

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5530355号
(P5530355)

(45) 発行日 平成26年6月25日 (2014. 6. 25)

(24) 登録日 平成26年4月25日 (2014. 4. 25)

(51) Int. Cl.		F I
CO8G 18/10	(2006.01)	CO8G 18/10
CO9J 175/12	(2006.01)	CO9J 175/12
CO9J 11/00	(2006.01)	CO9J 11/00
CO8G 18/48	(2006.01)	CO8G 18/48

請求項の数 14 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2010-518335 (P2010-518335)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成20年7月22日 (2008. 7. 22)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2010-534741 (P2010-534741A)		エルシー
(43) 公表日	平成22年11月11日 (2010. 11. 11)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/070775		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開番号	W02009/015149		0
(87) 国際公開日	平成21年1月29日 (2009. 1. 29)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	平成23年7月21日 (2011. 7. 21)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	60/961, 577	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成19年7月23日 (2007. 7. 23)		弁理士 片山 英二
(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	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 使用温度範囲を通して実質的に不変の弾性率Gを有する2部分型ポリウレタンの硬化性組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下を含む2部分型組成物：

A . 1つもしくは複数のポリイソシアネート、および主鎖中に1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、またはそれらの混合物の、鎖の当量が主として780を超える1つもしくは複数の鎖の残基を有する、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含むイソシアネート官能基含有成分であって、前記イソシアネート官能基含有プレポリマーは、2,000以上の重量平均分子量、2以上の官能基、および6~35重量パーセントのイソシアネート含有率を有する、イソシアネート官能基含有成分；

B . 当量が主として960以上の、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマー、またはそれらの混合物、およびイソシアネート基と反応性の末端基を含むイソシアネート反応性成分；

C . 2つ以上のイソシアネート反応性基および120以下の分子量を有し、イソシアネート官能基含有プレポリマー中の残基として、イソシアネート反応性成分の成分として、またはその両方として存在する、1つもしくは複数の低分子量化合物であって、前記低分子量化合物は、1つもしくは複数の多官能性アルコール、多官能性アルカノールアミン、多官能性アルコールとアルキレンオキシドとの1つもしくは複数の付加物、多官能性アルカノールアミンとアルキレンオキシドとの1つもしくは複数の付加物、またはそれらの混合物を含むが、アルキレンオキシドを含有する付加物は、鎖当たり平均1.5個以下のアル

10

20

キレンオキシド単位を有し、かつ前記低分子量化合物は直鎖炭化水素主鎖を含む、低分子量化合物；

D．イソシアネート官能基含有成分またはイソシアネート反応性成分中に存在し得る、イソシアネート官能基とイソシアネート反応性基との反応のための1種もしくは複数の触媒；ならびに

E．前記組成物の10重量パーセント以上の量で存在する1種または複数の充填剤、であって、

前記触媒は1つまたは複数のジアザビシクロアルカンおよび1つまたは複数のジアザビシクロアルケン塩を含み、かつ前記1つまたは複数のジアザビシクロアルカンと前記1つまたは複数のジアザビシクロアルケン塩とのモル比が、9.0：1.0から1.0：9.0であり、そして、

前記組成物は-40以下のガラス転移温度と、完全硬化後に8MPa以上の引っ張り強度を示す、

前記組成物。

【請求項2】

エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーが、5重量パーセント以上かつ40重量パーセント以下のエチレンオキシド単位を含有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

触媒が、イソシアネート官能基と1つもしくは複数のイソシアネート反応性基との反応のために、1つもしくは複数の有機金属触媒および/または第三級アミン触媒をさらに含む、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

低分子量化合物が、B部分のイソシアネート反応性成分中に存在する、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

A．組成物の重量を基準にして、20重量パーセントから80重量パーセントのイソシアネート官能基含有成分；

B．組成物の重量を基準にして20重量パーセントから70重量パーセントの、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物；

C．組成物の重量を基準にして2重量パーセントから10重量パーセントの、1つもしくは複数の低分子量化合物；および

D．組成物の重量を基準にして0.006重量パーセントから5重量パーセントの、1種または複数の触媒

を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

触媒Dが、B部分の硬化性区分に存在する、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

以下を含む2部分型組成物：

A．1つもしくは複数のポリイソシアネート、および主として15モノマー単位以上の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基をその主鎖中に有する1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含むイソシアネート官能基含有成分であって、前記イソシアネート官能基含有プレポリマーは、2,000以上の重量平均分子量、2以上の官能基、および6～35重量パーセントのイソシアネート含有率を有する、イソシアネート官能基含有成分；

B．主として20モノマー単位以上であり、かつイソシアネート基と反応性の末端基を有する、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含むイソシアネート反応性成分；

10

20

30

40

50

C. 2つ以上のイソシアネート反応性基および120以下の分子量を有し、イソシアネート官能基含有プレポリマー中の残基として、イソシアネート反応性成分の成分としてまたは両方として存在する、1つもしくは複数の低分子量化合物であって、前記低分子量化合物は、1つもしくは複数の多官能性アルコール、多官能性アルカノールアミン、多官能性アルコールとアルキレンオキシドとの1つもしくは複数の付加物、多官能性アルカノールアミンとアルキレンオキシドとの1つもしくは複数の付加物、またはそれらの混合物を含むが、アルキレンオキシドを含有する付加物は、鎖当たり平均1.5個以下のアルキレンオキシド単位を有し、かつ前記低分子量化合物は直鎖炭化水素主鎖を含む、低分子量化合物；

D. イソシアネート官能基含有成分またはイソシアネート反応性成分中に存在し得る、イソシアネート官能基とイソシアネート反応性基との反応のための1つもしくは複数の触媒；ならびに

E. 前記組成物の10重量パーセント以上の量で存在する1種または複数の充填剤、であって、

前記触媒は1つまたは複数のジアザビシクロアルカンおよび1つまたは複数のジアザビシクロアルケン塩を含み、かつ前記1つまたは複数のジアザビシクロアルカンと前記1つまたは複数のジアザビシクロアルケン塩とのモル比が、9.0:1.0から1.0:9.0であり、そして、

前記組成物は-40以下のガラス転移温度と、完全硬化後に8MPa以上の引っ張り強度を示す、

前記組成物。

【請求項8】

イソシアネート反応性成分が、主として20モノマー単位から50モノマー単位を有する、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーが、5重量パーセント以上かつ40重量パーセント以下のエチレンオキシド単位を含有する、請求項7または8に記載の組成物。

【請求項10】

触媒が、イソシアネート官能基とイソシアネート反応性部分との反応のために1つもしくは複数の有機金属触媒および/または第三級アミン触媒をさらに含む、請求項7から9のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項11】

A. 組成物の重量を基準にして20重量パーセントから80重量パーセントの、イソシアネート官能基含有成分；

B. 組成物の重量を基準にして20重量パーセントから70重量パーセントの、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物；

C. 組成物の重量を基準にして2重量パーセントから10重量パーセントの1つまたは複数の低分子量化合物；および

D. 組成物の重量を基準にして0.006重量パーセントから5.0重量パーセントの1種または複数の触媒

を含む、請求項7から10のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項12】

低分子量化合物がB部分のイソシアネート反応性成分中に存在する、請求項7から11のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項13】

i) 請求項1から12のいずれか一項に記載のA部分とB部分とを接触させるステップ；

10

20

30

40

50

i i) ステップ i) の混合物と 1 つまたは複数の基材とを接触させるステップ ;
 i i i) 基材を基材間に配置されたステップ i) の混合物と接触させて一緒にするステップ ;
 i v) 基材と基材とが結合して一緒になるように、ステップ i) の混合物を硬化させるステップ
 を含む、2 つ以上の基材を結合して一緒にする方法。

【請求項 1 4】

ステップ i) の混合物の硬化が、基材を、基材間に配置されたステップ i) の混合物とともに上昇させた温度に曝すことにより促進される、請求項 1 3 に記載の方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材を結合して一緒にするための 2 部分型ポリウレタン接着剤であって、そのような接着剤が使用される温度範囲を通して弾性率 G が示す変化が小さい接着剤に関する。他の実施形態において、本発明は、基材を結合して一緒にするそのような接着剤組成物の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタン接着剤は、種々のタイプの基材、例えば、コートされていてもいなくてもよいガラス、プラスチック、繊維強化プラスチックおよび金属を結合して一緒にするために利用される。米国特許第 5,719,252 号および米国特許第 5,143,996 号を参照されたい。自動車産業において、2 部分型ポリウレタン接着剤は、尾板、屋根モジュール、スポイラーおよび装備品を結合するために使用される。硬化後の接着剤の剛性は、結合されて一緒になった構造体の使用温度を通して比較的一定のままであることが望ましい。ポリマー材料の剛性は、D I N E N 6 7 2 1 - 2 にしたがって測定される弾性率 G を定量することにより測定することができる。自動車にとって、そのような使用温度は、長期にわたる曝露で約 - 3 0 から約 1 0 0、および短期間の曝露で最大約 1 8 0 までの範囲にわたる。多くの硬化したポリウレタン接着剤組成物は、そのような温度範囲でガラス転移を示す。材料がガラス転移を過ぎると、剛性および弾性率 G は負に影響される。ある用途において、剛性が少しでも低下すると、集合構造体が結合を保つ能力に負に影響する。

20

30

【0003】

工業における部品の組み立てにおいて、時間は非常に重要で、接着剤の硬化速度は重要なパラメーターである。さらに、多くの基材にとって、接着剤が表面に結合するために下塗りが必要であり、それは構造体を組み立てるためのステップおよび費用を増加させる。したがって、下塗りを必要とせずにある種の基材を結合できる接着剤が望ましい。

【0004】

必要とされるものは、予想される使用温度を通じて剛性、弾性率 G において示す変化が小さい、下塗りを必要とせずに急速に硬化して基材によく結合する 2 部分型ポリウレタン

40

【発明の概要】

【0005】

本発明は：

A . 1 つもしくは複数のポリイソシアネート、および主鎖中に、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物に由来する、鎖の当量が主として約 7 8 0 以上の 1 つもしくは複数の鎖の残基を含む、1 つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含むイソシアネート官能基含有成分 ;
 B . 当量が主として約 9 6 0 以上の、1 つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物、およびイソシ

50

アネート基と反応性の末端基を含むイソシアネート反応性成分；

C．2つ以上のイソシアネート反応性基および120以下の分子量を有し、イソシアネート官能基含有プレポリマー中の残基として、イソシアネート反応性成分の成分として、またはその両方として存在する、1つもしくは複数の低分子量化合物；ならびに

D．イソシアネート官能基含有成分またはイソシアネート反応性成分中に存在し得る、イソシアネート官能基とイソシアネート反応性基との反応のための1つもしくは複数の触媒を含む2部分型組成物である。

【0006】

A．1つもしくは複数のポリイソシアネート、および主鎖中に1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の鎖であって、主として15モノマー単位以上の鎖の残基を含む、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含む、イソシアネート官能基含有成分；

10

B．その鎖が主として20モノマー単位以上を含有する、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物およびイソシアネート基と反応性の末端単位を含むイソシアネート反応性成分；

C．2つ以上のイソシアネート反応性基および120以下の分子量を有し、イソシアネート官能基含有プレポリマー中の残基として、イソシアネート反応性成分の成分としてまたは両方として存在する、1つもしくは複数の低分子量化合物；

D．イソシアネート官能基含有成分またはイソシアネート反応性成分中に存在し得る、イソシアネート官能基とイソシアネート反応性基との反応のための1つもしくは複数の触媒を含む2部分型組成物。

20

【0007】

好ましい実施形態において、触媒は、1つもしくは複数のジアザビシクロアルカンまたは1つもしくは複数のジアザビシクロアルケン塩および好ましくは、各々の1つまたは複数を含む。

【0008】

他の実施形態において、本発明は、

i) 本明細書に記載した、本発明の組成物の、イソシアネート官能性成分であるA部分とイソシアネート反応性成分であるB部分とを接触させるステップ；

30

ii) ステップi)の混合物と1つもしくは複数の基材とを接触させるステップ；

iii) 基材と、基材の間に入れたステップi)の混合物とを接触させて一緒にするステップ；

iv) ステップi)の混合物を基材と結合して一緒にするように硬化させるステップを含む、2つ以上の基材を結合して一緒にする方法である。

【0009】

本発明の組成物は、多くの構造物の使用温度を通して、好ましくは約-30から約100の持続する使用温度を通して、そして1時間未満の短時間であれば最高180を通して、弾性率Gによる測定で示される剛性の変動が低い。本発明の組成物は、約10から約40の周囲温度で硬化する。さらに、本発明の組成物は、特定の基材、例えば、薄板成形化合物(SMC)、反応射出成形部品(典型的にはポリウレタン部品)および電着塗装金属(鋼など)などへの下塗り不用接着を実証する。本発明の組成物は、自動車部品および工業用プラスチック部品を組み立てるために使用することができる。好ましい実施形態において、本発明の組成物の2つの部分は、約1:1の体積比で配合することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施例7、8および12の温度に対する剪断弾性率のグラフである。

【図2】実施例7、8および12の硬化された組成物のDSC曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 1 】

本発明は2部分型反応性組成物に関する。前記2部分は、互いに反応性であって、接触すると接着する性質を有し、組成物が基材に結合して一緒になり得る硬化反応が起こる。組成物の一方の部分は、イソシアネート官能性成分を含み、または含有する。イソシアネート官能性成分は、イソシアネート基を含有する1つもしくは複数の化合物ならびにイソシアネート基を有するポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を主成分とする、1つもしくは複数のオリゴマーおよび/またはプレポリマーを含有する。この成分は、樹脂側または樹脂部分と称することができる。組成物の他方の成分は、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を主成分とする、イソシアネート基と反応性の基を含有する1つもしくは複数の化合物、オリゴマーまたはプレポリマーを含むまたは含有するイソシアネート反応性成分である。イソシアネート反応性成分は、硬化性成分と称されることが多い。反応生成物は、ある種の基材に結合して一緒になり得る硬化生成物である。

10

【 0 0 1 2 】

この発明における使用にとって好ましいポリイソシアネートには、脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、ヘテロシクロまたは芳香族ポリイソシアネート、またはそれらの混合物が含まれる。使用されるポリイソシアネートは、少なくとも平均約2.0のイソシアネート官能基および少なくとも約80当量を有することが好ましい。好ましくは、ポリイソシアネートのイソシアネート官能基は、少なくとも約2.0、より好ましくは少なくとも約2.2、および最も好ましくは少なくとも約2.4であり、かつ好ましくは約4.0以下、より好ましくは約3.5以下、および最も好ましくは約3.0以下である。それより多い官能基を使用することもできるが、過剰の架橋を生じて、容易な取り扱いおよび適用には粘稠すぎる組成物を生ずる可能性があり、また硬化された組成物が脆くなりすぎる原因となり得る。ポリイソシアネートの当量は、好ましくは少なくとも約100、より好ましくは少なくとも約110、最も好ましくは少なくとも約120であり、かつ好ましくは約300以下、より好ましくは約250以下、および最も好ましくは約200以下である。使用されるイソシアネートは、芳香族イソシアネートであることが好ましい。

20

【 0 0 1 3 】

有用なポリイソシアネートの例には、エチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチ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、1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキサン1,3-および1,4-ジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物; 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(例えば、ドイツ特許公報第1,202,785号を参照されたい。); 2,4-および2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ヘキサヒドロ1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、ペルヒドロ2,5'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-および1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4'-および2,6-トリレンジイソシアネートおよびこれらの異性体の混合物、ジフェニルメタン2,4'-および/または4,4'-ジイソシアネート、ナフチレン1,5-ジイソシアネート、トリフェニルメタン4,4',4"-トリイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、前出のイソシアネートのポリマー状誘導体、アニリンとホルムアルデヒドとの縮合とそれに続くホスゲン化により得られるタイプの、例えば、英国特許第874,430号および第848,671号に記載されたようなポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、ドイツ特許公報第1,157,601号に記載されたタイプの過塩素化アリーールポリイソシアネート、ドイツ特許第1,092,007号に記載されたタイプのカルボジイミド基を含有するポリイソシアネート、米国特許第3,492,330号に記載されたタイプのジイソシアネート、例えば、英国特許第994,890号、ベルギー特許第761,62

30

40

50

6号およびオランダ特許出願公開第7,102,524号に記載されたタイプのアロファンエート基を含有するポリイソシアネート、ドイツ特許第1,022,789号、第1,222,067号および第1,027,394号およびドイツ特許公報第1,929,034号および第2,004,048号に記載されたタイプのイソシアヌレート基を含有するポリイソシアネート、例えば、ベルギー特許第752,261号または米国特許第3,394,164号に記載されたタイプのウレタン基を含有するポリイソシアネート、ドイツ特許第1,230,778号に記載されたアシル化された尿素基を含有するポリイソシアネート、例えば、ドイツ特許第1,101,392号、英国特許第889,050号およびフランス特許第7,017,514号に記載されたタイプのピウレット基を含有するポリイソシアネート、例えば、ベルギー特許第723,640号に記載されたタイプのテロマー化反応により得られるポリイソシアネート、例えば、英国特許第965,474号および第1,072,956号、米国特許第3,567,763号およびドイツ特許第1,231,688号に記載されたタイプのエステル基を含有するポリイソシアネート、およびドイツ特許第1,072,385号に記載された上記のイソシアネートとアセタールとの反応生成物が挙げられる。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-4,4'-ジイソシアネートおよびそれらのポリマー状誘導体、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れらのポリマー状誘導体、ビス(4-イソシアナト-シロヘキシル)メタン、および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。ポリイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート(通常MDIと称される)またはそれらのポリマー状誘導体であることが最も好ましい。

【0014】

好ましい実施形態において、プレポリマーは、それらの主鎖中に1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の1つもしくは複数の鎖の残基を有し、それらはそのようなプレポリマーを含有する硬化されたポリマーが、約-40以下、より好ましくは約-45以下、および最も好ましくは約-50以下のガラス転移温度を示すような鎖長を有する。イソシアネート含有成分は、当量基準で過剰の1つもしくは複数のポリイソシアネートと1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物との反応生成物を含む。イソシアネート官能基含有成分は、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、好ましくは約780以上、より好ましくは約960以上、さらにより好ましくは約1,000以上、および最も好ましくは約1,500以上の当量を有する、1つもしくは複数の鎖の残基を主鎖中に有する、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含む。イソシアネート官能基含有成分は、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、好ましくは約4,000以下、より好ましくは約3,000以下、および最も好ましくは約2,000以下の当量を有する1つもしくは複数の鎖の残基を主鎖中に有する1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含む。生成する反応生成物は、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、主として好ましくは約780以上、より好ましくは約960以上、さらにより好ましくは約1,000以上、および最も好ましくは約1,500以上の当量を示す、1つもしくは複数の鎖の残基を主鎖中に有する、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含む。生成する反応生成物は、主として好ましくは約4,000以下、より好ましくは約3,000以下、および最も好ましくは2,000以下の当量を示す、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の1つもしくは複数の鎖の残基をその主鎖中に有する、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含む。「主として」は、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの

10

20

30

40

50

混合物の鎖の大部分が、挙げられた当量を有することを意味する。1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基鎖の実質的に全てが、挙げられた当量を示すことがより好ましい。「実質的に全て」は、当量の限界に入らない少量のポリマー鎖があり得るが、そのような少量は、本発明の硬化された組成物の性質に何らの影響も有しないことを意味する。「実質的に全ておよび本質的に～からなる」は同じ意味で使用される。他の好ましい実施形態において、イソシアネート官能基含有プレポリマーは、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、挙げられた当量を示す鎖を、それらの主鎖中に有する1つもしくは複数のプレポリマーからなる。「からなる」は、生成するイソシアネート官能性プレポリマーが、鎖の全てが挙げられた当量を示すポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含有することを意味する。

10

【0015】

プロピレンオキシドおよびプロピレンオキシドとエチレンオキシドとのコポリマーに関して本明細書で使用する場合、「鎖」は、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとのみのポリマーセグメントを指す。この関係で使用する場合、「鎖」は、開始剤を含まない。したがって、プロピレンオキシドまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとの鎖に関して本明細書中で言及されるモノマー単位の重量および数は、当量基準で用いられる。

【0016】

20

好ましい実施形態において、イソシアネート基含有プレポリマーは、ポリプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーの、約780未満、より好ましくは、約960未満、さらにより好ましくは約1,000未満および最も好ましくは約1,500未満の当量を有する鎖を含まない。好ましい実施形態において、イソシアネート官能基含有成分は、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーの、約4,000を超える、より好ましくは約3,000以上を超える、および最も好ましくは約2,000以上を超える当量を有する鎖を、その主鎖中に有するプレポリマーを含有しない。

【0017】

他の実施形態において、イソシアネート基含有プレポリマーは、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基を含有し、プレポリマー中において、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドのコポリマーおよびそれらの混合物の鎖は、そのようなプレポリマーを含有する硬化されたポリマー鎖のガラス転移温度が約-40以下、より好ましくは、約-45以下、および最も好ましくは、約-50以下のガラス転移温度を示すように、十分な数のモノマー単位を含有する。イソシアネート基含有プレポリマーは、鎖が主として約15モノマー単位を超える1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基をその主鎖中に有する、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーを含む。本明細書で使用する場合、「ポリオキシアルキレン鎖」は、ポリプロピレンオキシドの単位、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の単位を含有する鎖を意味する。「主として約15モノマー単位以上」は、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の鎖の大部分が約15モノマー単位以上を有することを意味する。より好ましくは、1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーは、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、その鎖の実質的に全てが約15モノマー単位以上である残基をその主鎖中に有する。1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の鎖の実質的に全てが約15モノマー単位を超えていることは、約15モノマー単位未満の少量の鎖はあり得るが

30

40

50

、そのような少量は、本発明の硬化された組成物の性質に何らの影響も有しないことを意味する。他の好ましい実施形態において、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基を主鎖中に有するイソシアネート官能基含有プレポリマーは、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーの鎖当たり15モノマー単位以上を有する鎖からなる。「からなる」は、生成するイソシアネート官能性成分が、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、鎖当たり15モノマー単位以上を有する鎖のみを含有することを意味する。より好ましくは、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーの鎖またはそれらの混合物中の鎖当たりのモノマー単位数は、約20モノマー単位以上、および最も好ましくは30モノマー単位以上である。より好ましくは、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の鎖において、鎖当たりのモノマー単位数は、約120以下、および最も好ましくは約60以下である。1つの好ましい実施形態において、イソシアネート含有成分は、ポリプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーの、約15モノマー単位未満、より好ましくは約20モノマー単位未満および最も好ましくは約30モノマー単位未満を有する鎖を含有しない。好ましい実施形態において、イソシアネート含有成分は、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーの、鎖当たり約120モノマー単位を超える、および最も好ましくは鎖当たり約60モノマー単位を超える鎖を含有しない。

【0018】

組成物中で使用するためのイソシアネート官能性プレポリマーは、平均で少なくとも約2.0個のイソシアネート官能基および少なくとも約2,000の分子量を示すことが好ましい。好ましくは、プレポリマーの平均のイソシアネート官能基は、少なくとも約2.0個であり、より好ましくは少なくとも約2.2個である。好ましくは、イソシアネート官能基は、約4.0個以下、より好ましくは約3.5個以下、および最も好ましくは約3.0個以下である。好ましくは、プレポリマーの重量平均分子量は、少なくとも約2,500であり、より好ましくは、少なくとも約3,000であり、かつ好ましくは約40,000以下であり、さらにより好ましくは約20,000以下であり、より好ましくは約15,000以下であり、および最も好ましくは約10,000以下である。プレポリマーは、少なくとも2つのイソシアネート-反応性基を含有するポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物と化学量論量を超える過剰のポリイソシアネートとを、対応するプレポリマーを形成させるのに十分な反応条件下で反応させることによるなどの任意の適当な方法により調製することができる。プレポリマーは、塊状重合および溶液重合など任意の適当な方法により調製することができる。プレポリマーを調製する反応は、無水条件下、大気中の湿気によるイソシアネート基の架橋を防止するために、好ましくは窒素で覆うなど不活性雰囲気下で実施される。反応は、イソシアネート基とイソシアネート反応性基との反応のための触媒により触媒される。そのような触媒の例には、オクタン酸第1スズ、オレイン酸第1スズ、酢酸第1スズおよびラウリン酸第1スズなどカルボン酸の第1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などジアルキルスズジカルボキシレート、第三級アミンおよびスズメルカプチドが含まれる。プレポリマーを調製する反応は、オクタン酸第1スズにより触媒されることが好ましい。使用される触媒量は、イソシアネートの性質に応じて、触媒される混合物の通常約0.005重量パーセントと約5重量パーセントとの間である。反応は、好ましくは約0と約150との間、より好ましくは約25と約80との間の温度で、試料の滴定により定量される残留イソシアネート含有率が所望の理論値に非常に接近するまで実施される。プレポリマー中のイソシアネート含有率は、好ましくは約6重量パーセントから約35重量パーセントの範囲内、より好ましくは、約8重量パーセントから約30重量パーセントの範囲内および最も好ましくは約10重量パーセントから約25重量パーセントの範囲内である。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

イソシアネート基含有成分は、約 - 3 0 から約 1 0 0 の温度に 1 0 年間など長期間、および最高約 1 8 0 の温度に最高約 3 0 分間、好ましくは、最高約 1 時間間の短期間曝したときに、基材が結合して一緒になったままであるように、基材と結合させることが可能なイソシアネート反応性化合物と組み合わせられたときに、硬化された成分を形成するのに十分な量で、本発明の組成物中に存在する。1つもしくは複数のポリイソシアネートおよび主鎖中に1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド鎖、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基を有する1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーは、好ましくは約 2 0 重量パーセント以上、より好ましくは約 3 0 重量パーセント以上、および最も好ましくは約 4 0 重量パーセント以上の量で、本発明の組成物中に存在する。1つもしくは複数のポリイソシアネートおよび主鎖中に1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド鎖、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基を有する1つもしくは複数のイソシアネート官能基含有プレポリマーは、好ましくは約 8 0 重量パーセント以下、より好ましくは、約 7 0 重量パーセント以下、および最も好ましくは、約 6 0 重量パーセント以下の量で、本発明の組成物中に存在する。

10

【 0 0 2 0 】

イソシアネート反応性成分は、イソシアネート反応性基を有する、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含む。「イソシアネート反応性基」は、イソシアネート基または部分と反応する任意の官能基または部分を意味し、好ましくは、活性水素含有基である。好ましい実施形態において、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物は、前記の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含有する硬化されたポリマー鎖のガラス転移温度が、約 - 4 0 以下、より好ましくは約 - 4 5 以下、および最も好ましくは約 - 5 0 以下のガラス転移温度を示すような鎖長を有する。好ましくは、イソシアネート反応性成分中に含有される1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の当量は、約 7 8 0 以上、より好ましくは約 9 6 0 以上、さらにより好ましくは約 1 , 0 0 0 以上、および最も好ましくは約 1 , 5 0 0 以上である。好ましくは、イソシアネート反応性成分中に含有される1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の当量は、約 4 , 0 0 0 以下、より好ましくは約 3 , 0 0 0 以下、および最も好ましくは約 2 , 0 0 0 以下の当量を示す。好ましくは、イソシアネート反応性成分中に含有される1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物は、主として約 7 8 0 以上、より好ましくは約 9 6 0 以上、さらにより好ましくは約 1 , 0 0 0 以上、および最も好ましくは約 1 , 5 0 0 以上の当量を示す。好ましくは、イソシアネート反応性成分に含有されるポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物は、主として約 4 , 0 0 0 以下、より好ましくは約 3 , 0 0 0 以下、および最も好ましくは約 2 , 0 0 0 以下の当量を示す。「主として」は、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の大部分が挙げられた当量を有することを意味する。1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の実質的に全てが、記載された当量を示すことがより好ましい。「実質的に全て」は、そのような当量の限定に合わない少量のポリマー鎖はあり得るが、そのような少量は本発明の硬化された組成物の性質に何らの影響も有しないことを意味する。他の好ましい実施形態において、イソシアネート反応性基含有成分は、挙げられた当量からなる1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含有する。「からなる」は、イソシアネート反応性成分が、挙げ

20

30

40

50

られた当量を示す1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物のみを含有することを意味する。

【0021】

他の実施形態において、イソシアネート反応性成分は、モノマー単位数が生成する本発明の硬化された組成物が約 - 40 以下、より好ましくは、約 - 45 以下、および最も好ましくは、約 - 50 以下のガラス転移温度を示すような数である、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物を含有する。好ましくは、イソシアネート反応性成分は、主として20モノマー単位以上の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物、および1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物に付いた、イソシアネート基と反応性の末端単位を含む。「主として約20を超えるモノマー単位」は、ポリオキシアルキレン単位の大部分が約20を超える単位を有することを意味する。イソシアネート反応性成分のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物は、約20モノマー単位以上の鎖を有するポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の實質的に全てを含有することがより好ましい。「ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の鎖の實質的に全てが約20モノマー単位以上であること」は、少量の約20単位未満はあり得るが、そのような少量は、本発明の硬化された組成物の性質に何らの影響も有しないことを意味する。他の好ましい実施形態において、イソシアネート反応性成分の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物は、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の20以上を超えるモノマー単位からなる鎖を含有する。「からなる」は、生成するイソシアネート官能性成分の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物が、鎖当たり20以上のモノマー単位を有する鎖のみを含有することを意味する。より好ましくは、イソシアネート反応性化合物の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物中の鎖当たりのモノマー単位数は、約25モノマー単位以上、および最も好ましくは約30モノマー単位以上である。より好ましくは、イソシアネート反応性成分の1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の鎖中の鎖当たりのモノマー単位数は、約70モノマー単位以下、および最も好ましくは約50モノマー単位以下である。1つの好ましい実施形態において、イソシアネート反応性含有成分は、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、約20モノマー単位未満およびより好ましくは約25モノマー単位未満、および最も好ましくは約30モノマー単位未満を有する鎖を含有しない。1つの好ましい実施形態において、イソシアネート反応性基含有成分は、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の、約70を超えるモノマー単位を有する鎖を含有せず、より好ましくは約50を超えるモノマー単位を有する鎖を含有しない。

【0022】

本明細書で使用する場合、「イソシアネート反応性基」という用語は、活性水素基または部分含有する任意の基または部分、またはイミノ官能性化合物を含む。この発明の目的にとって、活性水素含有基は、分子中におけるその位置のために、Wohlerにより the Journal of the American Chemical Society、49巻、3181頁(1927年)中に記載された Zerewitnof 試験による有意の活性を示す水素原子含有基を指す。そのような活性水素基の代表例は、-COOH、-OH、-NH₂、-NH-、-CONH₂、-SH、および-CONH-である。好ましい活性水素含有化合物には、ポリオール、ポリアミン、ポリメルカプタンお

10

20

30

40

50

よびポリ酸が含まれる。適当なイミノ官能性化合物は、例えば、その全体を参照により本明細書に組み込む米国特許第4,910,279号に記載されたような、分子当たり少なくとも1つの末端イミノ基を有する化合物である。好ましくは、イソシアネート反応性基は、ヒドロキシルまたは第一級アミンであり、より好ましくは、ヒドロキシルである。

【0023】

アルキレンオキシ単位は、酸素に結合したアルキレン単位を含む。好ましくは、アルキレン単位は、エチレンまたはプロピレンを含む。ポリプロピレンオキシド、およびエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーに関して使用する場合、「モノマー単位」という用語は、アルキレンオキシ単位を意味する。一般的に、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物は、水、アンモニア、ポリアルコール、もしくはアミンなどの、2つ以上の活性水素基を含有する活性水素含有開始剤化合物の存在下に、プロピレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシドとの混合物をまたはプロピレンオキシドとエチレンオキシドとを順に重合させることにより調製することができる。そのような方法は、例えば、米国特許第4,269,945号、第4,218,543号、および第4,374,210号に記載されており、それらはそれらの全体として参照により本明細書に組み込まれる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーは、ランダムな様式で、または各モノマーのブロックで配列させることができる。ブロックコポリマーのためには、エチレンオキシドのモノマーとプロピレンオキシドのモノマーとが所望の順で反応させられる。ランダムポリマーのためには、エチレンオキシドのモノマーとプロピレンオキシドのモノマーとが同時に反応させられる。好ましい種類のエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーは、エチレンオキシドでキャップされたポリプロピレンオキシドであり、それはブロックコポリマーである。エチレンオキシドでキャップされたポリプロピレンオキシドのためには、ポリプロピレンオキシド鎖が前述のように調製されて、それからポリプロピレンオキシド鎖の末端に付けて所望の数のエチレンオキシド単位が重合される。好ましい実施形態において、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーは、約40重量パーセント以下のエチレンオキシドモノマー単位、さらにより好ましくは25重量パーセント以下のエチレンオキシドモノマー単位、さらにより好ましくは約15重量パーセント以下のエチレンオキシドモノマー単位、および最も好ましくは約12重量パーセント以下のエチレンオキシドモノマー単位を含有する。好ましい実施形態において、エチレンモノマー単位が存在する場合、それらは、5重量パーセント以上、およびより好ましくは約8重量パーセント以上の量で存在する。しかしながら、最も好ましいのは、グリセリンをプロピレンオキシドと反応させ、次にその生成物をエチレンオキシドと反応させることにより調製された、エチレンオキシドでキャップされたポリプロピレンオキシドポリオールである。好ましい開始剤化合物には、水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ヘキサトリオール、ソルビトール、スクロース、ヒドロキノン、レソルシノール、カテコール、ビスフェノール、ノボラック樹脂、リン酸、アミン、およびそれらの混合物が含まれる。

【0024】

本発明の組成物中には、1つまたは複数、約-30から約100の温度に10年間など長期間、および最高約180の温度に最高約30分間、好ましくは、最高約1時間間の短期間曝したときに、基材が結合して一緒になったままであるように、基材と結合させることが可能なイソシアネート含有成分と組み合わせられたときに、硬化された成分を形成するのに十分な量で存在する。本発明の組成物中には、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物が、好ましくは約20重量パーセント以上、より好ましくは約30重量パーセント以上、および最も好ましくは約40重量パーセント以上の量で存在する。本発明の組成物中には、1つもしくは複数のポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物が、好ましくは約70重量パーセント以下、

より好ましくは約60重量パーセント以下、および最も好ましくは約50重量パーセント以下の量で存在する。

【0025】

本発明の組成物は、イソシアネート官能基とイソシアネート反応性基との反応のための1種もしくは複数の触媒をさらに含み、触媒は、イソシアネート官能基含有成分またはイソシアネート反応性成分中に存在してよい。触媒は、2成分系の安定性を改善するために、イソシアネート反応性成分中に存在することが好ましい。触媒は、当業者に知られている、イソシアネート基と活性水素含有化合物との反応のための任意の触媒であってよい。好ましい触媒の中に、有機スズ化合物、金属アルカノエート、第三級アミンおよびジアザピシクロ化合物がある。触媒は、イソシアネート基をイソシアネート反応性基と適当な速度で反応させるのに十分な量で使用される。使用される触媒量は、触媒の選択および所望の反応速度に依存する。好ましくは、触媒は、本発明の組成物を基準にして、約0.006重量パーセント以上、より好ましくは約0.01重量パーセント以上、および最も好ましくは約0.02重量パーセント以上の量で使用される。触媒は、本発明の組成物を基準にして、好ましくは約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、および最も好ましくは約1.0重量パーセント以下の量で使用される。有用な有機スズ触媒には、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などの化合物が含まれる。アルカン酸第一スズは、オクタン酸第一スズを含む。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など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。ジアルキルスズジカルボキシレートは、好ましくは、式 $(R^1OC(O))_2-Sn-(R^1)_2$ に相当し、その場合、 R^1 は、各出現において独立に C_{1-10} アルキル、好ましくは C_{1-3} アルキル、および最も好ましくはメチルである。炭素原子の合計が少ないジアルキルスズジカルボキシレートは、それらが本発明において使用される組成物中でより活性な触媒であるので、好ましい。好ましいジアルキルジカルボキシレートには、1,1-ジメチルスズジラウレート、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ノエートには、ビスマスオクタエートまたはビスマスネオデカノエートが含まれる。有機スズまたは金属アルカノエート触媒は、組成物の重量を基準にして、好ましくは約0.006パーセント以上、より好ましくは0.012パーセント以上の量で存在する。有機スズまたは金属アルカノエート触媒は、組成物の重量を基準にして、好ましくは約1.0重量部以下、より好ましくは約0.5重量パーセント以下、および最も好ましくは約0.1重量パーセント以下の量で存在する。好ましい第三級アミンの中には、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、およびそれらの混合物がある。より好ましい第三級アミンには、ジモルホリノジエチルエーテルまたは(ジ-(2-(3,5-ジメチル-モルホリノ)エチル)エーテル)が含まれる。第三級アミンは、本発明の組成物の重量を基準にして、好ましくは、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、さらにより好ましくは約0.1重量パーセント以上、および最も好ましくは約0.2重量パーセント以上、かつ好ましくは約2.0重量パーセント以下、より好ましくは約1.75重量パーセント以下、さらにより好ましくは約1.0重量パーセント以下、および最も好ましくは約0.4重量パーセント以下の量で使用される。

【0026】

ジアザピシクロ化合物は、ジアゾピシクロ構造を有する化合物である。好ましいジアザピシクロ炭化水素の中には、ジアザピシクロアルカンおよびジアザピシクロアルケン塩が含まれる。触媒は、1つまたは複数のジアザピシクロアルカンおよび1つまたは複数のジアザピシクロアルケン塩を含むことが好ましい。両方の種類の化合物が存在する場合、1

10

20

30

40

50

つまたは複数のジアザビシクロアルカンの1つまたは複数のジアザビシクロアルケン塩に対するモル比は、好ましくは約1:9以上、より好ましくは約2:8以上、および最も好ましくは約4:6以上である。両方の種類の化合物が存在する場合、1つもしくは複数のジアザビシクロアルカンの1つもしくは複数のジアザビシクロアルケン塩に対するモル比は、約9:1以下、より好ましくは約8:2以下、および最も好ましくは約6:4以下である。好ましいジアザビシクロアルカンには、Air ProductsからDabco、Dabco WT、Dabco DC1、Dabco DC2、およびDabco DC21という商標および呼称で入手できる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、Air ProductsからPolycat SA1、Polycat SA1/10、Polycat SA102およびPolycat SA610という商標および呼称で入手できるフェノレート、エチルヘキソエート、オレエート、およびホルミエートの塩型になっているジアザビシクロウンデセンが含まれる。好ましい実施形態において、1つもしくは複数のジアザビシクロ化合物および1つもしくは複数の有機金属触媒および/または第三級アミン触媒が、本発明の組成物中に存在する。ジアザビシクロ化合物は、2部分型組成物が、接触したときに、本明細書中で定義した許容できる硬化速度を示すのに十分な量で存在する。ジアザビシクロ化合物は、好ましくは、本発明の組成物中に約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の量で存在する。好ましくは、ジアザビシクロ化合物は、本発明の組成物中に、約5重量パーセント以下、より好ましくは約1重量パーセント以下、および最も好ましくは約0.5重量パーセント以下の量で存在する。

【0027】

本発明の組成物は、2つ以上のイソシアネート反応性基と1つまたは複数のヘテロ原子をさらに含むこともある炭化水素主鎖とを有する1つまたは複数の低分子量化合物をさらに含む。そのような低分子量化合物は、鎖延長剤のような当技術分野において知られている化合物であってよく、そのような化合物は二官能性である。そのような低分子量化合物は、架橋剤のような当技術分野において知られている化合物であってよく、そのような化合物は、平均して、化合物当たり2個を超える活性水素基を有する。主鎖中のヘテロ原子は、酸素、硫黄、窒素またはそれらの混合物であってよく、その中でも酸素、窒素またはそれらの混合物がより好ましく、酸素が最も好ましい。好ましくは、低分子量化合物の分子量は、約120以下、およびより好ましくは約100以下である。好ましくは、低分子量化合物には、1つもしくは複数の多官能性アルコール、多官能性アルカノールアミン、多官能性アルコールとアルキレンオキシドとの1つもしくは複数の付加物、多官能性アルカノールアミンとアルキレンオキシドとの1つもしくは複数の付加物、またはそれらの混合物が含まれる。好ましい低分子量化合物は線状炭化水素主鎖を含む。好ましい低分子量化合物は、1つもしくは複数のヘテロ原子を主鎖中に含有していてもよい直鎖炭化水素である。より好ましい低分子量化合物は、偶数の炭素原子を含有する。好ましい多官能性アルコールおよび多官能性アルカノールアミンの中には、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ネオペンチルグリコール、エタノールアミンおよびプロパノールアミンがある。アルキレンオキシドを含有する好ましい付加物の中には、3個以上のヒドロキシル基を有するアルコールと、アルキレンオキシド単位がヒドロキシル当たり平均で1.5個未満のエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド単位との付加物がある。より好ましい低分子量化合物には、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジ-イソプロパノールアミン、トリ-イソプロパノールアミン等が含まれる。最も好ましい低分子量化合物は、エタンジオール、1,4ブタンジオール、1,6ヘキサジオールなど偶数の炭素を有する直鎖ジオールである。種々の低分子量化合物のブレンドを使用することができる。低分子量化合物は、所望の弾性率G(E弾性率)を得るために十分な量で使用される。低分子量化合物は、樹脂側、硬化側または両方の側に存在してよい。低分子量化合物は、硬化

10

20

30

40

50

側に存在することが好ましい。使用される低分子量化合物の量は、イソシアネート含有成分中に存在する、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基の量およびイソシアネート反応性成分中に存在するポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の量と相互に依存する。低分子量化合物は、硬化された接着剤の弾性率Gを上げるために存在し、一方、硬化されるポリマー中に存在するポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の残基は、弾性率Gを下げる傾向がある。低分子量化合物は、本発明の組成物中に、好ましくは約2重量パーセント以上、より好ましくは約2.5重量パーセント以上、および最も好ましくは約3.0重量パーセント以上の量で存在する。低分子量化合物は、本発明の組成物中に、好ましくは約10重量パーセント以下、より好ましくは約8重量パーセント以下、および最も好ましくは約6重量パーセント以下の量で存在する。低分子量化合物は、活性水素原子当たり1.5個以下のアルキレンオキシドモノマー単位を有することが好ましい。

10

【0028】

イソシアネート反応性成分中で使用される低分子量化合物、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物およびイソシアネート含有成分の選択は、相互に依存する。硬化された組成物の所望のTgおよび弾性率Gを得るために、イソシアネート反応性成分中およびイソシアネート含有成分中で使用される低分子量化合物、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の量および性質は重要である。2種類の成分の注意深い選択により、硬化された組成物における所望の性質を得ることができる。2種類の成分は、未硬化状態では材料が互いに混和性であり、かつ硬化されるとそれらは分離した固相を形成するように選択されることが望ましい。ポリプロピレンオキシドの分子量が高すぎる場合、低分子量化合物に所望の親和性を導入するために、エチレンオキシドの存在が望ましい。多すぎるエチレンオキシドが使用されると、材料相互の親和性が大きくなりすぎて、低分子量化合物とエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーとが、硬化したときに分離した固相を形成しなくなる。組成物の2つの部分中における低分子化合物およびポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのコポリマーまたはそれらの混合物の相対量ならびに所在は、樹脂と硬化側との所望の体積比を可能にするように調節されることが好ましい。換言すれば、2つの成分はどちらかの部分に存在し、それが成分中における各々の量の調節を可能にして適用のための部分の所望の体積比を与える。ポリプロピレンオキシド鎖の当量が増大するにつれて、未硬化状態における成分の混和性と硬化された状態における相分離との所望のバランスを得るために、エチレンオキシド単位の存在が必要とされ得る。プロピレンオキシドを主成分とするジオールに対して、エチレンオキシドの存在は、約1,000を超える当量が望ましい場合がある。プロピレンオキシドトリオールに対しては、エチレンオキシドの存在は、約700を超える当量が望ましい場合がある。

20

30

【0029】

本発明の硬化部分であるB部分は、ポリアミン当たり2個以上のアミンを有するポリオキシアルキレンポリアミンをさらに含んでもよい。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、ポリアミン当たり2個から4個のアミンを有し、最も好ましくは、ポリアミン当たり2個から3個のアミンを有する。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、約200以上、および最も好ましくは約400以上の重量平均分子量を有する。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、約4,000以下、および最も好ましくは約3,000以下の重量平均分子量を有する。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンの中には、約400の分子量を有するJ E F Fアミン(商標)D-T-403ポリプロピレンオキシドトリアミンおよび約400の分子量を有するJ E F Fアミン(商標)D-400ポリプロピレンオキシドジアミンがある。ポリオキシアルキレンポリアミンは、組成物が混合されて適用された後にたるむことを防止するために、十分な量で存在する。好ま

40

50

しくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、本発明の組成物中に約 0.2 重量パーセント以上、より好ましくは約 0.25 重量パーセント以上、および最も好ましくは約 0.3 重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、本発明の組成物中に、約 4 重量パーセント以下、より好ましくは約 3 重量パーセント以下、および最も好ましくは約 2 重量パーセント以下の量で存在する。

【0030】

本発明の組成物の 2 つの部分は、イソシアネート基の当量が、イソシアネート反応性基の当量を超えるように組み合わせられることが好ましい。より好ましくは、イソシアネート反応性基の当量に対するイソシアネート基の当量比は、約 1.0 : 1.0 を超え、さらにより好ましくは約 1.05 : 1.0 以上、および最も好ましくは、約 1.10 : 1.0 以上である。より好ましくは、イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比は、約 2.0 : 1.0 以下、および最も好ましくは、約 1.40 : 1.0 以下である。

10

【0031】

樹脂部分である A 部分および硬化部分である B 部分のいずれかまたは両方は、可塑剤、充填剤、顔料、安定剤、および組成物および接着剤を形成する硬化性ポリウレタン中に通常存在する他の添加剤を含有することができる。そのような材料の添加により、流動性、流動速度などの物理的性質を改善することができる。しかしながら、イソシアネート反応性成分の湿気に敏感な基の早発性加水分解を防止するために、それらとの混合前に、充填剤は徹底的に乾燥されるべきである。本発明の組成物は、紫外線安定剤および抗酸化剤等を含んでもよい。

20

【0032】

硬化性組成物中の任意選択の材料の中に、粘土、アルミナ、石灰石、タルク、炭酸カルシウムおよび発泡パーライトなどの充填剤がある。本発明において有用な好ましい粘土には、カオリン、表面処理されたカオリン、焼成カオリン、アルミニウムシリケートおよび表面処理された無水アルミニウムシリケートが含まれる。粘土は、ポンプ送液できる接着剤の形成を容易にする任意の形態で使用することができる。粘土は、粉碎された粉末、噴霧乾燥されたビーズまたは微細化された粒子の形態で混合されることが好ましい。粘土は、本発明の組成物の約 0 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、およびさらにより好ましくは約 10 重量パーセント以上の量で、使用することができる。好ましくは、粘土は、本発明の組成物の約 60 重量パーセント以下、より好ましくは、約 50 重量パーセント以下の量で使用される。

30

【0033】

この発明の硬化性組成物は、流動学的性質を所望の粘稠性に改善する目的で、可塑剤をさらにも含む。そのような材料は、水を含まず、イソシアネート基に不活性でかつ存在するポリマーと相溶性であるべきである。適当な可塑剤は当技術分野において周知であり、好ましい可塑剤には、ジイソニルフタレートまたはジイソデシルフタレートなどの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、トルエンスルファミド、アルキルスルホン酸エステル、アジピン酸エステル、ヒマシ油、トルエンおよびアルキルナフタレンが含まれる。硬化性組成物の各部分中の可塑剤の量は、所望の流動学的性質を与える量である。本明細書において開示した量は、イソシアネート含有プレポリマーの調製中および硬化性組成物の配合中に添加された量を含む。好ましくは、可塑剤は、本発明の組成物中で、本発明の組成物の重量を基準にして、約 0 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、および最も好ましくは約 10 重量パーセント以上の量で使用される。可塑剤は、好ましくは、本発明の組成物の重量を基準にして、約 45 重量パーセント以下、より好ましくは約 40 重量パーセント以下の量で使用される。

40

【0034】

この発明の組成物は、接着剤組成物を湿気から保護して、それにより硬化性配合物中のイソシアネートの早発性架橋の進行を阻止し、防止するように機能する安定剤をさらにも含むことができる。ポリウレタン硬化性 2 部分型組成物のための、当業者に知られている安定剤は、本発明において使用することができる。そのような安定剤の中に、ジエチルマロ

50

ネート、アルキルフェノールアルキレート、パラトルエンスルホニックイソシアネート (paratoluene sulfonic isocyanates)、ベンゾイルクロリドおよびオルトアルキルホルメートが含まれる。そのような安定剤は、好ましくは、本発明の組成物の合計重量を基準にして、約0.1重量パーセント以上、好ましくは約0.5重量パーセント以上、およびより好ましくは約0.8重量パーセント以上の量で使用される。そのような安定剤は、本発明の組成物の重量を基準にして、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、および最も好ましくは約1.4重量パーセント以下の量で使用される。

【0035】

この発明の組成物は、参照により本明細書に組み込まれる、Mahdi、米国特許公開第2002/0100550号の段落0055から0065およびHsieh、米国特許第6,015,475号5欄27行から6欄41行に開示されたものなどの接着促進剤をさらに含んでもよい。そのような有用な接着促進剤の量も、これらの引用文献中で開示されており、参照により本明細書に組み込まれる。

【0036】

接着剤組成物は、大気中の湿気を、組成物中に引き込むように作用する親水性材料をさらに含んでもよい。この材料は、大気中の湿気を組成物に引き込むことにより、配合物の硬化速度を増大させる。親水性材料は液体であることが好ましい。好ましい親水性材料の中には、1メチル-2-ピロリドン(またはN-メチルピロリドン)などのピロリドン類がある。親水性材料は、好ましくは、本発明の組成物の重量を基準にして、約0.1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、かつ好ましくは約1.0重量パーセント以下、より好ましくは約0.6重量パーセント以下の量で存在する。場合により、硬化性組成物は、チキソトロップ剤(流動学的添加剤)をさらに含んでもよい。そのようなチキソトロップ剤は、当業者に周知であり、ヒュームドシリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック等が含まれる。チキソトロップ剤は、所望の流動学的性質を与えるのに十分な量で組成物に添加することができる。好ましくは、チキソトロップ剤は、本発明の組成物の重量を基準にして、約0重量パーセント以上、好ましくは、約1重量部以上の量で存在する。好ましくは、任意選択のチキソトロップ剤は、本発明の組成物の重量を基準にして、約10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の量で存在する。

【0037】

この発明の部分または硬化性組成物は、当技術分野において周知の手段を使用して、成分をブレンドして一緒にすることにより形成することができる。一般的に、成分は、適当なミキサ中でブレンドされる。そのようなブレンドは、早発性反応を防止するために、不活性雰囲気中で、酸素および大気湿気の不存在下で実施されることが好ましい。そのような混合物が容易に混合され、取り扱われ得るように、イソシアネート含有成分を調製するために、反応混合物に可塑剤を添加することが有利なことがある。別法では、可塑剤を、全成分をブレンド中に添加することができる。成分は、好ましくは約20 から約100、より好ましくは約25 から約70 の温度でブレンドされる。材料は、真空または窒素もしくはアルゴンなどの不活性ガス中でブレンドされることが好ましい。原料は、よくブレンドされた混合物を調製するために、十分な時間、好ましくは、約10分から約60分間ブレンドされる。部分または硬化性組成物が形成されると、それらは、大気中の湿気および酸素から保護されるように、適当なコンテナ中にパックされる。大気中の湿気および酸素との接触は、イソシアネート含有成分の早発性架橋を生じさせ得る。

【0038】

本発明の重合性組成物は、2部分型接着剤として容易に使用することができる。重合性組成物の成分は、そのような材料で作業するとき通常行われるようにしてブレンドされる。商業的および工業的環境において最も容易に使用される本発明の組成物のような接着剤として有用な2つの部分の重合性組成物にとって、2つの部分が組み合わせられる体積比は、使いやすい全ての数であるべきである。これで、従来の、市販のディスペンサを用い

10

20

30

40

50

る硬化性組成物の適用が容易になる。そのようなディスペンサは、米国特許第4,538,920号および第5,082,147号(参照により本明細書に組み込まれる)に示されており、MIXPACという商標でConprotec, Inc.(Salem, New Jersey)から入手できる。典型的には、これらのディスペンサは、重合性組成物の2つの部分の1つを各チューブが受ける意図で並列に配置された一对のチューブ状の受け器を使用する。各チューブに1本ずつ2本のプランジャが、同時に前進させられて(例えば、手動でまたは手で駆動されるラチェット機構により)、チューブ内容物を共通の中空の細長い、2つの部分のブレンドを容易にするための静的ミキサを含有していてもよい混合チェンバ中に排出する。ブレンドされた重合性組成物は、混合チェンバから基材上に押し出される。電気駆動装置を使用するときは、動的混合が使用できる。チューブが空になると、それらは新品のチューブで置き換えることができ、適用工程が継続される。重合性組成物の2つの部分が組み合わされる体積比は、チューブの直径により制御される。(各プランジャは、定まった直径のチューブ内に収まるようにサイズが決められており、プランジャはチューブ中に同一の速度で進入する。)1つのディスペンサが、種々の異なる2部分型重合性組成物で使用するために意図されていることが多く、プランジャは、重合性組成物の2つの部分を、使いやすい混合比で送達するようにサイズを決められる。幾つかの混合比は、1:1、2:1、4:1および10:1である。2つの部分は、約1:1の混合比でブレンドされることが好ましい。

10

【0039】

混合された本発明の2部分型組成物は、滴らずに適用することが可能な適当な粘度を有することが好ましい。好ましくは、2つの個々の成分の粘度は、同じ程度または大きさであるべきである。好ましくは、混合された組成物は、硬化前に、約5 Pa·S(5,000センチポイズ)以上、より好ましくは約10 Pa·S(10,000センチポイズ)以上、および最も好ましくは約20 Pa·S(20,000センチポイズ)以上の粘度を有する。好ましくは、混合された2部分型組成物は、約1000 Pa·S(1,000,000センチポイズ)以下、より好ましくは約700 Pa·S(700,000センチポイズ)以下、および最も好ましくは約500 Pa·S(500,000センチポイズ)以下の硬化前粘度を有する。

20

【0040】

本発明の重合性組成物は、本明細書で前に記載したように、種々の基材に結合して一緒になるように使用される。組成物は、多孔質および非多孔質基材に結合して一緒になるように使用することができる。重合性組成物は、2つの部分を接触させて一緒にした後、第1の基材に適用され、その後で、第1の基材上の重合性組成物が第2の基材と接触させられる。好ましい実施形態において、本発明の組成物が適用される表面は清浄化され、また場合により活性化され、および/または下塗りされてから適用される。一般的に、本発明の組成物は、重合性組成物がポンプ送液され得る温度で適用される。好ましくは、本発明の重合性組成物は、約10以上の適用温度で、より好ましくは、約18°C以上の温度で適用される。好ましくは、本発明の重合性組成物は、約40以下の適用温度で、より好ましくは、約35°C以下の温度で適用される。重合性組成物は、2つの部分を接触させると硬化し始める。硬化は、対流加熱、マイクロウェーブ加熱等により硬化性接着剤を加熱することにより促進することができる。好ましくは、本発明の硬化性組成物は、少なくとも約3分以上、より好ましくは約5分以上の開放時間を提供するように配合される。「開放時間」は、2つの部分を接触させた後、混合物が高粘稠ペーストになり始めて、組み立て中の変形を受け易くなくなり、第2基材の形状にしたがってそれに接着するまでの時間を意味すると理解される。

30

40

【0041】

本発明の組成物は、金属、コートされた金属(eコートまたは塗料系により)、プラスチック、繊維強化プラスチック、木材および/またはガラスに結合して一緒になるように使用されることが好ましい。他の実施形態において、本発明の組成物は、モジュール方式の部材を車体にまたは相互に結合するために使用することができる。モジュール方式の部

50

材の例には、ドアモジュール、窓モジュール、屋根モジュールまたは車体などの車両モジュールが挙げられる。本発明の重合性組成物は、外部または内部の装備品を自動車車体に結合するためにも使用することができる。

【0042】

ある用途において、本発明の重合性組成物は、下塗りまたは活性化可能な拭き取り (activatable wipe) とともに使用することができる。下塗りまたは活性化可能な拭き取りは、通常、1つもしくは複数の基材の表面に適用される。いかなる溶媒も蒸発させて、それから重合性組成物が基材と接触させられる。好ましくは、下塗りまたは活性化可能な拭き取りを適用してから重合性組成物を基材に適用するまでの時間は、約0.5分以上、より好ましくは約1分以上、および最も好ましくは約2分以上である。

10

【0043】

重合性組成物は、下塗りも、表面の清浄化を除いて基材のいかなる他の表面処理もなく、ある種の基材に結合することができる。重合性組成物が下塗りまたは表面処理の必要なしで結合する基材には、薄板成形化合物 (SMC)、ポリエステルなどの繊維強化プラスチック、およびコートされた金属、例えば、eコートされたアルミニウムおよび鋼および塗装された金属薄板が、通常含まれる。

【0044】

本発明の重合性組成物は、約60分後、より好ましくは約40分後、および最も好ましくは約20分後に、基材の一方に力を加えずに、基材を互いに対して動かないように一緒に保持する適当に大きい強度を示すことが好ましい。本発明の重合性組成物は、好ましくは約7日後、より好ましくは約16時間後、および最も好ましくは約12時間後に、完全な硬化を示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約8MPa以上、より好ましくは約10MPa以上、および最も好ましくは約15MPa以上の引っ張り強度を示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約8MPa以上、より好ましくは、約10MPa以上、および最も好ましくは、約15MPa以上の、DIN 53283にしたがって測定される重ね剪断強度を示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約6MPa以上、より好ましくは約8MPa以上、および最も好ましくは約9MPa以上の、DIN EN 6721-2にしたがって測定される弾性率Gを示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約1,000MPa以下、より好ましくは約500MPa以下、および最も好ましくは約350MPa以下の、DIN EN 6721-2にしたがって測定される弾性率Gを示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約17MPa以上、より好ましくは約22MPa以上、および最も好ましくは約25MPa以上の、DIN 53504にしたがって測定されるヤング率を示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約80パーセント以上、より好ましくは約100パーセント以上、および最も好ましくは約250パーセント以上の破断伸度を示す。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約500パーセント以下、より好ましくは約400パーセント以下、および最も好ましくは約350パーセント以下の破断伸度を示す。破断伸度はDIN 53504にしたがって測定される。本発明の重合性組成物は、完全硬化後に、好ましくは約-40以下、より好ましくは約-45以下、および最も好ましくは約-50以下のガラス転移温度を示す。その場合、ガラス転移温度は、DSC (Mettler Toledo TA 821) により、-65から220までの走査、加熱速度10 /分で測定される。

20

30

40

【0045】

本明細書中に記載される分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (SECとも称される) により測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については、当業者に知られているように、イソシアネート化合物とポリオール化合物とのそれらが反応させられた当量比から、概略の数平均分子量を計算することも可能である。特に断らない限り、全ての部およびパーセンテージは重量によっており、かつ本発明の組成物の重量を基準にしている。

【実施例】

50

【 0 0 4 6 】

以下の実施例は、本発明を例証するために示すが、本発明の範囲を限定することは意図しない。全ての部およびパーセンテージは、特に断らない限り重量による。

【 0 0 4 7 】

実施例 1 - ポリエーテル系イソシアネート含有プレポリマー 1 の調製

溶融した純 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 300 g を秤量して 50 の温度で実験室用反応器に入れ、MW (分子量) 2, 000 のポリプロピレンオキシドジオール (グリセリンで開始されたプロピレンオキシドで約 16 モノマー単位を有する) 750 g、およびエチレンオキシドでキャップされた MW 4500 のポリプロピレンオキシドトリオール (グリセリン (2 パーセント) で開始されたプロピレンオキシド (86 パーセント) で、約 2 パーセントのエチレンオキシド末端ブロック、26 ないし 30 モノマー単位を有する) 930 g を加えて、6 g のジイソノニルфтаレート中 0.5 パーセントのスズオクトエート溶液を混合物の触媒とする。反応器を 70 に 1 時間保ち、それからジイソノニルфтаレート 1014 g を加える。生ずるプレポリマーは、1.5 パーセントのイソシアネート含有率および約 6, 500 の重量平均分子量を示す。

10

【 0 0 4 8 】

実施例 2 - ポリエーテル系イソシアネート含有プレポリマー 2 の調製

平均 2.7 個の官能基を有するポリマー状 MDI 1098 g および純カルボジイミド改質 4, 4' - MDI 888 g を秤量して 50 の温度で実験室用反応器に入れ、次に MW 2000 のポリプロピレンオキシドジオール (実施例 1 に記載したもの) 1014 g を加える (70)。反応器を 70 に 1 時間保つ。生ずるプレポリマーは、18.5 パーセントのイソシアネート含有率を示す。

20

【 0 0 4 9 】

実施例 3 - 成分 A 1 樹脂部分の調製

2130 g のプレポリマー 2、タルク 852 g、ヒュームドシリカ 15 g およびカーペースト 3 g を、遊星ブレンダー中、真空下で 60 ~ 80 において 1 時間混合する。出来上がったブレンドを水蒸気耐性カートリッジ中に充填する。

【 0 0 5 0 】

実施例 4 - 成分 B 1 硬化部分の調製

4500 の分子量 (MW) を有する実施例 1 に記載したエチレンオキシドでキャップされたポリプロピレンオキシドトリオール 1590 g、MW 400 のポリエーテルグリコールトリアミン 90 g、モノエチレングリコール 180 g、タルク 486 g、焼成白土 636 g、POLYCAT (商標) SA1 / 10 触媒 (フェノール酸で封鎖された 1, 8 ジアザピシクロ 5, 4, 0 ウンデセンが 62 パーセント) 15 g および DABCO (商標) 33LV 触媒 (ジプロピレングリコール中 33 パーセントのトリエチレンジアミン) 3 g を、遊星ブレンダー中、真空下で 30 において 1 時間混合する。出来上がったブレンドを、水蒸気耐性のカートリッジ中に充填する。

30

【 0 0 5 1 】

実施例 5 - 成分 A 2 樹脂部分の調製

プレポリマー 1 1605 g、純カルボジイミド改質 4, 4' - MDI 825 g、およびカーボンブラック 570 g を遊星ブレンダー中、真空下で 40 において 1 時間混合する。出来上がったブレンドを水蒸気耐性カートリッジ中に充填する。

40

【 0 0 5 2 】

実施例 6 - 成分 B 2 硬化部分の調製

MW 4500 の実施例 1 に記載したポリエーテルポリオールトリオール 1395 g、MW 400 のポリエーテルグリコールジアミン 18 g、1, 4 - ブタンジオール 138 g、焼成白土 1397 g、ヒュームドシリカ 45 g、POLYCAT (商標) SA1 / 10 触媒 (フェノール酸で封鎖された 1, 8 ジアザピシクロ 5, 4, 0 ウンデセンが 62 パーセント) 6 g、DABCO (商標) 33LV 触媒 (ジプロピレングリコール中 33 パーセン

50

トのトリエチレンジアミン) 1.0 gを、遊星ブレンダー中、真空下で60 において1時間混合する。出来上がったブレンドを水蒸気耐性カートリッジ中に充填する。

【0053】

実施例7-シール材1の適用

2つのカートリッジから成分A1と成分B1とを1.0対1.0の体積比で、24個の混合素子を有する8×8mmの静的ミキサを通して押し出す。混合物は、n-ヘプタンで清浄化された薄板成形化合物の基材上に押し出される。

【0054】

実施例8-シール材2の適用

2つのカートリッジから成分A2と成分B2とを1.0対1.0の体積比で、24個の混合素子を有する8×8mmの静的ミキサを通して押し出す。混合物は、n-ヘプタンで清浄化された鋼の基材上に押し出される。

【0055】

実施例9-プレポリマー3の調製

2.7個の官能基を有するポリマー状MDI 570gおよび改質4,4'-MDI(当量180、イソシアネート含有率23重量パーセント)1332gを秤量して50の温度で実験室用反応器中に入れ、次に実施例1に記載したMW2000のポリプロピレンオキシドジオール948gおよびMW1000のポリプロピレンオキシドジオール150gを加える(70)。反応器を70に1時間保つ。

【0056】

実施例10-成分A3の調製

プレポリマー3 2700g、タルク267g、ヒュームドシリカ30gおよびカラーペースト3gを遊星ブレンダー中、真空下で60~80において1時間混合する。出来上がったブレンドを水蒸気耐性カートリッジ中に充填する。

【0057】

実施例11-成分B3の調製

ポリプロピレンオキシド(グリセリンで開始された約3.5モノマー単位のトリオール、MW700)1599g、ジプロピレングリコール36g、MW400のポリオキシプロピレントリアミン36g、ジエチルトルエンジアミン24g、タルク1095g、ヒュームドシリカ45g、DABCO(商標)33LVおよび150gのMOLLSIEVE(商標)3A 15gを、遊星ブレンダー中、真空下で30において1時間混合する。出来上がったブレンドを水蒸気耐性カートリッジ中に充填する。

【0058】

実施例12-シール材3の適用

2つのカートリッジから成分A3と成分B3とを1.0対1.0の体積比で、24個の混合素子を有する8×8mmの静的ミキサを通して押し出す。混合物は、n-ヘプタンで清浄化された薄板成形化合物の基材上に押し出される。

【0059】

実施例7、8および12の組成物は、23、相対湿度50パーセント、7日間で硬化される。各実施例について、混合後直ちに粘度を測定する。粘度Aは、Physica MC20によりCP20、 $D = 1.075 \text{ s}^{-1}$ で測定する。粘度Bは、Physica MC20により、CP20、 $D = 1.075 \text{ s}^{-1}$ で測定する。開放時間は、接着剤の直径5mmのビーズについて木製スパチュラにより測定し、その時間は、適用してから残渣がスパチュラにもはや接着しなくなるまでの時間として測定する。引っ張り強度、伸度およびヤング率は、DIN53504にしたがって測定する。弾性率GはDIN EN6721-2にしたがって測定する。重ね剪断強度はDIN53283にしたがって測定する。Tg(ガラス転移温度)は、DSC Mettler TA821を使用して測定する。生じた硬化された組成物のガラス転移温度は、下記の手順により測定する。10ないし30mgのポリマーを秤量して、DSCパンに入れ、ポリマーをアニールするために、25 から175 まで20°C/分の加熱速度で走査により加熱する。ガラス転移温度

10

20

30

40

50

は、-60 から240 までの全範囲内の予想されるTg付近で、2度目の走査により10°C/分の加熱速度で測定する。

【0060】

【表1】

性質	実施例7	実施例8	実施例12*
成分Aの粘度、Pa・s	100	200	32
成分Bの粘度、Pa・s	90	220	65
体積混合比	1.0対1.0	1.0対1.0	1.0対1.0
開放時間、分	10	5	20
引っ張り強度、MPa	17	12	15
伸度、%	106	220	100
ヤング率、23°C	385	28	690
弾性率G、MPa	185	10	357
重ね剪断強度、MPa	13	13	15
Tg, DSC, °C	-46	-45	11

10

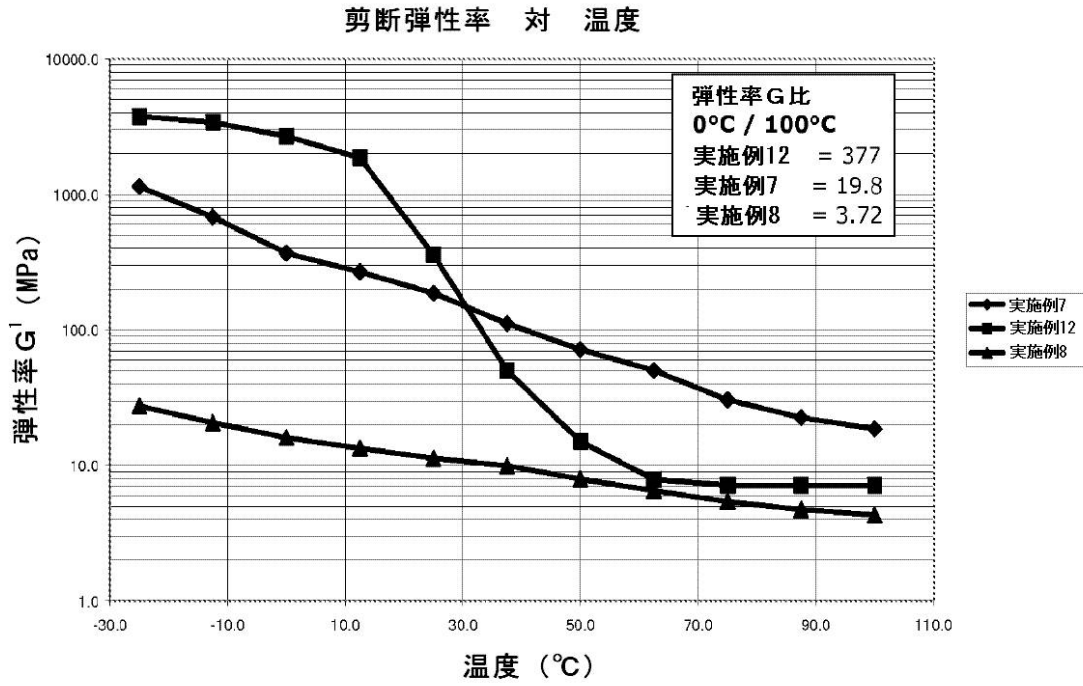
*本発明の実施例ではない。

【0061】

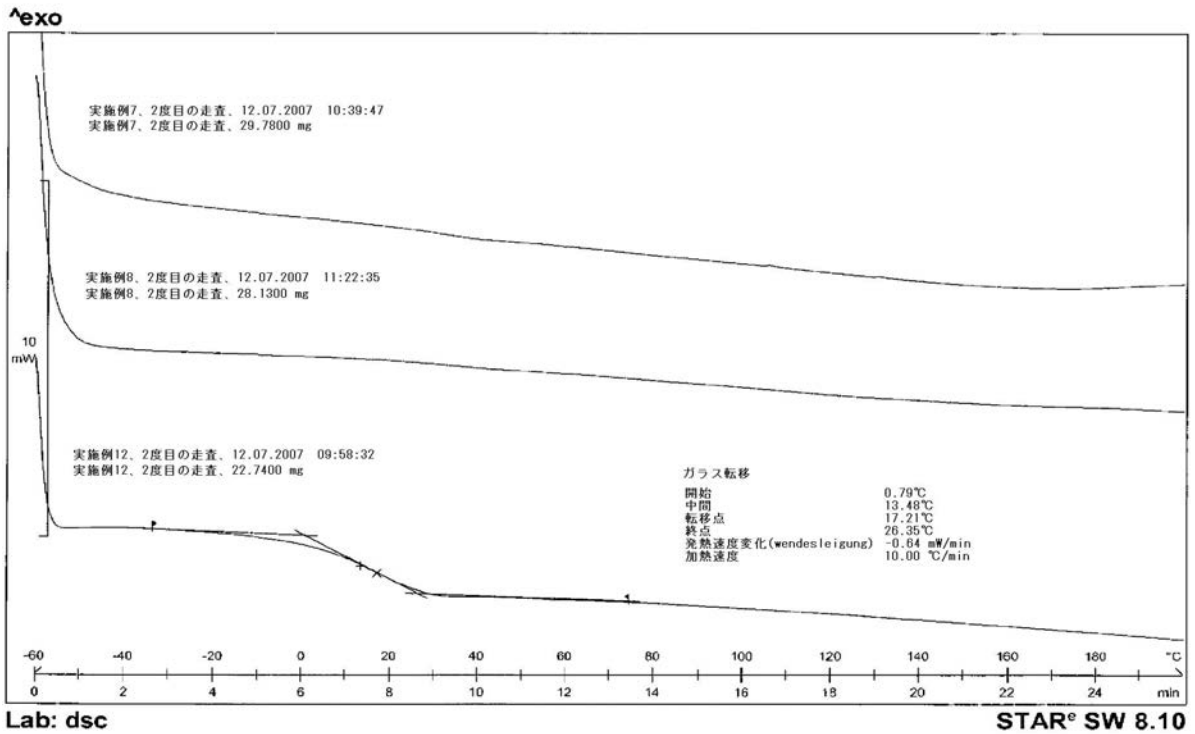
実施例7および8は、本発明によるこれらの実施例が、高い弾性率Gと組み合わせられた非常に低いTgを示すことを示す。実施例7、8、および12の硬化されたシール材の剪断弾性率対温度の依存性は、挟み振子試験により測定する。(振動数1Hz、試料サイズ100×10×2mm)。結果を図1に示す。図1は、本発明による試料が、弾性率G対温度の依存性が非常に低いことを示すことを例示するものである。実施例7、8および12の硬化された接着剤についてのDSCを、図2に例示する。参照例12は、先行技術の接着剤が、使用温度範囲内でガラス転移温度を示すことを示す。実施例7および8は、通常の使用温度範囲内ではガラス転移温度を示さない。

20

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 トリベルホルン, ウルリッヒ
スイス国 シイエイチ - 6 0 3 0 エビコン, エーシェントウーリシュトラッセ 19
- (72)発明者 ヘルガー ハッサン, レナーテ, アール.
スイス国 シイエイチ - 8 7 5 8 オブシュタルデン, オーベルドルフ

審査官 赤澤 高之

- (56)参考文献 特開平07 - 278518 (JP, A)
特開2001 - 098252 (JP, A)
特開平07 - 179838 (JP, A)
特表2008 - 534701 (JP, A)
特開2001 - 323041 (JP, A)
特開2002 - 053636 (JP, A)
特開2007 - 023117 (JP, A)
特開平01 - 048876 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C08G 71/00 - 71/01