

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6766035号
(P6766035)

(45) 発行日 令和2年10月7日(2020.10.7)

(24) 登録日 令和2年9月18日(2020.9.18)

(51) Int.Cl.	F 1
CO9J 175/04	(2006.01) CO9J 175/04
CO9J 11/02	(2006.01) CO9J 11/02
CO8G 18/10	(2006.01) CO8G 18/10
CO8G 18/18	(2006.01) CO8G 18/18
CO8G 18/30	(2006.01) CO8G 18/30 O 7 O

請求項の数 12 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-515173 (P2017-515173)	(73) 特許権者	504274505 シーカ・テクノロジー・アーグー
(86) (22) 出願日	平成27年9月22日 (2015.9.22)		スイス・CH-6340・バール・ツーゲ
(65) 公表番号	特表2017-533299 (P2017-533299A)		ルシュトラッセ・50
(43) 公表日	平成29年11月9日 (2017.11.9)	(74) 代理人	110000796 特許業務法人三枝国際特許事務所
(86) 國際出願番号	PCT/EP2015/070117	(72) 発明者	ザーン アラン スイス国 8610 ウスター ヴィンタ
(87) 國際公開番号	W02016/045927		ートウーラーシュトラーセ 26
(87) 國際公開日	平成28年3月31日 (2016.3.31)	(72) 発明者	シュルンプ ミヒヤエル スイス国 シーエイチ-8143 シュタ
審査請求日	平成30年9月5日 (2018.9.5)		リコン チューグニスシュトラーセ 4
(31) 優先権主張番号	14185761.5		
(32) 優先日	平成26年9月22日 (2014.9.22)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	歐州特許庁 (EP)		

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ガラス上で急速な接着形成を行う貯蔵安定性、湿気硬化ポリウレタン接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) イソシアネート基を含有する少なくとも 1 種のポリウレタンポリマー、
- b) 少なくとも 1 種のシラン接着促進剤、
- c) 少なくとも 1 種のアミン触媒、
- d) 8 - ヒドロキシキノリン、および
- e) 有機スズ (IV) 化合物を含む金属触媒

を含んでなる湿気硬化接着剤組成物。

【請求項 2】

前記金属触媒が、全組成物に基づき、0.001重量% ~ 0.2重量% の範囲で存在する有機スズ (IV) 化合物を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の湿気硬化接着剤組成物。

10

【請求項 3】

8 - ヒドロキシキノリン対金属触媒のモル比が、2 ~ 6 の範囲であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項 4】

前記イソシアネート基含有ポリウレタンポリマーが、全組成物に基づき、10重量% ~ 70重量% の量で存在することを特徴とする、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項 5】

20

前記シラン接着促進剤が、全組成物に基づき、0.01重量%～1重量%の量で存在することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項6】

前記アミン触媒が、全組成物に基づき、0.05重量%～1重量%の量で存在することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項7】

8-ヒドロキシキノリンが、全組成物に基づき、0.01重量%～0.5重量%の量で存在することを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項8】

前記アミン触媒が、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテルまたはその誘導体を含んでなることを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項9】

前記シラン接着促進剤が、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランおよび3-メタクリルオキシオキシプロピルトリメトキシシランからなる群から選択されることを特徴とする、請求項1～8のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物。

【請求項10】

シラン接着促進剤と、アミン触媒と、有機スズ(IV)化合物を含む金属触媒とを含んでなるポリウレタンをベースとする湿気硬化接着剤組成物が、8-ヒドロキシキノリンと混合されることを特徴とする、前記湿気硬化接着剤組成物の安定化方法。

【請求項11】

接着剤または封着剤としての請求項1～9のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物の使用。

【請求項12】

請求項1～9のいずれか一項に記載の湿気硬化接着剤組成物を水で硬化することにより得られる硬化組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製造業ならびに車両組立および車両修繕における接着および封着用途に、より特に、ガラスシートの接着結合に適切である、ポリウレタンをベースとする湿気硬化組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンベースの湿気硬化接着剤は、例えば、自動車、トラック、列車またはボートなどの車両の製造および修繕において、ガラスシートの弾性接着および封着用として、工業製造において長い使用の歴史がある。特に、基板が組み立てられた直後にボンドが装填されるため、接着結合が迅速に摩擦的に固定されなければならない急速結合作業に関して、上記基板は、例えば、基板と接着剤との間の接着の発達を補助するために、活性剤またはプライマーで典型的に前処理される。しかしながら、前処理は、追加的な時間のかかる作業工程を含み、これは、費用がかかり、かつ複雑さを増加させ、したがって、接着結合作業の不具合が生じやすくなる。したがって、費用を低減し、そして作業信頼度を増加させるために、活性剤または下塗りで前処理されなかった基板にさえも、確実に、かつ非常に急速に有効な接着力を発達させる接着剤が強く望まれている。基板への接着剤の接着の発達を強化する1つの単純な手段は、それを、課題の基板において効果的な接着促進剤と混合することである。ガラスおよびスクリーン印刷セラミック基板に関して、そのような促進剤は、活性剤にも含有される種類の有機官能性シランである。しかしながら、これは、貯蔵期間中のシランとプレポリマーとの望ましくない反応のため、接着剤がその貯蔵

10

20

30

40

50

寿命のいくらかを損失し得、接着剤がしばしば有意に濃厚化し、したがって、直後に適用することが不可能でない場合、困難であるという欠点を提起する。これはまた、接着剤に存在するシランが硬化時にアルコールを放出するため、硬化後にその機械的強度の低下を被り、そしてこのアルコールはポリウレタン中で連鎖停止反応を生じる。これらの影響は、接着剤が貯蔵および硬化の間に加熱される程度に比例して、そしてシラン基に触媒効果を有する接着剤に存在する物質の量に比例して悪化する。これらのシランは、次に、接着の発達におけるシランの急速な活性を確保するため、望ましい。シラン基に関して非常に活性な触媒は、特に、例えば、接着剤を硬化するための触媒として同時に、またそれより以前に、接着剤を含有するプレポリマーの調製の間に、しばしば使用されているジブチルスズジラウレートまたはジブチルスズジアセテートなどの有機スズ化合物である。有機スズ化合物のみならず、有機官能性シランも含んでなる1成分ポリウレタン接着剤は、鉱物基板に対する力の発達において特に迅速であるが、硬化後に特に短い貯蔵寿命および特に低い力を有する。反応性の低いシラン基を有する特別な有機官能性シランによって、望ましくない効果を軽減させることができるが、接着の発達は、特に23以下の範囲の温度で遅くなる。現在まで入手可能な1成分ポリウレタン接着剤は、接着促進剤またはプライマーを使用せずに使用される場合、貯蔵寿命、作業性および接着の急速発達に関する必要条件の全てを達成することが不可能であった。したがって、そのような解決策が必要とされ続けている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、本発明の対象は、長期貯蔵寿命を有し、ガラスおよびスクリーン印刷セラミックなどの鉱物基板上での接着の急速発達とともに急速硬化を有し、また高い極限強さおよび極限伸びを有する湿気硬化ポリウレタン接着剤であって、ガラスシートが活性剤またはプライマーで必ず前処理されることをいずれも必要とせず、特に車両の製造および修繕において、ガラスシートの弾性接着および封着用に適切な接着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

驚くべきことに、今では請求項1で請求される組成物がこの対象を達成することが見出された。

【0005】

本発明の接着剤組成物は長い貯蔵寿命を有し、これは、例えば、数カ月から1年までの長期の貯蔵期間の後でさえも、その適用特性、特に粘度における変化をほとんど示さず、したがって、意図された様式で使用することができるることを意味する。それにもかかわらず、これは、高い適用温度であっても、急速に硬化し、高い強さおよび安定性を有する材料を形成する。それと同時に、比較的急速かつ確実に、前処理をほとんど受けていないか、または前処理を受けていない場合であっても、ガラスまたはスクリーン印刷セラミックなどの基板に対して効果的な接着を発達させ、したがって、高い作業信頼度を有する経済的な接着法への道が開ける。

【0006】

本発明の別の対象は、キレート錯化剤を使用して、シラン接着促進剤およびアミン触媒を含んでなるポリウレタンベースの湿気硬化接着剤を安定化させる方法である。本発明の方法によって、接着剤が硬化速度および接着の発達の低下を被ることなく、接着剤の貯蔵寿命、すなわち、接着剤の特性、特に粘度がわずかのみしか変化せず、したがって、意図された様式での使用に適切なままである時間が有意に延長される。

【0007】

本発明のさらなる態様は、さらなる独立請求項の対象である。本発明の特に好ましい実施形態は、従属請求項の対象である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0008】

本発明の対象は、

- a) イソシアネート基を含有する少なくとも 1 種のポリウレタンポリマー、
- b) 少なくとも 1 種のシラン接着促進剤、
- c) 少なくとも 1 種のアミン触媒、および
- d) 少なくとも 1 種のキレート錯化剤

を含んでなる湿気硬化接着剤組成物である。

【0009】

本明細書中、ポリオールまたはポリイソシアネートなどの「ポリ」で開始する物質名は、それらの名称に存在する官能基の 1 分子あたり 2 個以上を形式的に含有する物質を識別する。

10

【0010】

一方、本明細書中、「ポリマー」という用語は、重合度、モル質量および鎖長に関して異なるが化学的に同一である高分子の集団であって、重合反応（連鎖生長反応付加重合、重付加、重縮合）によって調製された集団を含む。他方、この用語は、重合反応からの高分子のそのような集団の誘導体、言い換えると、例えば、既存の高分子上での官能基の付加または置換などの反応によって得られ、化学的に同一であり得るか、または化学的に非同一であり得る化合物も含む。さらに、この用語は、その官能基が高分子構造に関与した反応性オリゴマープレ付加物（p r e a d d u c t）であるプレポリマーと呼ばれるものも含む。

20

【0011】

「ポリウレタンポリマー」という用語は、ジイソシアネート重付加プロセスとして既知のプロセスによって調製される全てのポリマーを含む。これには、ウレタン基を実質的に含まないか、または完全に含まないそれらのポリマーも含まれる。ポリウレタンポリマーの例は、ポリエーテル - ポリウレタン、ポリエステル - ポリウレタン、ポリエーテル - ポリウレア、ポリウレア、ポリエステル - ポリウレア、ポリイソシアヌレートおよびポリカルボジイミドである。

【0012】

本明細書中、「分子量」は、分子のモル質量（モルあたりのグラム）を示すと理解される。「平均分子量」は、分子のオリゴマーまたはポリマー混合物の数平均 M_n に関する用語であり、慣習的に、基準としてのポリスチレンに対するゲル透過クロマトグラフィー（G P C）を使用して決定される。本明細書中、「室温」は、23 の温度を示す。

30

【0013】

本発明の組成物の製造に関して、イソシアネート基を含有する適切なポリウレタンポリマーの例としては、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、より特にジイソシアネートとの反応によって入手可能なポリマーが含まれる。この反応は、任意に適切な触媒の使用を伴って、例えば、50 ~ 100 の温度におけるような慣習的な方法によって反応するポリオールおよびポリイソシアネートによって生じ得、ポリイソシアネートは、そのイソシアネート基が、ポリオールのヒドロキシル基に対して化学両論的過剰量で存在するように計量される。

40

【0014】

より特に、ポリイソシアネートの過剰量は、ポリオールの全てのヒドロキシル基の反応後に得られるポリウレタンポリマーにおいて、残留する遊離イソシアネート基含有量が、全ポリマーに基づき、0.1 ~ 5 重量%、好ましくは 0.2 ~ 3 重量%、非常に好ましくは 0.3 ~ 2.5 重量% であるように選択される。

【0015】

ポリウレタンポリマーは、任意に、可塑剤の使用を伴って調製されてもよく、その場合、使用される可塑剤は、イソシアネートに対して反応性である基を含有しない。

【0016】

記載された遊離イソシアネート基含有量を有する好ましいポリウレタンポリマーは、1

50

. 3 : 1 ~ 4 : 1、より好ましくは 1 . 5 : 1 ~ 3 : 1、非常に好ましくは 1 . 7 : 1 ~ 2 . 5 : 1 の N C O : O H 比でジイソシアネートと高モル質量ジオールとの反応から得られるものである。

【 0 0 1 7 】

イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマーを調製するために適切なポリオールは、特に、ポリエーテルポリオール、スチレン - アクリロニトリル - グラフト化ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリ(メタ)アクリレートポリオール、ポリヒドロキシ官能性死亡および油、またはポリハイドロカーボンポリオールおよびこれらのポリオールの混合物である。

【 0 0 1 8 】

ポリオキシアルキレンポリオールまたはオリゴエーテロール (o l i g o e t h e r o 1) としても知られている特に適切なポリエーテルポリオールは、エチレンオキシド、1 , 2 - プロピレンオキシド、1 , 2 - または 2 , 3 - ブチレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフランまたはこれらの混合物の重合生成物であり、任意に、2 個以上の活性水素原子を有する開始分子 (s t a r t e r m o l e c u l e) 、例えば水、アンモニアまたは 2 個以上の O H もしくは N H 基を有する化合物、例えば 1 , 2 - エタンジオール、1 , 2 - および 1 , 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体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、異性体ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、1 , 3 - および 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノール A 、水素化ビスフェノール A 、1 , 1 , 1 - トリメチロールエタン、1 , 1 , 1 - トリメチロールプロパン、グリセロール、アニリン、ならびに上記化合物の混合物を用いて重合される。例えば、いわゆる二重金属シアニド錯体触媒 (D M C 触媒) を用いて調製される、低い不飽和度 (A S T M D - 2 8 4 9 - 6 9 で測定され、ポリオールの 1 グラムあたりの不飽和ミリ当量 (m e q / g) で表される) を有するポリオキシアルキレンポリオール、および例えば、 N a O H 、 K O H 、 C s O H またはアルカリ金属アルコキシドなどのアニオン性触媒を用いて調製される、より高い不飽和度を有するポリオキシアルキレンポリオールの両方が使用されてよい。

【 0 0 1 9 】

特に適切なものは、ポリオキシエチレンポリオールおよびポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシエレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシエレントリオールおよびポリオキシプロピレントリオールである。

【 0 0 2 0 】

特に適切なものは、0 . 0 2 m e q / g 未満の不飽和度を有し、1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 g / モルの範囲の分子量を有するポリオキシアルキレンジオールまたはポリオキシアルキレントリオール、ならびに 4 0 0 ~ 2 0 0 0 0 g / モルの分子量を有するポリオキシエレンジオール、ポリオキシエレントリオール、ポリオキシプロピレンジオールおよびポリオキシプロピレントリオールである。

【 0 0 2 1 】

同様に、特に適切なものは、いわゆる、エチレンオキシド末端を有する (「 E O - エンドキャップされた」、エチレンオキシド - エンドキャップされた) ポリオキシプロピレンポリオールである。後者は特定のポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンポリオールであり、これは例えば、純粋なポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレンジオールおよびトリオールを、ポリプロポキシル化反応の完了後にエチレンオキシドでさらにアルコキシル化することによって得られ、したがってこれは第一級ヒドロキシル基を有する。この場合、ポリオキシプロピレン - ポリオキシエチレンジオールおよびポリオキシプロピレン - ポリオキシエレントリオールが好ましい。

【 0 0 2 2 】

特に適切なポリエステルポリオールは、少なくとも 2 個のヒドロキシル基を有し、既知

10

20

30

40

50

の方法、特にヒドロキシカルボン酸の重縮合、あるいは脂肪族および／または芳香族ポリカルボン酸と二価もしくは多価アルコールとの重縮合によって調製されるポリエステルである。

【0023】

特に適切なものは、二価から三価のアルコール、例えば1,2-エタンジオール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、ジプロピレンジオール、1,4-ブタジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、グリセロール、1,1,1-トリメチロールプロパンまたは上記アルコールの混合物と、有機ジカルボン酸またはそれらの無水物もしくはエステル、例えばコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、二量体脂肪酸、フタル酸、フタル酸無水物、イソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、ヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸およびトリメリット酸無水物、または上記酸の混合物とから調製されたポリエステルポリオール、ならびにラクトン、例えば-カプロラクトンからのポリエステルポリオールである。

【0024】

特に適切なものは、ポリエステルジオール、特にジカルボン酸としてアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、二量体脂肪酸、フタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸から、またはラクトン、例えば-カプロラクトンから、かつ二価のアルコールとしてエチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタジオール、1,6-ヘキサンジオール、二量体脂肪酸ジオールおよび1,4-シクロヘキサンジメタノールから調製されるものである。

【0025】

特に適切なポリカーボネットポリオールとは、例えば、ポリエステルポリオールを合成するために使用された上記アルコールと、ジメチルカーボネットなどのジアルキルカーボネット、ジフェニルカーボネットなどのジアリールカーボネット、またはホスゲンとの反応によって得ることができる種類のものである。ポリカーボネットジオール、特に非晶質ポリカーボネットジオールが特に適切である。

【0026】

他の適切なポリオールは、ポリ(メタ)アクリレートポリオールである。

【0027】

同様に適切なものは、ポリヒドロキシ-官能性脂肪および油、例えば天然の脂肪および油、特にヒマシ油、または天然の脂肪および油の化学変性によって得られる、いわゆるオレオケミカルポリオール、または例えば不飽和油のエポキシ化およびそれに続くカルボン酸またはアルコールによる開環によって得られるエポキシポリエステルまたはエポキシポリエーテル、あるいは不飽和油のヒドロホルミル化および水素化によって得られるポリオールである。さらに適切なものは、アルコール分解またはオゾン分解などの分解プロセス、およびそれに続く、例えば得られた分解生成物またはそれらの誘導体のエステル交換または二量体化などによる化学的結合によって天然の脂肪および油から得られるポリオールである。天然の脂肪および油の特に適切な分解生成物は、脂肪酸および脂肪アルコール、ならびに脂肪酸エステル、より特にメチルエステル(FAME)であり、これらを例えば、ヒドロホルミル化および水素化によって、ヒドロキシ脂肪酸エステルに誘導体化してもよい。

【0028】

同様に適切なものは、さらに、オリゴハイドロカーボノール(oligohydrocarbon)とも呼ばれるポリハイドロカーボンポリオールであり、例は、例えばKraton Polymers, USAにより製造される種類の、ポリヒドロキシ-官能性エチレン-プロピレン、エチレン-ブチレンまたはエチレン-プロピレン-ジエンコポリマー、あるいは1,3-ブタジエンまたはジエン混合物などのジエンと、スチレン、アクリロニトリルまたはイソブチレンなどのビニルモノマーとのポリヒドロキシ-官能性コ

10

20

30

40

50

ポリマー、あるいはポリヒドロキシ-官能性ポリブタジエンポリオール、例えばポリブタジエンの酸化または1,3-ブタジエンとアリルアルコールとの共重合によって調製され、水素化されていてもよいものである。

【0029】

さらに適切なものは、例えば、エポキシドまたはアミノアルコールから、およびEmerald Performance Materials, LLC, USAからHypero(登録商標)CTBNの名称で商業的に入手可能なカルボキシル末端アクリロニトリル/ブタジエンコポリマーから調製することができる種類のポリヒドロキシ-官能性アクリロニトリル/ブタジエンコポリマーである。

【0030】

上記ポリオールは、好ましくは、250~30000g/モル、特に1000~20000g/モルの平均分子量、および1.6~3個の範囲の平均OH官能基を有する。

【0031】

特に適切なポリオールは、ポリエーテルポリオール、特にポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオールおよびポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオール、好ましくはポリオキシエチレンジオール、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシエチレントリオール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレン-ポリオキシエチレンジオールおよびポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレントリオールである。

【0032】

上記ポリオールに加えて、末端のイソシアネート基を有するポリウレタンポリマーを調製する場合、少量の低モル質量の二価または多価アルコール、例えば1,2-エタンジオール、1,2-および1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、異性体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、異性体ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ウンデカンジオール、1,3-および1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素化ビスフェノールA、二量体脂肪アルコール、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールブロパン、グリセロール、ペンタエリトリトール、キシリトール、ソルビトールまたはマンニトールなどの糖アルコール、スクロースなどの糖類、他の高級アルコール、上記二価および多価アルコールの低モル質量のアルコキシル化生成物、ならびに上記アルコールの混合物を使用することが可能である。

【0033】

ポリウレタンポリマーの調製のためのポリイソシアネートとしては、慣習的なポリイソシアネート、特にジイソシアネートが商業的に使用されてよい。

【0034】

例えば、適切なジイソシアネートは、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、2-メチルペンタメチレン-1,5-ジイソシアネート、2,2,4-および2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(TMDI)、1,1,2-ドデカメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネートおよびリシンエステルジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(=イソホロンジイソシアネートまたはIPDI)、ペルヒドロ-2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびペルヒドロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,4-ジイソシアナト-2,2,6-トリメチルシクロヘキサン(TMCDI)、1,3-および1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、m-およびp-キシリレンジイソシアネート(m-およびp-XDI)、m-およびp-テトラメチル-1,3-キシリレンジイソシアネート、m-およびp-テトラメチル-1,4-キシリレンジイソシアネート、ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ナフタレン、2,4-および2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'--,2,4

10

20

30

40

50

’ - および 2 , 2 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 、 1 , 3 - および 1 , 4 - フェニレンジイソシアネート、 2 , 3 , 5 , 6 - テトラメチル - 1 , 4 - ジイソシアナトベンゼン、ナフタレン 1 , 5 - ジイソシアネート (NDI) 、 3 , 3 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジイソシアナトジフェニル (TODI) 、上記イソシアネートのオリゴマーおよびポリマー、ならびに上記イソシアネートのいずれかの所望の混合物であり、特に好みいものは、MDI、特に 4 , 4 ' - MDI 異性体である。

【0035】

本発明の組成物において、イソシアネート基を含有するポリウレタンポリマーは、全組成物に基づき、好ましくは 10 重量 % ~ 70 重量 % の量、より好ましいくは 15 重量 % ~ 60 重量 % の量、非常に好ましくは 20 重量 % ~ 50 重量 % の量で存在する。

10

【0036】

本発明の組成物は、少なくとも 1 種のシラン接着促進剤をさらに含んでなる。これらは、ケイ素原子上に少なくとも 1 個の非加水分解性有機基を有する個別の、または混合オルガノアルコキシシランであり、この基は、好ましくは、遊離電子対、共有結合、イオン性または他の機構によって、基板との相互作用を発達することが可能であり、したがって、基板への接着を発達させることができが可能であるヘテロ原子を有する。これに関係する「非加水分解性」は、例えば、加水分解性ケイ素 - 酸素結合とは対照的なケイ素 - 炭素結合を意味する。ガラスなどの酸化ケイ素を含有する接着基板の場合、オルガノアルコキシシランのシラン基は、加水分解 / 縮合反応によって、毛版への共有結合的接着に介在し得、他方、有機基は接着剤組成物と、例えば、存在するいずれかのヒドロキシルまたはアミン基とポリウレタンポリマーのイソシアネート基との反応によって反応する。

20

【0037】

適切なシラン接着促進剤は、有機基上に反応器を有するオルガノアルコキシシラン（「シラン」）、より特にエポキシシラン、メルカプトシラン、（メタ）アクリロシラン、イソシアナトシラン、アンヒドリドシラン、S (アルキルカルボニル) メルカプトシラン、アルジミノシラン、あるいはこれらのシランのオリゴマー型、あるいはアミノまたはメルカプトシランとポリイソシアネートとの付加物である。

【0038】

3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - (3 , 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシランまたは 3 - メタクリルオキシオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。最も好ましくは、3 - グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランである。

30

【0039】

組成物中のシラン接着促進剤の量は、好ましくは、全組成物に基づき、0 . 01 重量 % ~ 1 . 0 重量 % 、より特に 0 . 05 重量 % ~ 0 . 5 重量 % の範囲である。

【0040】

本発明によるシラン接着促進剤の使用は、接着剤による基板に対する接着の発達が、基板があらかじめプライマーまたは活性剤で前処理されるといういずれかの必要もなく改善されるという利点を与える。これは、ガラスおよびスクリーン印刷セラミック基板に関して特に有利である。

40

【0041】

本発明の組成物は、少なくとも 1 種のアミン触媒をさらに含んでなる。適切なアミン触媒は、第三級アミン、特に低 pKa 、好ましくは 12 ~ 7 の pKa を有するものである。適切なアミン触媒の例は、N - エチルジイソプロピルアミン、N , N , N ' , N ' - テトラメチルアルキレンジアミン、1 , 4 - ジアザビシクロ [2 . 2 . 2] オクタン、そしてまた好ましくは 2 , 2 ' - ジモルホリノジエチルエーテル (DMDEE) およびモルホリン環上に置換基を有するその誘導体である。特に好ましくは DMDEE である。

【0042】

好ましくは、本発明の組成物は、酸は上記触媒との中和反応によって実質的にアミン触媒の活性を抑制するため、酸の非実質的な量を含むか、または酸を含まない。酸の非実質

50

的な量は、アミン触媒に基づき、10モル%以下を構成するものである。

【0043】

組成物中のアミン触媒の量は、全組成物に基づき、好ましくは0.05重量%～1.0重量%、より好ましくは0.1重量%～0.8重量%、非常に好ましくは0.15重量%～0.6重量%の範囲である。

【0044】

本発明の組成物は、少なくとも1種のキレート錯化剤をさらに含んでなる。「キレート錯化剤」は、本発明の意味において、金属カチオンと一緒に、単一または多価脱プロトン化型のキレート錯化剤が二座または多座配位子を表す金属錯体化合物を形成することが可能なイオン結合を含まない有機化合物である。キレート錯化剤によって錯体化が可能な金属カチオンは、(例えば、上記のイソシアネート基含有ポリウレタンポリマーの合成から)組成物の原材料にすでに存在していてもよく、またはそれらは、例えば、いずれかのその後添加された金属触媒(以下を参照のこと)から由来する。

【0045】

キレート錯化剤として特に適切なものは、1,3-ジケトン、1,3-ケトエステル、1,3-ケトアミドおよび8-ヒドロキシキノリンの種類からの化合物である。

【0046】

8-ヒドロキシキノリン、あるいは芳香族炭素原子上にアルキル置換基を有するその誘導体、アセチルアセトン、ジベンゾイルメタン、エチルアセトアセテートまたはN,N-ジエチルアセトアセトアミドがキレート錯化剤として好ましい。

【0047】

特に好ましいキレート錯化剤は、少なくとも1個の芳香族環を含んでなるものである。

【0048】

特に好ましくは8-ヒドロキシキノリンである。

【0049】

さらに特に好ましくはジベンゾイルメタンである。

【0050】

組成物中のキレート錯化剤の量は、全組成物に基づき、好ましくは0.01重量%～0.5重量%、より好ましくは0.02重量%～0.2重量%、非常に好ましくは0.03重量%～0.1重量%の範囲である。

【0051】

本発明によるキレート錯化剤の使用は、特にシラン接着促進剤を含有する接着剤の貯蔵安定度が増加するという利点を与える。キレート錯化剤は、貯蔵期間にシランとプレポリマーとの望ましくない反応を抑制し、キレート錯化剤がない場合、接着剤は貯蔵期間に有意に濃厚化し、したがって、適用することが不可能でない場合、すぐに困難となる。さらに、キレート錯化剤がない場合、シラン接着促進剤含有接着剤において、接着剤に存在するシランが硬化時にアルコールを放出するため、硬化後にその機械的強度の低下もあり、そしてこのアルコールはポリウレタン中で連鎖停止反応を生じる。

【0052】

記載された組成物は、好ましくは少なくとも1種の金属触媒を含んでなる。この触媒は、追加的に添加されてもよく、または例えば、イソシアネート基含有ポリウレタンポリマーの合成から、組成物の原材料にすでに存在していてもよい。有機スズ(IV)化合物、有機チタネートまたは有機ジルコネートが金属触媒として好ましい。有機スズ(IV)化合物が特に好ましい。有機スズ(IV)化合物としての適合性は、特に、ジアルキルスズオキシド、ジアルキルスズジクロリド、ジアルキルスズジカルボネートおよびジアルキルスズジケトン、好ましくは、ジブチルスズオキシド、ジブチルスズジクロリド、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセチルアセトネット、ジオクチルスズオキシド、ジオクチルスズジクロリド、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジラウレートまたはジオクチルスズジアセチルアセトネットが有する。

【0053】

10

20

30

40

50

組成物中の金属触媒の量は、全組成物に基づき、好ましくは0.001重量%～1.0重量%、より好ましくは0.005重量%～0.1重量%の範囲である。

【0054】

組成物中で使用されるいづれの有機スズ(IV)化合物の量は、全組成物に基づき、好ましくは、0.001重量%～0.2重量%、より好ましくは0.005重量%～0.1重量%の範囲である。

【0055】

キレート錯化剤対金属触媒のモル比は、好ましくは2～6、より好ましくは2～4の範囲である。

【0056】

記載された組成物は、好ましくは、ポリウレタン接着剤に慣習的であるさらなる成分、特に充てん剤、可塑剤、レオロジー添加剤、接着促進剤、乾燥剤またはUV光および酸化に関する安定化剤、ならびにこれらの種類のさらなる一般的な補助剤を含んでなる。

10

【0057】

特に組成物は、少なくとも1種の充てん剤を含んでなる。充てん剤としての適合性は、特に、任意に脂肪酸、特にステアレートでコーティングされた、天然の、粉状のまたは沈殿したチョーク(全体的に、または主に炭酸カルシウムからなる)、硫酸バリウム(BaSO₄、バライトまたは重晶石とも呼ばれる)、焼成力オリン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、シリカ、特に熱分解プロセスからの微粉化シリカ、カーボンブラック、特に工業的に製造されたカーボンブラック、PVCパウダー、あるいは中空ビーズが有する。好ましい充てん剤は、炭酸カルシウム、焼成力オリン、カーボンブラック、微粉化シリカ、および難燃性充てん剤、例えば水酸化物または水和物、特にアルミニウムの水酸化物または水和物、好ましくは水酸化アルミニウムである。

20

【0058】

異なる充てん剤の混合物を使用することも全体的に可能であり、有利でさえもあり得る。特に好ましい充てん剤は、微粉化炭酸カルシウム、焼成力オリンまたはカーボンブラックである。微粉化炭酸カルシウムまたは焼成力オリンおよびカーボンブラックの組合せが最も好ましい。

【0059】

組成物中の充てん剤の量は、全組成物に基づき、好ましくは、10重量%～70重量%、より好ましくは20重量%～60重量%、非常に好ましくは30重量%～50重量%の範囲である。

30

【0060】

組成物は特に少なくとも1種の可塑剤を含んでなる。可塑剤として特に適切であるものは、有機カルボン酸のエステル、より特にフタル酸ジイソノニルまたはフタル酸ジイソデシルなどのフタレート、ジイソノニル1,2-シクロヘキサンジカルボキシレートなどの水素化フタレート、ジオクチルアジペートなどのアジペート、アゼラートおよびセバケート、あるいは有機リン酸およびスルホン酸のエステル、またはポリブテンまたはポリイソブテンなどの炭化水素である。好ましい可塑剤は、フタレート、水素化フタレートまたはアジペートである。フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジイソデシルまたはジイソノニル1,2-シクロヘキサンジカルボキシレートが最も好ましい。

40

【0061】

組成物中の可塑剤の量は、全組成物に基づき、好ましくは、5重量%～40重量%、より好ましくは10重量%～30重量%、非常に好ましくは15重量%～25重量%の範囲である。

【0062】

さらに、上記の通り、本発明の組成物は、ポリウレタン接着剤に関して慣習的な他の成分をさらに含んでなり得る。そのような成分は、例えば、
- 架橋剤、例えば、MDI、TDI、HDIまたはIPDIなどのジイソシアネートのオリゴマーおよび誘導体、特にイソシアヌレート、カルボジイミド、ウレトンイミド、ビウ

50

レット、アロファネートおよびイミノオキサジアジンジオン、あるいはMDIの混合物およびMDIホモロゴ(ポリマーMDIまたはPMDI)；

- 乾燥剤、例えば、p-トシリイソシアネートおよび他の反応性イソシアネート、酸化カルシウムまたはモレキュラーシーブ；

- レオロジー変性剤、例えば、国際公開第02/48228A2号パンフレットの第9～11ページにチキソトロピー剤(「チキソトロピー付与剤」)として記載される種類の尿素化合物が例である増粘剤、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；

- 熱、光および紫外線に対する安定化剤； - 燃焼抑制剤；

- 界面活性物質、例えば、湿潤剤、流量調整剤、脱気剤または脱泡剤；

- 殺生物剤、例えば、除藻剤または殺菌剤；

ならびに、例えば、ポリエチレンの纖維、染料、顔料または当業者に既知の他の補助剤などの1成分イソシアネート含有組成物で慣習的に使用されるさらなる物質。

【0063】

1つの特に好ましい実施形態において、本発明の組成物は、全組成物に基づき、

a) 20重量%～50重量%の少なくとも1種のイソシアネート官能性ポリマー、

b) 0.05重量%～0.5重量%の少なくとも1種のシラン接着促進剤、好ましくは3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、

c) 0.15重量%～0.6重量%の少なくとも1種のアミン触媒、好ましくはDMDHEE、

d) 0.005重量%～0.1重量%の少なくとも1種の有機スズ(IV)化合物、

e) 0.03重量%～0.1重量%の少なくとも1種のキレート錯化剤、好ましくは8-ヒドロキシキノリンまたはジベンゾイルメタン、

f) 30重量%～50重量%の少なくとも1種の充てん剤、および

g) 15重量%～25重量%の少なくとも1種の可塑剤

を含んでなる。

【0064】

この種類の組成物は、例えば、ガラスシートの接着において、例えば、車両組立または車両修繕に関して、ガラスまたはスクリーン印刷セラミックを接着または封着するための接着剤として適切である。

【0065】

任意に熱によって促進される湿気の影響下、本発明の組成物は、イソシアネート官能性ポリマーならびにいずれかの架橋剤および/または存在する潜在的なものの架橋によって急速に硬化する。組成物が外部から内部への湿分の拡散を通して硬化する場合、硬化のために必要な湿分は空気(大気水分)に由来し得る。あるいは、組成物は、水含有成分と接触し得るが、この接触は、例えば、延展によって、例えば、平滑化手段を使用することによって、または噴霧によって、または浸漬プロセスによって実行されるか、あるいは組成物を、例えば、静的混合機を使用して組成物と均質に、もしくは不均質に混合された水含有ペーストの形態の水含有成分と混合してもよい。

【0066】

本発明の組成物は長い貯蔵寿命を有し、このことは、それが比較的長時間、貯蔵安定性であることを意味する。組成物は、比較的長時間、典型的に、少なくとも3ヶ月～6ヶ月以上、貯蔵プロセスの結果としてその使用に関連する程度まで、その適用または使用特性、特に粘度、容器から適用時に必要とされる押出力および架橋速度においていずれの変化も被ることなく、適切な容器中で室温で保持されることができる場合、「貯蔵安定性」または「貯蔵可能」と記載される。これは、例えば、本発明の組成物に関して、(促進老化を生じる)14日間60で貯蔵後、23において以下に記載される方法によって測定される押出力は、7日間23で貯蔵された、新たに調製された組成物の押出力との比較において、好ましくは3倍以下、より好ましくは2.5倍以下、より特に2倍以下まで増加することを意味する。

10

20

30

40

50

【0067】

本発明は、湿気硬化接着剤またはシーラントとしての上記組成物の使用をさらに含む。本発明の組成物は、特に、コンクリート、モルタル、れんが、タイル、石膏、花コウ岩または大理石などの天然の石、ガラス、ガラス・セラミック、スクリーン印刷セラミック、金属または金属合金、木材、プラスチックまたはペイントされた材料への適用に適切である。

【0068】

本組成物は、好ましくは、例えば、ガラス、ガラス・セラミックまたはスクリーン印刷セラミック用の接着剤として使用される。

【0069】

本発明の組成物は、好ましくは構造粘性の特性を有する、ペースト様粘稠度を有する。この種類の組成物は、例えばカートリッジからなどの適切な装置によって、またはより大きい容器からの歯状アプリケーターによって基板に適用される。良好な適用特性を有する本発明の組成物は、好ましくは、高いたわみ抵抗および低い歪み負荷を有し、かつまた低い粘度または押出力を有する。このことは、本発明の組成物は、わずかな力で歯状アプリケーターによって延展させることができるか、または押し出すことができ、適用後に適用された形態で残存し、したがって、離れていかず、かつ適用デバイスを下に置いた後、ストリングを形成しないか、または非常に短いストリングのみを形成し、基板は汚染されないことを意味する。

【0070】

特に、本発明の組成物は、14日間60°での調整後、以下により詳細に記載される方法（実施例を参照のこと）によって測定された低い押出力を有する。1つの好ましい実施形態において、測定された押出力は1500N以下であり；最も好ましい実施形態においては1250N以下である。

【0071】

本発明の組成物は、特に5～45°の温度範囲で、好ましくは室温領域で適用され、かつこれらの条件下で硬化される。任意選択的に、それは、適用の前に、例えば、カートリッジオーブンを使用して、20～100°の範囲、特に40～80°の範囲の温度に加熱される。

【0072】

本発明は、さらに、接着剤組成物が、全組成物に基づき、好ましくは0.01重量%～0.5重量%、より好ましくは0.02重量%～0.2重量%、非常に好ましくは0.03重量%～0.1重量%の量のキレート錯化剤と混合されることを特徴とする、シラン接着促進剤およびアミド触媒を含んでなるポリウレタンをベースとする湿気硬化接着剤組成物の安定化方法に関する。この種類の組成物にキレート錯化剤を混合する効果は、硬化後の組成物の機械的特性および接着特性に有意に悪影響を与えずに、貯蔵安定度を改善することである。活性剤またはプライマーをわずかに使用する可能性があるか、または全く使用しない可能性のある1成分配合物が結果として可能である。キレート錯化剤は、好ましくは組成物の実際の配合の間に混合されるが、例えば、分配段階においてのみなど、後で混合されてもよい。しかしながら、キレート錯化剤の非存在下において、貯蔵安定度は、本発明による範囲まで保証されないということを保証する必要がある。

【0073】

本発明は、さらに、水、特に大気水分の形態の水によるそれらの硬化後、上記組成物から得ることができる硬化組成物に関する。

【0074】

本発明の組成物によって接着および/または封着された物品は、特に、建物、より特に構造工学または土木工学の建物において、工学的に製造された製品または消費者製品、より特に、窓、家庭電化製品、あるいは輸送手段または輸送手段の付随的な部品、より特にガラスシートを含んでなる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0075】

記載された本発明をより詳細に説明するように意図される実施例を以下に開示する。本発明は、無論、記載されたこれらの実施例に限定されない。

【0076】

測定方法の説明

引張強さおよび破断点伸びは、23（室温、「RT」）および50%の相対湿度において14日（d）間硬化された2mmの層厚を有するフィルム上でDIN EN ISO 527（引張速度：200mm/分）に従って決定した。

【0077】

押出力を決定するために、組成物を、内部がコーティングされたアルミニウムカートリッジ（外径46.9mm、内径46.2mm、長さ215mm、メトリックISOスレッドM15×1.5mm）に配置し、そしてNovelis Germany GmbHからのポリエチレンストッパー（直径46.1mm）によって気密に封着した。23で24時間の調整後、カートリッジを開放し、そして押出デバイスを使用して含有量を押し出した。この目的のため、内径口5mmのノズルがカートリッジスレッドにねじ止めされた。押出デバイス（Zwick/Roel1 Z005）を使用して、60mm/分の押出速度で組成物を押し出すために必要とされる力の測定を行った。報告された数値は、22mm、24mm、26mmおよび28mmの押出距離後に測定された力の平均値である。30mmの押出距離後、測定を停止した。

【0078】

同一カートリッジを、それぞれの場合で、7日、14日および21日間、60で貯蔵し、その後、室温まで冷却した後、さらなる測定系列を実行した。これらの押出力測定は、その後、最初の測定系列と同一手順で実行された。これらのさらなる測定系列を使用して、組成物の貯蔵安定度を推測した。

【0079】

接着性を測定するために、製造された組成物の接着剤のビーズを、異なる貯蔵条件に暴露された対応する基板に適用し、その後、「ビーズ試験」によって、室温（23）および50%の相対湿度において試験した。この試験は、接着面のすぐ上の終端部にビーズを切り込むことを伴う。ビーズの切り込まれた終端部は、丸型終端のピンセットで保持され、そして基板から引き抜かれる。これは、ピンセットの一角に慎重にビーズを巻いて、そしてビーズ引き抜き方向に対して、裸基板に向けて下方向へ、正しい角度で切れ目を配置することによって実行される。ビーズ引き抜き速度は、切れ目が約3秒ごとに作成されるように選択されるべきである。試験距離は少なくとも8cmであるべきである。溶着ビードがはぎ取られた後、基板に残っている接着剤が査定される（粘着性破碎）。接着特性は、接着面の凝集成分の積算によって評価される（より大きい凝集成分がより良好な接着を意味する）。

1 = > 95%の凝集破壊

2 = 75 ~ 95%の凝集破壊

3 = 25 ~ 75%の凝集破壊

4 = < 25%の凝集破壊

5 = 0%の凝集破壊（純粋に接着破壊）

【0080】

接着実験のための貯蔵条件は、23および50%の相対湿度で7日（表3中の「7d RT」）；または23および50%の相対湿度で7日、それに続く、室温で水中に7日浸漬（表3中の「+7d H₂O」）；または23および50%の相対湿度で7日、それに続く、室温で水中に7日浸漬、それに続く、70および100%の相対湿度で7日（表3中の「+7d 70/100」）であった。

【0081】

上記の接着実験のために使用された基板（接着ベース）は、以下のガラスまたはセラミックコーティングガラス材料であった：セラミックコーティング、Ferrro 3402

10

20

30

40

50

型（「Ferro 3402」）、セラミックコーティング、Ferro 14251型（「Ferro 14251」）およびセラミックコーティング、Ferro 14279型（「Ferro 14278」）を有する自動車窓ガラス、ならびに空気面上で接着されたフロートガラス（「ガラスエア」）およびスズ面上で接着されたフロートガラス（「ガラススズ」）。これらの接着ベースは全て、Rocholl GmbH, Germany から入手可能である。

【0082】

イソシアネート基含有ポリウレタンポリマーP-1の調製

1300gのポリオキシプロピレンジオール（Accolaim（登録商標）4200 N, Bayer MaterialScience AG, Germany; OH価28.5mg KOH/g）、2600gのポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレントリオール（Caradol（登録商標）MD34-02, Shell Chemicals Ltd., UK; OH価35.0mg KOH/g）、600gの4,4'-メチレンジフェニルジイソシアネート（4,4'-MDI; Desmodur（登録商標）44 MC L, Bayer MaterialScience AG, Germany）および500gのフタル酸ジイソデシル（DIDP; Palatinol（登録商標）Z, BASF SE, Germany）を80で既知の方法によって反応させ、2.05重量%の遊離イソシアネート基含有量を有するNCO末端ポリウレタンポリマーを形成した。

【0083】

組成物Z1～Z4ならびにRef-1およびRef-2の製造

真空混合機中、表1で指定された成分を、指定され多量および指定された順序で添加し、そして混合して、そして混合物を、最後に20分間1000～1200回転において減圧下で均質ペーストへと加工した。次いで、このペーストは、内部がコーティングされたアルミニウムガン適用カートリッジ中に分配された。

【0084】

組成物Z1～Z4は、本発明の実施例である。Ref-1およびRef-2は、比較例である。

【0085】

【表1】

成分	Z1	Z2	Z3	Z4	Ref-1	Ref-2
ポリマーP-1	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0	43.0
DIDP ¹	19.8	19.5	19.8	19.8	20.3	20.5
8-ヒドロキシキハリン ² DIDP 中 10 重量%	0.5	-	-	-	-	-
ジベンゾイルメタン ² DIDP 中 10 重量%	-	0.8	-	-	-	-
エチルアセトアセテート ² DIDP 中 10 重量%	-	-	0.5	-	-	-
N,N-ジエチル-3-オキソブタンアミド ² DIDP 中 10 重量%	-	-	-	0.5	-	-
Silquest A-187 ³	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
カーボンブラック	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
焼成力オリン	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
シリカ ⁴	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
DMDEE ⁵	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
ジブチルスズジアセテート ⁶ DIDP 中 10 重量%	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	-
合計	100	100	100	100	100	100

10

20

30

表1: 本発明の組成物 Z1～Z4 ならびに参考組成物 Ref-1 および Ref-2 (重量%) の組成

¹ ジイソデシルフタレート(DIDP), Palatinol® Z, BASF SE, Germany² Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Switzerland³ 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシラン(Momentive Performance Materials AG, Germany)⁴ Aerosil® R972, Evonik Industries AG, Germany⁵ 2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE) (Lupragen® N106, BASF SE, Germany)⁶ BNT-CAT 400, BNT Chemicals GmbH, Germany

40

【表2】

測定パラメーター	Z1	Z2	Z3	Z4	Ref-1	Ref-2
引張強さ [MPa]	10.0	8.3	8.5	7.8	7.4	9.6
破断点伸び [%]	360	410	420	400	360	340
押出力 7d RT [N]	540	526	551	529	516	523
押出力 7d 60°C [N]	681	696	842	823	1011	668
押出力 14d 60°C [N]	935	1037	1585	1320	n.m.	827
押出力 21d 60°C [N]	1046	1266	2303	1964	n.m.	863

表2: 上記測定方法による本発明の組成物 Z1～Z4 ならびに参照組成物 Ref-1 および

Ref-2 の試験結果

“n.m.” は “測定不可能” (抽出不可能)を意味する

【0087】

【表3】

基板	条件	Z1	Z2	Z3	Z4	Ref-1	Ref-2
Ferro 3402	7d RT	5	4	5	5	4	5
	+ 7d H ₂ O	4	5	5	5	4	5
	+ 7d 70/100	1	1	1	4	1	2
Ferro 14251	7d RT	3	1	4	1	1	5
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	4
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1
Ferro 14279	7d RT	4	1	1	1	1	5
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	1
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1
ガラスエア	7d RT	1	1	1	1	1	1
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	1
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1
ガラススズ	7d RT	2	1	3	3	2	5
	+ 7d H ₂ O	1	1	1	1	1	1
	+ 7d 70/100	1	1	1	1	1	1

表3: 本発明の組成物Z1～Z4ならびに参考組成物Ref-1およびRef-2に関する、異なる条件下での異なる基板上における接着実験の結果

【0088】

接着実験は、接着の発達(7d RT以上)に関して、本発明の組成物Z-2が、非キレート錯化有機スズ(IV)触媒(Z-1)と実質的に同等であり、かつ純粋なアミン触媒(Z-3)に関するよりも実質的に良好であることを明白に示す。したがって、キレート錯化剤の安定化作用は、接着の発達を犠牲にしない。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 G 18/24 (2006.01) C 0 8 G 18/24

(72)発明者 ブルクハルト ウルズ
スイス国 シーエイチ - 8 0 4 9 チューリッヒ アッカーシュタインシュトラーセ 2 0 7

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開2 0 0 7 - 3 0 8 7 0 5 (JP, A)
特表2 0 1 3 - 5 3 8 2 5 2 (JP, A)
特表2 0 0 6 - 5 0 2 2 6 7 (JP, A)
国際公開第0 1 / 0 5 3 4 2 3 (WO, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0