

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6845161号  
(P6845161)

(45) 発行日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(24) 登録日 令和3年3月1日(2021.3.1)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8G 18/48 (2006.01)** C O 8 G 18/48 O 5 4  
**CO9J 175/08 (2006.01)** C O 9 J 175/08  
**CO9D 175/08 (2006.01)** C O 9 D 175/08

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2017-562266 (P2017-562266)	(73) 特許権者	502141050
(86) (22) 出願日	平成28年5月27日 (2016.5.27)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(65) 公表番号	特表2018-522965 (P2018-522965A)		エルシー
(43) 公表日	平成30年8月16日 (2018.8.16)		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(86) 国際出願番号	PCT/US2016/034564		, ミッドランド, エイチ エイチ ダウ
(87) 国際公開番号	W02016/196258		ウェイ 2211
(87) 国際公開日	平成28年12月8日 (2016.12.8)	(74) 代理人	100092783
審査請求日	令和1年5月14日 (2019.5.14)		弁理士 小林 浩
(31) 優先権主張番号	62/169,071	(74) 代理人	100095360
(32) 優先日	平成27年6月1日 (2015.6.1)		弁理士 片山 英二
(33) 優先権主張国・地域又は機関	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】疎水性ポリオール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

1つ以上のイソシアネートを含むイソシアネート成分であって、イソシアネート指数が90~150である、イソシアネート成分と、

ブレンドの総重量に基づいて5重量%~95重量%の第1のブチレンオキシド系ポリオール及びブレンドの総重量に基づいて5重量%~95重量%の第2のブチレンオキシド系ポリオールを含むブレンドを含むイソシアネート反応性成分であって、

前記第1のブチレンオキシド系ポリオールが200g/mol~1,000g/molの数平均分子量及び2~6の公称ヒドロキシル官能価を有し、

前記第2のブチレンオキシド系ポリオールが1,000g/mol超かつ8,000g/mol未満の数平均分子量及び2~4の公称ヒドロキシル官能価を有し、

前記ブレンドが前記イソシアネート反応性成分中のポリオールの総重量の少なくとも50重量%を占める、イソシアネート反応性成分と、の反応生成物を含む、硬化性組成物。

【請求項2】

前記第1のブチレンオキシド系ポリオールが、アルキレンオキシドの総重量に基づいて75重量%~100重量%のブチレンオキシドから誘導され、3の公称ヒドロキシル官能価を有する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記第2のブチレンオキシド系ポリオールが、2の公称ヒドロキシル官能価を有するポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレンポリオールまたは2の公称ヒドロキシル官能価

10

20

を有するポリオキシブチレン - ポリオキシエチレンポリオールである、請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記第 2 のブチレンオキシド系ポリオールが、 $1,500 \text{ g/mol} \sim 3,000 \text{ g/mol}$  の数平均分子量を有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

前記イソシアネート反応性成分中の前記第 1 のブチレンオキシド系ポリオールの重量パーセンテージの、前記イソシアネート反応性成分中の前記第 2 のブチレンオキシド系ポリオールの重量パーセンテージに対する比率が、 $0.1 \sim 3.5$  の範囲である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組成物。

10

【請求項 6】

前記イソシアネート反応性成分が、前記第 1 及び第 2 のブチレンオキシド系ポリオールとは異なるポリエーテルポリオールをさらに含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

前記イソシアネート成分が、1 重量% ~ 35 重量% のイソシアネート基含有量を有する、前記イソシアネート成分の総重量に基づいて 20 重量% ~ 100 重量% の 1 つ以上のイソシアネート末端プレポリマーを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含む、ポリウレタン系接着剤。

20

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の硬化性組成物を含む、ポリウレタン系コーティング。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施形態は、ポリウレタン系用途のための疎水性ポリオール、そのような疎水性ポリオールを組み込んだ（接着剤及びコーティング等の）ポリウレタン系用途、そのようなポリウレタン系用途を作製する方法、及びそのようなポリウレタン系用途を使用する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

熱硬化性ポリウレタンポリマーは、配合物成分の賢明な選択によって達成され得る広範囲の物理的及び機械的特性のために、様々な工業的用途において一般的に使用されている。しかし、ポリウレタン材料の長期性能及び耐久性は、高い周囲湿度に晒されることならびに / またはバルク水との直接的及び長期的接触によって悪影響を受ける可能性がある。特に、水は、ポリウレタン材料中のポリマー骨格を劣化させる可能性のある化学反応に加わる可能性があり、かつ / またはポリマーネットワークに可塑化効果を与え得る（例えば、引張り強度及び / または弾性率などの特性の低下をもたらす）と考えられている。したがって、高い周囲湿度に晒された後、かつ / またはバルク水との直接的及び長期的な接触によっても、得られた材料が向上した性能を提供する、接着剤及びコーティングなどのポリウレタン系用途を形成するための代替物が求められている。

40

【発明の概要】

【0003】

実施形態は、90 ~ 150 のイソシアネート指数で 1 つ以上のイソシアネートを含むイソシアネート成分と、5 重量% ~ 95 重量% の第 1 のブチレンオキシド系ポリオール及び 5 重量% ~ 95 重量% の第 2 のブチレンオキシド系ポリオールを含むブレンドを含むイソシアネート反応性成分と、の反応生成物を含む硬化性組成物を提供することによって実現され得る。第 1 のブチレンオキシド系ポリオールは、 $200 \text{ g/mol} \sim 1,000 \text{ g/mol}$  の数平均分子量及び 2 ~ 6 の公称ヒドロキシル官能価を有する。第 2 のブチレンオ

50

キシド系ポリオールは、1,000g/mol超かつ8,000g/mol未満の数平均分子量及び2~4の公称ヒドロキシル官能価を有する。ブレンドは、イソシアネート反応成分中のポリオールの総重量の少なくとも50重量%を占める。実施形態はまた、硬化性組成物を含むポリウレタン系接着剤を提供することによっても実現され得る。実施形態は、硬化性組成物を含むポリウレタン系コーティングを提供することによってさらに実現され得る。

【発明を実施するための形態】

【0004】

ポリウレタン系の用途を形成するための硬化性組成物は、一成分系または二成分系として調製してもよい。一方、一成分系は、すなわち単一成分として基材に塗布され、硬化させて基材上に接着剤層またはコーティングを形成する、予備成形された（予備反応した）硬化性ポリウレタン系組成物であってよい。二成分系は、基材に塗布する直前、最中、または後に別個の成分を合わせ、基材上で得られた反応混合物を硬化させてポリウレタン系接着剤層またはコーティングを形成する組成物であってよい。ポリウレタン系の用途は、当業者に理解されるように、接着剤、コーティング、シーラント、エラストマー、及び類似の用途を包含する。例示的な実施形態に従う硬化性組成物は、接着剤及びコーティングにおいて使用するために適切に配合される。

10

【0005】

硬化性組成物は、少なくともイソシアネート成分とイソシアネート反応性成分との反応生成物を含む。実施形態では、ポリイソシアネート及び/またはイソシアネート末端プレポリマーの形態の1つ以上のイソシアネートを含むイソシアネート成分。イソシアネート反応性成分は、少なくとも2つの異なるブチレンオキシド系ポリオールのブレンドを含む。ブチレンオキシド系ポリオールとは、ポリエーテルポリオールを形成するために使用されるアルキレンオキシドの総重量の少なくとも50重量%（すなわち、大部分）がブチレンオキシドであることを意味する。例えば、ブチレンオキシド系ポリオールは、少なくとも50重量%（少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、及び/または少なくとも90重量%）のブチレンオキシド含有量を有し、アルキレンオキシド含有量（存在する場合）の残部は、プロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシドであってよい。例えば、ブチレンオキシド系ポリオールは、全てブチレンオキシドポリオールであってよく、すなわち、アルキレンオキシド含有量の100重量%がブチレンオキシドである。ブチレンオキシド系ポリオールは、アルキレンオキシド含有量の合計に基づいて、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、及び/または少なくとも90重量%のブチレンオキシドを含むポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレンポリオールと、少なくとも5重量%のプロピレンオキシドの残部と、を含んでよい。

20

30

【0006】

イソシアネート成分

イソシアネート成分は、少なくとも1つのポリイソシアネート及び/または少なくとも1つのポリイソシアネートから誘導される少なくとも1つのイソシアネート末端プレポリマーを含む。例示的な実施形態では、イソシアネート成分は追加の添加剤を含むことができる。

40

【0007】

例示的なポリイソシアネートとしては、芳香族、脂環式、及び脂肪族ポリイソシアネートが挙げられる。例えば、当該技術分野で既知のポリイソシアネートを使用してよい。ポリイソシアネートの例としては、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）の4,4'-、2,4'-、及び2,2'-異性体、変性、ならびにそれらのブレンド（例えば、ポリマーまたはモノマーのMDIブレンド）；トルエン-ジイソシアネート（TDI）の2,4'-及び2,6'-異性体、変性、ならびにそれらのブレンド；m-及びp-フェニレンジイソシアネート、クロロフェニレン-2,4'-ジイソシアネート、ジフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアネート-3,3'-ジメチルジフェニル

50

、3-メチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、2,4,4'-トリイソシアナトジフェニルエーテル、エチレンジイソシアネート、ならびに1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。例えば、ピウレット、尿素、カルボジイミド、アロファネート、及び/またはイソシアヌレート基を含有する前述のポリイソシアネート基のいずれかの誘導体を使用してよい。

#### 【0008】

含まれる場合、イソシアネート末端プレポリマーは、プレポリマーの総重量に基づいて、1重量%~35重量%のイソシアネート基(NCO)含有量(例えば、5重量%~30重量%、10重量%~30重量%、15重量%~25重量%など)を有してよい。存在する場合、1つ以上のイソシアネート末端プレポリマーは、イソシアネート成分の20重量%~100重量%(例えば、20重量%~80重量%、30重量%~70重量%、40重量%~60重量%、45重量%~55重量%など)を占めてよく、及びイソシアネート成分の残部(存在する場合)は、1つ以上のポリイソシアネート及び/または少なくとも1つの添加剤であってよい。存在する場合、1つ以上のイソシアネート末端プレポリマーは、硬化性組成物の総重量の5重量%~30重量%(例えば、10重量%~25重量%及び/または15重量%~25重量%)を占めてよい。

#### 【0009】

プレポリマーは、別のイソシアネート成分と別のイソシアネート反応性成分(異なりかつ別個である硬化性組成物のイソシアネート成分及びイソシアネート反応性成分)との反応によって形成されてよく、イソシアネート成分は化学量論的過剰量で存在する。例えば、ポリオールが活性ヒドロキシル基を含有する場合、活性ヒドロキシル基とイソシアネート部分との反応は、ウレタン結合の形成をもたらし、そのようなプレポリマーは、ウレタン結合及びイソシアネート末端基の両方を含み得る。例えば、プレポリマーは、少なくとも1つのポリエーテルポリオールを用いてワンポット製法で調製することができる。一例として、プレポリマーの調製に使用されるポリエーテルポリオール(複数可)は、プロピレンオキシド、エチレンオキシド、及び/またはブチレンオキシドから誘導される。一例では、イソシアネート末端プレポリマーを形成するために使用されるポリエーテルポリオール(複数可)は、プロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシドのみを使用して調製し得る。

#### 【0010】

硬化性組成物のイソシアネート指数は90~150(例えば、90~130)である。イソシアネート指数とは、硬化性組成物中のイソシアネート基とポリウレタンポリマーを形成するための硬化性組成物中の活性水素原子との当量の比率に100を乗じたものを意味する。言い換えれば、イソシアネート指数は、イソシアネート(NCO)基のモル当量を、配合物中に存在するイソシアネート反応性水素原子の総モル当量で除したものに、100を乗じたものである。当業者に理解されるように、硬化性組成物中のイソシアネート基は、イソシアネート成分を介して提供されてよく、活性水素原子は、イソシアネート反応性成分を介して提供されてよい。

#### 【0011】

##### イソシアネート反応性成分

イソシアネート反応性成分は、少なくとも2つの異なるブチレンオキシド系ポリオール、すなわち、第1のブチレンオキシド系ポリオール及び第2のブチレンオキシド系ポリオールのブレンドを含む。第1のブチレンオキシド系ポリオールは、200g/mol~1,000g/mol(例えば、400g/mol~800g/mol、500g/mol~700g/mol、550g/mol~650g/molなど)の数平均分子量を有し、2~4の公称ヒドロキシル官能価を有する、比較的低分子量のポリオールである。第2のブチレンオキシド系ポリオールは、1,000g/mol超かつ8,000g/mol未満(例えば、1,000g/mol~7,000g/mol、1,000g/mol~5,000g/mol、1,000g/mol~4,000g/mol、1,500g/mol

10

20

30

40

50

mol ~ 3, 000 g/mol、1, 750 g/mol ~ 2, 500 g/mol など) の数平均分子量を有し、2 ~ 6 の公称ヒドロキシル官能価を有する、比較的高分子量のポリオールである。実施形態では、第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールのブレンドの総重量に基づいて、第1のブチレンオキシド系ポリオールは、5重量% ~ 95重量%の量で存在し、第2のブチレンオキシド系ポリオールは、5重量% ~ 95重量%の量で存在する。

#### 【0012】

例示的な実施形態では、ポリオール中のアルキレンオキシドの総重量に基づいて、第1のブチレンオキシド系ポリオールは、75重量% ~ 100重量%、85重量% ~ 100重量%、90重量% ~ 100重量%、及び/または95重量% ~ 100重量%のブチレンオキシドから誘導され得る(すなわち、75重量% ~ 100重量%、85重量% ~ 100重量%、90重量% ~ 100重量%、及び/または95重量% ~ 100重量%のブチレンオキシド含有量、を含む)。アルキレンオキシド含有量の残部は、プロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシドで占めてよい。例えば、第1のブチレンオキシド系ポリオールは、アルキレンオキシドの総重量に基づいて、75重量% ~ 100重量%のブチレンオキシドから誘導されてよく、3の公称ヒドロキシル官能価を有してよい。例えば、第1のブチレンオキシド系ポリオールは、ポリオキシブチレンポリオール、ポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレンポリオール、または3の公称ヒドロキシル官能価を有するポリオキシブチレン-ポリオキシエチレンであってよい。例示的な実施形態では、第1のブチレンオキシド系ポリオールの総重量に基づいて、ブチレンオキシド含有量は、75重量% ~ 100重量%及び/または80重量% ~ 100重量%であってよい。当業者に理解されるように、第1のブチレンオキシド系ポリオールの総重量の残部は、開始剤(例えば、3の公称ヒドロキシル官能価を有するポリオールを調製するために一般に知られている任意の開始剤)ならびに必要なに応じてプロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシドから誘導される。

#### 【0013】

第2のブチレンオキシド系ポリオールは、ポリオール中のアルキレンオキシドの総重量に基づいて、50重量% ~ 100重量%のブチレンオキシドから誘導されてよい(すなわち、ブチレンオキシド含有量の大部分を含む)。例えば、第2のブチレンオキシド系ポリオールは、50重量% ~ 90重量%、55重量% ~ 85重量%、60重量% ~ 80重量%、及び/または65重量% ~ 80重量%のブチレンオキシドから誘導されてよく、アルキレンオキシド含有量の残部はプロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシドである。例えば、第2のブチレンオキシド系ポリオールは、2の公称ヒドロキシル官能価を有するポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレンポリオールまたはポリオキシブチレン-ポリオキシエチレンポリオールであってよい。

#### 【0014】

第1のブチレンオキシド系ポリオールは、ポリオールの総アルキレンオキシド含有量の重量パーセントに基づいて、第2のブチレンオキシド系ポリオールより高いブチレンオキシド含有量を有してよい。第1のブチレンオキシド系ポリオールは、比較的低分子量のトリオールであってよく、第2のブチレンオキシド系ポリオールは、比較的高分子量のジオールであってよい。

#### 【0015】

イソシアネート反応性成分及び/または硬化性組成物において、第2のブチレンオキシド系ポリオールの重量パーセントに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの重量パーセントの比率は、0.1 ~ 5.0、0.1 ~ 4.0、0.1 ~ 3.5、及び/または0.2 ~ 3.0(慣例に従って小数第1位を四捨五入したもの)であってよい。例示的な実施形態では、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率は、得られた接着剤の機械的特性を変更し及び/または硬化性組成物を用いてコーティングし変化させてよい。第1のブチレンオキシド系ポリオールが第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して低い比率を有する組成物では、第1のブチレンオキシ

10

20

30

40

50

ド系ポリオールが第2のブチレンオキシド系ポリオールに対し比較的高い比率を有する類似の組成物と比較して、硬化生成物の引張り強度がより低く、硬化生成物の破断点伸び率がより高く、硬化生成物の推定ヤング率がより低く、での硬化ガラス転移温度はより低くてよい。例えば、比率が0.1~3.5の範囲のより高い端にあるとき、硬化性組成物の硬化生成物は、該比率が0.1~3.5の範囲のより低い端にあるときに比べて、より高い引張り強度、より低い破断点伸び率、より高いヤング率、及びより高いガラス転移温度を有し、該範囲のより低い端が該範囲のより高い端と重ならない。

【0016】

別の言い方をすれば、同じ組成物が調製される場合、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの变化した比率を除いて、硬化された引張り強度、硬化物の破断点伸び率、硬化物の推定ヤング率、及びでの硬化ガラス転移温度は、接着剤及び/またはコーティングの使用目的から変化し得る。当業者に理解されるように、同じ組成物によっては、第1のブチレンオキシド系ポリオール及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの重量部を変化させて第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールとの比率を調整することを除いて(組成物の総重量部はさらに、組成物の総重量に基づく重量パーセント値と共に変化し得る)、同じ成分が組成物中で使用され、同じ方法を使用して調製される組成物で、組成物中に使用される各成分の重量部は同じである、ことを意味する。

【0017】

したがって、組成物における第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの使用は、特定の意図される使用に適合する得られるポリウレタン製品の調製の融通性及び容易さを可能にする。特に、以下に述べるように、所望のポリウレタン製品(接着剤及び/またはコーティング)を達成するために、以下のように、少なくとも引張り強度、破断点伸び率、推定ヤング率、及びガラス転移温度のそれぞれを、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率を少なくとも変化させることによって、必要に応じて調製してもよい。当業者に理解されるように、ポリウレタン製品の最終引張り強度、破断点伸び率、推定ヤング率、及びガラス転移温度は、鎖延長剤、充填剤、接着促進剤など、さらに調整されてよい。実施例に示すように、このような添加剤を添加しても、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率の調整は、依然として所望の特性の正確な制御を可能にする。さらに、接着剤(接着促進剤など)に使用される添加剤の使用は、重ね剪断のような他の特性の正確な制御を可能にすることができる。

【0018】

例えば、最終生成物において比較的高い硬化引張り強度が望まれる場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して増加してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率が増加するにつれて、硬化接着剤またはコーティングの引張り強度もまた増加し得る。同様に、比較的低い硬化引張り強度が望まれる場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して減少してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して第1のブチレンオキシド系ポリオールとの比率が減少するにつれて、硬化接着剤またはコーティングの引張り強度も低下し得る。したがって、第1のブチレンオキシド系ポリオールと第2のブチレンオキシド系ポリオールとの比率は、同じ組成物において、得られた硬化生成物の引張り強度の制御を可能にする。このように、組成物中の第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの使用は、所望の引張り強度を有する得られるポリウレタン製品の調製の融通性及び容易さを可能にする。

【0019】

例えば、最終生成物中に比較的高い硬化破断点伸び率が所望される場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して減少してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシ

10

20

30

40

50

ド系ポリオールが減少するにつれて、硬化接着剤またはコーティングの破断点伸び率もまた増加し得る。同様に、比較的低い破断点伸び率が所望される場合（例えば、より高い硬化引張り強度を可能にする）、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して相対的に増加させることができ、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率が増加するにつれて、硬化接着剤またはコーティングの破断点伸び率もまた増加し得る。したがって、同じ組成物中の第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率は、得られた硬化生成物の破断点伸び率の制御を可能にする。このように、組成物中の第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの使用は、所望の破断点伸び率を有し得るポリウレタン生成物の調製の融通性及び容易さを可能にする。

10

#### 【0020】

例えば、最終生成物において比較的高い推定ヤング率が所望される場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して増加してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率が増加するにつれて、硬化接着剤またはコーティングのヤング率もまた増加し得る。同様に、比較的低いヤング率が所望される場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して減少してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率が減少するにつれて、硬化接着剤またはコーティングのヤング率も低下し得る。したがって、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールとの比率は、同じ組成物において、得られた硬化生成物の推定ヤング率を制御することを可能にする。このように、組成物中の第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの使用は、所望の推定ヤング率を有する得られるポリウレタン製品の調製の融通性及び容易さを可能にする。

20

#### 【0021】

例えば、最終生成物において比較的高いガラス転移温度が所望される場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して増加してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率が増加するにつれて、硬化接着剤またはコーティングのガラス転移温度もまた上昇し得る。同様に、比較的低いガラス転移温度が所望される場合、第1のブチレンオキシド系ポリオールの量は、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対して減少してもよく、すなわち、第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率が減少するにつれて、硬化接着剤またはコーティングのガラス転移温度も低下し得る。したがって、同じ組成物中の第2のブチレンオキシド系ポリオールに対する第1のブチレンオキシド系ポリオールの比率は、得られた硬化生成物のガラス転移温度を制御することを可能にする。このように、組成物中の第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの使用は、所望のガラス転移温度を有する得られるポリウレタン製品の調製の融通性及び容易さを可能にする。

30

#### 【0022】

第1のブチレンオキシド系ポリオールと第2のブチレンオキシド系ポリオールとのブレンドは、イソシアネート反応性成分中のポリオールの総重量の少なくとも50重量%を占める（例えば、遊離ポリオール形態中に存在し硬化性組成物に添加され、遊離ポリオール形態はイソシアネート成分中のイソシアネート末端プレポリマーの使用に基づいて存在する任意のポリオールを排除する）。例えば、第1のブチレンオキシド系ポリオールと第2のブチレンオキシド系ポリオールとのブレンドは、硬化性組成物に添加されたイソシアネート反応性成分の総重量及び/または遊離ポリオール形態の総重量の55重量%～100重量%、60重量%～100重量%、65重量%～100重量%、70重量%～100重量%、75～100重量%、80重量%～100重量%、85重量%～100重量%、90重量%～100重量%、及び/または95重量%～100重量%を占め得る（例えば、

40

50

イソシアネート成分に含まれる任意のイソシアネート末端プレポリマーと共に添加され得る過剰のポリオールを排除する)。

【0023】

第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールは、2～8(例えば、2～6、2～4など)の活性水素原子を有する開始剤に少なくともブチレンオキシドを添加することを含む重合反応によって調製することができる。ブチレンオキシド系ポリオールが全てBOポリオール(すなわち、全てのブチレンオキシドポリオール)である場合、ポリオールの形成にはプロピレンオキシド及びエチレンオキシドは使用されない。ポリオールがBO/POコポリマーポリオール(例えば、ブチレンオキシド/プロピレンオキシドコポリマーポリオール)のようなコポリマーポリオールである場合、重合反応は、少なくとも2つの異なるアルキレンオキシド(例えば、BO及びPO)を2～8の活性水素原子を有する開始剤に添加することを含む。コポリマーポリオールは、混合オキシドコポリマーまたはブロックコポリマーであってもよい。例えば、BO/POコポリマーポリオールは、外部BOブロックを有するPOの内部ブロックを有することができる。ポリオールを形成するための重合反応の触媒は、アニオン性であってもカチオン性であってもよい。例示的な触媒には、例えば、KOH、CsOH、三フッ化ホウ素、及びヘキサシアノコバルト亜鉛または第四級ホスファゼニウム化合物などの二重金属シアン化物錯体(DMC)触媒が含まれる。

10

【0024】

存在する場合、イソシアネート反応性成分中の全ポリオール(例えば、硬化性組成物中に存在する遊離ポリオール)の残部は、少なくとも1つのポリエーテルポリオール及び/またはポリエステルポリオールを含んでよい。ポリエーテルポリオール及び/またはポリエステルポリオールは、ブチレンオキシドから誘導されなくてもよい。例えば、イソシアネート反応性成分は、第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールのブレンドに加えて、プロピレンオキシド及び/またはエチレンオキシド系ポリエーテルポリオールである追加のポリエーテルポリオールを含んでよい。追加のポリエーテルポリオールは、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレンポリオール、またはポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールであってもよい。追加のポリエーテルポリオールは、2～6の公称ヒドロキシル官能価及び200g/mol～10,000g/molの数平均分子量を有してよい。例示的な実施形態では、接着剤組成物またはコーティング組成物は、低分子量(例えば、100g/mol～800g/mol)の2重量%～20重量%(例えば、5重量%～15重量%など)及び低い公称官能価(例えば、2～3)のポリオキシプロピレンポリオール及び/またはポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンポリオールを含む。

20

30

【0025】

イソシアネート反応性成分は、ポリブタジエン、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(PTMEG)、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリオキシプロピレン、及び/またはポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンなどの第1級ヒドロキシル含有アルコールをさらに含むことができる。

【0026】

添加剤

得られた接着剤またはコーティングの特性を調整するために、硬化性組成物に種々の添加剤を添加することができ、例えば、当業者に既知の添加剤を使用することができる。添加剤は、イソシアネート成分及び/またはイソシアネート反応性成分の一部として添加されてもよい。例示的な添加剤は、触媒、鎖延長剤、接着促進剤、水分捕捉剤、硬化剤、pH中和剤、可塑剤、相溶化剤、充填剤(機能性充填剤、シリカ系充填剤、及び鋳物系充填剤など)、顔料/染料、ならびに/または架橋剤を含む。

40

【0027】

少なくとも1つの触媒を含む触媒成分を添加してよく、例えば、イソシアネート反応性成分に添加してよい。例えば、触媒成分は、スズ及び/またはアミン系触媒を有してよく、イソシアネート反応性成分の総重量の5重量%未満を占める。例えば、市販の触媒を用

50

いてよい。触媒は、0.0015重量%～5重量%（例えば、0.01重量%～1.0重量%など）のような少量で使用してよい。触媒の例としては、第三級アミン、スズカルボキシレート、有機スズ化合物、第三級ホスフィン、様々な金属キレート、及び/または強酸の金属塩（例えば塩化第二鉄、塩化第二スズ、塩化第一スズ、三塩化アンチモン、硝酸ビスマス、及び塩化ビスマス）が挙げられる。

#### 【0028】

少なくとも1つの鎖延長剤を含む鎖延長剤成分を添加してよく、例えば、イソシアネート反応性成分に添加してよい。含まれる場合、鎖延長剤成分は、イソシアネート反応性成分の1重量%～25重量%（例えば、1重量%～20重量%、1重量%～15重量%、1重量%～12重量%、2重量%～12重量%など）を占めてもよい。例示的な鎖延長剤として、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、2-エチルヘキサンジオール、エチレングリコール、及びジエチレングリコールが挙げられる。

10

#### 【0029】

少なくとも1つの接着促進剤を含む接着促進剤成分を添加してよく、例えば、イソシアネート反応性成分に添加してよい。例えば、接着促進剤成分は、少なくとも1つのシラン系接着促進剤を含んでよい。含まれる場合、任意の接着促進剤は、イソシアネート反応性成分の総重量の5重量%未満を占めてよい。

#### 【0030】

少なくとも1つの水分捕捉剤を含む水分捕捉剤成分を添加してよく、例えば、イソシアネート反応性成分に添加してよい。含まれる場合、水分捕捉剤成分は、1重量%～20重量%（例えば、1重量%～15重量%、1重量%～10重量%、1重量%～5重量%、2重量%～5重量%など）を占めてよい。例示的な水分捕捉剤としては、ゼオライトまたはモレキュラーシーブ、反応性シラン（例えば、ビニルトリアルコキシシラン）、及びミネラル（例えば、酸化カルシウム）が挙げられる。

20

#### 【0031】

充填剤は、所望のレオロジー特性、機械的補強、耐薬品性及び/またはコストを低減するために存在してもよい。充填剤は、イソシアネート反応性成分及び/またはイソシアネート成分に添加されてもよい。充填剤の例としては、タルク、二酸化チタン、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、シリカ、マイカ、ウォラストナイト、フライアッシュ、金属粒子、カーボンブラック、グラファイト、高融点有機ポリマー、及び/または補強材などの無機粒子材料が挙げられる。充填剤はまた、強化剤タイプの充填剤を含み、特定の特性を付与するために使用され得る、例えば、フレークまたは粉碎したガラス及び/またはヒュームドシリカを含む。充填剤は、硬化性組成物の90重量%までを構成することができる。

30

#### 【0032】

可塑剤が存在してもよい。存在する場合、可塑剤は、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)ポリマーと混合してよく、例えば、ポリイソシアネートとの混合を促進し粘度を低下させて、典型的にはるかに低い粘度を有する。可塑剤は、より高い充填剤使用量を可能にし、コストを低減し、及び/または弾性率を減少させ得る。適切な可塑剤の例としては、モノカルボン酸の液体(25で)エステル及び約300までの分子量を有するジカルボン酸のジエステルが挙げられる。

40

#### 【0033】

顔料及び/または染料が存在してもよく、例えば、二酸化チタン及び/またはカーボンブラックを用いて色特性を付与してもよい。他の添加剤としては、例えばUV安定剤、酸化防止剤、及び所望の特性に依存して独立して使用され得る空気放出剤が挙げられる。

#### 【0034】

##### 硬化性組成物

硬化性組成物の混合及び塗布は、任意の簡便な方法で行うことができる。原材料が2つの成分（例えば、別個のイソシアネート成分及びイソシアネート反応性成分）に配合される場合、成分は、周囲温度または任意の所望の高温で結合され、基材及び/または基材の

50

間に堆積され、反応させて硬化させる。成分の混合は、特定の用途及び利用可能な装置に依存して、任意の都合のよい方法で行ってよい。成分の混合は、バッチ式で、手で、または様々な種類のバッチ式混合装置を用いて混合した後、吹き付け、はけ塗り、注ぎ込み、ビーズの塗布及び/または他の適切な方法で塗布してよい。2つの成分は、別個のカートリッジにパッケージ化され、同時に静的混合装置を通して分配され、それらを混合して、典型的にはビーズとして表面上に適用してよい。例示的な実施形態では、ワンショット合成システムは、硬化性組成物を調製するために有用であり得る。

【0035】

接着剤及びコーティングのための配合物は、被着材/基材の物理的特性に基づいて選択される。例示的な被着材/基材としては、金属、プラスチック、木材、天然石及び鉱物、紙製品、ならびに繊維が挙げられる。硬化性組成物に使用される成分は、広範囲の機械的及び熱的特性を提供することが望ましい。これらの成分はまた、低い粘度を提供し得る。

10

【0036】

硬化性組成物に関して、ブチレンオキシド系ポリオールブレンドを使用して形成される接着剤及びコーティングは、依然として所望の熱的及び/または機械的特性を実現しながら、水の取り込みに対して良好な耐性を提供し得ることが見出された。例えば、硬化性組成物は、第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの疎水性の性質に基づいて得られた硬化生成物の改善された熱的及び/または機械的特性を提供することができる。比較する分子量及び官能性の非疎水性ポリオールを使用して調製されたポリマーと比較して、水の取り込み及び可塑性に対する改善された耐性の証明を提供する湿潤老化試験を通して、第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの疎水性の性質が実証され得る。さらに、第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールの使用は、例えば非疎水性ポリオール(全てのプロピレンオキシド系ポリオールなど)を用いて調製された類似の配合物と比較した場合、重要な性能特性に悪影響を及ぼさない。

20

【0037】

例えば、ポリウレタン系接着剤は、本明細書中で考察される実施形態に従う硬化性組成物を含む、及び/または本質的に一致している。ポリウレタン系コーティングは、本明細書中で考察される実施形態に従う硬化性組成物を含み、及び/または本質的に一致している。

【0038】

他に指示がない限り、全ての部及びパーセンテージは重量による。他に指示がない限り、分子量の全ての値は数平均分子量に基づく。

30

【実施例】

【0039】

実施例で使用されている材料の概説は以下の通りである。

【0040】

[表]

- BOポリオール1 3の公称ヒドロキシル官能価、約275～295mg KOH/gのヒドロキシル価、及び約600g/molの数平均分子量を有するブチレンオキシドの少なくとも大部分から誘導されたブチレンオキシド系ポリエーテルポリオール (The Dow Chemical CompanyからVORAPEL (商標) T5001として入手可能)。
- BOポリオール2 2の公称ヒドロキシル官能価、約56mg KOH/gのヒドロキシル価、約2000g/molの数平均分子量を有し、ポリオールを形成するために使用されるアルキレンオキシドの総量に基づいて大部分のブチレンオキシドから誘導されたブチレンオキシド系ポリエーテルポリオール (The Dow Chemical CompanyからVORAPEL (商標) D3201として入手可能)。
- イソシアネート ポリカルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートである変性MDI (The Dow Chemical CompanyからISONATE (商標) 143Lとして入手可能)。
- 鎖延長剤 ジプロピレングリコール系鎖延長剤の溶液 (Sigma-Aldrich (登録商標) から入手可能)。
- 添加剤1 水分捕捉剤 (The Dow Chemical CompanyからVORATRON (商標) EG 711)として入手可能)。
- 添加剤2 有機スズ触媒 (Air ProductsからDABCO (登録商標) T-131として入手可能)。
- 添加剤3 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの溶液、接着促進剤 (Sigma-Aldrich (登録商標) から入手可能)。
- 添加剤4 焼成したカオリン粘土の機能性充填剤 (KaMin Performance MaterialsからKaMin 100Cとして入手可能)。
- 添加剤5 ヒュームドシリカ製品 (CabotからCab-O-Sil (登録商標) TS-720として入手可能)。

## 【0041】

以下の表1、表2、及び表3を参照すると、実施例1～15は、接着剤及び/または以下のおおよその配合物に従って調製され、該配合物は接着剤及び/またはコーティングとして使用可能であってよい。実施例1～15に関して、BOポリオール1のBOポリオール2に対する少なくとも様々な比率、及び様々な量の鎖延長剤、例えば、広い範囲のヤング率及びガラス転移温度、を使用して、広い範囲の機械的及び熱的特性が達成可能であることが実証されている。特に、当業者に理解されるように、所望の機械的及び熱的特性は、配合物の意図された使用に基づいて変化し得る。

## 【0042】

実施例1～15は、最初に、ポリオール、任意の鎖延長剤、及び添加剤をFlackTek Speed Mixer (商標) 混合カップ中において2100rpmで40秒間予

10

20

30

40

50

備混合して混合物をブレンドし形成することによって調製される。次に、イソシアネートをブレンドした混合物に加え、得られた混合物を2100rpmで40秒間混合する。次いで、得られた混合物を、大気中に開放したままにした平らな円形の型に注ぎ、硬化プロセスを開始する。これらのブランクは、室温（約22℃）で約4時間硬化させ、続いて80℃で約2時間後硬化させる。表1～3を参照すると、硬化サンプルの引張り強度値、破断点伸び率、及びヤング率値は、ASTM D-1708に従って決定される。硬化サンプルのガラス転移温度は、動的機械的分析を用いて決定され、損失係数ピークが最大に達する温度として割り当てられる。

【0043】

配合物の変化形態

BOポリオール2を使用しないBOポリオール1の使用に基づく第1の比較例は、接着剤またはコーティングとして使用するために一般に求められている機械的特性よりも低い機械的特性を有すると判断される（すなわち、接着剤またはコーティングとして最適に使用するには高い粘着性）。BOポリオール1を使用しないBOポリオール2の使用に基づく第2の比較例は、接着剤またはコーティングとして使用するために一般に求められているヤング率を超える（すなわち、接着剤またはコーティングとして最適に使用するには非常に脆い/ガラス質）。

【0044】

以下の表1を参照すると、鎖延長剤を除いた実施例1～5は、表1のおおよその配合物に従って調製され、配合物中のBOポリオール1のBOポリオール2に対する比率は0.2～3.0に変化する。

【0045】

10

20

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
成分 (重量%)					
BOポリオール 1	11.6	21.5	30.1	37.7	44.3
BOポリオール 2	65.6	50.2	36.9	25.1	14.8
イソシアネート	19.0	24.5	29.2	33.4	37.1
鎖延長剤	--	--	--	--	--
添加剤 1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
添加剤 2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
特性					
比率 BOポリオール 2 に対する BOポリオール 1	0.2	0.4	0.8	1.5	3.0
平均ポリオール官能値	2.5	2.7	2.8	2.9	2.9
イソシアネート指数	105	105	105	105	105
硬化引張り強度 (psi)	314	569	1467	2451	4394
硬化破断点伸び率	223	180	175	134	50
硬化ヤング率 (推定 psi)	249	574	5619	72,353	196,157
硬化ガラス転移温度 (°C における T <sub>g</sub> )	-19	1	22	34	48

## 【0046】

以下の表 2 を参照すると、鎖延長剤の 2.7 重量% ~ 4.7 重量% (使用される配合物の全部に基づいて 1.11 重量部) を含む実施例 6 ~ 10 が、表 2 中のおおよその配合物に従って調製され、配合物中の BO ポリオール 1 の BO ポリオール 2 に対する比率は 0.2 ~ 3.0 に変化する。

## 【0047】

【表 2】

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
成分 (重量%)					
BOポリオール1	10.6	19.1	26.3	32.2	37.4
BOポリオール2	59.8	44.8	32.1	21.6	12.6
イソシアネート	23.1	29.1	34.0	38.2	41.4
鎖延長剤	2.7	3.2	3.8	4.2	4.7
添加剤 1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.9
添加剤 2	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
特性					
比率					
BOポリオール2に対するBOポリオール1	0.2	0.4	0.8	1.5	3.0
平均ポリオール官能値	2.5	2.7	2.8	2.9	2.9
イソシアネート指数	105	105	105	105	105
硬化引張り強度 (psi)	472	1485	2694	2990	6495
硬化破断点伸び率	293	262	185	77	46
硬化ヤング率 (推定 psi)	322	1712	39,210	149,512	218,845
硬化ガラス転移温度 (℃における Tg)	-9	14	31	46	56

## 【0048】

以下の表 3 を参照して、鎖延長剤の 6.6 重量% ~ 10.6 重量% (使用した配合物の全部を基準として 2.22 重量部) を含む実施例 11 ~ 15 を、表 3 のおおよその配合物に従って調製し、配合物中の BOポリオール 1 の BOポリオール 2 に対する比率は 0.2 ~ 3.0 に変化する。

## 【0049】

10

20

30

40

【表 3】

	実施例 1 1	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
成分 (重量%)					
BOポリオール 1	9. 0	1 5. 7	2 1. 0	2 5. 1	2 8. 4
BOポリオール 2	5 1. 0	3 6. 7	2 5. 5	1 6. 7	9. 5
イソシアネート	2 9. 6	3 5. 8	4 0. 6	4 4. 5	4 7. 6
鎖延長剤	6. 6	8. 0	9. 0	9. 9	1 0. 6
添加剤 1	3. 8	3. 8	3. 9	3. 8	3. 9
添加剤 2	< 0. 0 1	< 0. 0 1	< 0. 0 1	< 0. 0 1	< 0. 0 1
特性					
比率 BOポリオール 2 に対する BOポリオール 1	0. 2	0. 4	0. 8	1. 5	3. 0
平均ポリオール官能値	2. 5	2. 7	2. 8	2. 9	2. 9
イソシアネート指数	1 0 5	1 0 5	1 0 5	1 0 5	1 0 5
硬化引張り強度 (p s i)	1 3 6 8	2 7 7 2	3 6 3 3	5 8 6 6	7 6 9 0
硬化破断点伸び率	3 4 0	2 1 2	1 5 8	4 2	2 1
硬化ヤング率(推定 p s i)	1 1 3 2	4 1, 6 6 4	1 2 5, 4 6 2	2 2 4, 5 1 9	2 3 5, 0 1 1
硬化ガラス転移温度 (°Cに おける T g)	1 0	4 3	5 6	6 0	7 0

## 【 0 0 5 0 】

表 1 ~ 3 に示されているように、BOポリオール 1 の BOポリオール 2 に対する比率が増加すると、硬化引張り強度が増加し、硬化破断点伸び率が減少し、硬化ヤング率が増加し、及び硬化ガラス転移温度の上昇が実現される。したがって、BOポリオール 1 の BOポリオール 2 に対する比率（例えば、鎖延長剤の量などのその他の要因）を調節することによって、様々な材料タイプを調製することができる。例えば、BO系トリオール（例えば、低分子量）に対してBO系ジオール（例えば、高分子量）の量を変化させることにより、種々の材料を調製することができる。約 3 0 0 ~ 7 0 0 0 p s i の範囲の引張り強度が観察され、約 3 0 0 % ~ 2 0 % の破断点伸び率が観察され、及び / または - 1 9 ~ 7

10

20

30

40

50

0 の低いガラス転移温度が観察され得る。

【0051】

接着剤配合物

表4を参照すると、以下の実施例16、17、及び18は、それぞれ実施例11、12、及び13の配合物を用いて調製される。特に、実施例16、17、及び18は、接着促進剤を配合物に添加することによって接着性を評価し、冷間圧延鋼及びアルミニウム基材に関して硬化サンプルに対し重ね剪断試験を実施する。実施例16は、実施例16の総重量に基づいて、上記表3の実施例11に対応し、約0.01重量%の添加剤3を添加したものである。実施例17は、実施例17の総重量に基づいて、上記表3の実施例12に対応し、約0.01重量%の添加剤3を添加したものである。実施例18は、実施例18の総重量に基づいて、上記表3の実施例13に対応し、約0.01重量%の添加剤3を添加したものである。重ね剪断は、ASTM D-1002に従って測定される。

10

【0052】

【表4】

	実施例16	実施例17	実施例18
冷間圧延鋼に対する重ね剪断接着力 (p s i)	156	688	1712
アルミニウムに対する重ね剪断接着力 (p s i)	192	896	1496

20

【0053】

表4に示すように、BOポリオール2に対するBOポリオール1の比率が増加(0.2~0.8)するにつれて、重ね剪断も増加する。したがって、添加剤として接着促進剤を添加しても、BOポリオール2に対するBOポリオール1の比率を変えることにより、得られた接着剤の特性を調整することができる。

【0054】

以下の表5を参照すると、実施例17に記載の組成物を用いてさらなる接着試験のために実施例19、20、及び21が調製され、追加の添加剤を含むようさらに変性され、3つの異なるイソシアネート指数(すなわち、105、110、及び120)でのアルミニウム基材による重ね剪断試験を可能にする。一方、当業者に理解されるように、イソシアネート指数は、他の成分の量を変化させることなく、使用されるイソシアネートの量を変化させることによって変化する。さらに、実施例19、20、及び21は、19.0重量部の添加剤4(実施例19、20、及び21の総重量に基づいて約39~40重量%)及び0.3重量部の添加剤5(実施例19、20、及び21の総重量に基づいて0.01重量%未満)をさらに追加することで調製される。

30

【0055】

【表5】

	実施例19	実施例20	実施例21
イソシアネート指数	105	110	120
アルミニウムに対する重ね剪断接着力 (p s i)	1117	1318	1543

40

【0056】

表5を参照すると、アルミニウム基材の重ね剪断接着性の改善は、イソシアネート指数105と比較してイソシアネート指数120において実現することができる。

50

## 【 0 0 5 7 】

## 湿潤老化

BOポリオールを含む配合物（例えば、接着剤配合物）を使用することの有用性は、硬化したシステムで実施される湿潤老化試験によって実証され得る。

## 【 0 0 5 8 】

湿潤老化試験の実施例では、次の追加成分を使用する。

## 【 0 0 5 9 】

## [ 表 ]

ポリオールA	約450g/molの数平均分子量を有するプロピレンオキシド系トリオール(The Dow Chemical CompanyからVORANOL(商標)CP 450として入手可能)。	10
ポリオールB	約2000g/molの数平均分子量を有するプロピレンオキシド系ジオール(The Dow Chemical CompanyからVORANOL(商標)220-056として入手可能)。	
POポリオール1	約212g/molの数平均分子量を有するプロピレンオキシド系ジオール(The Dow Chemical CompanyからVORANOL(商標)220-530として入手可能)。	20
プレポリマー	約23.0重量%のNCO(イソシアネート部分)含有量を有する変性ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)系プレポリマー(The Dow Chemical CompanyからISONATE(商標)181として入手可能)。	
添加剤6	ポリウレタン触媒(ShepherdからBiCAT(登録商標)8として入手可能)。	
添加剤7	ポリウレタン添加剤の加工添加剤/相溶化剤(ALTANAのBYK(登録商標)P9908として入手可能)。	30
添加剤8	炭酸カルシウムを基準とする充填剤(Specialty MineralsのULTRA-PFLEX(登録商標)として入手可能)。	

## 【 0 0 6 0 】

以下の表6を参照すると、実施例22はBO-ポリオール系システムであり、比較例AはBO-ポリオール系システムと同様の分子量のポリオールを含む全てのPO-ポリオール系システムである。実施例22及び比較例は、表6のおおよその配合物に従って調製される。さらに、実施例1~15について記載したのと同じ方法を用いて、実施例22及び比較例Aを調製し、硬化させる。次に、湿潤老化試験のために、得られたサンプルを水中に25で15日間完全に浸漬する。引張り強度、推定ヤング率、及び湿潤老化後の質量の変化を記録し、データを表6に要約する。

## 【 0 0 6 1 】

10

20

30

40

【表 6】

	実施例 2 2	実施例 A
成分 (重量パーセント)		
BOポリオール 1	14.3	--
ポリオール A	--	11.2
BOポリオール 2	31.6	--
ポリオール B	--	32.7
POポリオール 1	12.0	12.4
イソシアネート	18.9	19.6
プレポリマー	18.9	19.6
添加剤 1	4.3	4.5
添加剤 6	<0.01	<0.01
特性		
引張り強度保持力%	84	64
初期引張り強度	3842	4508
25℃で15日間の湿潤老化後の引張り強度 (psi)	3228	2906
ヤング率の保持率%	76	63
初期推定ヤング率 (psi)	119,073	142,561
25℃ (psi) で15日間の湿潤老化後の推定ヤング率	90,433	90,560
25℃で15日間の湿潤老化後の質量変化%	1.2	2.2

## 【0062】

表 6 を参照すると、湿潤時間経過後に引張り強度、ヤング率、及び質量の変化が記録されている。実施例 2 2 は、比較例 A と比較して、約 20% の初期引張り強度及び約 13% の初期引張り係数を保持する。実施例 2 2 はまた、比較例 A の約半分の水を吸収する。この理論に拘束されるつもりはないが、比較例 A で観察された湿潤時間経過後の機械的特性の急激な低下は、サンプル中のより高い水吸収によって引き起こされる可塑化に起因する可能性がある。したがって、実施例 2 2 における BO ポリオール 1 及び BO ポリオール 2 のブレンドの使用は、同等の当量及び官能性の非疎水性ポリエーテルポリオールを使用し

10

20

30

40

50

て調製された材料と比較して、水浸入及び可塑化に対するより高い耐性を有することが示される。

【 0 0 6 3 】

以下の表 7 を参照すると、実施例 2 3 及び比較例 B は、それぞれ追加の充填剤、接着促進剤、及び相溶化剤を含む実施例 2 2 及び比較例 A と同様である。特に、実施例 2 3 は、約 0 . 7 9 重量部の添加剤 3 ( 約 0 . 2 重量 % )、0 . 3 4 重量部の添加剤 5 ( 0 . 0 1 重量 % 未満 )、0 . 1 5 重量部の添加剤 7 ( 0 . 0 1 重量部未満 % )、及び 1 6 . 3 3 重量部の添加剤 8 ( 約 3 7 . 1 重量 % ) を含み、重量パーセント値は実施例 2 3 の総重量に基づく。比較例 B は、約 0 . 7 6 重量部の添加剤 3 ( 約 0 . 2 重量 % )、0 . 3 3 重量部の添加剤 5 ( 0 . 0 1 重量 % 未満 )、0 . 1 4 重量部の添加剤 7 ( 0 . 0 1 重量 % 未満 )、及び 1 5 . 7 7 重量部の添加剤 8 ( 約 3 7 . 1 重量 % ) を含み、重量パーセント値は比較例 B の総重量に基づく。

【 0 0 6 4 】

【表 7】

	実施例 2 3	実施例 B
基材	重ね剪断 ( p s i )	重ね剪断 ( p s i )
冷間圧延鋼	1 4 0 0	1 2 9 3
アルミニウム	1 2 5 6	1 0 9 5
ABS	5 5 4	5 6 6
ポリ塩化ビニル	9 3 8	8 8 0
ポリスチレン	5 1 4	5 1 4

【 0 0 6 5 】

表 7 を参照すると、重ね剪断試験は、5 つの異なる基材、すなわち冷間圧延鋼ベースの基材、アルミニウムベースの基材、ABS ベースの基材 ( アクリロニトリル - ブタジエン - スチレン系基材 )、ポリ塩化ビニル系基材、及びポリスチレン系基材を使用して実施する。重ね剪断試験は、冷間圧延鋼及びアルミニウム系基材については ASTM D - 1 0 0 2 に従って、ABS、ポリ塩化ビニル、及びポリスチレンベースの基材については ASTM D - 3 1 6 3 に従って、測定される。アルミニウム及び冷間圧延鋼の被着材は、ACT 試験パネルから得られ、それぞれの接着剤を塗布する前に 2 - ブタノンで拭き取られる。プラスチック被着体を中程度のグリットサンドペーパーで軽く擦過し、それぞれの接着剤を塗布する前にメタノールで拭き取る。

【 0 0 6 6 】

実施例 2 3 及び比較例 B については同等の重ね剪断接着値が得られ、BO ポリオールの疎水性特性の増加は接着に悪影響を及ぼさず、例えば表 6 に関して上述したように、改善された湿潤老化性能を提供する。

【 0 0 6 7 】

当業者に理解されるように、上記組成物は接着剤またはコーティングを形成するために使用され得るが、組成物は 2 つの層 / 基材の間に配置される場合に接着剤として使用されるのに対して、外層 / 基材上に配置され場合にコーティングとして使用される。

本願は以下の発明に関するものである。

( 1 ) 1 つ以上のイソシアネートを含むイソシアネート成分であって、イソシアネート指数が 9 0 ~ 1 5 0 である、イソシアネート成分と、

5 重量 % ~ 9 5 重量 % の第 1 のブチレンオキシド系ポリオール及び 5 重量 % ~ 9 5 重量 % の第 2 のブチレンオキシド系ポリオールを含むブレンドを含むイソシアネート反応性成

10

20

30

40

50

分であって、前記第1のブチレンオキシド系ポリオールが200g/mol～1,000g/molの数平均分子量及び2～6の公称ヒドロキシル官能価を有し、前記第2のブチレンオキシド系ポリオールが1,000g/mol超かつ8,000g/mol未満の数平均分子量及び2～4の公称ヒドロキシル官能価を有し、前記ブレンドが前記イソシアネート反応性成分中のポリオールの総重量の少なくとも50重量%を占める、イソシアネート反応性成分と、の反応生成物を含む、硬化性組成物。

(2) 前記第1のブチレンオキシド系ポリオールが、アルキレンオキシドの総重量に基づいて75重量%～100重量%のブチレンオキシドから誘導され、3の公称ヒドロキシル官能価を有する、前記(1)に記載の組成物。

(3) 前記第2のブチレンオキシド系ポリオールが、2の公称ヒドロキシル官能価を有するポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレンポリオールまたは2の公称ヒドロキシル官能価を有するポリオキシブチレン-ポリオキシエチレンポリオールである、前記(1)または(2)に記載の組成物。

(4) 前記第2のブチレンオキシド系ポリオールが、1,500g/mol～3,000g/molの数平均分子量を有する、前記(1)～(3)のいずれかに記載の組成物。

(5) 前記イソシアネート反応性成分中の前記第1のブチレンオキシド系ポリオールの重量パーセンテージの、前記イソシアネート反応性成分中の前記第2のブチレンオキシド系ポリオールの重量パーセンテージに対する比率が、0.1～3.5の範囲である、前記(1)～(4)のいずれかに記載の組成物。

(6) 前記比率が0.1～3.5の範囲のより高い端にあるとき、硬化性組成物の硬化生成物は、前記比率が0.1～3.5の範囲のより低い端にあるときに比べて、より高い引張り強度、より低い破断点伸び率、より高い推定ヤング率、及びより高いガラス転移度を有し、前記範囲の前記より低い端が前記範囲の前記より高い端と重ならない、前記(5)に記載の組成物。

(7) 前記イソシアネート反応性成分が、前記第1及び第2のブチレンオキシド系ポリオールとは異なるポリエーテルポリオールをさらに含む、前記(1)～(6)のいずれかに記載の組成物。

(8) 前記イソシアネート成分が、1重量%～35重量%のイソシアネート基含有量を有する、前記イソシアネート成分の総重量に基づいて20重量%～100重量%の1つ以上のイソシアネート末端プレポリマーを含む、前記(1)～(7)のいずれかに記載の組成物。

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載の硬化性組成物を含む、ポリウレタン系接着剤。

(10) 前記(1)～(8)のいずれかに記載の硬化性組成物を含む、ポリウレタン系コーティング。

10

20

30

---

フロントページの続き

- (72)発明者 アダム・シー・コルソン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301
- (72)発明者 アンバー・ステューブソン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301
- (72)発明者 ビンドゥ・クリシュナン  
アメリカ合衆国 テキサス州 77541 フリーポート ノース・ブラゾスポーツ・ブルバード 2301

審査官 中落 臣諭

- (56)参考文献 国際公開第2015/050811(WO, A1)  
特表2016-533404(JP, A)  
特表2014-511425(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C08G18/00-18/87