアミン (たとえば、(米国) テキサス州ヒューストン、ハンツマン社の、C A S 6 4 8 5 2 - 2 2 - 8 に従ったジェファーミン (登録商標) T - 5 0 0 0 という商品名で商業的に入手可能) ; 置換ジアミン、特に芳香族ジアミン、たとえば、ジエチルトリレンジアミン ((ドイツ) レーヴァークーゼン、バイエル社のハーター (Haerter) D T またはハーター V P L S 2 2 1 4 という商品名で商業的に入手可能) 、または N , N ' - ジアルキルアミノジフェニルメタン ((ドイツ) エルクラート、U O P 社のユニリンク (商標) 4 2 0 0 ジアミンという商品名で商業的に入手可能) である。

20

30

【 0 0 3 3 】

三量化触媒

本発明に従った使用可能な三量化触媒は、特にカルボン酸の金属塩であり、好ましくはオクタン酸カリウムおよび酢酸カリウム、ホスフィン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、第 4 級アンモニウム塩、2 , 4 , 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、および / または、たとえばジェフキャット (Jeffcat) T R (登録商標) (ハンツマン) といった触媒の混合物である。

【 0 0 3 4 】

本発明のさらなる局面を以下に説明する。

N C O 末端プレポリマー、特にウレタンプレポリマーの官能価は、1 . 7 であり、好ましくは $1 . 7 < f_{N C O} < 3$ 、特に好ましくは 2 ~ 3 の範囲にある。 > 2 である官能価は、付加的に存在する遊離イソシアネートによって、および、ウレタン基とさらなる N C O 単位との反応の結果として形成可能なアロファネート基によって説明可能である。この種のプレポリマーはしたがって、専門家分野ではしばしば「疑似プレポリマー」とも呼ばれる。成分 A におけるアロファネート基は、成分 B とのさらなる反応中に、ウレタンおよび遊離イソシアネートへと再度切断される。

40

【 0 0 3 5 】

好ましい実施形態では、成分 B における組成物に存在するイソシアネート反応性水素原子、特にジアミンおよび / またはポリアミンの反応性水素原子に対する、成分 A におけるイソシアネート基の化学量論比は、約 7 . 5 ~ 約 25 、好ましくは約 1 0 ~ 約 2 0 、特に

50

好ましくは約 15 である。

【0036】

異なるジアミンまたはポリアミンの選択およびオプションの組合せにより、本発明の知識において、当業者は、日常の実験において成分 B のみを介して、たとえば弾性、耐水性、反応速度などといった二成分接着剤の必須の特性を容易に調節することができる。対照的に、成分 A は保持可能であり、それは、製造業者のための生産および消費者のための提供双方の観点から、かなりの柔軟性を許可する（異なる成分 B を有する系については、以下を参照されたい）。

【0037】

本発明に従った組成物はもちろん、ポリウレタン/ポリ尿素産業において一般に慣例的であるような、当該技術において慣例的なさらに別の添加物を含み得る。例として、可塑剤、たとえば有機カルボン酸またはそれらの無水物のエステル、たとえばジオクチルフタレートまたはジイソデシルフタレートといったフタレート、たとえばジオクチルアジペートといったアジペート、セバケート、有機リン酸エステルおよびスルホン酸エステル、ポリブテン、ならびにイソシアネートと反応しない他の化合物；溶剤；無機および有機充填剤、たとえば、オプションでステアリン酸塩、カーボンブラック、カオリン、酸化アルミニウム、シリカおよび PVC パウダーでコーティングされた重質炭酸カルシウムまたは沈降炭酸カルシウムなど；たとえばポリエチレンまたはポリアミドの繊維；顔料；レオロジー改質剤、たとえば増粘剤、たとえば尿素化合物、ポリアミドワックス、ベントナイトまたはヒュームドシリカなど；接着促進剤、特にシラン、たとえば、ビニルシラン、イソシアネート成分におけるイソシアナトシラン、およびアミン成分においてアルジミノシランを発生させるためにアルデヒドと反応するアミノシランなど；乾燥剤、たとえば p - トシルイソシアネートおよび他の反応性モノイソシアネート、ビニルトリメトキシシラン、オルトギ酸エステル、酸化カルシウムまたは分子ふるい（たとえばゼオライト）など；熱、光および UV 放射に対する安定剤；難燃性物質；界面活性物質、たとえば湿潤剤、フロー剤、脱気剤または消泡剤など；菌の増殖を防止する殺菌剤または殺菌物質；ならびに、ポリウレタン産業において慣例的に使用される他の物質が挙げられる。

10

20

【0038】

そのような添加物に関しては、ポリウレタンハンドブック第 2 版、ガンター・エルテル（Guenter Oertel）（編集者）、ミュンヘン、ハンサー出版社（Hanser Publishers）、1994 年、98 ~ 128 頁が参照される。当該技術における慣例的な添加物に関するその開示は、ここに引用により本発明の開示へと援用される。

30

【0039】

好適な基体は主として、金属、ガラス、セラミック、プラスチック、木材材料、布地である。金属結合のエリアで利点が見つかることになっている。なぜなら、組成物は室温で、向上した耐熱性および概してより高い強度を伝えるためである。

【0040】

さらに、本発明は、二成分接着剤の個別化した提供のための系であって、モノマーポリイソシアネート、特にモノマージイソシアネートと、イソシアネート官能価が 1.7、好ましくは $1.7 < f_{NCO} < 3$ 、特に好ましくは $2 < f_{NCO} < 3$ の範囲にあるイソシアネート末端プレポリマーおよび/またはプレポリマー混合物とを含む、成分 A と、各々の場合、異なるジアミンおよび/またはポリアミン、好ましくはポリエーテルジアミンおよび/またはポリエーテルポリアミンを含む、少なくとも 2 つの代替的な成分 B と、少なくとも 1 つの三量化触媒とを含む、系に関する。2 つの代替的な成分 B における組成物に存在するイソシアネート反応性水素原子、特にジアミンおよび/またはポリアミンの反応性水素原子に対する、第 1 の成分（A）におけるイソシアネート基の化学量論比は、7.5 ~ 25、好ましくは 10 ~ 20、より好ましくは 15 である。

40

【0041】

（一般的使用のための構成された提供（パーツキット）の意味における）そのような系により、本発明に従った二成分接着剤を、消費者によって選択される用途特有の成分 B の

50

みを介して、驚くほど容易にかつ柔軟に個別化ベースで提供することが可能である。

【実施例】

【0042】

本発明を、実施例を参照することによって以下により詳細に説明するが、本発明の主題はこれらの実施形態に限定されない。

【0043】

指数（表1および表2参照）は、使用されるイソシアネート基のモル量とイソシアネート基の理論上必要とされるモル量との比に対応しており、>1の値について、使用されるイソシアネート基のモル過剰を定義する。

【0044】

組成物1は、WO2008/095915 A1からのポリウレタンベースの、本発明以外の接着性組成物である。指数が1.004で三量化触媒を使用していないため、それは衝撃強度特性を有する。

【0045】

【表1】

表1:WO2008/095915 A1からの本発明以外の組成物1

組成物 1	重量%	成分	製造業者
ジェファーマン D-2000	8.5 重量%	B	ハンツマン
ジェファーマン T-5000	1.5 重量%	B	ハンツマン
ユニリンク 4200	25.8 重量%	B	アルファ
ハーダー DT	3.9 重量%	B	バイエル
デスモジュール E23	60.32 重量%	A	バイエル
指数	1.004		
特性	耐衝撃性あり		

【0046】

比較例（組成物2および3）と本発明の組成物（組成物4および5）との比較を以下に要約する。成分AおよびBにおける、異なる使用量のジェファーマンD-2000およびジェファーマンSD-401、TIB KAT K15、ポリキャット（Polycat）43、スプラセク（Suprasec）2385、デスモジュールE23、ならびにデスモフェン（Desmophen）4051 B、テゴウェット（Tego Wet）KL 245およびシリポライト（Siliporite）SA/1720の添加が比較された。

【0047】

比較例（組成物2および3）と本発明の組成物（組成物4および5）との特性を以下の表に示す。組成物2および3は、本発明以外の組成物である。組成物4および5は、本発明の組成物である。

【0048】

10

20

30

【表 2】

表2:例示的な組成物
(*は比較例を示す)

組成物	2*	3*	4	5	成分	製造業者
ジェファーマン D-2000			26.7%	21.9%	B	ハンツマン
ジェファーマン SD-401	27%	27.5%			B	ハンツマン
デスモフェン 4051 B				2.4%	B	バイエル
TIB KAT K15	0.5%	0.6%	1.1%	1.0%	B	TIB ケミカルズ
テゴウエット KL 245				1.0	B	エボニック
シリポライト SA/1720				1.0%	B	アルケマ
ポリキャット 43			0.3%	0.3%	B	エアプロダクツ
スブラセク 2385	72.4%	36%	36%	36.2%	A	ハンツマン
デスモジュール E23		36%	36%	36.2%	A	バイエル
指数	5.1	3.7	14.9	15		
特性	非常に脆い	多少脆い	非常に耐衝撃性あり	非常に耐衝撃性あり		

10

20

【0049】

以下の表は、増加する温度での本発明の組成物 5 の弾性係数（E 係数）および最大引張強度を示す。本発明以外の組成物 1 について、室温での対応する測定値が同様に示され、それらは、本発明の組成物 5 の E 係数の値の 71%、最大引張強度の値の 58% の値を有する。組成物 1 については、増加する温度での E 係数および最大引張強度の退行が公知である（データは示さず）。

30

【0050】

【表 3】

表3:ISO527-2に従った引張試験

保管温度	組成物 1	組成物 5	組成物 1	組成物 5
	E- 係数 [MPa]		最大引張強度 [MPa]	
室温	590	833	23.0	39.6
80°C		643		30.5
120°C		209		14.3
150°C		167		14.1
180°C		209		10.6

40

【0051】

以下の表は、本発明の組成物 5 の引張剪断特性を提供する。

50

【 0 0 5 2 】

【 表 4 】

表4:ISO4587に従った引張剪断試験

引張剪断強度 組成物5 (Alu／Alu、0.1mmの継ぎ目)	
温度	強度 [MPa]
20℃	9.13
150℃	5.58

10

【 0 0 5 3 】

本発明の組成物 4 および 5 は、指数 1 4 . 9 および 1 5 で高い衝撃強度を有する。また、本発明の組成物 5 については、向上した引張強度が示される。組成物はまた、8 0 ~ 1 5 0 の範囲の保管温度で有利な特性を呈する。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/072842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/50 C08G18/72 C08G18/09 C08G18/10 C08G18/22
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	US 5 175 228 A (WANG CHIA L [US] ET AL) 29 December 1992 (1992-12-29) claim 1; examples 1,2; table 1 -----	1-8

☐ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 February 2015

Date of mailing of the international search report

18/02/2015

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

Bergmeier, Martin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/072842

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5175228	A	29-12-1992	CA 2084181 A1 10-06-1993
			DE 69224466 D1 26-03-1998
			DE 69224466 T2 06-08-1998
			EP 0546771 A1 16-06-1993
			ES 2114919 T3 16-06-1998
			JP 2673480 B2 05-11-1997
			JP H05247431 A 24-09-1993
			US 5175228 A 29-12-1992
			US 5354609 A 11-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/072842

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	C08G18/50 C09J175/08	C08G18/72 C08G18/09 C08G18/10 C08G18/22
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C08G C09J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 175 228 A (WANG CHIA L [US] ET AL) 29. Dezember 1992 (1992-12-29) Anspruch 1; Beispiele 1,2; Tabelle 1 -----	1-8
☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Februar 2015		18/02/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Bergmeier, Martin

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/072842

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5175228	A	29-12-1992	CA 2084181 A1 10-06-1993
			DE 69224466 D1 26-03-1998
			DE 69224466 T2 06-08-1998
			EP 0546771 A1 16-06-1993
			ES 2114919 T3 16-06-1998
			JP 2673480 B2 05-11-1997
			JP H05247431 A 24-09-1993
			US 5175228 A 29-12-1992
			US 5354609 A 11-10-1994

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 11/06 (2006.01) C 0 9 J 11/06

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4J034 BA07 BA08 CA04 CA05 CA14 CA15 CA16 CA17 CB03 CB04
 CB07 CB08 CC03 CC12 CC26 CC33 CC34 CC45 CC61 CC62
 CC65 CC67 CD06 CD13 DA01 DA03 DB04 DB05 DB07 DF01
 DG03 DG04 DG06 DG08 DG14 DG23 HA01 HA02 HA07 HA09
 HB05 HB06 HB07 HB08 HB09 HB12 HC03 HC12 HC13 HC17
 HC22 HC34 HC35 HC46 HC52 HC61 HC64 HC65 HC67 HC71
 HC73 JA42 KA01 KB03 KC02 KD02 KD07 KD12 KD17 KE02
 QA01 QA02 QA03 QA05 QB13 QB14 RA08
 4J040 EF061 EF131 EF281 HB22 HD41 JA01 JA05 JA13 KA14