

(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2013-525575
(P2013-525575A)

(43) 公表日 平成25年6月20日(2013.6.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/08 (2006.01)	C09J 175/08	4 J 0 4 0
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	
C09J 175/12 (2006.01)	C09J 175/12	
C09J 5/00 (2006.01)	C09J 5/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-508116 (P2013-508116)
 (86) (22) 出願日 平成23年4月25日 (2011. 4. 25)
 (85) 翻訳文提出日 平成24年12月19日 (2012. 12. 19)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2011/033718
 (87) 国際公開番号 W02011/137047
 (87) 国際公開日 平成23年11月3日 (2011. 11. 3)
 (31) 優先権主張番号 61/330, 148
 (32) 優先日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

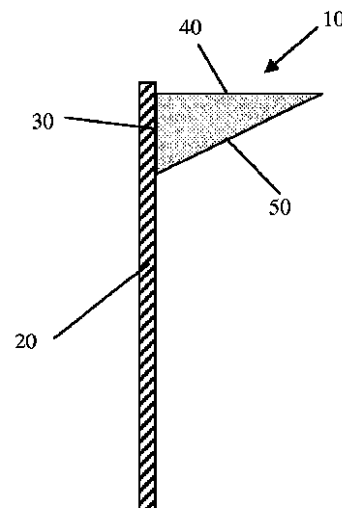
(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 0
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁
 (72) 発明者 ジャラネラ, ゲイリー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48371
 , ソーンヒル トレイル 437
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された車両用ガラス接着剤及び該ガラスの接着方法

(57) 【要約】

本発明は、a) 約10,000から約80,000g /モルのz平均分子量(Mz)を有するイソシアネート官能性ポリエーテル系プレポリマー; 100グラムのカーボンブラック当たり、少なくとも約80で、大きくても約400立方センチメートルまでのフタル酸ジブチル平均オイル吸収量を有するカーボンブラック; (c) 接着剤組成物の約0.001重量%から約10重量%の量の反応性シリコン; 及び(d) イソシアネートとヒドロキシル基の反応のための1種又は複数の触媒; を含む接着剤組成物である。驚くべきことに、本発明の接着剤組成物は、加熱された時に、より容易にポンプで送られるようになると同時に、たるみ性能が改善され得る(すなわち、たるみの減少)。

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 約 10,000 から約 80,000 g / モルの z 平均分子量 (M_z) を有するイソシアネート官能性ポリエーテル系プレポリマー; 100 グラムのカーボンブラック当たり、少なくとも約 80 で、大きくても約 400 立方センチメートルまでのフタル酸ジブチル平均オイル吸収量を有するカーボンブラック; (c) 接着剤組成物の約 0.001 重量% から約 10 重量% の量の反応性シリコン; 及び (d) イソシアネートとヒドロキシル基の反応のための 1 種又は複数の触媒; を含む接着剤組成物。

【請求項 2】

5 mm 未満のたるみを有する、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

10

【請求項 3】

雰囲気温度で 5 mm を超えるたるみを、雰囲気を超える温度で 5 mm 未満のたるみを有する、請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】

カーボンブラックが、約 100 から約 150 のオイル吸収量を有する、請求項 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

雰囲気温度での 5 mm 未満のたるみ、及び大きくても 70,000 g / モルの分子量を有する、請求項 4 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

1 種又は複数の極性の高い可塑剤が、1 種又は複数のスルホン酸のアルキルエステルである、請求項 5 に記載の接着剤組成物。

20

【請求項 7】

1 種又は複数の極性の低い可塑剤が、1 種又は複数の芳香族ジエステルである、請求項 6 に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

カーボンブラックが、接着剤組成物の約 20 重量部以上の量で存在する、請求項 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

カーボンブラックが、接着剤組成物の少なくとも約 23 重量部の量で存在する、請求項 3 に記載の接着剤組成物。

30

【請求項 10】

雰囲気温度 (約 23) 未満の温度でのたるみが、雰囲気温度を超える温度でのたるみよりも大きい、請求項 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

23 で、0 から 1 mm のたるみを有する、請求項 10 に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

約 2 以上の公称官能基数を有する 1 種又は複数のポリイソシアネートをさらに含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 13】

多官能ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート又はメチレンジフェニルジイソシアネートに基づくオリゴマー又はポリマーである、請求項 12 に記載の接着剤組成物。

40

【請求項 14】

カーボンブラックが、少なくとも 80 立方センチメートル / 100 グラムのカーボンブラックのヨウ素価を有する、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 15】

カーボンブラックの吸油量とヨウ素価の積が、少なくとも 7,000 である、請求項 14 に記載の接着剤組成物。

【請求項 16】

50

粘土フィラーをさらに含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 17】

(i) 請求項 1 に記載の接着剤組成物を塗工ノズルに送ること、

(i i) ステップ (i) による接着剤組成物のビードを、塗工ノズルを通して、複数の基材の少なくとも 1 つの少なくとも一部に塗工すること、

(i i i) 接合される複数の基材を接触させること、及び

(i v) 接着剤組成物を硬化させること、

を含む、2 つ以上の基材を互いに接合する方法。

【請求項 18】

複数の基材の少なくとも 1 つが、ウィンドウガラスである、請求項 17 に記載の方法。

10

【請求項 19】

他の基材の少なくとも 1 つが、建築物又は車両である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

ステップ (i) において接着剤組成物を送る間に、接着剤組成物が加熱される、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 21】

ステップ (i) において接着剤組成物を送る間に、前記接着剤組成物が、2,000 パスカル以上の剪断を受ける、請求項 17 に記載の方法。

【請求項 22】

接着剤組成物が、方法の間に、雰囲気温度を超える温度に加熱される、請求項 20 に記載の方法。

20

【請求項 23】

接着剤が、雰囲気温度より少なくとも 10 高い温度から、高くても雰囲気温度から約 80 高い温度までの温度に加熱される、請求項 22 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2010 年 4 月 30 日に出願の米国特許仮出願第 61/330,148 号の特典を主張し、この仮出願は参照を通じて本明細書に組み込まれる。

【0002】

本発明は、車両及び建築物へのガラスの接合に有用である接着剤に関する。

30

【背景技術】

【0003】

接着剤組成物は、建築物及び車両にガラス（ウィンドウ）を付ける（接合する）ために用いられる、Rizk の U.S. 4,78,0520、Bhat の U.S. 5,976,305、Hsieh らの U.S. 6,015,475、及び Zhou の米国特許第 6,709,539 号を参照、これらは全て参照を通じて本明細書に組み込まれる。自動車工場において、ウィンドウは、ロボットと、様々な高性能接着剤（例えば、非導電性接着剤及び高モデュラス接着剤）の使用を助長するコンピュータ制御工程とを用い、取り付けられる。これらの接着剤は、貯蔵安定性がなければならず、また、例えば、風防ガラスに、高剪断下に容易に塗工されなければならず、同時に、風防ガラスを自動車に正しく取り付けることができるように、ビード形状は保持されなければならない。通常、これは、フィラーを含む一液湿気硬化性ポリウレタンプレポリマー系接着剤によって実現されており、これらのプレポリマーは、接着剤が依然としてポンプ移送可能であり、また自動車に風防ガラスを据えるのに要する時間内に、たるみ又は糸引きを起こすことなく、風防ガラスに塗工された状態であることができるように、十分な分子量を有する。

40

【0004】

プレポリマーが十分な分子量をもつ必要があるために、プレポリマーは、それが依然としてポンプ移送可能で、それでも尚、長時間の貯蔵安定性があるように、厳しい品質管理を受ける。残念ながら、これらの相反する特徴のために、特に、塗工される前に接着剤が

50

ポンプ移送による高剪断を受けざるをえない場合に、自動化されたプラントにおいて生じるポンプ移送及びたるみの問題を考慮しない接着剤を製造する場合に対して、条件はかなり狭くなる。

【0005】

たるみ (sag) は、接着剤ビードの形状が、多くの場合、重力の結果として、損なわれることである。十分にひどければ、この変形は、車両へのウィンドウの適正な取付け及びシール性を妨げ得る。接着剤の系引きは、付けられた接着剤のビードの端で、接着剤の長い糸が生成することであり、これは、接着剤の塗工を複雑にし、付けられた接着剤ビードに不完全性を生じ得る。このため、交換ウィンドウ取付け業者は、接着剤を元の接着剤の特性に合わせるができるように、多くの場合、様々な接着剤を持っていない。

10

【0006】

対照的に、車両がウィンドウの交換を必要とする場合、それは、多くの場合、車両で来て作業する取付け業者によって、遠隔地で実施される。この状況では、車両の所有者は、ウィンドウに取り付けた後、できるだけ早く車両を運転することを望むので、硬化の速さが重要である。短い再発進時間 (fast drive away time) を助長する、車両のウィンドウを交換するのに有用な接着剤は、知られている ; B h a t の U . S . 5 , 9 7 6 , 3 0 5 、及び Z h o u の米国特許第 6 , 7 0 9 , 5 3 9 号を参照。自動車工場においてウィンドウを取り付けるために用いられる様々な高性能接着剤組成物の導入は、交換ウィンドウの取付け業者に問題をもたらす。第 1 に、様々な要求性能の全てに適合する接着剤は、市場において、入手可能でない。第 2 に、たるみ又は糸引きを起こさず、短い再発進時間を可能にする、多くの高性能接着剤組成物を配合することは困難である。

20

【0007】

あるべき位置にガラスを保つための付加的な取付け具なしに、あるべき位置にガラスを保つことを接着剤が可能にする、良好な初期グリーン強度を与える接着剤が開発されている。これは、接着剤に、結晶性ポリエステルを含ませることを通じて、実現される。これらの接着剤は、接着剤が融解され、高温で塗工されることを必要とするホットメルトの特性を有する : P r o e b s t e r の U . S . 5 , 7 4 7 , 5 8 1 (参照を通じて本明細書に組み込まれる) を参照。これらの接着剤のもつ問題は、それらが、熱、及びそれらを用いるための複雑な装置の使用を必要とすることである。得られる初期グリーン強度は、再発進時間を短くするのに十分ではない。自動車ウィンドウ交換市場におけるホットメルト接着剤の急増のために、多くの取付け業者は、接着剤をウィンドウ又はウィンドウフランジに塗工する前に、接着剤を加熱することを主張する。多くの接着剤は、加熱された時、たるみ及び / 又は糸引きを示す。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

求められているのは、様々な高い性能特性 (例えば、高モデュラス及び非導電性) を示すように配合され得る、構造体にガラスを接合するための接着剤として有用であり、様々な条件の下で塗工された時に、安全が保障され短い再発進時間、素早い強度の増大を示し、接着剤を加熱する必要なしに塗工できるが、有害な結果なしに加熱でき、多様な環境条件の下で塗工でき、高価な成分を必要とせず、また、塗工される直前に、高剪断を受けた後でさえ、塗工された時に、たるみ又は糸引きを起こさない、組成物である。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様は、(a) 約 1 0 , 0 0 0 から約 8 0 , 0 0 0 g / モルの z 平均分子量 (M z) を有するイソシアネート官能性ポリエーテル系プレポリマー ; (b) 1 0 0 グラムのカーボンブラック当たり、少なくとも約 8 0 で、大きくても約 4 0 0 立方センチメートルまでのフタル酸ジブチル平均オイル吸収量を有するカーボンブラック ; (c) 接着剤組成物の約 0 . 0 0 1 重量 % から約 1 0 重量 % の量の反応性シリコン ; 及び (d) イソシ

50

アネートとヒドロキシル基の反応のための1種又は複数の触媒；を含む接着剤組成物である。

【0010】

本発明の別の態様は、

(i) 本発明の接着剤組成物を塗工ノズルに送ること、

(ii) ステップ(i)による接着剤組成物のビードを、塗工ノズルを通して、複数の基材の少なくとも1つの少なくとも一部に塗工すること、

(iii) 接合される複数の基材を接触させること、及び

(iv) 接着剤組成物を硬化させること、

を含む、2つ以上の基材を互いに接合する方法である。

10

【0011】

様々な基材、例えば、プラスチック、ガラス、木材、セラミック、金属、コーティングされた基材(例えば、耐摩耗コーティングがその上に配置されたプラスチック)などが、前記組成物を用い、互いに接合され得る。本発明の組成物は、類似の、又は似ていない基材を互いに接合するのに使用され得る。組成物は、ガラス、又は耐摩耗コーティングがその上に配置されたプラスチックを、車両及び建築物のような他の基材に接合するために、特に有用である。本発明の組成物は、また、車両のモジュール構成部材のような、モジュール構成部材のパーツを互いに接合するのにも有用である。ガラス、又は耐摩耗コーティングがその上に配置されたプラスチックは、車両のコーティングされた、又はコーティングされていない部分に、接合され得る。

20

【0012】

驚くべきことに、前記接着剤は、ポンプ移送可能であり、たとえプレポリマーの分子量が低く、容易なポンプ移送を許すとしても、約20と約80の間の温度で、パーツを互いに接合する時、耐たるみ性及び耐系引き性がある。好ましくは、組成物は、約5mm未満の、未硬化試料のたるみを示す。このため、本発明の組成物から調製される組成物は、広い範囲の雰囲気温度で塗工される。接着剤の塗工に、加熱式塗工機は必要でないが、驚くべきことに、本発明の組成物は、雰囲気条件(約23)を超えて加熱されると、向上した耐たるみ性を有する。一般に、接着剤組成物は、たとえ雰囲気温度でたるみを示さないとしても、例えば約0に冷却された場合、接着剤組成物は、ビードを塗工する前に、2,000パスカルまで剪断を加えられた後、たるみを示し得る。

30

【0013】

さらに、接着剤は、約0°F(-18)から約115°F(46)の温度で接着剤を塗工した後、好ましくは1時間、より好ましくは30分の短い再発進時間を助長する、素早い強度の増大を示す。特に、このような条件下に取り付けられた風防ガラスは、米国連邦自動車安全基準(FMVSS)212に適合する。いくつかの好ましい実施形態において、本発明の組成物は、非導電性であり、約15以下の誘電率を示す。通常、本発明の組成物は、ASTM D4065に従って25で測定して、約1MPa以上、より好ましくは約2MPa以上で、好ましくは約4MPa以下の、塗工後2週間のモデュラスを示す。このモデュラスは、それが、自動車の風防ガラスが受ける振動及び衝撃を、十分なコンプライアンスのある接着材が吸収することを可能にし、また自動車に風防ガラスを固着させる強度を依然として有するという理由で、望ましい。

40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】接着剤組成物のたるみを測定するために用いられる方法の開始時の接着剤組成物のビードの図である。

【図2】接着剤組成物のたるみを測定するために用いられる方法において、接着剤組成物がたるんだ後の接着剤のビードの図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書で用いられる場合、「1種又は複数」は、挙げられている構成要素の少なくとも

50

も1種、又は2種以上が、開示されているように用いられ得ることを意味する。官能基に関して用いられる場合、「公称」は、理論的官能基数を意味する；一般に、これは、用いられる成分の化学量論から計算できる。一般に、実際の官能基数は、原材料の不完全さ、反応物の不完全な変換、及び副生成物の生成のせいで、違っている。

【0016】

1種又は複数のイソシアネート官能性ポリエーテル系プレポリマーは、組成物に接着性をもたせるのに十分な量で存在する。このようなプレポリマーは、硬化により架橋したポリウレタンの生成を許すのに十分で、ポリマーが不安定であるほど多くない、平均イソシアネート官能基数を有する。これに関連して「安定性」は、プレポリマー、又はプレポリマーから調製される接着剤が、雰囲気温度で、少なくとも4カ月の保存寿命を有することを意味し、それが、このような期間の間に、その塗工又は使用を妨げる粘度の増加を示さないということである。例えば、粘度は、接着剤組成物をポンプで送ることを実行できないようにするほど、余りに大きく上昇すべきではない。好ましくは、プレポリマー、又はそれから調製される接着剤は、前記の期間の間に、約50パーセントを超える粘度上昇をしない。

10

【0017】

好ましくは、プレポリマーは、60分後に、プレポリマーから調製された接着剤において許容される強度を、またプレポリマーの安定性を助長する、遊離イソシアネート含有量を有する。好ましくは、遊離イソシアネート含有量は、プレポリマーの重量に対して、約0.8重量パーセント以上、より好ましくは約0.9重量パーセント以上で、好ましくは約4.0重量パーセント以下、より好ましくは約3.5以下、より一層好ましくは約3.0重量パーセント以下、より一層好ましくは約2.6重量パーセント以下である。約4.0重量パーセントを超えると、プレポリマーから調製される接着剤は、意図される使用方法には小さすぎるかもしれない、60分後のラップ剪断強度を示し得る。約0.8重量パーセント未満では、プレポリマーの粘度は、取り扱うには余りに大きすぎ、可使時間（working time）が短すぎるといふことがあり得る。

20

【0018】

好ましくは、プレポリマーは、良好なグリーン強度を有するポンプ移送可能な接着剤の配合を容易にする粘度を示す。好ましくは、プレポリマーの粘度は、約100,000センチポアズ（100 Pa s）以下、より好ましくは約50,000センチポアズ（50 Pa s）以下、最も好ましくは約30,000センチポアズ（30 Pa s）以下で、約1,000センチポアズ（1 Pa s）以上である。本明細書において用いられる粘度は、5番のスピンドルを用いて求められるブルックフィールド粘度である。接着剤の粘度はフィラーにより調節できるが、フィラーは、一般に、最終の接着剤のグリーン強度を向上させない。約1,000センチポアズ（1 Pa s）未満では、プレポリマーから調製される接着剤は、劣ったグリーン強度を示し得る。約100,000センチポアズ（100 Pa s）を超えると、プレポリマーは、不安定で、調合が難しくなり得る。

30

【0019】

プレポリマーの調製に用いられる、好ましいポリイソシアネートには、米国特許第5,922,809号の3欄32行から4欄24行（参照を通じて本明細書に組み込まれる）に開示されているものが含まれる。好ましくは、ポリイソシアネートは、芳香族又は脂環式ポリイソシアネート、例えば、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、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であり、最も好ましくは、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートである。ジオール及びトリオールは、包括的に、ポリオールと呼ばれる。

40

【0020】

ポリエーテル系プレポリマーは、プレポリマーが、米国特許第5,922,809号の4欄60行から5欄50行（参照を通じて本明細書に組み込まれる）に記載されているポリオールに相当する、ジオール及びトリオールのようなポリオールから製造されることを意味する。これらのポリオール（ジオール及びトリオール）は、ポリエーテルポリオール

50

であり、より好ましくはポリオキシアルキレンオキシドポリオールである。最も好ましいトリオールは、グリセリンとプロピレンオキシドとを反応させ、その後、その生成物をエチレンオキシドと反応させることによって調製される、エチレンオキシドでキャッピングされたポリオールである。好ましくは、ポリエーテルは、プレポリマーの極性を低下させるように選択される。プレポリマーの極性を決める重量な要因は、プレポリマーを調製するために用いられるポリエーテルにおけるエチレンオキシド単位の量である。好ましくは、プレポリマーにおけるエチレンオキシド含有量は、約3重量パーセント以下、より好ましくは約1.2重量パーセント以下、最も好ましくは約0.8重量パーセント以下である。本明細書で用いられる場合、「極性」は、プレポリマーの骨格における極性基の存在の影響を表す。少量の他のポリオール、例えば、当技術分野において知られているもののようなポリエステルポリオールが、ポリエーテルプレポリマーを生成するために用いられ得ることもまた理解される。通常、このような他のポリオールは、前記プレポリマーを製造するために用いられるポリオールの約5重量%までの量で存在し得る。しかし、前記プレポリマーは、このようなポリオールなしで製造され得る。

【0021】

本発明でのポリエーテル系プレポリマーは、10,000から約80,000g/molの間の平均分子量を有する。本明細書において用いられる「平均分子量」は、「Textbook of Polymer Science」(第3版)、Billmeyer, F.W. Jr., John Wiley and Sons, NY, NY, 1984の206頁に定義されている、 M_z 平均分子量(M_z)である平均分子量である。望ましくは、 M_z 平均値は、望ましさが増す順に、少なくとも20,000、30,000、40,000、50,000及び55,000であり、大きくても約70,000まで、又は大きくても約65,000まででさえある。このような M_z 平均値は、剪断を受けた(例えば、ポンプで送られた)後でさえ、たるみが迅速に元に戻され、その結果たるみが起こらないように、本発明の特定のカーボンブラックと組み合わせて、必要である。このたるみの挙動を助長するために、このような回復時間及びたるみ性能が、ポンプで送られ、別の基材に接着されようとする基材に塗工される前に、その間に、またその後でさえ、組成物を加熱することによって改善され得ることが、驚くべきことに、見出された。

【0022】

先の段落に記載された、たるみ及びポンプ移送の性能を実現するためには、前記プレポリマーと、特定の性質を有するカーボンブラックとの組合せを必要とする。カーボンブラックは、それらの構造及びプレポリマーの分子量に応じて、オイル吸収量(ASTM D-2414-09)によって与えられる、広い範囲の構造にわたり得る。例えば、プレポリマーの M_z が約65,000である場合、通常、カーボンブラックは、100グラム当たり約80から200ccのオイル吸収量(OAN)であるべきである。好ましくは、カーボンの吸油量は、少なくとも約90、より好ましくは少なくとも約100、最も好ましくは少なくとも約110で、好ましくは多くても約180、より好ましくは多くても約165、最も好ましくは多くても約150cc/100グラムまでである。

【0023】

さらに、カーボンブラックは、少なくとも80であるヨウ素価を望ましくは有する。ヨウ素価は、カーボンブラックの表面積に関連付けられるが、不飽和オイル、及び硫黄含有化合物のような揮発性化学種の存在にもまた関連する。ヨウ素価は、ASTM D1510-11を用いて求められる。

【0024】

理解されていないけれども、オイル吸収量が80cc/100グラムより小さい場合でさえ、ヨウ素価が十分に大きければ、室温でたるみを生じない接着剤組成物が実現され得るが、通常、それは、接着剤の特性が悪影響を受け得るような、過剰な量のカーボンブラックを必要とすることが見出されている。好ましい実施形態において、OAN及びヨウ素価の積は、一般に、少なくとも6,000である。好ましくは、OAN(cc/100g)とヨウ素価(mg/g)の積は、望ましさの増す順に、少なくとも7,000、8,000、9,000、10,000、11,000、12,000、13,000で、大き

10

20

30

40

50

くても、実際に到達できる値、例えば50,000までである。

【0025】

適切なカーボンブラックの量は、所定のカーボンブラック及びプレポリマーのMzに対して、慣例となっている実験手順によって、求めることができる。通常、カーボンブラックの量は、望ましさを増す順に、接着剤組成物の少なくとも10重量%、15重量%、18重量%、23又は25重量%で、望ましさを増す順に、大きくても38重量%、35重量%、32重量%、30重量%又は28重量%までである。

【0026】

本発明において用いられるカーボンブラックは、それを非導電性にするために特別に処理されていない、標準的なカーボンブラックであり得る。標準的なカーボンブラックは、特別に表面処理されていない又は酸化されていないカーボンブラックである。代わりに、1種又は複数の非導電性カーボンブラックが、排他的に、又は標準的なカーボンブラックと一緒に、用いられ得る。適切な標準的なカーボンブラックには、C o l o m b i a n から入手可能なR A V E N (商標) 790、R A V E N (商標) 450、R A V E N (商標) 500、R A V E N (商標) 430、R A V E N (商標) 420、及びR A V E N (商標) 410カーボンブラック、並びにC a b o t から入手可能なC S Xカーボンブラック、並びにE v o n i k I n d u s t r i e s (M o b i l e、アラバマ州) から入手可能なP R I N T E X (商標) 30カーボンブラックが含まれる。適切な非導電性カーボンブラックには、C o l o m b i a n C h e m i c a l s C o m p a n y (M a r i e t t a、ジョージア州) から入手可能なR A V E N (商標) 1040、及びR A V E N (商標) 1060カーボンブラックが含まれる。

【0027】

本発明の接着剤組成物は、また、反応性シリコンを含む。反応性シリコンは、シランのような別個の分子として存在し得る。それは、前記プレポリマーの骨格内に又は末端基として、存在していてもよい。反応性シリコンは、一般に、米国特許第6,613,816号の4欄25~55行に記載されているような加水分解を受け得るものである。他の例示的な反応性シリコンは、米国特許出願公開第2002/0100550号の段落0055から0065に、また、H s i e h の U . S . 6,015,475の5欄27行から6欄41行に見出すことができる(これらは、参照を通じて本明細書に組み込まれる)。

【0028】

接着剤組成物中に存在する反応性シリコンの量は、通常、接着剤組成物の全重量の約0.001重量%から2重量%である。反応性シリコンの量(注意、シリコン自体の重量であり、例えば、それに付いた有機基を含まない)は、接着剤組成物の少なくとも0.005%、0.01%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、又は0.1%で、多くても1.8%、1.6%、1.4%、1.2%、1%、0.8%、0.5%までであり得る。

【0029】

前記の接着剤組成物は、ポンプによって切断を加えられ、風防ガラスに塗工された後、優れたたるみ性能を示す。たるみは、少なくとも約2,000パスカルの切断を接着剤組成物に加え、次いで、図1に示されているように、垂直の基材20に、三角形のビード10を塗工することによって求められ、ここで、パネルに接触する稜30は約10mmであり、基材20に直角の稜40は約25mmであり、残りの稜50は、約27mmである。約3分後に、図2に示されているように、重力に起因する、先端70の水平からのズレ60を測定することによって、たるみを求める。約5mmを超えるたるみは、自動車への風防ガラスの取付けを成功させるためには、許容できない。好ましくは、たるみは、4mm未満、3mm、2mm、1mm未満である、又は本質的にたるみはない、若しくはたるみゼロである。別の実施形態において、接着剤組成物は、雰囲気でのたるみが0mm、又は大きくても1mmである場合でさえ、雰囲気より高い温度でのたるみより、雰囲気温度未満の温度で、より大きいたるみを有する。

【0030】

好ましい一実施形態において、プレポリマーは、それに分散した1種又は複数の有機系ポリマーを含む。好ましくは、有機系ポリマーは、有機系ポリマー粒子をそれに分散させた分散体トリオールを含めることによって、プレポリマーに含められる。好ましい分散体トリオールは、Zhouの米国特許第6,709,539号の4欄13行から6欄18行(参照を通じて本明細書に組み込まれる)に開示されている。好ましくは、有機粒子を分散させるために用いられるトリオールは、ポリエーテルトリオールであり、より好ましくは、ポリオキシアルキレン系トリオールである。好ましくは、このようなポリオキシアルキレンオキシドトリオールは、ポリオキシエチレン末端キャップを有するポリオキシプロピレン鎖を含む。好ましくは、用いられるトリオールは、約4,000以上、より好ましくは約5,000以上、最も好ましくは約6,000以上の分子量を有する。好ましくは、このようなトリオールは、約8,000以下、より好ましくは約7,000以下の分子量を有する。分散体ポリオール(例えば、トリオール)のポリオールは、本明細書に記載されているプレポリマー組成物を製造するためのポリオールに含められると理解されており、この場合、分散体ポリオールのコポリマー粒子は、組成物におけるフィラーであると理解されている。

10

20

30

40

50

【0031】

好ましくは、分散体トリオールに分散される粒子には、トリオール中に分散される、熱可塑性ポリマー、ゴム変性熱可塑性ポリマー又はポリウレアが含まれる。ポリウレアは、好ましくは、ポリアミンとポリイソシアネートとの反応生成物を含む。好ましい熱可塑性ポリマーは、モノビニリデン芳香族モノマーに基づくもの、及びモノビニリデン芳香族モノマーと、共役ジエン、アクリレート、メタクリレート、不飽和ニトリル又はこれらの混合物とのコポリマーである。コポリマーは、ブロック又はランダムコポリマーであり得る。より好ましくは、トリオールに分散される粒子には、不飽和ニトリル、共役ジエン及びモノビニリデン芳香族モノマーのコポリマー、不飽和ニトリル及びモノビニリデン芳香族モノマーのコポリマー、又はポリウレアが含まれる。より一層好ましくは、粒子には、ポリウレア、又はポリスチレン-アクリロニトリルコポリマーが含まれ、ポリスチレン-アクリロニトリルコポリマーが最も好ましい。好ましくは、トリオールに分散される有機ポリマー粒子は、最終的に硬化された接着剤の衝撃特性及び弾性特性を向上させるのに十分なだけ大きい、硬化後の接着剤の最終強度を低下させるほど大きくはない粒径を有する。粒子は、トリオールに分散されても、いくつかのトリオールの骨格にグラフトされてもよい。好ましくは、粒径は約10ミクロン以上であり、より好ましくは、粒径は約20ミクロン以上である。好ましくは、粒径は約50ミクロン以下であり、より好ましくは、粒径は約40ミクロン以下である。トリオール分散体は、接着剤が硬化して、望みの用途にとって十分な硬度を有するのに十分な量で、また硬化した接着剤が余りに大きい弾性(伸びによって定まる)を有するほど多くはない量の、有機ポリマー粒子を含む。好ましくは、分散体は、分散体に対して約20重量パーセント以上、好ましくは約30重量パーセント以上、より好ましくは約35重量パーセント以上の有機ポリマー粒子コポリマーを含む。好ましくは、分散体は、分散体に対して約60重量パーセント以下、好ましくは約50重量パーセント以下、より好ましくは約45重量パーセント以下の有機ポリマー粒子を含む。

【0032】

ポリオールは、プレポリマーの望まれる遊離イソシアネート含有量に相当する十分なイソシアネート基を残して、イソシアネートの大部分のイソシアネート基と反応するのに十分な量で存在する。ポリオールは、プレポリマーに対して、好ましくは約30重量パーセント以上、より好ましくは約40重量パーセント以上、最も好ましくは約55重量パーセント以上の量で存在する。ポリオールは、プレポリマーに対して、好ましくは約75重量パーセント以下、より好ましくは約65重量パーセント以下、最も好ましくは約60重量パーセント以下の量で存在する。

【0033】

一般に、接着剤組成物は、望まれる硬化速度及び接着剤強度を実現するために、通常、

ジオールとトリオール及び分散体トリオールとのある比を有する。ジオールとトリオール及び分散体トリオール（存在する場合）との重量比は、好ましくは約 0.8 以上、より好ましくは約 0.85 以上、最も好ましくは約 0.9 以上である。ジオールとトリオール及び分散体トリオール（存在する場合）との重量比は、好ましくは約 3.0 以下、より好ましくは約 2.0 以下、最も好ましくは約 1.75 以下である。ポリオールがジオールとトリオールの混合物を含む実施形態において、存在するジオールの量は、プレポリマーに対して、好ましくは約 15 重量パーセント以上、より好ましくは約 25 重量パーセント以上、最も好ましくは約 28 重量パーセント以上であり；プレポリマーに対して、約 40 重量パーセント以下、より好ましくは約 35 重量パーセント以下、最も好ましくは約 30 重量パーセント以下である。ポリオールがジオールとトリオールの混合物を含む実施形態において、存在するトリオール（非分散体トリオール及び分散体トリオール）の全量は、プレポリマーに対して、好ましくは約 15 重量パーセント以上、より好ましくは約 18 重量パーセント以上、最も好ましくは約 20 重量パーセント以上であり；プレポリマーに対して、好ましくは約 45 重量パーセント以下、より好ましくは約 35 重量パーセント以下、最も好ましくは約 32 重量パーセント以下である。

10

【0034】

トリオール中の有機ポリマー粒子分散体は、プレポリマー中に、プレポリマーの約 10 重量パーセント以上、より好ましくは約 12 重量パーセント以上で、プレポリマーの約 18 重量パーセント以下、より好ましくは約 15 重量パーセント以下の量で存在し得る。

20

【0035】

本発明において有用であるポリウレタンプレポリマーは、可塑剤をさらに含み得る。プレポリマーに有用である可塑剤は、ポリウレタン接着剤用途において有用であり、当業者によく知られている一般的可塑剤であり、以下では、極性の低い可塑剤と呼ばれる。可塑剤は、最終の接着剤組成物にプレポリマーを分散させるのに十分な量で存在する。可塑剤は、プレポリマーの調製の間、又は接着剤組成物のコンパウンディングの間のいずれかに、接着剤に添加できる。好ましくは、可塑剤は、プレポリマー配合物（プレポリマー＋可塑剤）の約 1 重量パーセント以上、より好ましくは約 20 重量パーセント以上、最も好ましくは約 30 重量パーセント以上で存在する。好ましくは、可塑剤は、プレポリマー配合物の約 45 重量パーセント以下、より好ましくは約 35 重量パーセント以下で存在する。

30

【0036】

プレポリマーは、適切な何らかの方法によって、例えば、ポリオール（例えば、ジオール、トリオール、及び任意選択で、分散体トリオール、例えば、コポリマーポリオール、又はグラフト化トリオール）と、化学量論を超える過剰の 1 種又は複数のポリイソシアネートとを、上で論じられた規準に合致するイソシアネート官能基数及び遊離イソシアネート含有量を有するプレポリマーを生成するのに十分な反応条件下に、反応させることによって、調製され得る。プレポリマーを調製するために用いられる好ましい方法において、ポリイソシアネートは、1 種又は複数のジオール、1 種又は複数のトリオール、及び任意選択で、1 種又は複数の分散体トリオールと反応させられる。プレポリマーの調製のための好ましい方法は、米国特許第 5,922,809 号の 9 欄 4 行から 51 行（参照を通じて本明細書に組み込まれる）に開示されている。ポリウレタンプレポリマーは、得られる接着剤が硬化した時に、基材が互いに接合されるのに十分な量で、接着剤組成物中に存在する。ポリウレタンプレポリマーは、接着剤組成物の、好ましくは約 20 重量部以上、より好ましくは約 30 重量部以上、最も好ましくは約 35 重量部以上の量で存在する。ポリウレタンプレポリマーは、接着剤組成物の、好ましくは約 60 重量部以下、より好ましくは約 50 重量部以下、より一層好ましくは約 45 重量部以下の量で存在する。

40

【0037】

本発明の組成物は、多官能イソシアネートをさらに含んでいてもよく、例えば、硬化した状態における組成物のモデュラス、又は塗装された基材のような特定の基材への接着組成物の接着力を向上させ得る。イソシアネートに関連して用いられる場合、「多官能」は、2 以上の官能基数を有するイソシアネートを表す。ポリイソシアネートは、約 2.5 以

50

上の公称官能基数を有する、任意のモノメリック、オリゴメリック又はポリメリックイソシアネートであり得る。より好ましくは、多官能イソシアネートは、約2.7以上の公称官能基数を有する。多官能イソシアネートは、好ましくは約5以下、より一層好ましくは約4.5以下、最も好ましくは約3.5以下の公称官能基数を有する。多官能イソシアネートは、組成物に用いられるイソシアネートポリイソシアネートプレポリマーと反応し、硬化した組成物のモデュラスを向上させる如何なるイソシアネートであってもよい。ポリイソシアネートは、モノメリック；トリメリックイソシアネート、若しくはモノメリックイソシアネートのビレット；オリゴメリック若しくはポリメリック（1種又は複数のモノメリックイソシアネートのいくつかの単位の反応生成物）であり得る。好ましい多官能イソシアネートの例には、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー、例えば、DES MODUR N3300の商標及び呼称でBayerから入手可能なもの、並びに、ポリメリックイソシアネート、例えば、ポリメリックMDI（メチレンジフェニルジイソシアネート）、例えば、The Dow Chemical CompanyによってPAPIの商標で販売されているもの（PAPI 20ポリメリックイソシアネートが含まれる）が含まれる。通常、多官能イソシアネートは、存在する場合、硬化した本発明の組成物のモデュラスに影響を及ぼすのに、又は前記の特定の基材への接着力を向上させるのに十分な量で存在する。多官能イソシアネートは、存在する場合、接着剤組成物の重量に対して、好ましくは約0.5重量部以上、より好ましくは約1.0重量部以上、最も好ましくは約2重量部以上の量で存在する。多官能イソシアネートは、接着剤組成物の重量に対して、好ましくは約8重量部以下、より好ましくは約5重量部以下、最も好ましくは約4重量部以下の量で存在する。

【0038】

接着剤は、また、イソシアネート部分と、水、又は活性水素含有化合物との反応を触媒する触媒を含む。このような化合物は、当技術分野においてよく知られている。触媒は、イソシアネート部分と、水、又は活性水素含有化合物との反応のために、当業者に知られている如何なる触媒であってもよい。好ましい触媒の中には、有機スズ化合物、金属アルカノエート、及び第三級アミンがある。複数の種類の触媒の混合物が使用され得る。第三級アミンと金属塩の混合物が好ましい。より一層好ましいのは、第三級アミン（例えば、ジモルホリノジエチルエーテル）、及び金属アルカノエート（例えば、ビスマスオクトエート）である。有用な触媒に含まれるのは、有機スズ化合物、例えば、アルキルスズオキシド、スタナスアルカノエート、ジアルキルスズカルボキシレート、及びスズメルカプチドである。スタナスアルカノエートには、スタナスオクトエートが含まれる。アルキルスズオキシドには、ジアルキルスズオキシド、例えば、ジブチルスズオキシド及びその誘導体が含まれる。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、又はジアルキルスズジメルカプチドである。全炭素原子数の少ないジアルキルスズジカルボキシレートは、本発明の組成物における、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、及び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、ビスマスオクトエート、又はビスマスネオデカノエートが含まれる。有機スズ又は金属アルカノエート触媒は、接着剤の重量に対して、約60ppm以上、より好ましくは120ppm以上の量で存在する。有機スズ触媒は、接着剤の重量に対して、約1.0パーセント以下、より好ましくは0.5重量パーセント以下、最も好ましくは0.1重量パーセント以下の量で存在する。

【0039】

有用な第三級アミン触媒には、ジモルホリノジアルキルエーテル、ジ（（ジアルキルモルホリノ）アルキル）エーテル、ビス-（2-ジメチルアミノエチル）エーテル、トリエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N-ジメチルピペラジン、4-メトキシエチルモルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、及びこれらの混合物が含まれる。好ましいジモルホリノジアルキルエーテルは、ジモルホリノジエチルエーテルである。好ましいジ（（ジアルキ

ルモルホリノ)アルキル)エーテルは、(ジ-(2-(3,5-ジメチルモルホリノ)エチル)エーテル)である。第三級アミンは、接着剤の重量に対して、好ましくは約0.01重量部以上、より好ましくは約0.05重量部以上、より一層好ましくは約0.1重量部以上、最も好ましくは約0.2重量部以上で、約2.0重量部以下、より好ましくは1.75重量部以下、より一層好ましくは約1.0重量部以下、最も好ましくは約0.4重量部以下の量で用いられる。

【0040】

本発明の組成物は、レオロジー特性を望みのコンシステンシーに変えるために、可塑剤をさらに含み得る。このような材料は、水を含まず、イソシアネート基に対して不活性であり、ポリマーに相溶すべきである。本発明の組成物は、好ましくは、2種類の可塑剤を含み、1つは、極性の高い可塑剤であり、1つは極性の低い可塑剤である。極性の高い可塑剤は、フタル酸エステルのような芳香族ジエステルの極性より高い極性を有する可塑剤である。極性の低い可塑剤は、芳香族ジエステルと同じか、又はより低い極性を有する可塑剤である。

10

【0041】

適切な極性の高い可塑剤には、スルホン酸のアルキルエステル、アルキルアルキルエーテルジエステル、ポリエステル樹脂、ポリグリコールジエステル、ポリエステルポリマー、トリカルボン酸エステル、ジアルキルエーテルジエステル、ジアルキルエーテル芳香族エステル、芳香族リン酸エステル、及び芳香族スルホンアミドの1種又は複数が含まれる。より好ましい極性の高い可塑剤には、芳香族スルホンアミド、芳香族リン酸エステル、ジアルキルエーテル芳香族エステル、及びスルホン酸のアルキルエステルが含まれる。最も好ましい極性の高い可塑剤には、スルホン酸のアルキルエステル、及びトルエン-スルファミドが含まれる。スルホン酸のアルキルエステルには、LanxessからMESAMOLLの商標で入手可能なアルキルスルホン酸フェニルエステルが含まれる。芳香族リン酸エステルには、PHOSFLEX(商標)31L(イソプロピル化トリフェニルリン酸エステル)、DISFLAMOLL(商標)DPO(リン酸ジフェニル-2-エチルヘキシル)、及び、DISFLAMOL(商標)TKP(リン酸トリクレジル)が含まれる。ジアルキルエーテル芳香族エステルには、BENZOFLE(商標)2-45(ジエチレングリコールジベンゾエート)が含まれる。芳香族スルホンアミドには、KETJENFLE(商標)8o and p(N-エチルトルエンスルホンアミド)が含まれる。

20

30

【0042】

適切な極性の低い可塑剤には、1種又は複数の芳香族ジエステル、芳香族トリエステル、脂肪族ジエステル、エポキシ化エステル、エポキシ化オイル、塩素化炭化水素、芳香族オイル、アルキルエーテルモノエステル、ナフテン系オイル、アルキルモノエステル、グリセリドオイル、パラフィン系オイル、及びシリコンオイルが含まれる。好ましい極性の低い可塑剤には、フタル酸アルキル、例えば、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチル及びフタル酸ジブチル、「HB-40」として市販されている部分水素添加テルペン、エポキシ可塑剤、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ひまし油、トルエン及びアルキルナフタレンが含まれる。最も好ましい極性の低い可塑剤は、フタル酸アルキルである。

40

【0043】

接着剤組成物における極性の低い可塑剤の量は、望みのレオロジー特性をもたらす、系に触媒を分散させるのに十分な量である。本明細書において開示されているそれらの量は、プレポリマーの調製の間、及び接着剤のコンパウンディングの間に添加される量を含む。極性の低い可塑剤は、接着剤組成物の重量に対して、好ましくは約5重量部以上、より好ましくは約10重量部以上、最も好ましくは約18重量部以上の量で、接着剤組成物に用いられる。極性の低い可塑剤は、接着剤組成物の全量に対して、好ましくは約40重量部以下、より好ましくは約30重量部以下、最も好ましくは約25重量部以下の量で用いられる。

50

【0044】

接着剤組成物における極性の高い可塑剤の量は、望みのレオロジー特性、並びに許容されるたるみ及び糸引き特性をもたらす量である。極性の高い可塑剤は、接着剤組成物の重量に対して、好ましくは約0.2重量部以上、より好ましくは約0.5重量部以上、最も好ましくは約1重量部以上の量で、接着剤組成物に用いられる。極性の高い可塑剤は、接着剤組成物の全量に対して、好ましくは約20重量部以下、より好ましくは約12重量部以下、最も好ましくは約8重量部以下の量で用いられる。

【0045】

本発明の接着剤は、接着剤組成物に用いられることが当技術分野において知られている、必要とされるカーボンブラック以外のフィラー及び添加剤を用いて配合され得る。このような材料の添加によって、粘性流量などのような物理的特性が加減され得る。しかし、湿気と反応し易い、ポリウレタンプレポリマーの基の時期尚早な加水分解を防ぐために、それとの混合の前に、フィラーは十分に乾燥されるべきである。

10

【0046】

本発明の接着剤の任意選択の成分には、強化フィラーが含まれる。このようなフィラーには、当技術分野において知られているものが含まれ得るが、例えば、二酸化チタン、炭酸カルシウム、表面処理されたシリカ、酸化チタン、フェームドシリカ、タルクなどが含まれる。一実施形態において、2種以上の強化フィラーが使用され得る。強化フィラーは、通常、接着剤の強度を増すのに十分な量で用いられる。

20

【0047】

接着剤組成物における任意選択のフィラー材料の中に、粘土がある。本発明において有用である好ましい粘土には、カオリン、表面処理されたカオリン、焼成カオリン、ケイ酸アルミニウム、及び表面処理された無水ケイ酸アルミニウムが含まれる。粘土は、ポンプ移送可能な接着剤の配合を容易にする、如何なる形態で用いられてもよい。好ましくは、粘土は、粉碎粉末、噴霧乾燥ビーズ、又は細かくすり碎いた粒子の状態である。粘土は、接着剤組成物の約0.1重量部以上、より好ましくは約1.2重量部以上、より一層好ましくは約1.8重量部以上の量で用いられ得る。粘土は、接着剤組成物の、好ましくは約30重量部以下、より好ましくは約28重量部以下、最も好ましくは約24重量部以下の量で用いられる。

30

【0048】

本発明の組成物は、さらに、安定剤を含み得るが、これは、接着剤組成物を湿気から保護し、それによって、進行を抑え、接着剤組成物中のイソシアネートの時期尚早な架橋を防ぐ機能を果たす。湿気硬化接着剤のための、当業者に知られている安定剤が使用され得る。このような安定剤の中に含まれるのは、マロン酸ジエチル、アルキルフェノールアルキレート、パラトルエンスルホン酸イソシアネート、塩化ベンゾイル、及びオルトアルキルホルメートである。このような安定剤は、接着剤組成物の全重量に対して、約0.1重量部以上、好ましくは約0.5重量部以上、より好ましくは約0.8重量部以上の量で好ましくは用いられる。このような安定剤は、接着剤組成物の重量に対して、約5.0重量部以下、より好ましくは約2.0重量部以下、最も好ましくは約1.4重量部以下の量で用いられる。

40

【0049】

本発明の組成物は、大気中の湿気を組成物に引き込む機能を果たす親水性材料をさらに含み得る。この材料は、大気中の湿気を組成物に引き込むことによって、配合物の硬化速度を増す。好ましくは、親水性材料は液体である。好ましい吸湿性材料の中には、ピロリドン、例えば、M-PYROLの商標で入手可能な、1-メチル-2-ピロリドンがある。親水性材料は、好ましくは約0.1重量部以上、より好ましくは約0.3重量部以上で、好ましくは約1.0重量部以下、最も好ましくは約0.6重量部以下の量で存在する。任意選択で、接着剤組成物は、チキソトロップ剤をさらに含み得る。このようなチキソトロップ剤は、当業者によく知られており、これらには、アルミナ、石灰岩、タルク、酸化亜鉛、酸化硫黄、炭酸カルシウム、パーライト、スレート粉、塩(NaCl)、シクロデ

50

キストリンなどが含まれる。チキソトロップ剤は、望みのレオロジー特性をもたらすのに十分な量で、組成物の接着剤に添加され得る。好ましくは、チキソトロップ剤は、接着剤組成物の重量に対して、約 0.01 重量部以上、好ましくは約 1 重量部以上の量で存在する。任意選択のチキソトロップ剤は、接着剤組成物の重量に対して、好ましくは約 10 重量部以下、より好ましくは約 2 重量部以下の量で存在する。

【0050】

接着剤組成物に一般に用いられる他の成分が、本発明の組成物に用いられてもよい。このような材料には、当技術分野において知られているものが含まれ、紫外線安定剤、及び酸化防止剤などが含まれ得る。

【0051】

本明細書で用いられる場合、接着剤組成物の成分に対する全ての重量部は、接着剤組成物の全体の 100 重量部に対するものである。

【0052】

本発明の接着剤組成物は、当技術分野においてよく知られた手段を用い、成分と一緒にブレンドすることによって配合され得る。通常、これらの成分は、適切な混合機でブレンドされる。このようなブレンドは、時期尚早な反応を防ぐために、酸素及び大気中の湿気のない不活性雰囲気において好ましくは実施される。ポリエステル系イソシアネート官能性プレポリマーが用いられる実施形態においては、接着剤組成物は、ポリエステル系イソシアネート官能性プレポリマーの融点を超える温度で、重大な副反応が起こる温度より下で、ブレンドされる。この実施形態では、用いられる温度は、約 40 から約 90 未満までで、より好ましくは約 50 から約 70 である。いずれの可塑剤も、イソシアネート含有プレポリマーを調製するための反応混合物が容易に混合され、取り扱われ得るように、このような混合物に添加することが有利であり得る。代わりに、可塑剤は、全ての成分のブレンド中に添加されてもよい。一旦、接着剤組成物が配合されると、それは、大気中の湿気及び酸素から保護されるように、適切な容器に入れられる。大気中の湿気及び酸素との接触は、イソシアネート基を含むポリウレタンプレポリマーの時期尚早の架橋を生じ得る。

【0053】

本発明の接着剤組成物は、上に記載された様々な基材を互いに接合するために使用される。組成物は、多孔質及び非多孔質基材を互いに接合するために使用できる。接着剤組成物は基材に塗工され、その後、第 1 の基材上の接着剤は、第 2 の基材に接触させられる。好ましい実施形態において、接着剤が塗工される表面は、塗工の前に、洗浄され、プライマーが塗工される、例えば、米国特許第 4,525,511 号、米国特許第 3,707,521 号、及び米国特許第 3,779,794 号を参照；全ての関連部分は、参照を通じて本明細書に組み込まれる。通常、本発明の接着剤は、大気中の湿気の存在下に、雰囲気温度で塗工される。大気中の湿気への暴露は、接着剤の硬化を生じるのに十分である。硬化は、追加の水の添加によって、又は、対流熱、マイクロ波加熱などの手段により、硬化している接着剤に熱を加えることによって、加速させることができる。本発明の接着剤は、好ましくは約 6 分以上、より好ましくは約 12 分以上の可使用時間を与えるように配合される。可使用時間は、好ましくは約 60 分以下、より好ましくは約 30 分以下である。

【0054】

好ましくは、接着剤組成物は、ガラス、又は耐摩耗コーティングでコーティングされたプラスチックを、表面に何も無い (bare) 若しくは塗装された金属又はプラスチックのような他の基材に接合するために用いられる。好ましい実施形態において、第 1 の基材はガラス、又は耐摩耗コーティングでコーティングされたプラスチックであり、第 2 の基材はウィンドウフレームである。別の好ましい実施形態において、第 1 の基材はガラス、又は耐摩耗コーティングでコーティングされたプラスチックであり、第 2 の基材は、自動車のウィンドウフレームである。好ましくは、ガラスウィンドウは、洗浄され、接着剤が付けられようとする部分に塗工されたガラスプライマーを有する。耐摩耗コーティングによりコーティングされたプラスチックは、透明である任意のプラスチック、例えば、ポリカー

10

20

30

40

50

ポネート、アクリル樹脂、水素添加されたポリスチレン、又は、50パーセントを超えるスチレン含有量を有する、水素添加されたスチレン共役ジエンブロックコポリマーであり得る。コーティングには、ポリシロキサンコーティングのような耐摩耗性のある如何なるコーティングも含まれ得る。好ましくは、コーティングは、紫外光遮断性顔料添加剤を含む。好ましくは、ガラス又はプラスチックのウィンドウは、UV光が接着剤に達することを妨げるために、接着剤と接触する部分に配置された不透明コーティングを有する。

【0055】

好ましい実施形態において、本発明の組成物は、建築物又は車両の、最も好ましくは車両の、ウィンドウを取り替えるために使用される。第1のステップは、先のウィンドウの除去である。これは、古いウィンドウをその場所に保持している接着剤のビードを切断し、次いで、古いウィンドウを取り除くことによって達成できる。その後、新しいウィンドウが洗浄され、プライマー処理される。ウィンドウフランジにある古い接着剤は、除去され得るが、それは必要ではなく、多くの場合、それは、その場所に残される。ウィンドウフランジは、好ましくは、塗料 (paint) プライマーによりプライマー処理される。接着剤は、ビードとして、車両に設置された時にそれがウィンドウフランジに接触するような位置にあるウィンドウ外縁に、塗工される。次いで、その上に接着剤のあるウィンドウは、接着剤がウィンドウとフランジとの間にあるようにして、フランジに設置される。接着剤ビードは、ウィンドウとウィンドウフランジとの間の接合部をシールする機能を果たす連続ビードである。接着剤の連続ビードは、ビードが各末端で繋がって、接触した時に、ウィンドウとフランジとの間の連続シールを形成するように配置されるビードである。その後、接着剤が硬化する。

10

20

【0056】

別の実施形態において、本発明の組成物は、モジュール構成部材を互いに接合するために用いることができる。モジュール構成部材の例には、車両のモジュール、例えば、ドア、ウィンドウ、又はボディが含まれる。

【0057】

本明細書に記載される場合、「粘度」は、B h a tの米国特許第5,922,809号の12欄38行から49行(参照を通じて本明細書に組み込まれる)に開示されている手順に従って求められる。本明細書に記載される場合、「分子量」は、B h a tの米国特許第5,922,809号の12欄50行から64行(参照を通じて本明細書に組み込まれる)に開示されている手順に従って求められる。ポリウレタンプレポリマーに関して、平均イソシアネート官能基数は、B h a tの米国特許第5,922,809号の12欄65行から13欄26行(参照を通じて本明細書に組み込まれる)に開示されている手順に従って求められる。

30

【0058】

本発明の例示的实施形態

次の実施例は、本発明を例示するために記載されるが、その範囲を限定しようとするものではない。全ての部数及びパーセンテージは、特に断らなければ、重量による。

実施例 1

【0059】

プレポリマー混合物の調製

ポリエーテルポリウレタンプレポリマーを、次の反応物を48 で混合することによって調製した：エチレンオキシド末端キャップ及び2,000の重量平均分子量を有する28.16重量部(pbw)のポリオキシプロピレンと、4500の重量平均分子量を有する21.14pbwのポリオキシプロピレントリオールと、8.88pbwのジフェイルメタン-4,4'-ジイソシアネート、及び0.005pbwのスタナスオクトエート。全ての反応物を混合した後、次に、この混合物を、約65 で1時間反応させて、ポリエーテルプレポリマーを生成させた。

40

【0060】

ポリエーテルプレポリマーを生成させた後、混合物に、33.92pbwのフタル酸ジ

50

イソノニル可塑剤を加え、次いで、約0.5時間混合した。その後、混合物に、1.27 pbwの*ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、及び0.85 pbwのマロン酸ジエチルを加え、30分間混合した。最後に、5.78 pbwの脂肪族ポリイソシアネート(HDIトリマー)DESMODUR(商標)N-3300(Bayer Material Science AG(Leverkusen、ドイツ)から入手可能)を、混合しながら加えて、プレポリマー混合物を生成させた。脂肪族ポリイソシアネートは、約21.8%のNCO含有量、約3000 mPa・sの粘度を有していた。

【0061】

中間混合物

接着剤組成物を製造するのに用いられる中間混合物を、48.4 pbwのN-メチルピロリドン、48.24 pbwのモルホリン、4-4'-（オキシジ-2-1-エタンジイル）(JEFFCAT(商標)DMDEE)、及び3.36 pbwのジメチルスズジ-ネオデカノエート(85%)を15分間混合することによって、予め製造した。

10

【0062】

接着剤の調製

67.63% w/wのプレポリマー混合物を、容器に投入し、真空下に15分間脱気した。27.5% w/wのELFTEX(商標)S7100カーボンブラック(Cabot Corp.(ボストン、マサチューセッツ州))を加え、真空下に低速で5分間混合した。混合速度を増し、カーボンブラックを20分間分散させた。次いで、0.6 pbwの中間混合物、及び0.6 pbwの垂リン酸トリス-ノニルフェニル、及び3.67 pbwのフタル酸ジイソノニルを加え、さらに30分間混合して、接着剤組成物を製造した。

20

【0063】

この実施例の接着剤組成物は、本明細書に記載されたように試験して、65,379 g/モルのMz、及び0 mmのたるみを有する。たるみは、また、三角形のビードの塗工によって受ける剪断以外の、塗工前の剪断を加えないでも試験し、たるみは、やはり0 mmであった。最後に、たるみ性能を、三角形のビードを塗工する前に、接着剤組成物を-4に冷却することによって試験した。この低い温度で、たるみは、25 mmを超えていた。

実施例 2

【0064】

この実施例では、実施例1の接着剤組成物を、シールしたアルミニウムチューブに入れ、54に加熱し、その温度に5日間保って、Mzを73,596 g/モルまで増加させた。この実施例は、雰囲気温度(約23)で3.8 mmのたるみを有していた。たるみ試験を実施するために三角形のビードを形作る前に33に加熱すると、たるみは約1 mm未満であった。三角形のビードを塗工する前に12の温度に冷却すると、たるみは約25 mmを超えていた。

30

実施例 3

【0065】

この実施例では、実施例1の接着剤組成物を、シールしたアルミニウムチューブに入れ、54に加熱し、その温度に7日間保って、Mzを77,747 g/モルまで増加させた。この実施例は、雰囲気温度(約23)で15 mmのたるみを有していた。

40

【0066】

比較例 4

この実施例では、実施例1の接着剤組成物を、シールしたアルミニウムチューブに入れ、54に加熱し、その温度に9日間保って、Mzを84,754 g/モルまで増加させた。この実施例は、雰囲気温度(約23)で25 mmのたるみを有していた。

【0067】

上の実施例及びこの比較例は、本発明の接着剤組成物が、驚くべきことに、雰囲気温度(約23)を超える高い温度で、たるみが改善されたことを示す。対照的に、Mzが約80,000 g/モルを超えると、接着剤が小さいたるみを有することができることは、

50

接着剤の塗工のための妥当な高い温度で、可能でなかった。さらに、これらの実施例は、組成物のたるみ性能を向上させるために、接着剤が塗工の前にしばらく加熱される、本発明の方法を記述する。

【0068】

実施例4～10及び比較例5

これらの実施例では、プレポリマーは、プレポリマーのM_zが表1に示されているものであるように、実施例1と同じ方法で製造した。M_zを実現するために、用いたモノメリックジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)の量は、10.92pbwであった。接着剤組成物もまた、用いたカーボンブラック、及び用いたその量が表1に示す通りであることを除いて、実施例1と同じ方法で製造した。実施例9は、オイル吸収量(OAN)が80未満に下がったとしても、接着剤は、室温でたるむことのないように製造され得ることを示したが、これは、必要とされ得るカーボンブラックの大きな量のせいで、好ましくない。同様に、ヨウ素価が約80未満であって、OANが80を超える場合、雰囲気温度でたるむことのない接着剤組成物を製造することが可能であり得るが、やはり、通常、これは、接着剤組成物の特性に悪影響を及ぼし得る、過度の量のカーボンを必要とする。

【0069】

比較例5は、たるむことのない使用可能な接着剤にすることができなかった。

【0070】

【表1】

実施例	カーボンブラック*	接着剤組成物中のカーボンブラック%	オイル吸収量(cc/100g)	ヨウ素価(mg/g)	オイル吸収量×ヨウ素価	プレポリマーのM _z	室温でのたるみ(mm)
4	Elftex (商標) S7100	28.2	117	185	21645	33600	0
5	Monarch (商標) 580	27.7	120	122	14640	33600	0
6	Monarch (商標) 570	28.2	114	121	13794	33600	0
7	Monarch (商標) 490	28.2	122	90	10980	33600	0
8	Printex (商標) 30	31	105	90	9450	33600	0
9	Regal (商標) 660R	35	65	121	7865	33600	0
10	Monarch (商標) 280	27.3	134	45	6030	33600	0
比較例5	Monarch (商標) 120	35	70	30	2100	33600	流れた

*Printex 30を除く、全てのカーボンブラックは、Cabot Corporation(ボストン、マサチューセッツ州)によるものであった。

*Printex 30は、Evonics Industries(Mobile、アラバマ州)によるものであった。

【0071】

比較例6

この比較例では、プレポリマーを、反応性シリコン(すなわち、*ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン)なしで製造し、このプレポリマーは次のようにして製造した。次の反応物を48で混合した：エチレンオキシド末端キャップ及び2,000の重量平均分子量を有する、22.73重量部(pbw)のポリオキシプロピレンと、4500の

重量平均分子量を有する 32.94 pbw のポリオキシプロピレントリオールと、10.04 pbw のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート及び 0.005 pbw のスタナスオクトエート。全ての反応物を混合した後、混合物を 65 で 1 時間反応させて、ポリエーテルプレポリマーを生成させた。ポリエーテルプレポリマーを生成させた直後に、混合物に、33.325 pbw のフタル酸ジイソノニル可塑剤及び 0.96 pbw のマロン酸ジエチルを加え、30 分間混合した。このプレポリマーの Mz は、約 315,578 g/mol であった。この比較例は、たるみを示さなかった。中間組成物及び接着剤組成物は、実施例 1 に記載したものと同一方法で生成させた。

【0072】

比較例 7

この比較例は、MDI の量が 12.05 pbw であったこと以外は、比較例 6 におけるものと同じ方法で製造した。プレポリマーの Mz は、34,399 g/mol であった。この接着剤は、室温で、たるみを示さなかった。比較例 6 及び 7 は、接着剤組成物内に反応性シリコンのないプレポリマーの Mz は、広い範囲のプレポリマーの分子量 (Mz) にわたって、接着剤のたるみに、顕著な如何なる影響も示さないことを示す。

【0073】

比較例 8

この比較例の接着剤組成物は、用いた MDI の量が 7.97 pbw であり、プレポリマーが 129,739 の Mz を有していたこと以外は、実施例 1 におけるものと同じ方法で製造した。この比較例の接着剤組成物は、室温でたるまなかった。

【0074】

比較例 9

この比較例では、比較例 8 の接着剤組成物を、65 で 3 日間、熱エージングした。Mz は測定しなかった。室温でのたるみは 2.2 mm であり、接着剤として適切でなかった。

【0075】

上の実施例 (1、2、及び 3) 並びに比較例 8 及び 9 は、Mz が最初は 80,000 より少し大きいだけかもしれないが、これらの Mz で、それらは、エージングのせいで、すぐに使用できなくなり、このため実用的な製品でなくなることを示す。これがなぜそうであるかは理解されておらず、反応性シリコンと、接着剤組成物がエージングされた時に、経時的に現れる分子量とに関連する複雑な相互作用が存在すると、決して本発明を限定することなく、考えられている。それにもかかわらず、Mz が約 80,000 未満である場合、接着剤は、かなりの時間エージングされた場合でさえ (例えば、6 カ月、9 カ月、12 カ月、又は 18 カ月でさえ)、良好な性能を示す。

【符号の説明】

【0076】

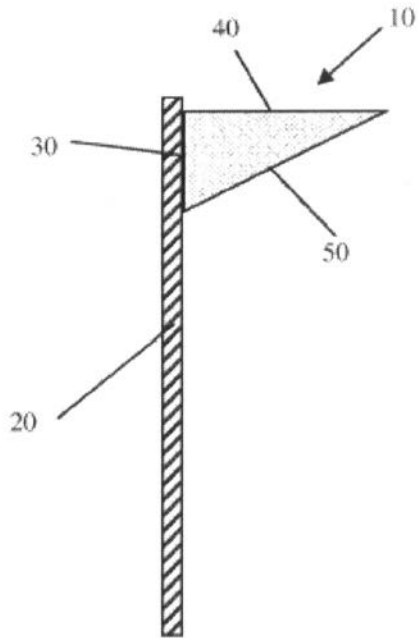
20 : 垂直の基材、10 : 三角形のビード、30 : パネルに接触する稜、40 : 基材 20 に直角の稜、50 : 残りの稜、70 : 先端、60 : 水平からのズレ

10

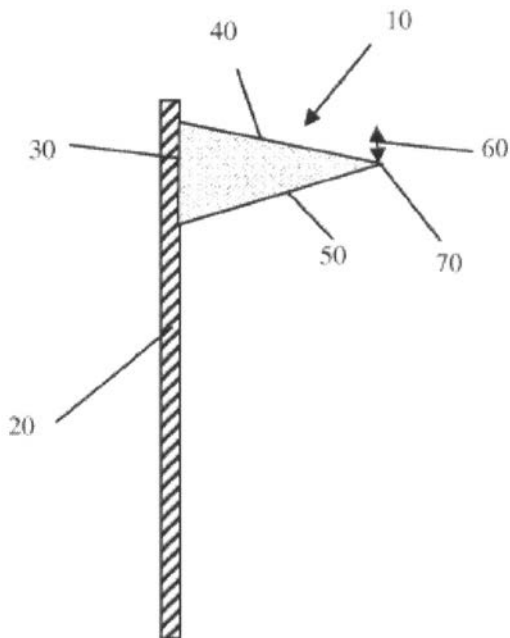
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成25年1月8日 (2013.1.8)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

(a) 10,000 から 80,000 g / モルの z 平均分子量 (M z) を有するイソシアネート官能性ポリエーテル系プレポリマー ; (b) 100 グラムのカーボンブラック当たり、少なくとも 80 で、大きくても 400 立方センチメートルまでのフタル酸ジブチル

平均オイル吸収量を有するカーボンブラック；(c) 接着剤組成物の0.001重量%から10重量%の量の反応性シリコン；及び(d) イソシアネートとヒドロキシル基の反応のための1種又は複数の触媒；を含む接着剤組成物。

【請求項2】

23 で5mm超のたるみを有し、23 を超える温度で5mm未満のたるみを有する、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項3】

カーボンブラックが、100から150のオイル吸収量を有する、請求項2に記載の接着剤組成物。

【請求項4】

23 で5mm未満のたるみを有し、前記ポリエーテル系プレポリマーの分子量が大きくても70,000g/molである、請求項3に記載の接着剤組成物。

【請求項5】

1種又は複数のスルホン酸のアルキルエステルからなる極性の高い可塑剤を含む、請求項4に記載の接着剤組成物。

【請求項6】

1種又は複数の芳香族ジエステルからなる1種又は複数の極性の低い可塑剤を含む、請求項5に記載の接着剤組成物。

【請求項7】

カーボンブラックが、接着剤組成物の18重量部以上の量で存在する、請求項2に記載の接着剤組成物。

【請求項8】

23 未満の温度でのたるみが、23 を超える温度でのたるみよりも大きい、請求項2に記載の接着剤組成物。

【請求項9】

2以上の公称官能基数を有する1種又は複数のポリイソシアネートをさらに含む、請求項1に記載の接着剤組成物。

【請求項10】

多官能ポリイソシアネートが、ヘキサメチレンジイソシアネート又はメチレンジフェニルジイソシアネートに基づくオリゴマー又はポリマーである、請求項9に記載の接着剤組成物。

【請求項11】

カーボンブラックの吸油量とヨウ素価の積が、少なくとも7,000である、請求項10に記載の接着剤組成物。

【請求項12】

(i) 請求項1に記載の接着剤組成物を塗工ノズルに送ること、
(ii) ステップ(i)による接着剤組成物のビードを、塗工ノズルを通して、複数の基材の少なくとも1つの少なくとも一部に塗工すること、
(iii) 接合される複数の基材を接触させること、及び
(iv) 接着剤組成物を硬化させること、
を含む、2つ以上の基材を互いに接合する方法。

【請求項13】

複数の基材の少なくとも1つが、ウィンドウガラスである、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

ステップ(i)において接着剤組成物を送る間に、前記接着剤組成物が、2,000パスカル以上の剪断を受ける、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

接着剤が、雰囲気温度より少なくとも10 高い温度から、高くても雰囲気温度より80 高い温度までの温度に加熱される、請求項14に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2011/033718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C08G18/10	C09J175/08 C08K3/04 C08G18/12	
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 C08K		
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 practical, 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	EP 1 462 500 A1 (JOINT FRANCAIS [FR]) 29 September 2004 (2004-09-29) paragraph [0042] - paragraph [0044] examples 1B, 2 claims 1-23	1-7,10, 11,14, 15,17-23
X	US 2003/070741 A1 (ROSENBERG STEVEN A [US] ET AL) 17 April 2003 (2003-04-17) examples 5-20 column 9, line 30 - line 52 claims 1-10	1-15, 17-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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	Date of mailing of the international search report	
2 August 2011	10/08/2011	
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 Pouilley, Delphine	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2008)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2011/033718

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 121 354 A (CHRONISTER MICHAEL [US]) 19 September 2000 (2000-09-19) page 3 Prepolymer Examples I, III, IV, VI Catalyst Solution Examples I-IV Adhesive Examples III and V paragraph [0100] claims 1-86 -----	1-23
X	WO 2006/130592 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC [US]; ZHU HIDE D [US]; HEBERER DANIEL R [U]) 7 December 2006 (2006-12-07) examples 1-2 claims 1-15 paragraph [0045] -----	1-11,14, 15,17-23

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/033718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1462500	A1	29-09-2004	WO 2004085565 A1 07-10-2004
US 2003070741	A1	17-04-2003	US 2007251629 A1 01-11-2007
			US 2011168321 A1 14-07-2011
US 6121354	A	19-09-2000	NONE
WO 2006130592	A1	07-12-2006	BR P10612951 A2 07-12-2010
			CA 2608744 A1 07-12-2006
			CN 101228246 A 23-07-2008
			EP 1891178 A1 27-02-2008
			JP 2008542501 A 27-11-2008
			KR 20080025049 A 19-03-2008

フロントページの続き

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 C 0 9 J 5/06 (2006.01) C 0 9 J 5/06

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

(72) 発明者 クリステンソン, クリストファー
 アメリカ合衆国 テキサス州 7 8 1 5 5 , セガン, オールド コロニー ロード 1 3 8 1

(72) 発明者 ギンズバーグ, ヴァレリー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 4 2 , ミッドランド, リビア 1 1 6

(72) 発明者 リストスキ, トニ
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 1 6 , シェルビー タウンシップ, メリー レーン 5 1 2
 9 6

(72) 発明者 コール, エリック
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 4 3 9 , グランド ブランク, センター ロード 2 2 0

(72) 発明者 トビン, ショーン
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 1 5 4 , リヴォニア, レディーウッド ストリート 3 6 4 1
 0

(72) 発明者 チョウ, リロン
 アメリカ合衆国 ミシガン州 4 3 3 0 6 , ロチェスター ヒルズ, パノラマ 7 6 1

F ターム(参考) 4J040 EF121 EF292 EF302 EF311 GA20 HA026 HB34 HD13 HD36 KA03
 KA14 KA31 KA42 LA01 LA08 MA05 MB05 NA16 NA17 PA30