

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6820280号  
(P6820280)

(45) 発行日 令和3年1月27日(2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月6日(2021.1.6)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C09J 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/04
<b>C09J 11/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 11/06
<b>C09J 5/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 5/06

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2017-563254 (P2017-563254)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成28年6月14日 (2016.6.14)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2018-522095 (P2018-522095A)		エルシー
(43) 公表日	平成30年8月9日 (2018.8.9)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/037446		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(87) 国際公開番号	W02016/205251		ウェイ 2211
(87) 国際公開日	平成28年12月22日 (2016.12.22)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	令和1年5月28日 (2019.5.28)		弁理士 青木 篤
(31) 優先権主張番号	62/213,650	(74) 代理人	100123582
(32) 優先日	平成27年9月3日 (2015.9.3)		弁理士 三橋 真二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)	(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
(31) 優先権主張番号	62/181,359	(74) 代理人	100093665
(32) 優先日	平成27年6月18日 (2015.6.18)		弁理士 蛭谷 厚志
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外放射で硬化可能な潜在性2液型ポリウレタン接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール成分と、ポリイソシアネート成分と、を含む2成分ポリウレタン接着剤組成物であって、

a) 前記ポリオール成分は、

i) 400 ~ 2,000 のヒドロキシル当量及び2 ~ 4 の公称ヒドロキシル官能価を有する1つ以上のポリオールと、

ii) 1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、

iii) 1つ以上の潜在性室温有機金属触媒と、を含み、

b) 前記ポリイソシアネート成分は、

iv) 1つ以上のポリイソシアネート化合物を含み、

前記ポリイソシアネート成分及び前記ポリオール成分は、1.0 ~ 1.8 のイソシアネートインデックスにおいて接触し、v) 1つ以上のカルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物及びvi) 1つ以上のフェノールでブロックされた環状アミジン化合物は、前記ポリオール成分または前記ポリイソシアネート成分中に位置する、2成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項2】

前記1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含む、請求項1に記載の2成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項3】

前記 1 つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物である、請求項 1 または 2 に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 4】

前記 1 つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 5】

前記 1 つ以上の環状アミジン化合物は、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン)または 1, 5 - ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エンを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 6】

前記 1 つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、前記ポリオール成分の重量に基づき 0.005 ~ 1.0 重量%の量で存在し、前記フェノールでブロックされた環状アミジン化合物は、前記ポリオール成分の重量に基づき 0.01 ~ 2.0 重量%の量で存在し、前記カルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物は、前記ポリオール成分の重量に基づき 0.01 ~ 2.0 重量%の量で存在する、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 7】

400 ~ 2,000 のヒドロキシル当量及び 2 ~ 4 の公称ヒドロキシル官能価を有する前記 1 つ以上のポリオールは、前記ポリオール成分の 35 ~ 80 重量%の量で存在し、

前記 1 つ以上の鎖延長剤は、前記ポリオール成分の 1 ~ 10 重量%の量で存在し、

前記ポリイソシアネート化合物は、前記ポリイソシアネート成分の 20 ~ 65 重量%以上の量で存在する、請求項 6 に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 8】

前記 1 つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、前記ポリオール成分の重量に基づき 0.020 ~ 0.050 重量%の量で存在し、前記フェノールでブロックされた環状アミジン化合物は、前記ポリオール成分の重量に基づき 0.01 ~ 1.0 重量%の量で存在し、前記カルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物は、前記ポリオール成分の重量に基づき 0.01 ~ 1.0 重量%の量で存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 9】

前記カルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物は、1 ~ 24 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸またはこれらの 2 つ以上の混合物でブロックされる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 10】

前記環状アミジン化合物は、フェノール、置換フェノール、またはこれらの 2 つ以上の混合物でブロックされる、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 11】

前記ポリイソシアネート成分は、脂肪族イソシアネート及び芳香族イソシアネートの両方を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の 2 成分ポリウレタン接着剤組成物。

【請求項 12】

a) 請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載のポリオール成分及びポリイソシアネート成分を接触させ、混合して、均一混合物を形成するステップと、

b) 前記混合物を第 1 の基材に適用するステップと、

c) 第 2 の基材を前記第 1 の基材と接触させるステップであって、パート a の前記混合物は、前記第 1 の基材と前記第 2 の基材との間に配置されるステップと、

10

20

30

40

50

d) 前記基材が動かされ得るように前記第1及び第2の基材が結合されるように、前記混合物が部分的に十分に硬化するような条件下で、前記混合物の一部分を熱に曝露するステップと、を含む、方法。

【請求項13】

e) 前記2つの基材をある時間ある温度で加熱して、前記混合物を完全に硬化させて、前記2つの基材を一緒に結合するステップを含む、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記熱は、赤外線加熱によってステップdで加えられる、請求項12または13に記載の方法。

【請求項15】

前記基材のうちの少なくとも1つは、繊維強化プラスチックである、請求項12～14のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

赤外放射の適用によって硬化されたときに接着強度を迅速に作り出す潜在性2液型ポリウレタン接着剤が開示される。潜在性2液型ポリウレタン接着剤を使用して構造体を一緒に結合する方法がさらに開示される。

【背景技術】

【0002】

ポリウレタンは、公知のタイプの接着剤である。それらは、適所で硬化して、接着剤層を形成する、前駆体材料を含有する。ポリウレタン接着剤は、1液型または2液型で提供される。1液型は、概して、湿気硬化または熱活性化硬化を示す。2液型は、1つ以上のポリイソシアネート化合物を含む樹脂成分、及び1つ以上のポリオールを含む硬化成分からなる。2つの成分が混合されたとき、ポリイソシアネート及びポリオールは反応して、硬化ポリウレタン接着剤を形成する。ポリウレタン接着剤は、室温で、またはある特定の条件への曝露（その例は、高温である）によって硬化するように配合され得る。接着剤が硬化する際、それは、多くのタイプの基材への強力な接着剤結合を形成することができる。

【0003】

2液型硬化性組成物は、接着剤、コーティング、発泡体などの様々な用途で使用される。迅速硬化が用途のために必要とされる場合、特に、2液型が互いと接触しているときに保管安定性ではない場合、2液型組成物が使用される。保管安定性とは、組成物が保管中に硬化しないことを意味する。接着剤組成物は、好適なオープンタイムを示し、迅速に硬化することが望ましい。「オープンタイム」は、接着剤が流動性の、かつ基材に結合することが可能なままである、2つの成分が混合された後の時間を指す。

【0004】

長いオープンタイム及び急速硬化の両方を得る一方法は、熱活性化硬化を有するために接着剤を配合することによる。かかる接着剤は、周囲温度でゆっくり硬化し、それにより接着剤が適用され、接着剤が流動性のままである間に基材が配置されることを可能にする。

【0005】

従来の硬化オープンを使用する加熱は、ゆっくりかつ高価である傾向があり、大型のまたは複雑なアセンブリに適していない場合がある。費用を低下させ、効果を加速するために、赤外線加熱方法が開発されてきた。これらの方法は、基材/接着剤アセンブリが、対流式オープンを用いたものよりも迅速に硬化温度まで至らされることを可能にする。

【0006】

接着剤を部分的に硬化させて、接着されたアセンブリが下流の製造作業において取り扱われることを可能にする一方で、完全硬化が後に生じることを可能にするために、赤外線加熱方法が使用され得る。このアプローチは、後続の製造ステップが行われ得る前に接着

10

20

30

40

50

剤が完全に硬化することを待つ必要がないため、生産プロセスを加速することができる。

【 0 0 0 7 】

赤外線加熱は、その焦点が絞られ得るといふさらなる利点を有し、したがって、アセンブリの特定の位置のみが加熱される。これは、スポット硬化、すなわち、接着剤の所定の部分のみを硬化することを可能にする。強力な局所接着剤結合は、局所加熱が加えられたところに生じる。接着剤のほとんどが未硬化の、または部分的にのみ硬化されたままであるにもかかわらず、これらの局所結合は、アセンブリが操作され得るほど十分な強度をアセンブリに提供する。このプロセスは、局所加熱がアセンブリ全体を硬化するよりも迅速に達成され得るため、時間を節約し、アセンブリの一部分のみが加熱される必要があるため、エネルギーを節約する。後続の完全硬化は、周囲温度で行われ得るか、または高温硬化が必要とされる場合、この完全硬化ステップは、時に、塗料硬化ステップなどの別の製造ステップと組み合わせられて、費用を節約し、生産率を加速する。

10

【 0 0 0 8 】

2液型急速硬化の2液型接着剤は、WO 2 0 1 4 / 0 4 0 9 0 9 及びUS 2 0 1 5 / 0 2 0 3 7 2 8 に開示される。かかる2液型接着剤系は、制限された柔軟性を提供する。プロセス柔軟性は、第1の基材への接着剤の適用と、接着剤を使用する第1の基材への第2の基材の結合との間の時間である、長いオープンタイムとして定義され得る。さらに、混合された2液型接着剤がゲル化なしで、2つの適用間でミキサユニット（静的または動的）内に保持され得る時間である、長いミキサ独立時間が、フラッシング間隔を低減し、したがって廃棄物を低減するために必要とされる。急速な強度の増大から明らかな急速硬化は、いったんオープンタイムウィンドウが終了すると、構成要素の最終組み立て後に可能な限り早く、取り扱い強度を提供することが望ましい。

20

【 0 0 0 9 】

したがって、必要とされるものは、長いオープンタイム、結合部の取り扱いを可能にするための1時間後の十分な硬化強度、及び少なくとも1か月間の保管後の低い反応性損失を提供する、2液型接着剤である。必要とされるものは、接着剤が基材間に配置された、基材を互いに対して接触させ、かつ位置付けるための妥当な時間を可能にする、2液型接着剤を使用する結合方法であり、基材は、約1時間後に取り扱われ得、接着剤は、接着剤結合の最終硬化が少なくとも1か月後に達成され得るように、少なくとも1か月間、有意な反応性を保持する。

30

【 発明の概要 】

【 0 0 1 0 】

ポリオール成分と、イソシアネート成分と、を含む組成物が開示され、a) ポリオール成分は、i) 4 0 0 ~ 2 , 0 0 0 ヒドロキシル当量及び2 ~ 4 の公称ヒドロキシル官能価を有する1つ以上のポリオールと、i i) 1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、i i i) 1つ以上の潜在性室温有機金属触媒とを含み、b) ポリイソシアネート成分は、ポリイソシアネート成分及びポリオール成分が約1 . 0 ~ 約1 . 8 のイソシアネートインデックスにおいて接触する、i v) 1つ以上のポリイソシアネート化合物と、各々がポリオール成分またはイソシアネート成分中に位置してもよいv) カルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物と、v i) フェノールでブロックされた環状アミジン化合物と、を含み、組成物は、2成分ポリウレタン接着剤組成物として有用である。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含むしてもよい。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス（アルキルメルカプトアセテート）、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物であってもよい。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス（アルキルメルカプトアセテート）、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物であってもよい。1つ以上の環状アミジン化合物は、1 , 8 - ジアザビ - シクロ [ 5 . 4 . 0 ] ウンデカ - 7 - エン) または1 , 5 - ジアザビシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノン - 5 - エン) であってもよい。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール成分の重量に

40

50

基づき約0.005～約1.0重量%の量で存在してもよい。フェノールでブロックされた環状アミジンは、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約0.01～約2.0重量%の量で存在してもよい。カルボン酸でブロックされた環状アミジンは、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の約0.01～約2.0重量%の量で存在してもよい。本明細書に開示される2成分ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される硬化した接着剤が開示される。

#### 【0011】

2つの基材を結合する方法が開示され、2つの基材間の結合線で2成分型ポリウレタン接着剤の層を形成することと、層を結合線で硬化させて、基材の各々に結合された硬化した接着剤を形成することと、を含む。方法は、2成分ポリウレタン接着剤の成分を組み合わせることと、2つの基材間の結合線で接着剤の相を形成して、アセンブリを形成することと、赤外放射をアセンブリの一部分に適用することによって、結合線で接着剤層を部分的に硬化することと、後続かつ別個の硬化ステップにおいて、接着剤層の効果を完了することと、を含んでもよい。部分硬化ステップは、少なくとも部分的に硬化した部分及び未硬化部分を有する接着剤層をもたらすために、赤外放射をアセンブリの1つ以上の所定の局所的部分のみに適用することによって、結合線で接着剤層の1つ以上の所定の局所的部分のみを硬化することによって実施され得、次いで、接着剤層の未硬化部分は、後続かつ別個の硬化ステップにおいて硬化され得る。方法は、a)本明細書に開示されるポリオール成分及びイソシアネート成分を接触させて、均一混合物を形成するステップと、b)混合物を第1の基材に適用するステップと、c)第2の基材を第1の基材と接触させるステップと、d)基材が動かされ得るように第1及び第2の基材が結合されるように、混合物が部分的に十分に硬化するような条件下で、混合物の一部分を熱に曝露するステップと、を含んでもよい。方法は、e)2つの基材をある時間ある温度で加熱して、混合物を完全に硬化させて、2つの基材を一緒に結合するステップをさらに含んでもよい。熱は、赤外線加熱によってステップdで加えられてもよい。ステップdとeとの間の時間は、約1時間以上、または約24時間以上であってもよい。基材のうち的一方または両方は、繊維強化プラスチックであってもよい。

#### 【0012】

本明細書に開示される2成分ポリウレタン接着剤組成物を硬化することによって形成される硬化した接着剤が開示される。本明細書に開示される硬化性組成物に基づき硬化した接着剤と一緒に結合された2つ以上の基材を含む、構造体が開示され、硬化した接着剤は、基材の各々の部分間に配置される。基材のうち少なくとも1つは、繊維強化プラスチックを含んでもよい。他の基材のうち1つは、金属、ガラス、プラスチック、もしくは熱硬化性樹脂などの異なる材料を含んでもよく、または補強構造として繊維を含有しない。

#### 【0013】

接着剤組成物は、多くの基材に強力に接着する。接着剤は、繊維強化プラスチック基材に良好に結合する。接着剤組成物は、接着剤が室温硬化性である場合でさえ、良好な潜在性を示す。これは、所望される場合、接着剤組成物が周囲温度硬化のために配合されることを可能にするため、有意な利点である。その潜在性にかかわらず、接着剤は、加えられる熱(硬化反応自体による発熱温度上昇は別として)に対する必要性なしで、室温で良好に硬化する。接着剤組成物は、比較的長いオープンタイム、及びオープンタイムウィンドウが終了した後の迅速な強度の増大を示す。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

本明細書に提示される説明及び例示は、当業者に本発明、その原理、及びその実際的な応用を伝えることを目的とする。記載される本発明の具体的な実施形態は、本発明の包括的または限定的なものになることを目的としない。本発明の範囲は、添付の特許請求の範囲、及びかかる特許請求の範囲が権利を与えられる同等物の範囲全体を参照して限定される

10

20

30

40

50

べきである。特許出願及び出版物を含む全ての論文及び参考文献の開示は、全ての目的で参照により組み込まれる。以下の特許請求の範囲から収集されるような他の組み合わせもまた可能であり、それらもまた、参照により本明細書に組み込まれる。

【0015】

ポリオール成分と、イソシアネート成分と、を含む硬化性組成物が開示され、a) ポリオール成分は、i) 1つ以上のポリオールと、ii) 1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、iii) 1つ以上の潜在性室温有機金属触媒とを含み、b) ポリイソシアネート成分は、ポリイソシアネート成分及びポリオール成分が約1.0～約1.8のイソシアネートインデックスにおいて接触する、iv) 1つ以上のポリイソシアネート化合物と、各々がポリオール成分、イソシアネート、または両方の成分中に位置してもよいv) カルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物と、vi) フェノールでブロックされた環状アミジン化合物と、を含む。

10

【0016】

開示される組成物は、本明細書に列挙される選好及び実施例を含む、任意の組み合わせの本明細書に記載される特徴のうちのいずれか1つ以上を促進してもよく、以下の特徴を含む。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含む。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物である。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物である。1つ以上の環状アミジン化合物は、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンまたは1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エンを含む。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール成分の重量に基づき約0.005～約1.0重量%の量で存在してもよい。フェノールでブロックされた環状アミジンは、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約0.01～約2.0重量%の量で存在してもよく、かつカルボン酸でブロックされた環状アミジンは、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約0.01～約2.0重量%の量で存在してもよい。ポリオール成分は、1つ以上の粒子状充填剤を含む。ポリイソシアネート成分は、1つ以上の粒子状充填剤を含む。400～2,000のヒドロキシル当量及び2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する1つ以上のポリオールは、ポリオール成分の約35～約80重量%の量で存在してもよい。1つ以上の鎖延長剤は、ポリオール成分の約1～約10重量%の量で存在してもよい。ポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート成分の約20～約65重量%の量で存在する。1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール成分の重量に基づき約0.020～約0.050重量%の量で存在してもよい。フェノールでブロックされた環状アミジンは、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の量に基づき約0.01～約1.0重量%の量で存在する。カルボン酸でブロックされた環状アミジンは、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の量に基づき約0.01～約1.0重量%の量で存在してもよい。ポリオール成分及びイソシアネート成分を接触させた後の組成物のオープンタイムは、8分以上であってもよい。酸でブロックされたアミジン化合物は、1～24個の炭素原子を有する1つ以上の脂肪族カルボン酸でブロックされてもよい。フェノールでブロックされたアミジン化合物は、フェノールまたは置換フェノールのうちの1つ以上でブロックされてもよい。ポリイソシアネート成分は、脂肪族イソシアネート及び芳香族イソシアネートの両方を含んでもよい。粒子状充填剤は、ポリイソシアネート成分の重量の約10～約50%、またはポリオール成分の重量の約25～約60%を構成してもよい。

20

30

40

【0017】

開示される方法は、本明細書に列挙される選好及び実施例を含む、任意の組み合わせの本明細書に記載される特徴のうちのいずれか1つ以上をさらに含んでもよく、以下の特徴を含む。方法は、e) 2つの基材をある時間ある温度で加熱して、混合物を完全に硬化さ

50

せて、2つの基材を一緒に結合するステップを含んでもよく、熱は、赤外線加熱によってステップdで加え得られてもよく、ステップdとeとの間の時間枠は、約1時間以上、または約24時間以上であってもよく、基材のうちの少なくとも1つは、繊維強化プラスチックであってもよい。

#### 【0018】

本明細書で使用される場合、1つ以上とは、列挙された成分のうちの少なくとも1つ、または2つ以上が開示されるように使用され得ることを意味する。官能価に関して使用される公称とは、理論上の官能価を意味し、これは概して、使用される原料の化学量論から計算され得る。実際の官能価は、原材料の不完全性、反応物の不完全な変換、及び副生成物の形成によって異なり得る。これに関連した耐久性とは、組成物がいったん硬化するとその設計された機能を実施するのに十分強力なままであること、例えば、接着剤が、硬化した組成物を含有する構造体の寿命または寿命のほとんどにわたって基材を一緒に保持することを意味する。この耐久性の指標として、硬化性組成物（例えば、接着剤）は、好ましくは、促進劣化中に優れた結果を示す。好ましくは、これは、接着剤で結合された1組の基材が熱劣化に曝露された後、クイックナイフ接着または重ね剪断試験における破壊モードが凝集性であることを意味し、基材への接着剤の結合が破壊する前に、接着剤が破壊することを意味する。イソシアネート含有量は、プレポリマーなどの指定の成分中のイソシアネート基の重量%を意味する。イソシアネート含有量は、当業者に既知の分析技術によって、例えば、ジブチルアミンなどの活性水素含有化合物を用いた電位差滴定によって測定され得る。成分の残留含有量は、成分または組成物を調製するために利用される原料から計算され得る。あるいは、それは、既知の分析技術を利用して決定され得る。ヘテロ原子とは、窒素、酸素、硫黄、及びリンを意味し、より好ましいヘテロ原子は、窒素及び酸素を含む。本明細書で使用される場合、ヒドロカルビルは、1つ以上の炭素原子骨格及び水素原子を含有する基を指し、それは任意に、1つ以上のヘテロ原子を含有してもよい。ヒドロカルビル基がヘテロ原子を含有する場合、ヘテロ原子は、当業者に周知の1つ以上の官能基を形成してもよい。ヒドロカルビル基は、脂環式、脂肪族、芳香族、またはかかるセグメントの任意の組み合わせを含有してもよい。脂肪族セグメントは、直鎖または分枝鎖であってもよい。脂肪族及び脂環式セグメントは、1つ以上の二重及び/または三重結合を含んでもよい。ヒドロカルビル基には、アルキル、アルケニル、アルキニル、アリール、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルカリル、及びアラルキル基が含まれる。脂環式基は、環状部分及び非環状部分の両方を含有してもよい。ヒドロカルビレンとは、アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリレン、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、アルカリレン、及びアラルキレンなど、2以上の価数を有するヒドロカルビル基または記載されるサブセットのうちのいずれかを意味する。本明細書で使用される場合、重量%または重量部は、特に明記しない限り、硬化性組成物の重量を指すか、またはそれに基づく。組成物の重量または総重量に基づくとは、特に明記しない限り、ポリオール及びイソシアネート成分の両方の重量を意味する。

#### 【0019】

本明細書で使用される場合、イソシアネート反応性化合物という用語は、公称的に少なくとも2つのイソシアネート反応性部分を有する任意の有機化合物を含む。イソシアネート反応性部分は、活性水素含有部分であってもよく、分子中のその位置のため、Wohler in the Journal of the American Chemical Society, Vol. 49, p. 3181 (1927) によって記載されるツェレピチノフ試験に従って有意な活性を示す、水素原子を含有する部分を指す。活性水素部分などのかかるイソシアネート反応性部分の例は、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SH$ 、及び $-CONH-$ である。好ましい活性水素含有化合物、イソシアネート反応性部分含有化合物は、ポリオール、ポリアミン、ポリメルカプタン、及びポリ酸を含む。より好ましくは、イソシアネート反応性化合物は、ポリオールであり、さらにより好ましくは、ポリエーテルポリオールである。

#### 【0020】

ポリオール成分の原料 a ) は、ポリエーテルポリオール、またはポリ - エーテルポリオールの混合物である。各かかるポリエーテルポリオールは、400 ~ 2,000 のヒドロキシル当量を有する。各ポリオールのヒドロキシル当量は、少なくとも500、少なくとも800、または少なくとも1,000であり、最大1,800、最大1,500、または最大1,200であつてもよい。

【0021】

各かかるポリエーテルポリオールは、2 ~ 4 の公称ヒドロキシル官能価を有する。ポリエーテルポリオールの「公称官能価」は、ポリエーテルポリオールを形成するようにアルコキシル化される開始化合物上にあるオキシアルキル化水素原子の平均数を意味する。ポリエーテルポリオール（複数可）の実際の官能価は、アルコキシル化プロセスの間に生じる副反応のため、公称官能価よりも幾分低いことがある。ポリエーテルポリオールの混合物の場合、数平均公称官能価は、好ましくは2 ~ 3.5であり、特に、2.5 ~ 3.5である。

10

【0022】

ポリエーテルポリオール（複数可）は、酸化プロピレンのホモポリマー、及び70 ~ 99重量%の酸化プロピレンと1 ~ 30重量%のエチレンオキシドとのコポリマーから選択されてもよい。プロピレンオキシド及びエチレンオキシドのかかるコポリマーは、単一のポリエーテルポリオールが存在する場合、概して好ましい。2つ以上のポリエーテルポリオールが存在する場合、少なくとも1つが、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドのコポリマーであることが好ましい。コポリマーの場合、プロピレンオキシド及びエチレンオキシドは、ランダム共重合されるか、ブロック共重合されるか、または両方であり得る。いくつかの実施形態において、ポリエーテルポリオール、またはポリエーテルポリオールの混合物のヒドロキシル基の50%以上は、第1級ヒドロキシルであり、残りは、第2級ヒドロキシル基である。ポリエーテルポリオール、またはその混合物のヒドロキシル基の70%以上が、第1級ヒドロキシルであつてもよい。

20

【0023】

ポリエーテルポリオール（複数可）（原料 a ）は、ポリオール成分の約35重量%以上を構成してもよい。ポリエーテルポリオール（複数可）は、ポリオール成分の約40重量%以上または約50重量%以上を構成してもよく、約80重量%以下、約65重量%以下、または約55重量%以下を構成してもよい。

30

【0024】

ポリオール成分の原料 b ) は、1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤である。脂肪族ジオール鎖延長剤（複数可）は各々、200以下、約100以下、約75以下、または約60以下のヒドロキシル当量、及び1分子当たり約2個の脂肪族ヒドロキシル基を有する。これらの例は、モノエチレングリコール、ジ - エチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2 - プロパンジオール、1,3 - プロパンジオール、2,3 - ジメチル - 1,3 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,4 - ブタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、及び最大約20個の炭素原子を有する他の直鎖または分枝鎖アルキレンジオールである。脂肪族ジオール鎖延長剤は、モノエチレングリコール、1,4 - ブタンジオール、またはこれらの混合物であつてもよい。鎖延長剤は、ポリオール成分の約0.1重量%以上、約1.0重量%以上、約2.0重量%以上、約3重量%以上、または約4重量%以上の量で存在してもよい。鎖延長剤は、ポリオール成分の約25重量%以下、約10重量%以下、約9重量%以下、8重量%以下、約7重量%以下、または約6重量%以下の量で存在してもよい。脂肪族ジオール鎖延長剤またはその混合物は、ポリオール成分の原料 a ) の1当量当たり2.5 ~ 6当量の量で存在してもよい。

40

【0025】

ポリオール成分は、原料 c ) 1つ以上の潜在性室温有機金属触媒を含有する。潜在性室温有機金属触媒は、イソシアネート成分中に存在するイソシアネートとポリオール成分中に存在する求核試薬（ポリオール、ポリアミン）の反応を触媒する働きをする触媒である

50

。潜在性有機金属触媒は、遅延作用を示し得る。潜在性室温触媒は、40 以上の温度における温度に曝露されたときに触媒活性の加速を示し得る。良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供し、かつ部分硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する、任意の潜在性室温有機金属触媒が利用され得る。例示的な部類の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含む。例示的な潜在性室温有機金属触媒としては、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物が挙げられる。例示的な潜在性室温有機金属触媒としては、亜鉛ネオアルカノエート、ビスマスネオアルカノエート、ジアルキルスズネオアルカノエート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物が挙げられる。潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物であり得る。潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズチオグリコレート、またはその混合物であり得る。潜在性室温有機金属触媒上のアルキル基は、約1個以上の炭素原子、または4個以上の炭素原子の任意のアルキル基であり得る。潜在性室温有機金属触媒上のアルキル基は、20個以下の炭素原子、または12個以下の炭素の任意のアルキル基であり得る。例示的なアルキル基としては、メチル、ブチル、オクチル、及びドデシル基が挙げられる。潜在性室温有機金属触媒は、良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供するのに十分な量で存在してもよく、かつこれは、部分硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する。潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール成分の重量に基づき約0.005重量%以上、約0.01重量%以上、約0.020重量%以上、または約0.030重量%以上の量で存在してもよい。潜在性室温有機金属触媒は、ポリオール成分の重量に基づき約1.0重量%以下、約0.080重量%以下、約0.070重量%以下、または約0.050重量%以下の量で存在してもよい。これらの量は、活性触媒に基づき、市販の触媒生成物中に存在し得る溶媒または他の材料の質量を無視する。

#### 【0026】

ポリオール成分は、第1級及び/または第2級アミノ基を有する化合物を含むしてもよい。第1級及び/または第2級アミノ基を有する例示的な化合物としては、1ポリ-アミン当たり2個以上のアミン、1ポリアミン当たり2~4個のアミン、または1ポリアミン当たり2~3個のアミンを有するポリオキシアルキレンポリアミンが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリ-アミンは、約200以上または約400以上の重量平均分子量を有してもよい。ポリオキシアルキレンポリアミンは、約5,000以下または約3,000以下の重量平均分子量を有してもよい。例示的なポリオキシアルキレンポリアミンは、約400の分子量を有するJEFFAMINE(商標)D-T-403ポリプロピレンオキシドトリアミン、及び約400の分子量を有するJEFFAMINE(商標)D-400ポリプロピレンオキシドジアミンである。第1級及び/または第2級アミノ基を有する化合物は、いったん混合及び適用されると、組成物が垂れることを防止するのに十分な量で存在する。第1級及び/または第2級アミノ基を有する化合物は、約0.2重量%以上、約0.3重量%以上、または約0.5重量%以上の量でポリオール成分中に存在してもよい。第1級及び/または第2級アミノ基を有する化合物は、約6重量%以下、約4重量%以下、または約2重量%以下の量でポリオール成分中に存在してもよい。

#### 【0027】

ポリオール成分は、1つ以上の任意の成分をさらに含む得る。ポリオール成分は、少なくとも1つの粒子状充填剤を含む得るが、しかしながら、充填剤が存在する場合、それは、ポリオール成分の総重量の約80重量%以下を構成する。充填剤は、ポリオール成分の約25重量%以上または約30重量%以上を構成してもよい。充填剤は、ポリオール成分の約80重量%以下、約60重量%以下、または約50重量%以下を構成してもよい。粒子状充填剤は、約50nm~約100µmのサイズを有する粒子の形態である。充填剤

10

20

30

40

50

は、約250nm以上、約500nm以上、または約1 $\mu$ m以上の粒径(d50)を有してもよい。充填剤は、約50 $\mu$ m以下、約25 $\mu$ m以下、または約10 $\mu$ m以下の粒径(d50)を有してもよい。粒径は、約100nmを下回るサイズを有する粒子に対しては、動的光散乱方法、またはレーザ回折方法を使用して、便利に測定される。粒子状充填剤は、室温で固体の材料であり、ポリオール成分の他の原料に、またはポリイソシアネート成分もしくはそのいかなる原料にも可溶性ではない。充填剤は、ポリオール成分とポリイソシアネート成分との間の硬化反応の条件下で融解、揮発、または分解しない材料である。充填剤は、例えば、ガラス、シリカ、酸化ホウ素、窒化ホウ素、酸化チタン、窒化チタン、飛散灰、炭酸カルシウム、珪灰石及びカオリンなどの粘土を含む様々なアルミナケイ酸塩、鉄、チタン、アルミニウム、銅、黄銅、青銅などの金属粒子などの無機充填剤；ポリウレタン、硬化エポキシ粒子、フェノール-ホルムアルデヒド、またはクレゾール-ホルムアルデヒド樹脂、架橋ポリスチレンなどの熱硬化性ポリマー粒子；ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリルコポリマー、ポリイミド、ポリアミド-イミド、ポリエーテルケトン、ポリエーテル-エーテルケトン、ポリエチレンイミン、ポリ(p-フェニレンサルファイド)、ポリオキシメチレン、ポリカーボネートなどの熱可塑性物質；ならびに活性炭素、グラファイト、カーボンブラックなどの様々な種類の炭素であり得る。いくつかの実施形態において、粒子状充填剤は、炭素粒子を除外する。いくつかの実施形態の粒子は、約5以下、約2以下、または約約1.5以下のアスペクト比を有する。充填剤粒子のいくつかまたは全てが、ポリオール成分の原料を構成するポリエーテルポリオール(複数可)の1つ以上にグラフト化され得る。

10

20

**【0028】**

別の任意の原料は、1つ以上の分散補助剤であり、それは、充填剤粒子の表面を湿潤させ、それらがポリエーテルポリオール(複数可)中に分散することを補助する。これらはまた、粘性を低下させる効果を有し得る。これらのうち、例えば、低分子量ポリカルボン酸ポリマーのアルキルアンモニウム塩、及び不飽和ポリアミンアミド及び低分子酸性ポリエステル塩などのBYK、DISPERBYK、及びANTI-TERRA-Uの商標名でBYK Chemieによって販売されている様々な分散剤、ならびに3M CorporationからのFC-4430、FC-4432、及びFC-4434などのフッ素化界面活性剤がある。かかる分散補助剤は、例えば、ポリオール成分の最大2重量%、好ましくは最大1重量%を構成してもよい。

30

**【0029】**

ポリオール成分の別の有用な任意の原料は、ヒュームドシリカ、疎水性変性ヒュームドシリカ、シリカゲル、エアロゲル、様々なゼオライト、及び分子篩などの乾燥剤である。1つ以上の乾燥剤は、ポリオール成分の重量に基づき約1重量%以上、及びポリオール成分の約5重量%以下または約4重量%以下を構成してもよく、ポリオール成分に存在しなくてもよい。

**【0030】**

ポリオール成分は、ポリオール成分の原料a)、b)、及びc)とは異なり、かつアミン水素原子を含有しない、1つ以上の追加的なイソシアネート反応性化合物をさらにも含む。任意のかかる追加的なイソシアネート反応性化合物(複数可)が存在する場合、それらは、ポリオール成分の重量の10%以下、5%以下、または2%以下を構成してもよい。かかる追加的なイソシアネート反応性化合物の例としては、例えば、1つ以上のポリエステルポリオール、少なくとも50重量%の重合エチレンオキシドを含有する1つ以上のポリエーテルポリオール、100~499のヒドロキシル当量を有する1つ以上のポリエーテルポリオール、ならびに1分子当たり3個以上のイソシアネート反応基及び最大499のヒドロキシル当量を有する1つ以上のヒドロキシ官能基架橋剤が挙げられる。

40

**【0031】**

接着剤は、好ましくは、非発泡性であり、その理由で、ポリオール成分は、好ましくは、約0.5重量%以下、約0.1%以下の、80以下の沸点を有する有機化合物、ならびに約0.1重量%以下または約0.05重量%以下の水及び/または硬化反応の条件下

50

でガスを生成する他の化学的発泡剤を含有する。

【0032】

ポリオール成分は、約10重量%以下、約5重量%以下、または約1重量%以下のフタル酸エステル、テレフタル酸エステル、メリット酸エステル、セバシン酸エステル、マレイン酸エステルもしくは他のエルテル可塑剤、スルホンアミド可塑剤、リン酸エステル可塑剤、またはポリエーテルジ(カルボン酸塩)可塑剤などの可塑剤を含有してもよい。かかる可塑剤は、ポリオール成分に存在しなくてもよい。

【0033】

ポリイソシアネート成分は、1つ以上のポリイソシアネート化合物を含有する。ポリイソシアネートは、好ましくは、1分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基及び700~3,500のイソシアネート当量を有する、1つ以上のイソシアネート末端プレポリマーと、最大350のイソシアネート当量及び1分子当たり少なくとも2~4個のイソシアネート基を有する、1つ以上の低当量ポリイソシアネート化合物との混合物である。かかる混合物が存在するとき、プレポリマーは、ポリイソシアネート成分の重量の20~65%を構成してもよい。いくつかの実施形態において、プレポリマーは、ポリイソシアネート成分の重量の20~60%、20~50%、または25~35%を構成する。低当量ポリイソシアネートは、かかる混合物が存在するとき、ポリイソシアネート成分の重量の20~50重量%を構成してもよい。プレポリマーのイソシアネート含有量は、約1重量%以上、約6重量%以上、約8重量%以上、または約10重量%以上であってもよい。イソシアネート官能基プレポリマー中のイソシアネート含有量は、約35重量%以下、約30重量%以下、約25重量%以下、または約15重量%以下であってもよい。

【0034】

プレポリマーは、最大350の分子量を有する1つ以上の芳香族ジイソシアネートと、i) 2~4の公称ヒドロキシル官能価を有するポリ(プロピレンオキシド)の少なくとも1つの700~3000の分子量のホモポリマー、またはii) i)と、70~99重量%のプロピレンオキシド及び1~30重量%のエチレンオキシドのコポリマーであり、かつ2~4の公称ヒドロキシル官能価を有する、i)の1重量部当たり最大3重量部の2000~8,000の分子量のポリエーテルポリオールとの混合物との反応生成物であってもよい。プレポリマーを作製するために使用されるポリ(プロピレンオキシド)は、800~2000または800~1,500の分子量を有し、2~3、特に2の公称官能価を有してもよい。プレポリマーを作製するために使用される、70~99重量%のプロピレンオキシド及び1~30重量%のエチレンオキシドのコポリマーは、3,000~5,500の分子量、及び2~3の公称官能価を有してもよい。

【0035】

ポリイソシアネートとポリオール(複数可)との反応は、ポリイソシアネートでキャップされているポリエーテルセグメントを有する、プレポリマー分子を生成し、そのため、該分子は、末端イソシアネート基を有する。各プレポリマー分子は、プレポリマー形成反応において使用されるポリオールの、ヒドロキシル基の除去後の、構造に対応する、ポリエーテルセグメントを含有する。プレポリマーを作製するためにポリオールの混合物が使用される場合、プレポリマー分子の混合物が形成される。

【0036】

イソシアネート末端プレポリマーは、約700~約3,500、約700~約3,000、または約1,000~約3,000のイソシアネート当量を有する。本発明の目的上、当量は、プレポリマーを調製するために使用されるポリオール(複数可)の重量、及びポリオール(複数可)との反応において消費されるポリイソシアネート(複数可)の重量を加算し、かつ得られるプレポリマー中のイソシアネート基のモル数によって除算することによって計算される。プレポリマーを作製するために使用されるポリイソシアネートは、下述の低当量ポリイソシアネート化合物のうちのいずれか、またはこれらのうちの2つ以上の混合物であってもよい。プレポリマーは、1分子当たり少なくとも2、2~4、または2~3個のイソシアネート基を有する。プレポリマーのイソシアネート基は、芳香族

10

20

30

40

50

、脂肪族（脂環式を含む）、または芳香族と脂肪族イソシアネート基との混合物であってもよい。プレポリマー分子上のイソシアネート基は、芳香族であってもよい。いくつかの実施形態における低当量ポリイソシアネート化合物（複数可）は、80～250、80～200、または80～180のイソシアネート当量を有する。ポリイソシアネート化合物の混合物が存在する場合、混合物は、例えば、1分子当たり平均で2～4または2.3～3.5個のイソシアネート基を有してもよい。

#### 【0037】

低当量ポリイソシアネート化合物のうちの全てまたは一部は、芳香族イソシアネート基を有してもよい。有用な芳香族ポリイソシアネート化合物の中には、m-フェニレンジイソシアネート、トルエン-2,4-ジイソシアネート、トルエン-2,6-ジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、メトキシフェニル-2,4-ジイソシアネート、ジフェニル-メタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート(PMDI)、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート、及び4,4'-ジメチル-ジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートがある。ウレタン、ウレア、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、アロファネート、またはイソシアネート基の反応によって形成される他の基を含有する変性芳香族ポリイソシアネートもまた有用である。芳香族ポリイソシアネートは、MDIもしくはPMDI（または一般に「ポリマーMDI」と称されるその混合物）、ならびにビウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、及び/またはアロファネートリンケージを有するMDIとMDI誘導体との混合物である、いわゆる「液状MDI」生成物であってもよい。低当量ポリイソシアネート化合物のうちの全てまたは一部は、1つ以上の脂肪族ポリイソシアネートであってもよい。これらの例としては、シクロヘキサンジイソシアネート、1,3-及び/または1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1-メチル-シクロヘキサン-2,4-ジイソシアネート、1-メチル-シクロヘキサン-2,6-ジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ならびにヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。

#### 【0038】

ポリイソシアネート成分中に存在するポリイソシアネート基のうちの少なくとも一部は、芳香族イソシアネート基であってもよい。芳香族及び脂肪族イソシアネート基の混合物が存在する場合、約50個数%以上または約75個数%以上が、芳香族イソシアネート基である。イソシアネート基の80～98個数%が芳香族であってもよく、2～20個数%が脂肪族であってもよい。プレポリマーのイソシアネート基のうちの全てが芳香族であってもよく、最大350のイソシアネート当量を有するポリイソシアネート化合物（複数可）のイソシアネート基は、80～95%の芳香族イソシアネート基と5～20%の脂肪族イソシアネート基との混合物であってもよい。

#### 【0039】

プレポリマーは、ポリオールまたはポリオール混合物を、単にポリオール（複数可）をキャップするために必要とされるよりも有意に多い量の低当量ポリイソシアネート化合物（複数可）と組み合わせることによって、調製されてもよい。反応後、これは、プレポリマーと、未反応低当量ポリイソシアネート化合物との混合物を生成する。所望される場合、次いで、追加的な量のポリイソシアネート化合物（複数可）を、この混合物にブレンドすることができる。ポリオール（複数可）は、過剰な1つ以上の芳香族ポリイソシアネートと組み合わせ、反応させて、プレポリマーと未反応出発ポリイソシアネート化合物との混合物を生成してもよく、次いで、この混合物は、1つ以上の脂肪族ポリイソシアネートと組み合わせられる。プレポリマーは、ポリオール（複数可）と、MDI、PMDI、ポリマーMDI、ビウレット、カルボジイミド、ウレトニイミン、及び/もしくはアロファネ

10

20

30

40

50

ートを含有するこれらのうちのいずれか1つ以上の誘導体、またはこれらのうちのいずれか2つ以上の混合物との反応において作製されて、プレポリマーと未反応出発ポリイソシアネートとの混合物を生成してもよく、次いで、混合物は、1つ以上の脂肪族ポリイソシアネート、特に、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく脂肪族ポリイソシアネートと組み合わせられる。

【0040】

ポリイソシアネート成分は、前述のように、最大50重量%の1つ以上の粒子状無機充填剤を含有してもよい。ポリイソシアネート成分は、約10重量%以上、約20重量%以上の1つ以上のかかる充填剤を含有し、例えば、20~50重量%または30~40重量%の充填剤を含有してもよい。充填剤の量は、ポリイソシアネート成分の重量に基づく。充填剤は、炭素粒子を除外してもよい。

10

【0041】

ポリイソシアネート成分はまた、ポリオール成分に関連して上述されたものなどの1つ以上の他の追加の原料を含有してもよい。ポリオール成分と同様に、ポリイソシアネート成分は、約0.5重量%以下、約0.1%以下の、80以下の沸点を有する有機化合物、約0.1重量%以下または約0.05重量%以下の水及び/または硬化反応の条件下でガスを生成する他の化学的発泡剤を含有してもよい。ポリイソシアネート化合物は、最大でも、ポリオール成分に関連して前述された量の可塑剤を含有してもよい。イソシアネート成分は、可塑剤を欠いている場合がある。

【0042】

開示される2液型接着剤は、1つ以上のフェノールでブロックされた環状第3級アミンを含有する。良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供し、かつ部分硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する、任意のフェノールでブロックされた環状第3級アミンが利用され得る。例示的なフェノールでブロックされた環状第3級アミンとしては、フェノールでブロックされた環状アミジン触媒、ペンディングアミンを有する芳香族もしくは環式構造、または窒素が環構造に組み込まれた芳香族もしくは脂環式構造などが挙げられる。例示的な環状アミジン触媒としては、1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(DBU)または1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノン-5-エン(DBN)などが挙げられる。遮断薬は、フェノール自体または置換フェノールなどのフェノール化合物であってもよい。フェノールでブロックされた環状アミジン触媒は、ポリオール成分またはポリイソシアネート成分のいずれかに組み込まれ得る。フェノールでブロックされた環状第3級アミン触媒は、良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供するのに十分な量で存在してもよく、かつこれは、部分硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する。フェノールでブロックされた環状第3級アミン触媒は、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき、約0.01重量%以上または約0.015重量%以上の量で存在してもよい。フェノールでブロックされた環状第3級アミン触媒は、ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約2.0重量%以下、約1.0重量%以下、または約0.025重量%以下の量で存在してもよい。

20

30

【0043】

開示される2液型接着剤は、1つ以上のカルボン酸でブロックされた環状第3級アミンを含有する。良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供し、かつ部分硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する、任意のカルボン酸でブロックされた環状第3級アミンが利用され得る。例示的なカルボン酸でブロックされた環状第3級アミンとしては、カルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物、ペンディングアミンを有する芳香族もしくは環式構造、または窒素が環構造に組み込まれた芳香族もしくは脂環式構造などが挙げられる。例示的な環状アミジン触媒としては、1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン(DBU)または1,5-ジアザ-ピシクロ[4.3.0]ノン-5-エン(DBN)などが挙げられる。遮断薬は、1~24個の炭素原子、特に1~8個の炭素原子を有する1つ以上の脂肪族カルボン酸であってもよい。カルボン酸でブロックされた第3級アミンは、ポリオール成分またはポリイソシアネート成分のいずれかに組み込

40

50

まれ得る。カルボン酸でブロックされた環状第3級アミンは、良好なオープンタイム、許容可能な初期重ね切断強度を提供するのに十分な量で存在してもよく、かつこれは、部分硬化及び保管後の許容可能なレベルの反応性を維持する。カルボン酸でブロックされた環状第3級アミンは、ポリオールまたはポリイソシアネート (polyisocyanate) 成分の重量に基づき、約0.01重量%以上または約0.015重量%以上の量で存在してもよい。カルボン酸でブロックされた環状第3級アミンは、ポリオールまたはポリイソシアネート (polyisocyanate) 成分の重量に基づき約2.0重量%以下、約1.0重量%以下、または約0.025重量%以下の量で存在してもよい。

**【0044】**

ポリオール成分及びポリイソシアネート成分は、成分の等容積が提供されるとき、イソシアネートインデックスが1.0~1.8、1.1~1.8、または1.15~1.65となるように配合される。「イソシアネートインデックス」は、ポリイソシアネート成分中のイソシアネート基の数の、ポリオール成分中のイソシアネート反応基の数に対する比率である。イソシアネートインデックスは、1:1体積比で、1.15~1.65であってもよい。

10

**【0045】**

2つの基材を結合させるためのプロセスが開示される。ポリオール成分及びイソシアネート成分は、混合接着剤を形成するために混合される。これらの材料の比率は、1.0~1.8、1.1~1.8、または1.15~1.65のイソシアネートインデックスを提供するのに概して十分である。混合接着剤は、2つの基材間の、かつそれらに接触している接着剤層に形成される。接着促進剤は、基材(複数可)を接着剤に接触させる前に、基材の一方または両方に適用され得る。その後、接着剤層は、2つの基材の各々に結合された硬化した接着剤の層を形成するために、2つの基材間で、かつそれらに接触して硬化される。

20

**【0046】**

イソシアネート成分をポリオール成分と混合し、接着剤層を形成し、接着剤を硬化させるために使用される方法は、一般に、重要ではなく、様々な装置がこれらのステップを実施するために使用され得る。結果として、イソシアネート成分及びポリオール成分は、手動で、様々な種類のバッチ装置で、かつ/または様々な種類の自動計測、混合、及び分配機器を使用して混合され、基材に適用され得る。

30

**【0047】**

ポリオール成分及びイソシアネート成分は、しばしば、室温(約22℃)での混合直後に自発的に反応し、接着剤をより高い温度に加熱する必要なく硬化する。硬化は、単に、例えば、0~35℃の温度で成分を混合し、成分をその温度で反応させることによって達成され得る。ほぼ室温において、2液型接着剤は、以下の実施例に記載されるように測定される、約3分以上、約5分以上、約8分以上、約9分以上、または10~15分のオープンタイムを示し得る。

**【0048】**

より迅速な硬化を得るために、加熱が接着剤に加えられ得る。ポリオール及びイソシアネート成分は、別々に加熱され、次いで、さらなる加熱の適用の有無にかかわらず、混合及び硬化され得る。あるいは、ポリオール及びイソシアネート成分は、0~35℃などの低温度で混合され、次いで、より高い硬化温度に加熱され得る。基材は、必要に応じて、接着剤を適用する前に加熱され得る。高温が硬化ステップで使用される場合、かかる温度は、例えば、約36℃以上または約50℃以上であってもよい。かかる温度は、例えば、約150℃以下または約130℃以下であってもよい。

40

**【0049】**

2成分ポリウレタン接着剤の層は、2つの基材間の結合線で形成されて、アセンブリを形成してもよい。次いで、接着剤層は、赤外放射をアセンブリに適用することによって結合線で少なくとも部分的に硬化される。赤外放射は、例えば、接着剤層の温度が約80℃以上、または約90℃以上、または約150℃以下、または約130℃以下に達するまで

50

適用されてもよい。そのように加熱されたアセンブリは、接着剤層がかかる温度に5秒以上の期間にわたって曝露されるまで赤外放射下で維持されて、部分または完全硬化を達成してもよい。例えば、赤外放射は、接着剤層の温度が5～60秒間、5～45秒間、10～30秒間、または10～20秒間80～150、好ましくは、90～130になるまで継続されてもよく、その時点で、赤外放射への曝露は中断される。

#### 【0050】

部分硬化のみが赤外放射を適用することによって実施される場合、部分硬化は、2種類のうちのいずれかまたは両方であり得る。1種類の部分硬化において、部分的にではなく接着剤層全体が硬化される。かかる部分硬化は、好ましくは、少なくともゲル化点までであり、そこで、成分の硬化によって、3次元高分子ネットワークが接着剤層中に形成される。別の種類の部分硬化において、結合線における接着剤層の1つ以上の所定の局所的部分のみが硬化される。これは、少なくとも部分的に硬化した部分と、硬化をほとんどまたは全く受けていない部分とを有する、接着剤層を生成する。接着剤層の所定の局所的部分は、例えば、接着剤層の総面積の5～80%、5～50%、または5～25%を構成してもよい。部分硬化ステップに続いて、接着剤層の未硬化または部分的にのみ硬化した部分は、次いで、完全に硬化した接着剤を形成するためにさらに硬化される。硬化を完了する後続のステップは、ほぼ室温(15～35など)または35～80を超えるような高温で行われ得る。

#### 【0051】

今記載された2段階硬化プロセスは、様々な製造、建築、及び建設において、かつ現場組み立て及び修理用途において有用である。赤外放射を適用することによって部分硬化のみを実施することによって、基材に対する接着剤の迅速な結合は、非常に短い時間、多くの場合、ほんの10秒～2分で得られ得る。結合部は、部分硬化から1時間後もしくはそれ以下、部分硬化後約10分後もしくはそれ以下、部分硬化後約3分後もしくはそれ以下、または部分硬化後約1分後もしくはそれ以下、取り扱われ得る。この初期結合は、多くの場合、アセンブリがさらなる取り扱いに耐えることができるほど十分頑丈である。さらなる取扱いは、例えば、アセンブリを下流のワークステーションに輸送すること、ならびにアセンブリを1つ以上の他の構成要素に結合すること、様々な形状決定及び/または機械加工ステップ、コーティングの適用などを含み得るさらなる製造ステップを含み得る。硬化の完了は、かかる追加の取り扱いステップ中及び/または後に行われ得る。多くの場合、少なくとも部分的に有機金属触媒の触媒作用によって、接着剤は、それを高温、赤外放射、または他のエネルギー源に曝露することなく完全に硬化する。酸でブロックされた環状アミジン触媒は、赤外線加熱段階中に脱ブロックされて、後続の硬化ステップが追加のエネルギーの適用なしで実施される場合でさえ、その後続のステップ中の効果を促進する活性触媒を生成してもよい。

#### 【0052】

基材は、限定されない。それらは、金属、金属合金、有機ポリマー、木材、ボール紙、もしくは紙などのリグノセルロース系材料、セラミック材料、様々な種類の複合物、または他の材料であってもよい。炭素繊維強化プラスチックは、特に関心のある基材である。基材は、いくつかの実施形態において、開示される硬化した接着剤組成物と一緒に接着される自動車の部品または自動車の部分組み立て品である。基材は、多層ラミネートを形成するために、接着剤を使用して接着される個々の層であってもよい。基材は、建築部材であってもよい。

#### 【0053】

硬化性組成物で一般的に使用される他の成分は、開示される組成物で使用され得る。かかる材料は、当業者に周知であり、紫外線安定剤及び抗酸化剤などを含んでもよい。組成物はまた、当該技術分野において既知の耐久性安定剤を含有してもよい。好ましい耐久性安定剤の中には、アルキル置換フェノール、ホスファイト、セバケート、及びシンナメートがある。好ましい部類の耐久性安定剤は、有機ホスファイトを含む。有機ホスファイトは、好ましくは、基材表面に対する接着剤組成物の結合の耐久性を強化するのに十分な量

で存在する。かかるホスファイトは、参照により本明細書に組み込まれるHsiehらのUS 7,416,599(第10欄47行目~第11欄25行目)に開示される。好ましい有機ホスファイトの中には、ポリ(ジプロピレングリコール)フェニルホスファイト(商標名及び名称DOVER-PHOS 12でDover Chemical Corporationから入手可能)、テトラキスイソデシル4,4-イソプロピリデンジホスファイト(商標名及び名称DOVERPHOS 675でDover Chemical Corporationから入手可能)、ならびにフェニルジイソデシルホスファイト(商標名及び名称DOVERPHOS 7でDover Chemical Corporationから入手可能)がある。好ましくは、有機ホスファイトは、組成物の重量に基づき、約0.1重量%以上または約0.2重量%以上の量で組成物中に存在してもよい。有機ホスファイトは、組成物の重量に基づき、約1.0重量%以下または約0.5重量%以下の量で組成物中に存在してもよい。

10

## 【0054】

組成物は、当該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することによって配合されてもよい。概して、成分は、好適なミキサ内でブレンドされる。かかるブレンドは、好ましくは、酸素及び大気水分の非存在下で、不活性雰囲気中で実施されて、早期の反応を防止する。

## 【0055】

開示される組成物は、約5分以上、7分以上、約8分以上、または約9分以上のオープンタイムを提供するように配合されてもよい。2液型接着剤組成物は、約20分以下または約15分以下のオープンタイムを提供するように配合されてもよい。「オープンタイム」は、第1の基材への組成物の適用後の、それが高粘度ペーストになり始め、組み立て中に変形を受けずに、第2の基材の形状に適合し、それに接着するまでの時間を意味すると理解される。オープンタイムは、レオロジー反応性によって測定されてもよく、レオロジー反応性は、約500秒以上または約600秒以上である。

20

## 【0056】

開示される組成物は、0.6MPa超、約0.8MPa以上、または約1MPa以上の、1時間の室温硬化後の重ね剪断強度を示し得る。組成物は、1か月後の重ね剪断強度の低い損失、例えば、重ね剪断強度の42%未満の低減または重ね剪断強度の約40%以下の損失を示し得る。

30

## 【0057】

本明細書に記載される分子量は、ゲル透過クロマトグラフィ(GPCとも称される)によって決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関して、近似の数平均分子量は、イソシアネート化合物及び当業者に既知のそれらが反応するポリオール化合物の当量比から計算することも可能である。

## 【0058】

## 例示的な実施形態

以下の実施例は、開示された組成物を説明するために提供されるが、その範囲を限定することを意図するものではない。全ての部及び割合は、別段の指示がない限り、重量によるものである。

40

## 【0059】

## 原料

ポリオールAは、1,000g/molの分子量の平均分子量及び約55mg KOH/gのOH数を有する、ポリプロピレンホモポリマーである。

ポリオールBは、1,800g/molの分子量の平均分子量及び約35mg KOH/gのOH数を有する、公称的に三官能性のグリセリン開始エチレンオキシド系プロポキシ化トリオールである。

1,4-ブタンジオール。

アミノ化ポリエーテルは、Huntsman CorporationによってJeffamine(商標)D-400として販売される、第1級アミン基において末端化され

50

る、400 g/molの二官能性ポリ(プロピレンオキシド)である。

脂肪族ポリイソシアネートは、193のイソシアネート当量を有する、ヘキサメチレンジイソシアネートに基づく市販の生成物である(Bayer Material SciencesからのDesmodur(商標)N3400)。

液体MDIは、約2.2のイソシアネート官能価及び約143の当量を有する市販の変性MDI生成物である。

プレポリマーを、ポリオールA(17.74部)、約2000の分子量及び約1000のヒドロキシル当量を有する公称的に二官能性のポリ(プロピレンオキシド)(12.09部)、「液体MDI」生成物(27.5部)、ならびに可塑剤((18.07部)を組み合わせて、得られる混合物を一定のイソシアネート含有量になるまで加熱して、可塑化プレポリマーを形成することによって作製する。可塑化プレポリマーを、次いで、主に4,4'-異性体含有し、約125のイソシアネート当量(5.08部)及びカーボンブラック(19部)を有する、純MDI生成物とブレンドする。

10

触媒Aは、ジオクチルスズチオグリコレート触媒である。それは、本質的に100%の活性材料を含有する。

触媒Bは、約50重量%の活性材料を含有する、フェノールでブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン触媒である。

触媒Cは、カルボン酸でブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エンである。

約2 μm(90% > 10 μm)の平均粒径、8.5 m<sup>2</sup>/gのBET表面積、及び6.0 ~ 6.5のpHを有する、焼成白土(55% SiO<sub>2</sub>、45% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。疎水変性ポリジメチルシロキサン被覆ヒュームドシリカ。

20

4 A型の分子ふるい。

カーボンブラック。

ジ-イソノニル-フタレート。

#### 【0060】

少なくとも6バール(606 kPa)の付与圧力で、載置された静的ミキサユニットを有するKroger TS 400ダブルカートリッジアプリケーションガン、8~10 mmの直径を有する30~50 mmのビーズを使用して、1:1の重量比で対応するポリオール及びポリイソシアネート成分をポリエチレンフィルム上に手で分注し、接着剤がもはや木の表面に粘着しなくなるまでビーズを木べらで定期的に圧縮することによって、オープンタイムを実施例の各々に対して評価する。測定された時間を接着剤のオープンタイムとして定義する。

30

#### 【0061】

室温及び180秒IR硬化重ね剪断強度測定のための試料を、重なり合って10×25 mmの結合面積を形成する、2つの100×45×2.2 mm洗浄された炭素繊維強化プラスチック試料(The Dow Chemical CompanyからのVoraforce(商標)5300)間に接着剤の層を形成することによって調製する。接着剤層は、1.5 mm厚である。試料を、試験前に、均一の外観が達成されるまで320研磨パッドを用いて手で研磨する。接着剤を適用し、試験試料を室温で組み立てる。

40

#### 【0062】

接着剤の反応性を、20 mmの直径の平行プレート、1 mmのプレート距離設定を用いる振動モードでのレオロジーによって測定する。測定を、0.062%の一定変形を伴い10 Hzで行う。複素粘度を時間に対してプロットし、粘度の勾配が30°を超えて変化する時間を反応性であると見なす。

#### 【0063】

各例において、複数の試験標本を調製する。23及び50%の相対湿度での1時間の硬化(RT硬化)後、及び別個に180秒IR硬化後の重ね剪断強度に関して、二重試料を評価する。180秒IR硬化において、試験標本をIR硬化機器内に配置し、接着剤の温度が上昇し、加熱プロセスの最後の10-20秒間100-110に到達するように

50

、180秒間IR源に曝露する。重ね切断強度を、FHM 8606.00.00または8606.04.00装着デバイスを備えるZwick 1435試験デバイスを使用して、DIN EN 527に従って試料上で測定し、IR加熱ステップが完了した5~10秒後に開始する。Eコート基材は、Cathoguard 500 eコーティング鋼パネル100×25×0.8mmである。Eコーティング基材をヘプタンで洗浄する。接着剤適用前の洗浄後の溶媒のフラッシュオフタイムは、5分である。100×45×2.2mmの寸法のCFRP基材を用いる複合繊維強化プラスチック(CFRP)基材を、洗浄または機械的前処理なしで、均一な光学的外観が達成または使用されるまで、湿潤CFRPパネル上で320研磨パッドを使用して手で研磨する。パネルを80℃で8時間連続して乾燥する。10×25×1.5mmの接着剤結合寸法を重ね切断標本のために使用する。23/50%の相対湿度での1時間の硬化時間後、または記載される熱加速硬化プロセスの後にそれぞれ、重ね切断標本を試験する。

10

## 【0064】

熱加速硬化に関して、組み立てられたCFRP-CFRP重ね切断標本をIR硬化機器内に組み立て後に配置する。重ね切断標本を1.5mmの結合高さ及び45×10mmの重複面積で構築する。IR源に曝露されたCFRP基材を、100-110℃の接着剤温度が10-20秒の期間中に達成されるような方法で、120秒硬化プロセス中に加熱する。

## 【0065】

## ポリオール部調製プロセス

以下の原料を組み合わせて、ブレンドし、2液手動分注ガンにおいて有用な、空気中の湿度を通さない容器中で保管する。ポリオール成分中、焼成白土は、実施例1ならびに比較例1及び3において43.5重量%の量で、かつ全ての他の実施例及び比較例において43.4で存在する。触媒量は、表3に示される。

20

## 【0066】

## 【表1】

表1-ポリオール成分

成分	重量%
ポリオールB	48.9
1,4-ブタンジオール	5
焼成白土	43.5または43.4*
被覆ヒュームドシリカ	1.5
分子ふるい	1.0
触媒A	変化する
触媒B	変化する
触媒C	変化する

30

40

## 【0067】

## イソシアネート成分

以下の原料を組み合わせて、ブレンドし、2液手動分注ガンにおいて有用な、空気中の湿度を通さない容器中で保管する。

50

【 0 0 6 8 】

【表 2】

表 2 - イソシアネート成分

成分	重量%
カーボンブラック	19
脂肪族ポリイソシアネート	5
液体メチレンジフェニルイソシアネート	22.5
プレポリマー	53.5

10

【 0 0 6 9 】

試験

ポリオール側及びイソシアネート側を1対1の比率で利用する。反応性をレオロジーによって測定する。1時間及び2時間の重ね剪断強度を、15 × 25 × 1.5 mmの接着寸法を有するeコーティング鋼基材を用いて測定する。重ね剪断熱硬化実験を、180秒の加熱サイクル、及び45 × 15 × 1.5 mmの接着寸法を有するDow CFK基材を用いて実行する。結果は、表3に集計される。表3中、Cは、比較例を意味する。C3～C6に関して、IR重ね剪断強度(MPa)の初期結果は、プリスターを示す。

【 0 0 7 0 】

結果は、表3に要約される。比較例Iは、0.05重量%のフェノールでブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン触媒と組み合わせた0.05重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒を含み、それは、1時間(1h)室温(23、RT)の1.82MPaの重ね剪断強度を示し、それは、>1MPaの必要とされる所望の取り扱い強度を上回る。試料が23において1か月間カートリッジ内で保管され、重ね剪断試験が反復される場合、1.02MPaの重ね剪断強度が認められ、44%の重ね剪断強度の損失に関係する。IR機器を用いて加熱することによって硬化を加速し、加熱プロセスの直後に重ね剪断強度を測定することによって、熱硬化性能を測定する。比較例IのIR重ね剪断強度は、1.86MPaであり、同様に>1MPaの必要とされる取り扱い強度を上回る。レオロジー反応性によって決定されるオープンタイムは、445秒であるが、しかしながら、>490秒の所望のオープンタイム反応性を下回る。比較例IIは、0.075重量%のフェノールでブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン触媒と組み合わせた0.05重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒を含む。より高い重量%のフェノールでブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エン触媒レベルは、より高い1時間のRT重ね剪断強度を提供するが、室温で1か月間材料を保管した後の重ね剪断強度の損失は、58%であり、0.86MPaの重ね剪断強度をもたらす。反応性は、所望の反応性を下回る435秒である。比較例IIIは、0.05重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒と、0.05重量%のカルボン酸でブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エンを有し、それは、450秒(要件を下回る)、ならびに1.48MPaの1h RT重ね剪断強度及び0.76MPaのIR重ね剪断強度(要件を下回る)をもたらす。比較例IVは、0.1重量%のカルボン酸でブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エンと共に0.04重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒を有し、より高い590秒の反応性をもたらしたが、0.5MPaの低い1h RT重ね剪断強度及び0.08MPaの低いIR重ね剪断強度をもたらす。より高いレベルの0.069重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒を0.1重量%のカルボン酸でブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エンと共に使用するが、しかしながら、反応性は、この場合もやはり、420秒で低く、1h RT重ね剪断強度は、1.64MPaで良好であるが、IR重ね剪断強度は、低い。比較例VIは、重量%のカルボン酸でブロックされた1,8-ジアザビシクロウンデカ-7-エンと組み合わせた0.05重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒を含み、425秒の低い反応性、良好な1h RT重ね剪断強度をもたらすが、0.48MPaの低い

20

30

40

50

I R重ね剪断強度をもたらす。

【 0 0 7 1 】

実施例 I において、0.05 重量%のジオクチルスズチオグリコレート触媒を、0.02 重量%のフェノールでブロックされた1,8-ジアザピシクロウンデカ-7-エン触媒及び0.05 重量%のカルボン酸でブロックされた1,8-ジアザピシクロウンデカ-7-エン触媒と組み合わせて使用する。この組み合わせは、500秒の反応性及び1.2 MPaの1時間RT重ね剪断強度を示す。また、熱硬化性能は、1.5 MPaのIR重ね剪断強度を有して良好である。実施例 I のこの触媒の組み合わせは、室温で1か月材料を保管した後に24%の重ね剪断強度の損失を示す。フェノールでブロックされた1,8-ジアザピシクロウンデカ-7-エン触媒レベルが、0.04 重量% (実施例 I) 及び0.06 重量% (実施例 3) までさらに増大したとき、反応性は、490秒であり、1時間RT重ね剪断強度はそれぞれ、1.34 及び1.52 MPaである。1か月の室温保管後の重ね剪断強度の損失は、実施例 1 及び2 に対してそれぞれ40 及び41%である。

【 0 0 7 2 】

【表 3】

表 3 結果

試験/実施例	C1	C2	C3	C4	C5	C6	1	2	3
触媒A重量%	.05	.05	.05	.04	.06	.05	.05	.05	.05
触媒B重量%	.05	.075	-	-	-	-	.02	.04	.06
触媒C重量%	-	-	.05	0.1	0.1	0.15	.05	.05	.05
TFT (分)	8.5	8	7	9.5	6.5	6	9.5	9	9
反応性 (秒) 初期	445	435	450	590	420	425	500	490	490
反応性 (秒) 7日間、RT	460	455	450	580	430	440	500	490	490
反応性 (秒) 1か月、RT	480	480	470	-	-	-	500	490	490
1h RT重ね剪断強度 (MPa) 初期	1.82	2.05	1.48	0.51	-	-	1.23	1.34	1.52
1h RT重ね剪断強度 (MPa) 7日間、RT	1.25	1.45	1.33	-	1.64	1.91	1.19	1.05	1.32
1h RT重ね剪断強度 (MPa) 1か月、RT	1.02	0.86	-	-	-	-	0.93	0.81	0.9
1h RT重ね剪断強度の損失、1か月、RT (%)	44	58	-	-	-	-	24	40	41
2h RT重ね剪断強度 (MPa) 初期	4.65	4.75	3.6	2.56	-	-	3.78	3.78	3.78
2h RT重ね剪断強度 (MPa) 7日間、RT	3.06	3.99	3.51	-	4.08	4.13	3.85	3.65	3.82
2h RT重ね剪断強度 (MPa) 1か月、RT	3.49	3.23	-	-	-	-	3.02	3.19	3.43
IR重ね剪断強度 (MPa) 初期	1.86	0.98	0.76	0.08	0.24	0.48	1.51	1.19	1.08
IR重ね剪断強度 (MPa) 7日間、RT	2.05	2.16	-	-	-	-	1.62	1.67	1.53
IR重ね剪断強度 (MPa) 1か月、RT	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-

【 0 0 7 3 】

2つの異なる第3級アミン塩触媒である、フェノールでブロックされた1,8-ジアザピシクロウンデカ-7-エン触媒及びカルボン酸でブロックされた1,8-ジアゾピシクロウンデカ-7-エン触媒と、スズ触媒 (ジオクチルスズチオグリコレート) との組み合わせは、オープンタイム (反応性) 室温硬化 (1h RT重ね剪断強度)、熱硬化 (IR重ね剪断強度)、ならびにその反応性を経時的に損失しないことによる強力な配合物 (室温で1か月材料を保管した後の1h RT重ね剪断強度の損失) の適切な組み合わせを

提供する。

【 0 0 7 4 】

本明細書で使用される場合、重量部は、具体的に言及される組成物の100重量部を指す。上記の出願において列挙されるいかなる数値も、任意のより低い値と任意のより高い値との間に少なくとも2単位の分離があるという条件で、1単位ずつ、より低い値からより高い値までの全ての値を含む。これらは、具体的に意図するものの例に過ぎず、列挙された最低値と最高値との間の数値の全ての可能な組み合わせが、本願において同様に明示的に述べられていると見なされるものである。特に明記しない限り、全ての範囲は、両方の終点及び終点間の全ての数を含む。範囲と関連した「約」または「およそ」の使用は、その範囲の両方の限界に適用する。したがって、「約20～30」は、少なくとも指定の終点を含めて、「約20～約30」を含むよう意図する。組み合わせを記載するための「から本質的になる」という用語は、特定される要素、原料、成分、またはステップ、及びその組み合わせの基本的な、かつ新規の特徴に実質的に影響を及ぼさない、かかる他の要素、原料、成分、またはステップを含む。本明細書の要素、原料、成分、またはステップの組み合わせを記載するための「備えること」または「含むこと」という用語の使用もまた、要素、原料、成分、またはステップから本質的になる実施形態を企図する。複数の要素、原料、成分、またはステップは、単一の一体的な要素、原料、成分、またはステップによって提供され得る。あるいは、単一の一体的な要素、原料、成分、またはステップは、別々の複数の要素、原料、成分、またはステップに分割されてもよい。要素、原料、成分、またはステップを記載するための「a」または「one」の開示は、追加の要素、原料、成分、またはステップを除外することを意図しない。

10

20

( 態 様 )

( 態 様 1 )

ポリオール成分と、イソシアネート成分と、を含む組成物であって、

a ) 前記ポリオール成分は、

i ) 400～2000のヒドロキシル当量及び2～4の公称ヒドロキシル官能価を有する1つ以上のポリオールと、

i i ) 1つ以上の脂肪族ジオール鎖延長剤と、

i i i ) 1つ以上の潜在性室温有機金属触媒と、を含み、

b ) 前記ポリイソシアネート成分は、

i v ) 1つ以上のポリイソシアネート化合物を含み、

前記ポリイソシアネート成分及び前記ポリオール成分は、約1.0～約1.8のイソシアネートインデックスにおいて接触し、v ) 1つ以上のカルボン酸でブロックされた環状アミジン化合物及びv i ) 1つ以上のフェノールでブロックされた環状アミジン化合物は、前記ポリオール成分または前記イソシアネート成分中に位置し、前記組成物は、2成分ポリウレタン接着剤組成物として有用である、組成物。

30

( 態 様 2 )

前記1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、スズ、亜鉛、またはビスマスを含有する、態様1に記載の組成物。

( 態 様 3 )

前記1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、亜鉛アルカノエート、ビスマスアルカノエート、ジアルキルスズアルカノエート、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物である、態様1または2に記載の組成物。

40

( 態 様 4 )

前記1つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、ジアルキルスズメルカプチド、ジアルキルスズビス(アルキルメルカプトアセテート)、ジアルキルスズチオグリコレート、またはこれらの混合物である、態様1～3のいずれか1項に記載の組成物。

( 態 様 5 )

前記1つ以上の環状アミジン化合物は、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ

50

カ - 7 - エン) または 1, 5 - ジアザピシクロ [ 4 . 3 . 0 ] ノン - 5 - エンを含む、態様 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 6 )

前記 1 つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、前記ポリオール成分の重量に基づき約 0 . 0 0 5 ~ 約 1 . 0 重量%の量で存在し、前記フェノールでブロックされた環状アミジンは、前記ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約 0 . 0 1 ~ 約 2 . 0 重量%の量で存在し、前記カルボン酸でブロックされた環状アミジンは、前記ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約 0 . 0 1 ~ 約 2 . 0 重量%の量で存在する、態様 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 7 )

前記ポリオール成分は、1 つ以上の粒子状充填剤を含有する、態様 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 8 )

前記ポリイソシアネート成分は、1 つ以上の粒子状充填剤を含有する、態様 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 9 )

4 0 0 ~ 2 0 0 0 のヒドロキシル当量及び 2 ~ 4 の公称ヒドロキシル官能価を有する前記 1 つ以上のポリオールは、前記ポリオール成分の約 3 5 ~ 約 8 0 重量%の量で存在し、前記 1 つ以上の鎖延長剤は、前記ポリオール成分の約 1 ~ 約 1 0 重量%の量で存在し、前記ポリイソシアネート化合物は、前記ポリイソシアネート成分の約 2 0 ~ 約 6 5 重量%以上の量で存在する、態様 6 に記載の組成物。

( 態様 1 0 )

前記 1 つ以上の潜在性室温有機金属触媒は、前記ポリオール成分の重量に基づき約 0 . 0 2 0 ~ 約 0 . 0 5 0 重量%の量で存在し、前記フェノールでブロックされた環状アミジンは、前記ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約 0 . 0 1 ~ 約 1 . 0 重量%の量で存在し、前記カルボン酸でブロックされた環状アミジンは、前記ポリオールまたはポリイソシアネート成分の重量に基づき約 0 . 0 1 ~ 約 1 . 0 重量%の量で存在する、態様 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 1 )

前記ポリオール成分及び前記イソシアネート成分を接触させた後の前記組成物のオープンタイムは、8 分以上である、態様 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 2 )

前記酸でブロックされたアミジン化合物は、1 ~ 2 4 個の炭素原子を有する脂肪族カルボン酸またはこれらの 2 つ以上の混合物でブロックされる、態様 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 3 )

前記アミジン化合物は、フェノール、置換フェノール、またはこれらの 2 つ以上の混合物でブロックされる、態様 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 4 )

前記ポリイソシアネート成分は、脂肪族イソシアネート及び芳香族イソシアネートの両方を含む、態様 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 5 )

前記粒子状充填剤は、前記ポリイソシアネート成分の重量の約 1 0 ~ 約 5 0 % を構成する、態様 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 6 )

前記粒子状充填剤は、前記ポリオール成分の重量の約 2 5 ~ 約 6 0 % を構成する、態様 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

( 態様 1 7 )

a ) 態様 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載のポリオール成分及びイソシアネート成分を接触させ、混合して、均一混合物を形成するステップと、

10

20

30

40

50

b) 前記混合物を第1の基材に適用するステップと、  
c) 第2の基材を前記第1の基材と接触させるステップであって、パートaの前記混合物は、前記第1の基材と前記第2の基材との間に配置されるステップと、  
d) 前記基材が動かされ得るように前記第1及び第2の基材が結合されるように、前記混合物が部分的に十分に硬化するような条件下で、前記混合物の一部分を熱に曝露するステップと、を含む、方法。

(態様18)

e) 前記2つの基材をある時間ある温度で加熱して、前記混合物を完全に硬化させて、前記2つの基材を一緒に結合するステップを含む、態様17に記載の方法。

(態様19)

前記熱は、赤外線加熱によってステップdで加えられる、態様17または18に記載の方法。

(態様20)

ステップdとeとの間の前記時間枠は、約24時間以上である、態様17~19のいずれか1項に記載の方法。

(態様21)

前記基材のうちの少なくとも1つは、繊維強化プラスチックである、態様17~20のいずれか1項に記載の方法。

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 62/316,677

(32)優先日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(31)優先権主張番号 62/316,680

(32)優先日 平成28年4月1日(2016.4.1)

(33)優先権主張国・地域又は機関  
米国(US)

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100147212

弁理士 小林 直樹

(72)発明者 ステファン・シュマトロツヒ

スイス連邦 ホルゲン ツェーハー - 8 8 1 0 パッハトーベルストラッセ 3

(72)発明者 ジョエル・カンツ

スイス連邦 ホルゲン ツェーハー - 8 8 1 0 パッハトーベルストラッセ 3

(72)発明者 セルジオ・グルンダー

スイス連邦 ホルゲン ツェーハー - 8 8 1 0 パッハトーベルストラッセ 3

審査官 松原 宜史

(56)参考文献 国際公開第2011/125310(WO, A1)

特表2014-502644(JP, A)

特開2002-003811(JP, A)

特開2011-231215(JP, A)

特開2007-238766(JP, A)

米国特許出願公開第2015/0013904(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10