

(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2005-531681

(P2005-531681A)

(43) 公表日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
C09J 175/04	C09J 175/04		4H017
C08G 18/66	C08G 18/66	Z	4J004
C09J 7/02	C09J 7/02	Z	4J034
C09K 3/10	C09K 3/10	D	4J040

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-519543 (P2004-519543)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成15年5月8日 (2003.5.8)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月28日 (2004.12.28)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/014329		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02004/005420		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成16年1月15日 (2004.1.15)		センター
(31) 優先権主張番号	10/188, 208	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成14年7月2日 (2002.7.2)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シラン系湿気硬化ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

(a) 半結晶ポリオールと、(b) 第二級水酸基を有するアモルファスポリオールと、(c) 第二級アミノ官能基を含む第二級アミノシランエンドキャップと、(d) イソシアネートとを含み、(e) 実質的に錫を含まない反応成分の生成物を含む湿気硬化型ホットメルト組成物が記載されている。湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物の製造方法および該接着剤を用いる方法も記載されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (a) 半結晶ポリオールと、
- (b) 分枝第一級水酸基を有するポリオール、第二級水酸基を有するポリオール、および前述したものの組み合わせからなる群より選択される実質的にアモルファスのポリオールと、
- (c) 第二級アミノ官能基を含む第二級アミノシランエンドキャップと、
- (d) イソシアネートとを含み、
- (e) 実質的に錫を含まない

反応成分の反応生成物を含む湿気硬化型ホットメルト組成物。

10

【請求項 2】

前記半結晶ポリオールがポリエステル系ポリオールである、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 3】

前記ポリエステル系ポリオールの結晶化度が少なくとも約 0.25、数平均分子量が少なくとも約 2000 である、請求項 2 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 4】

前記半結晶ポリオールがポリオールとポリ酸の反応生成物を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

20

【請求項 5】

前記ポリオールがジオールであり、前記ポリ酸がジカルボン酸である、請求項 4 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 6】

前記半結晶ポリオールが 2 ~ 12 個のメチレン基を含むジオールから誘導される、請求項 4 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 7】

前記ジオールが、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 6 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

30

【請求項 8】

前記ジカルボン酸が約 2 ~ 10 個のメチレン基を含む、請求項 5 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 9】

前記ジカルボン酸が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸および 1,12-ドデカンジ酸、前述の酸の無水物、ハロゲン化物およびアルキルエステル、および前述したものの組み合わせからなる群より選択される、請求項 8 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

40

【請求項 10】

前記半結晶ポリオールが、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンドデカンジオエート、ポリ-イブシロン-カプロラクトンおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 2 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 11】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、分枝第一級水酸基からなる、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 12】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、第二級水酸基からなる、請求項 1 に記載の

50

湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 1 3】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、分枝第一級水酸基と第二級水酸基の組み合わせからなる、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 1 4】

前記実質的にアモルファスのポリオールの結晶化度が 0.25 以下である、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 1 5】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、分子量が約 2250 および水酸基価が 48 . 5 ~ 51 . 5 の酸化プロピレンと酸化エチレンをベースとするコポリマージオールを含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

10

【請求項 1 6】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、前述のアルキルジオールから誘導されたポリエステルジオール、および前述の材料の2種類以上の組み合わせからなる群より選択される材料を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 1 7】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされたポリオキシプロピレングリコールである、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

20

【請求項 1 8】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされた水酸基価が約 10 ~ 約 100 である酸化プロピレンと酸化エチレンのコポリマーである、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

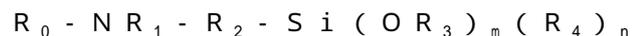
【請求項 1 9】

前記第二級アミノシランエンドキャッパーが、N-メチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジエトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジメトキシメチルシラン、N-ブチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランおよび前述したものの組み合わせからなる群より選択されるN-アルキル-アミノアルキル-アルコキシシランを含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

30

【請求項 2 0】

前記第二級アミノシランエンドキャッパーが、式：



40

(式中、 R_0 は脂肪族であり、

R_1 は水素であり、

R_2 は直鎖、分枝鎖または環状脂肪族鎖であり、

R_3 および R_4 は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

$m = 1 \sim 3$ であり、

$n = 0 \sim 2$ である)

を有する材料を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 2 1】

前記イソシアネートが、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシ

50

アネートの誘導体、芳香族イソシアネートの誘導体および前述したものの組み合わせからなる群より選択される材料を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 2 2】

前記芳香族ポリイソシアネートが、ジフェニルメタン - 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、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネート、トリレン - 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、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネート、フェニレン - 1, 3 - ジイソシアネート、フェニレン - 1, 4 - ジイソシアネート、ジメチル - 3, 3' - ピフェニレン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルイソプロピリジン - 4, 4' - ジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、キシリレン - 1, 3 - ジイソシアネート、キシリレン - 1, 4 - ジイソシアネートおよび前述したものの組み合わせからなる群より選択される、請求項 2 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

10

【請求項 2 3】

(a) 前記半結晶ポリオールがポリヘキサメチレンアジペートであり、(b) 前記アモルファスポリオールが第二級水酸基を含むポリオキシプロピレングリコールであり、(c) 前記第二級アミノシランエンドキャップが N - エチル - 3 - アミノ - プロピルトリメトキシシランであり、(d) 前記イソシアネートが 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

20

【請求項 2 4】

請求項 2 3 に記載の前記硬化性ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物から誘導された硬化接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 2 5】

(i) 半結晶ポリオール、分枝第一級水酸基を有するポリオールと、第二級水酸基を有するポリオールと、前述したものの組み合わせとからなる群より選択される実質的にアモルファスのポリオール、イソシアネート、任意に錫でない触媒を混合し、

(i i) 前記混合物を反応させてプレポリマーを提供することにより、

(a) プレポリマーを調製する工程と、

(b) 前記プレポリマーを、第二級アミノ官能基を含む第二級アミノアルコキシシランエンドキャップと反応させて、湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物を提供する工程とを含み、

30

前記工程 (a) および (b) が錫触媒を存在させずに実施される、

湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物の製造方法。

【請求項 2 6】

前記錫でない触媒が 2, 2' - ジモルホリノジエチルエーテルを含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

工程 (a) の前記混合物を反応させる工程が、前記混合物を加熱する工程をさらに含む、請求項 2 5 に記載の方法。

40

【請求項 2 8】

工程 (b) において前記プレポリマーを第二級アミノアルコキシシランエンドキャップと反応させる工程が、得られた混合物を加熱および攪拌する工程を伴って、アミノアルコキシシランエンドキャップを前記プレポリマーに添加する工程を含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記半結晶ポリオールがポリエステル系ポリオールである、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 3 0】

前記ポリエステル系ポリオールの結晶化度が少なくとも約 0.25、数平均分子量が少なくとも約 2000 である、請求項 2 9 に記載の方法。

50

【請求項 3 1】

前記半結晶ポリオールがポリオールとポリ酸の反応生成物を含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 3 2】

前記ポリオールがジオールであり、前記ポリ酸がジカルボン酸である、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記半結晶ポリオールが 2 ~ 12 個のメチレン基を含むジオールから誘導される、請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記ジオールが、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノールおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 3 3 に記載の方法。

10

【請求項 3 5】

前記ジカルボン酸が約 2 ~ 10 個のメチレン基を含む、請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記ジカルボン酸が、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸および 1, 12 - ドデカンジオール、前述の酸の無水物、ハロゲン化物およびアルキルエステル、および前述したものの組み合わせからなる群より選択される、請求項 3 5 に記載の方法。

20

【請求項 3 7】

前記半結晶ポリオールが、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンドデカンジオエート、ポリ - イプシロン - カプロラクトンおよびこれらの組み合わせからなる群より選択される、請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 8】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、分枝第一級水酸基からなる、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、第二級水酸基からなる、請求項 2 5 に記載の方法。

30

【請求項 4 0】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、分枝第一級水酸基と第二級水酸基の組み合わせからなる、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 4 1】

前記実質的にアモルファスのポリオールの結晶化度が 0.25 以下である、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 4 2】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、分子量が約 2250 および水酸基価が 48.5 ~ 51.5 の酸化プロピレンと酸化エチレンをベースとするコポリマージオールを含む、請求項 2 5 に記載の方法。

40

【請求項 4 3】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、2, 3 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 2 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、前述のアルキルジオールから誘導されたポリエステルジオール、および前述の材料の 2 種類以上の組み合わせからなる群より選択される材料を含む、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 4 4】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされたポリオキシプロピレングリコールである、請求項 2 5 に記載の方法。

50

【請求項 45】

前記実質的にアモルファスのポリオールが、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされた水酸基価が約10～約100である酸化プロピレンと酸化エチレンのコポリマーである、請求項25に記載の方法。

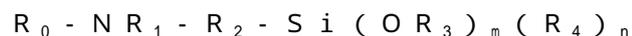
【請求項 46】

前記第二級アミノシランエンドキャッパーが、N-メチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジエトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジメトキシメチルシラン、N-ブチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシランおよび前述したものの組み合わせからなる群より選択されるN-アルキル-アミノアルキル-アルコキシシランを含む、請求項25に記載の方法。

10

【請求項 47】

前記第二級アミノシランエンドキャッパーが、式：



(式中、 R_0 は脂肪族であり、

R_1 は水素であり、

R_2 は直鎖、分枝鎖または環状脂肪族鎖であり、

R_3 および R_4 は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

$m = 1 \sim 3$ であり、

$n = 0 \sim 2$ である)

を有する材料を含む、請求項25に記載の方法。

20

【請求項 48】

前記イソシアネートが、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネートの誘導体、芳香族イソシアネートの誘導体および前述したものの組み合わせからなる群より選択される材料を含む、請求項25に記載の方法。

【請求項 49】

前記芳香族ポリイソシアネートが、ジフェニルメタン-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、トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-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、トリフェニルメタン-4,4',4''-トリイソシアネート、フェニレン-1,3-ジイソシアネート、フェニレン-1,4-ジイソシアネート、ジメチル-3,3'-ピフェニレン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルイソプロピリジン-4,4'-ジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、キシリレン-1,3-ジイソシアネート、キシリレン-1,4-ジイソシアネートおよび前述したものの組み合わせからなる群より選択される、請求項48に記載の方法。

30

【請求項 50】

(a)前記半結晶ポリオールがポリヘキサメチレンアジペートであり、(b)前記アモルファスポリオールが第二級水酸基を含むポリオキシプロピレングリコールであり、(c)前記第二級アミノシランエンドキャッパーがN-エチル-3-アミノ-プロピルトリメトキシシランであり、(d)前記イソシアネートが4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項25に記載の方法。

40

【請求項 51】

請求項25に記載の方法に従って作成された湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物。

【請求項 52】

請求項51に記載の前記硬化性ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物から誘導された硬化接着剤組成物。

50

【請求項 5 3】

第 1 の基材と、
第 2 の基材と、
前記第 1 の基材と前記第 2 の基材の間に請求項 5 2 に記載の硬化接着組成物とを含み、
接着剤が前記第 1 および第 2 の基材を互いに固定している、
接着物品。

【請求項 5 4】

第 1 の基材と、
第 2 の基材と、
前記第 1 の基材と前記第 2 の基材の間を互いに接着する硬化接着組成物とを含み、前記 10
硬化接着剤が請求項 1 に記載の湿気硬化型ホットメルト組成物から誘導された、
接着物品。

【請求項 5 5】

第 1 および第 2 の主面を有するパッキングと、
前記パッキングの前記第 1 および第 2 の主面の少なくとも 1 つに結合している請求項 1
に記載の湿気硬化型ホットメルト組成物と
を含むテープ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、湿気硬化型ホットメルト組成物、湿気硬化型ホットメルト組成物の製造方法
、湿気硬化型ホットメルト組成物をベースとする硬化型接着剤組成物、湿気硬化型ホット
メルト組成物で接着された物品に関する。

【背景技術】

【0002】

イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー（以降、「ポリウレタンプレポリマー」
または「プレポリマー」と呼ばれることもある）は様々な用途において望ましい。例えば
、反応性ホットメルトウレタン接着剤コーティングおよび/またはシール剤システムに用
いることができる。ホットメルトウレタンシステムは室温で固体で、中程度の温度（例え
ば、55 ~ 121）まで加熱すると粘性液体へと溶融し、溶融状態で適切な基材に適 30
用される。基材上で、接着剤は固体状態まで冷え、初期接着強度（「圧粉体強さ」と呼ば
れることもある）を与え、最終的に、接着剤は周囲湿度で硬化反応において最終接着強度
が得られる。適切な触媒、一般的には錫系触媒の存在下で、ウレタンホットメルトは速い
硬化速度を有し、硬化させると優れた最終特性が与えられる。ホットメルト接着剤の他の
利点としては、即時の圧粉体強さ、固定具なしでのボンディング、様々な基材への接着が
挙げられる。

【0003】

広く用いられているが、ホットメルトウレタンに問題がないわけではない。これらの接
着剤システムは、毒性に関する問題を生じえる、あるレベルのモノマーイソシアネートを
含まない。毒性の問題は、高温（> 275 °F）でスプレーおよびホットメルト接着剤を 40
基材に適用するその他分配方法を用いたホットメルト接着剤の基材への適用においては特
に重要となる。前述した問題のために、ウレタンホットメルトを用いることはある工業現
場では禁止されている。毒性の問題に加えて、ウレタンホットメルト接着剤は硬化プロセ
ス中に二酸化炭素を放出する。アモルファス接着剤中に二酸化炭素が生成されると、硬化
プロセス中に接着剤本体に泡の形成される可能性があり望ましくない。ポリエステルウレ
タンホットメルトの硬化反応を触媒する錫系触媒の許容された使用においても問題が見つ
かっている。例えば、1種類以上のポリエステルモノマーをベースとするウレタンホット
メルト中に錫が存在すると、ポリエステルの加水分解安定性やプレポリマーの熱安定性に
悪影響を及ぼす恐れがある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前述した毒性の問題に対処する一つの手法として、ウレタンホットメルト接着剤をオルガノ官能性シランでエンドキャップすることによって、重大なイソシアネート毒性の可能性が減じられてきた。かかる接着剤だと、錫系触媒を用いて、オルガノ-シラン基に許容される硬化速度を与えることが尚必要である。

【0005】

錫系触媒を必要とせずに製造可能で、許容できる比較的速い硬化速度を有するポリエステル系ホットメルト接着剤を提供することが望まれている。

【課題を解決するための手段】

10

【0006】

第1の態様において、本発明は、

- (a) 半結晶ポリオールと、
- (b) 分枝第一級水酸基を有するポリオール、第二級水酸基を有するポリオール、およびこれらの組み合わせからなる群より選択される実質的にアモルファスのポリオールと、
- (c) 第二級アミノ官能基を含む第二級アミノシランエンドキャッパーと、
- (d) イソシアネートとを含み、
- (e) 実質的に錫を含まない

反応成分の反応生成物を含む湿気硬化型ホットメルト組成物を提供する。

【0007】

20

他の態様において、本発明は、

(i) 半結晶ポリオール、分枝第一級水酸基を有するポリオールと、第二級水酸基を有するポリオールと、前述したものの組み合わせとからなる群より選択される実質的にアモルファスのポリオール、イソシアネート、任意に錫でない触媒を混合し、

(ii) 混合物を反応させてプレポリマーを提供することにより、

- (a) プレポリマーを調製する工程と、
- (b) プレポリマーを、第二級アミノ官能基を含む第二級アミノアルコキシシランエンドキャッパーと反応させて、湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物を提供する工程とを含み、

工程(a)および(b)が錫触媒を存在させずに実施される、湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物の製造方法を提供する。

30

【0008】

本発明の前述の態様において、半結晶ポリオールは、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンドデカンジオエート、ポリ-イブシロン-カプロラクトンおよびこれらの組み合わせをはじめとする様々な材料から選択されるポリエステル系ポリオールであってよい。半結晶ポリオールは、ジオールとポリ酸(例えば、ジカルボン酸)の反応生成物を含む。実質的にアモルファスのポリオールは、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされ、水酸基価が約10~約100である酸化エチレンと酸化プロピレンのコポリマーを含んでいてもよい。アモルファスポリオールは、約0.25以下である結晶化度を有することができる。ある実施形態において、実質的にアモルファスのポリオールは、第一級水酸基含有と第二級水酸基含有材料の混合物を含む。イソシアネートは、脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート、脂肪族イソシアネートの誘導體、芳香族イソシアネートの誘導體および前述したものの組み合わせからなる群より選択される材料を含んでいてよい。前述した接着剤は、例えば、フィルムといった、様々な構成で提供してよい。

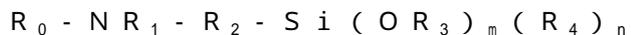
40

【0009】

第二級アミノシランエンドキャッパーは、N-メチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリメトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルジエトキシメチルシラン、N-エチル-3-アミノ-2-メチルプロピルトリエトキシシラン、N-エチル-3-アミノ-2-

50

メチルプロピルジメトキシメチルシラン、N - ブチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、N - エチル - 4 - アミノ - 3 , 3 - ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、N - エチル - 4 - アミノ - 3 , 3 - ジメチルブチルトリメトキシシランおよび前述したものの組み合わせからなる群より選択されるN - アルキル - アミノアルキル - アルコキシシランをはじめとする様々なシランのいずれかを含んでいてよい。通常、第二級アミノシランエンドキャップは、式：



(式中、 R_0 は脂肪族であり、

R_1 は水素であり、

R_2 は直鎖、分枝鎖または環状脂肪族鎖であり、

R_3 および R_4 は $C_1 \sim C_6$ アルキルであり、

$m = 1 \sim 3$ であり、

$n = 0 \sim 2$ である)

を有する材料を含む。

【0010】

ある好ましい実施形態において、(a)半結晶ポリオールはポリヘキサメチレンアジペートであり、(b)アモルファスポリオールは第二級水酸基を含むポリオキシプロピレングリコールであり、(c)第二級アミノシランエンドキャップはN - エチル - 3 - アミノ - プロピルトリメトキシシランであり、(d)イソシアネートは4 , 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートである。

【0011】

本発明の他の態様において、硬化接着剤および/またはシール剤組成物は、前述の硬化性ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物から誘導されて提供される。

【0012】

本発明の更に他の態様において、硬化性ホットメルト接着剤は、前述の製造方法により提供され、硬化されると、それから誘導された硬化接着剤が提供される。

【0013】

本発明の更に他の態様において、

第1の基材と、

第2の基材と、

第1の基材と第2の基材の間に前述の硬化接着組成物(前述の湿気硬化性ホットメルト組成物から誘導されたもの)とを含み、第1および第2の基材を互いに固定している接着物品が提供される。

【0014】

更に他の態様において、本発明は、バックングとバックングの少なくとも一主面に結合した前述した湿気硬化性ホットメルト組成物とを含むテープを提供する。

【0015】

本発明のその他の特徴は、好ましい実施形態の詳細な説明、実施例および添付の請求の範囲を含めた開示を考慮すれば当業者により完全に理解されるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、ホットメルト接着剤およびコーティングに関する。本発明の接着剤は反応成分の生成物を含む。広い意味で、その成分は、(a)半結晶ポリオールと、(b)水酸基、一般的に第二級水酸基を有するアモルファスポリオールと、(c)イソシアネートと、(d)第二級アミノ官能基を含むアミノアルコキシシランエンドキャップとを含み、(e)実質的に錫を含まない。接着剤は、成分(a)、(b)および(c)を用いたイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーの調製を通常必要とする。プレポリマーのイソシアネート部分は、アミノアルコキシシランエンドキャップと反応して、イソシアネート毒性問題を減じたアミノアルコキシシランキャップされたホットメルト接着剤を与え、この接着剤は、長いオープンタイムにわたって熱安定性があり、エージングおよび黄変に対

10

20

30

40

50

する抵抗性があり、表面に適用すると、即時に硬化して強固な接着ボンディングを与える。

【0017】

湿気硬化型ホットメルト接着剤および/またはシール剤組成物の半結晶ポリオール（「成分A」と称す）は、一般的には、ポリエステルである。有用なポリエステルモノマーとしては、少なくとも半結晶の実質的に鎖状の飽和脂肪族材料が挙げられる。「半結晶」とは、成分Aが結晶融点（ T_m ）とガラス転移温度（ T_g ）の両方を示し、結晶化度が0.25を超えることを意味する。ある実施形態において、結晶化度は0.30を超える。

【0018】

本明細書で用いるポリマーの結晶化度とは、当業者の理解の範囲にあるものと一致するやり方で定義されるものとする。従って、結晶化度は、ポリマー試料中に存在する結晶材料のフラクションと定義される。結晶化度1.0は、100パーセントの結晶度を表し、ゼロの値は完全アモルファス材料に対応している。結晶化度は、フィリップス（Phillips）垂直式ディフラクトメータ（マサチューセッツ州ナティックのフィリップスアナリティカル（Phillips Analytical, Natick, MA）より入手可能）、銅K（「Kアルファ」）放射線源および散乱放射線の比例検出器レジストリを用い、本明細書に記載した接着剤については、x線回折データを用いて求められている。結晶化度を求めるにあたって、ここでは、ディフラクトメータは、可変入口スリット、回折ビームグラフィトモノクロメータおよび固定出口スリットを備えていた。x線生成器は、45キロボルト（kV）および30ミリアンペア（mA）で操作して、銅ターゲットx線管に電源を供給した。データを、反射幾何学的配置で、0.04度ステップサイズおよび8秒休止時間を用いて5~55度（「2シータ」の角度に対応）まで集めた。単結晶の水晶でできたバックグラウンドがゼロの試料ホルダーで薄い塗抹としてx線分析用のポリオールの試料を調製した。プログラムオリジン（ORIGIN）（商標）（バージョン4.1、マサチューセッツ州ノースハンプトンのマイクロカルソフトウェアインコーポレイティッド（Microcal Software Incorporated, Northampton, MA）より入手可能）を用いて、回折パターンのプロファイルフィッティングを実施して、回折ピーク面積値を測定した。ガウスピーク形状モデルおよび線形バックグラウンドモデルを用いて、個々の結晶ピークおよびアモルファスピークの寄与率を示した。6~36度（「2シータ」の角度に対応）散乱角度範囲内の結晶ピーク面積対合計ピーク面積（結晶+アモルファス）の比率として結晶度因子を計算した。

【0019】

成分Aの融点（ T_m ）は約50~120、通常は約40~105である。さらに、成分Aのガラス転移温度（ T_g ）は約0未満である。成分Aがポリエステルポリオールの形態で提供されている場合には、例えば、ジオールのようなポリオール（1）と、例えば、ジカルボン酸のようなポリ酸（2）との反応生成物を含んでいてもよい。あるいは、成分Aは、例えば、ポリカプロラク톤のような開環ラク톤のオリゴマーを含んでいてもよい。

【0020】

成分Aの数平均分子量（ M_n ）は少なくとも約2000、通常少なくとも約2200~約10,000、特定の実施形態においては約2500~約8500である。約2000未満の M_n では、得られたプレポリマーは柔らかく、未硬化状態では凝集力を欠く場合がある。約10,000を超える M_n では、得られるプレポリマーは組成物の適用温度では粘性となり得る。その場合は、許容できる薄いラインの接着剤を基材に付着させるのがより難しくなる恐れがある。適用温度は、例えば、約200°F（93）~300°F（149）の温度であってよい。

【0021】

水酸官能性材料成分Aを調製するのに好適なジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオールおよび1,10-デカンジオールといった2~12個のメ

チレン基を有するようなものが挙げられる。例えば、1,4-シクロヘキサンジオールおよび1,4-シクロヘキサンジメタノールのような環状脂肪族ジオールを用いてもよい。

【0022】

成分Aの水酸官能性材料を調製するのに有用な好適なジカルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸および1,12-ドデカンジ酸といった約2~10個のメチレン基を有するようなものが挙げられる。有用な酸の範囲に含まれるのは、酸無水物、酸ハロゲン化物のような酸誘導体、ならびにメチルおよびエチルエステルのようなアルキルエステルである。

【0023】

本発明の好適な成分Aの具体例としては、例えば、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンアジベート、ポリブチレンアジベート、ポリヘキサメチレンドデカンジオート、ポリ-イブシロン-カプロラクトンおよびこれらの組み合わせが挙げられる。ある実施形態において、実質的に半結晶ポリエステルポリオールはポリヘキサメチレンセバケートまたはポリヘキサメチレンアジベートである。特定の実施形態において、実質的に半結晶ポリエステルポリオールは、1,6-ヘキサンジオールとアジピン酸の反応生成物であるポリヘキサメチレンアジベートである。

10

【0024】

本発明に有用な市販されている実質的に半結晶のポリエステルポリオールとしては、例えば、ニューヨーク州ヒックスヴィルのルコポリマーコーポレーション(Ruco Polymer Corporation, Hicksville, NY)より入手可能なルコフレックス(RUCOFLEX)S-1074P-30およびルコフレックス(RUCOFLEX)S-105P-30が例示される。

20

【0025】

ポリウレタンプレポリマーの形成の他の成分は、実質的にアモルファスのポリオール(ここでは「成分B」)である。アモルファスポリオールは、分枝脂肪族鎖に第一級水酸基、第二級水酸基および/または前述したものの組み合わせを含んでいてもよい。最も一般的には、アモルファスポリオールは第二級水酸基を含んでいる。「実質的にアモルファスの」材料とは、結晶化度が約0.25以下である、場合によっては結晶化度が0.20以下の全てのアモルファス材料および全ての材料を含むものと考えられるものとする。成分Bは低めのT_mを示し、測定不可能なT_mを有していることもある。

30

【0026】

成分Bは、アクレイム(ACCLAIM)2220という商品名で市販のもの、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル社(Bayer Corporation, Pittsburgh, PA)より市販されている、分子量が約2250で、水酸基値が48.5~51.5の酸化プロピレンと酸化エチレン系のコポリマージオール、同じくバイエル社(Bayer Corporation)より市販されているPPG-1000という商品名で入手可能な様々な公知のアモルファスポリオール材料を含んでいてもよい。さらに、2,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール(MPジオール)および2種類以上の前述した材料の組み合わせ、および前述したアルキルジオールから誘導されたポリエステルジオールも用いてよい。成分Bのアモルファスポリオールは、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされたポリオキシプロピレングリコール、酸化エチレンで部分的にエンドキャップされた酸化プロピレンと酸化エチレンのコポリマー、約10~約100、より一般的には約20~約60の水酸基価を有する材料を含んでいてもよい。前述の酸化エチレンキャップ材料は、所望の第二級水酸基を含有しており、第一級水酸基の存在のためにより大きな反応性も示す。成分Bはまた、第一級水酸基含有と第二級水酸基含有材料の混合物、または第一級と第二級の両方の水酸基を有する材料を含んでいてもよい。

40

【0027】

イソシアネート末端プレポリマーを調製するのに用いる他の成分は、ポリイソシアネートであってもよいイソシアネート材料(成分C)である。ウレタンプレポリマーの形成に

50

用いるポリイソシアネートは脂肪族または芳香族であってもよい。好適な芳香族ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタン - 2, 4' - ジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタン 4, 4' - ジイソシアネート (MDI)、トリレン - 2, 4 - ジイソシアネートおよび - 2, 6 - ジイソシアネート (TDI) およびこれらの混合物のような芳香族ジイソシアネートが挙げられる。その他のものとしては、ナフチレン - 1, 5 - ジイソシアネート、トリフェニルメタン - 4, 4', 4'' - トリイソシアネート、フェニレン - 1, 3 - ジイソシアネートおよび - 1, 4 - ジイソシアネート、ジメチル - 3, 3' - ビフェニレン - 4, 4' - ジイソシアネート、ジフェニルイソプロピリジン - 4, 4' - ジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、キシリレン - 1, 3 - ジイソシアネートおよびキシリレン - 1, 4 - ジイソシアネートおよびこれらの混合物が挙げられる。

10

【0028】

その他の有用なポリイソシアネートは当業者に知られており、本明細書に参照により援用される化学技術百科事典、カーク - オスマー、第2版、12巻、46 ~ 47頁、インターサイエンス Pub. ニューヨーク (Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk - Othmer, 2nd Ed., vol. 12, pp. 46 - 47, Interscience Pub., N.Y.) (1967年) に掲載されている1種類以上のポリイソシアネートが挙げられる。イソシアネート官能性誘導体と融点調節剤の混合物 (例えば、ミシガン州ミッドランドのダウケミカル社 (Dow Chemical Company of Midland Michigan) より市販されているイソネート (ISONATE) 143L という商品名で知られているよう

なMDIとポリカルボジイミド付加物の混合物) のようなMDIおよびTDIのイソシアネート官能性誘導体を用いてもよい。少量のポリマー - ジフェニルメタンジイソシアネートを含めてもよく、通常は合計イソシアネート成分が10重量%以下であり、ダウケミカル社 (Dow Chemical Company) より市販されているPAPIおよびシリーズPAPI 20、バイエルケミカル社 (Bayer Chemical Corporation) より市販されているモンジュール (MONDUR) MRおよびイソシアネートのMRSシリーズ、ならびにテキサス州ヒューストンのハンツマンケミカル社 (Huntsman Chemical Company of Houston, Texas) より市販されているルビネート M (RUBINATE M) イソシアネートとして知られているようなものが挙げられる。芳香族イソシアネートまたは上述したイソシアネート官能性誘導体を、ケトキシムのようなブロック剤と反応させることにより形成されたブロック化イソシアネート化合物もまた本発明において成分Cとして有用である。

20

30

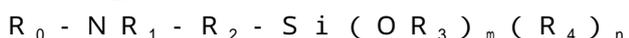
【0029】

前述の成分A、BおよびCは、ポリウレタンプレポリマーの処方に用いられる。アルコキシシランエンドキャッパー (成分D) を用いて、ポリウレタンプレポリマーのイソシアネート末端基と反応させると、イソシアネート - 末端ウレタンに関連した上述の問題を排除したホットメルト接着剤が得られる。本発明に用いるシランエンドキャッパーとしては、次の第二級アミノシラン: N - メチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、N - エチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、N - エチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルジエトキシメチルシラン、N - エチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルトリエトキシシラン、N - エチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルジメトキシメチルシラン、N - ブチル - 3 - アミノ - 2 - メチルプロピルトリメトキシシラン、N - エチル - 4 - アミノ - 3, 3 - ジメチルブチルジメトキシメチルシラン、N - エチル - 4 - アミノ - 3, 3 - ジメチルブチルトリメトキシシランのような様々な (N - アルキル - アミノアルキル) - アルコキシシラン材料が挙げられる。

40

【0030】

前述のアルコキシシラン材料およびここでエンドキャッパーとして有用なその他のものは、構造式:



(式中、 R_0 は脂肪族であり、

50

R₁は水素であり、
R₂は直鎖、分枝鎖または環状脂肪族鎖であり、
R₃およびR₄はC₁～C₆アルキルであり、
m = 1～3であり、
n = 0～2である)
で表される。

【0031】

ここで用いるポリウレタンプレポリマーは、アミノシランによりエンドキャップされて容易にシリル化される未反応イソシアネート基を備えた有機主鎖を有している。特に、第二級アミノ官能性を有するアミノアルコキシシランは、ウレタンプレポリマーのイソシアネート基と容易に反応して、イソシアネートと第二級アミン官能基の間の反応により形成される安定なウレア結合を有し、本明細書に記載した所望の特性を有する本発明の接着剤が得られる。本発明のホットメルト接着剤の調製において、ウレタンプレポリマーをまず調製する。成分A水酸官能性材料の1種類以上は、成分Bとして1種類以上の水酸基材料と共に選択される。水酸基材料をまず、好適な容器で混合し、加熱して溶融する。溶融したら、混合物を攪拌して、完全にブレンドして、さらに真空下で加熱してブレンドを乾燥させる。次に、乾燥したブレンドの入った容器を温和または「低」熱で再び加熱して、窒素ブランケット下で攪拌し、イソシアネート(成分C)をフレーキ形態で加えてブレンド中で混合する。最も一般的には、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を用いる。錫でない触媒を攪拌しながら加えて、MDIと水酸基含有成分の反応を促進させてもよい。かかる触媒の1つは、テキサス州ヒューストンのハンツマンケミカル社(Huntsman Chemical Corporation, Houston, TX)より市販されている2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)である。混合物に添加されるDMDEE触媒の量は、低く、一般的に約0.2重量%である。用いる触媒の正確な量は、用いる成分A、B、CおよびDMDEEの組み合わせた量に応じて異なり、当業者には知られている。

10

20

30

40

【0032】

前述の成分を攪拌して、適正に混合したら、250°F(121°C)の真空オーブンに約2～約3分間入れる。第二級(2°)水酸基を含有するこれらの組成物について、ブレンドした混合物を連続して攪拌し、真空オーブン中で2時間保持して、これらの基を完全に反応させる。次に、得られたイソシアネート末端プレポリマーを加熱して窒素ブランケット下で攪拌する。

【0033】

シラン成分Dを、攪拌しながら、残りの未反応イソシアネート官能基1.0等量当たり約1.2等量のアミノ水素(シラン成分からの)を与える量で、前述したイソシアネート末端プレポリマーに加える。得られたシランキャップされた組成物を真空オーブンに入れて、発泡が収まるまで、通常は20～30分間保持した。得られたシランキャップされた組成物は、高温で注入可能であり、後に使用するために通常は密閉された接着剤カートリッジ(例えば、0.1ガロン(0.38リットル)のアルミニウムカートリッジ)に配置される。

【0034】

本発明の接着剤の製造に関するその他の態様は、以下の実施例を鑑みると分かるであろう。

【0035】

その他の成分または補助剤を本発明のブレンドに用いて、組成物に特定の特性を与えたりそれを修正することも分かるであろう。これらの成分は、構成成分に組み込まれるよりも本発明の全体のブレンドまたは混合物に含められる。補助剤は、実質的に組成物の接着力を妨げないレベルでのみ添加されるものとする。補助剤は、個別あるいは組み合わせで、未硬化の組成物の50質量パーセントまでである。例えば、鎖伸張剤(エチレングリコールやブタンジオールのような短鎖ポリオール)、フィラー(例えば、カーボンブラック

50

、ガラス、セラミック、金属またはプラスチック泡、酸化亜鉛のような金属酸化物、タルク、クレイ、シリカ、シリケート等といった鉱物)、熱可塑性樹脂、可塑剤、酸化防止剤、顔料、UV吸収剤、接着促進剤等を含めて、硬化時間、オープンタイム、圧粉体強さビルドアップ、粘着性、可撓性、接着力等を修正してもよい。

【0036】

シール剤の形成に好適な代表的なフィラーとしては、ヒュームドシリカ、沈降シリカ、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ガラスファイバー、アルミナシリケート、クレイ、ゼオライトといった強化フィラーおよび同様の材料が挙げられる。これらのフィラーは、単一または互いに組み合わせて用いることができる。フィラーは、通常、シリル化ポリマー100部当たり300部まで含まれ、より好ましい充填レベルは80~150部である。

10

【0037】

シール剤に通常用いられる可塑剤を、本発明の組成物に用いると、接着剤の特性を修正して、高レベルのフィラーの使用を促すこともできる。可塑剤としては、フタレート、ジプロピレンおよびジエチレングリコールジベンゾエートおよびこれらの混合物、エポキシ化大豆油等が例示される。ジオクチルおよびジイソデシルフタレートの有用な源としては、テキサス州ヒューストンのエクソンモービル社(ExxonMobil Corporation, Houston, TX)よりジェイフレックス(JAYFLEX)DOPおよびジェイフレックス(JAYFLEX)DIDPという商品名で入手可能なものが挙げられる。ジベンゾエートは、イリノイ州ローズモントのヴェルシコルケミカル社(Vellicol Chemical Corporation of Rosemont, Illinois)よりベンゾフレックス(BENZOFLEX)9-88、ベンゾフレックス(BENZOFLEX)50およびベンゾフレックス(BENZOFLEX)400という商品名で市販されている。可塑剤は、通常、シリル化ポリマー100部当たり100部まで含まれ、より好ましくは40~80部である。

20

【0038】

接着剤処方としては、様々なチキソトロピーまたは流れ止め剤が挙げられる。この部類の接着剤としては、様々なひましワックス、ヒュームドシリカ、処理済クレイおよびポリアミドが挙げられる。これらの添加剤は、通常、シリル化ウレタン成分100部当たり1~10部含まれ、好ましくは1~6部である。有用なチオキソトロピー剤としては、ニュージャージー州ピスカータウェイのデグサ社(Degussa Corp. of Piscataway, New Jersey)製アエロジル(AEROSIL)、イリノイ州タスコラのカボット社(Cabot Corp. of Tuscola, Illinois)製CAB-O-SIL、ニュージャージー州バイヨンヌのカスケム社(CasChem, Inc. of Bayonne, New Jersey)製カストーワックス(CASTORWAX)、ニュージャージー州ハイツタウンのエレメンティススペシャルティーズ社(Elementis Specialties, Inc. of Heights town, New Jersey)製チキサトロール(THIXATROL)およびチキシシン(THIXCIN)およびコネチカット州ノーウォークのキングインダストリーズ(King Industries of Norwalk, Connecticut)製ディスパロン(DISPARLON)として入手可能なものが挙げられる。

30

40

【0039】

UV安定化剤および/または酸化防止剤は、本発明のシール剤処方に、シリル化ウレタンポリマー100部当たり0~5部、好ましくは0.5~2部の量で組み込むことができる。これらの材料は、インディアナ州インディアナポリスのグレートレイクスケミカル社(Great Lakes Chemical Corp., Indianapolis, IN)およびニューヨーク州タリータウンのチバススペシャルティケミカルズ社(Ciba Specialty Chemicals Corporation of Tarrytown, New York)よりアノックス(ANOX)20およびウバシル(UVASIL)299HM/LM(インディアナ州のインディアナポリスのグレートレイク

50

スケミカル社 (Great Lakes Chemical Corp., Indianapolis, Indiana) およびイルガノックス (IRGANOX) 1010、イルガノックス (IRGANOX) 1076、チヌビン (TINUVIN) 770、チヌビン (TINUVIN) 327、チヌビン (TINUVIN) 213 およびチヌビン (TINUVIN) 622 LD (チバスペシャルティケミカルズ (Ciba Specialty Chemicals) のような企業から入手可能である。

【0040】

さらに、本発明の組成物は、有効量の触媒または第三級アミンのような反応促進剤、共硬化剤等を含んでいてもよい。有効量の触媒は、例えば、合計プレポリマー質量の約0.005~2質量パーセントである。特定の実施形態において、触媒は、用いるプレポリマーの総質量に基づいて約0.01~約0.5パーセントのレベルで存在している。

10

【0041】

本発明のホットメルト接着剤は互いにボンディング表面に用いてよい。木材、金属、ガラス表面および特定のプラスチック表面 (例えば、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレンターポリマー、ポリカーボネート) およびファイバー強化プラスチックを、記載したホットメルト接着剤と互いに接着してもよい。密閉したカートリッジ、一般的には、接着される表面に押出す前に30~60分間にわたって約250°F (121) まで予熱したある量のホットメルト組成物を第1の基材または表面に適用してもよい。接着剤を適用した後、直径の小さな (例えば、0.003~0.005インチ (0.08~0.13mm)) ガラスビーズ等を、溶融接着剤に均一に控えめに適用して、接着ラインの厚さを制御してもよい。第1の基材を他の基材と係合させることにより、接着を形成して、0.5インチ×1.0インチ (1.25×2.5cm) 重なった接着領域を与えてもよい。基材を、例えば、手で強く圧着する等圧力を用いて互いに接着して、接着剤を所望の厚さまで圧縮し、過剰の接着剤を接着領域から搾り出す。組立品は、数分、一般的には5~10分硬化するものとする。過剰のバリ (存在する場合は、接着した組立品の底側から削り取るのが好ましい。この点で、接着が通常形成され、初期の重なり剪断強度が測定される。接着された基材は最良の接着強度が得られる時間にわたって周囲条件下で硬化させるものとする。

20

【0042】

以下の実施例により好ましい実施形態の特徴をさらに説明するが、これに限られるものではない。特に断りのない限り、部およびパーセンテージはすべて重量基準である。

30

【実施例】

【0043】

以下の実施例に示すように、以下の試験方法および準備手順を適用している。

【0044】

試験方法A: ポリウレタンプレポリマー組成物の粘度

イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマー組成物の初期粘度を、加熱ブルックフィールド粘度計 (スピンドル27) (サーモセル (Thermosell)、マサチューセッツ州ストートのブルックフィールドエンジニアリングラボラトリ (Brookfield Engineering Laboratories, Stoughton, MA) より入手可能) を用いて250°F (121) で求めた。結果はセンチポアズ (ミリパスカル秒) で記録してある。密閉したアルミニウムカートリッジに保管した組成物試料を250°F (121) で20時間保持し、粘度測定を繰り返して、エージング後粘度値を得た。

40

【0045】

試験方法B: 重なり剪断強度

重なり剪断強度を次のようにしてカエデ木材基材を用いて求めた。0.5グラム (±0.05グラム) の量の試験するホットメルト組成物を、1インチ (2.5cm) 幅×4インチ (10cm) 長×0.31インチ (0.8cm) 厚片の平滑カエデ木材パネル (ミネソタ州セントポールのマーチンランバー (Martin Lumber, St. Paul

50

、MN)より入手可能)の一端に押出す前に、密閉カートリッジ内で250°F(121)で30~60分間予熱した。木材基材は、7日間約77°F(25)および50%相対湿度で予め調湿しておいた。接着剤を適用した後、直径0.003~0.005インチ(0.08~0.13mm)のガラスビーズを、熔融接着剤に均一に控えめに適用して、接着ラインの厚さを制御した。基材をカエデの他の片と即時に係合させることにより、長さ方向に重なり接着を形成して、0.5インチ×1.0インチ(1.25×2.5cm)重なった接着領域を与えた。手で強く圧着して、厚さ0.003~0.005インチ(0.08~0.13mm)まで接着剤を圧縮し、過剰の接着剤を接着領域から搾り出した。試験組立品は5~10分間動かさなかった。過剰のバリ(存在する場合)を組立品の底側から削り取った。この点で、接着が形成され、初期の重なり剪断強度を測定した。接着した基材を、重なり剪断強度を試験する前に様々な時間にわたって約77°F(25)および50%相対湿度で硬化させた。

【0046】

得られた試験材の重なり剪断強度をクロスヘッド速度2インチ/分(5.1センチメートル/分)でシンテック10引張り試験機(SINTECH 10 Tensile Tester)(ミネソタ州エデンプレーリーのMTSシステムズ社(MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN)より入手可能)を用いて試験した。3つの試験材を評価し、得られた充填値に2を乗算して、1平方インチの重なり領域を標準化し、重なり剪断強度の平均値を計算した。結果は、1平方インチ当たりのポンド数(psi)(メガパスカル、MPa)で記録してある。一実施形態において、24時間後1000psiの値が望ましかった。

【0047】

イソシアネートの一般的調製 - 末端ポリウレタンプレポリマー

水酸基材料成分Aおよび、用いる場合は、高分子量(すなわち、約400以上の分子量を有するもの)の成分Bを1ポイント(0.47リットル)の塗料缶容器で混合して、250°F(121)のオープンに入れて中の材料を熔融した。熔融したら、混合物を攪拌して、完全にブレンドした。容器を250°F(121)で3時間真空オープン(約30インチHgで)に入れて、ブレンドを乾燥した。次に、乾燥ブレンドの入った容器をホットプレート(型番700-5011、イリノイ州バrintンのバーナント社(Barnant Company, Barrington, IL)より入手可能)に置き、「低」熱に設定して、表面温度を約200~230°F(93~110)とし、窒素ブランケット下で、ステンレス鋼プロペラブレードを備えたエアモータを用いて攪拌した。次に、用いる場合には、同じやり方で、低分子量(すなわち、分子量400未満のもの)の成分Bを加え混合した。次に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を成分Cとして選択した。MDIをフレーク形態とし、添加し、混合した。最終的に、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(ファストキャット(FASTCAT)DMDEE、MDIと水酸基含有成分の間の反応を促進する触媒、テキサス州ヒューストンのハンツマンケミカル社(Huntsman Chemical Corporation, Houston, TX)より入手可能)を攪拌しながら添加した。DMDEE触媒の量は、用いる水酸官能性材料、MDIおよびDMDEEを組み合わせた重量に基づいて0.2重量%であった。錫触媒を用いる場合には、DMDEEの代わりに添加した。錫触媒の量は、用いる水酸官能性材料、MDIおよび錫触媒を組み合わせた重量に基づいて0.1重量%であった。成分を全て添加した後、混合物をさらに10分間攪拌して、250°F(121)の真空オープンに2~3分間入れた。第二級(2°)水酸基を含有するこれらの組成物について、ブレンドした混合物を真空オープン中で2時間保持して、これらの基を完全に反応させた。次に、脱気した混合物をホットプレートに戻し、前と同じようにして窒素ブランケット下で攪拌した。シラン成分Dを、用いる場合には、攪拌しながら、残りの未反応イソシアネート官能基1.0当量当たり1.2当量のアミノ水素(シラン成分からの)を与える量で、加えた。得られたシランキャップされた組成物を真空オープンに入れて、発泡が収まるまで、20~30分間、保持した。シランキャップされた組成物を0.

1 ガロン (0 . 3 8 リットル) のアルミニウムカートリッジに注ぎ密閉した。

【 0 0 4 8 】

実施例 1 ~ 2 1 および比較例 1 ~ 1 9

実施例 1 ~ 2 1 および比較例 1 ~ 1 9 を、上述した「イソシアネートの一般的調製 - 末端ポリウレタンプレポリマー (General Preparation of Isocyanate - terminated Polyurethane Prepolymers)」に記載された通りに (触媒の使用を含む)、下の表 1、3、5、7、9、11、13 および 15 に示した材料および量 (重量部、pbw) を用いて調製した。成分 A とは、半結晶水酸官能性材料ポリ (ヘキサメチレンアジペート) のことを指し、ここでは P H A と記され、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より計算分子量が約 2 6 1 0 で、水酸基価が約 4 0 ~ 約 4 6 のルコフレックス (RUCOFLEX) S - 1 0 5 P - 4 2 という商品名で入手可能である。成分 B とは、アモルファスジヒドロキシ官能性材料のことを指す。成分 B については、以下の材料を用いた。ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より入手可能な分子量が約 1 0 0 0、水酸基価が約 1 0 7 . 4 ~ 約 1 1 5 . 4 である P P G 1 0 0 0 ポリプロピレングリコール、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より入手可能な分子量が約 4 0 0 0、水酸基価が 2 6 . 5 ~ 2 9 . 5 である酸化プロピレンと酸化エチレン系のアクレイム (ACCLAIM) 4 2 2 0 N コポリマージオール、ペンシルバニア州ピッツバーグのバイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より入手可能な分子量が約 2 2 5 0、水酸基価が 4 8 . 5 ~ 5 1 . 5 である酸化プロピレンと酸化エチレン系のアクレイム (ACCLAIM) 2 2 2 0 N コポリマージオール、2, 3 - ブタンジオール (分子量 9 0 . 1、ウイスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) より入手可能)、1, 2 - ブタンジオール (分子量 7 6 . 1、ウイスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) より入手可能)、1, 3 - プロパンジオール (分子量 7 6 . 1、ウイスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) より入手可能)、1, 2 - プロパンジオール (分子量 7 6 . 1、ウイスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチケミカル社 (Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) より入手可能)、ペンシルバニア州バイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より入手可能な、水酸基価が約 4 7 ~ 約 5 3、計算分子量が約 2 1 7 0 ~ 約 2 4 4 7、理論官能性が約 2 . 0 5 である、ルコフレックス (RUCOFLEX) X F - 6 1 7 8 - 5 0 (ここでは D E G アジペートと呼ぶ)、ポリエステル - ポリエーテル系ポリオール、ペンシルバニア州バイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より入手可能な、水酸基価が約 4 3 . 5 ~ 約 4 8 . 5、公称分子量が約 2 4 0 0、理論官能性が約 2 . 0 である、ルコフレックス (RUCOFLEX) S - 1 0 8 P - 4 6 プロピレンアジペートポリオール、ペンシルバニア州バイエル社 (Bayer Corporation, Pittsburgh, PA) より入手可能な、水酸基価が約 5 2 ~ 約 5 8、公称分子量が約 2 0 4 0、理論官能性が約 2 . 0 である、ルコフレックス (RUCOFLEX) S - 1 0 1 0 P - 5 5、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールアジペート (ここでは、M P ジオールアジペートと呼ぶ) ポリエステル系ポリオール、ジエチレングリコール (分子量 1 0 6 . 1、ニュージャージー州フェアローンのフィッシャーサイエンティフィック社 (Fisher Scientific Company Fair Lawn, NJ) より入手可能)、エチレングリコール (分子量 6 2 . 1、ペンシルバニア州ピッツバーグの J . T . ベーカー社 (J . T . Baker Company, Phillipsburg, PA) より入手可能)、1, 4 - ブタンジオール (分子量 9 0 . 1、マサチューセッツ州ワードヒルのアルファエー

10

20

30

40

50

サー社 (Alfa Aesar Company, Ward Hill, MA) より入手可能)、およびデラウェア州ウィルミントンのユニケマ (Uniqema, Wilmington, DE) より入手可能な、水酸基価が約 202 ~ 約 212、計算分子量が約 530 の二酸化脂肪酸から誘導されたプリポール (PRIPOLE) 2033C₃₆ ダイマージオール。2つの実施例において、1, 2 - ブタンジオールを第 2 の成分 B として用いた。使用前、40 ppm のリン酸を用いて、アクレイム (ACCLAIM) 4220N およびアクレイム (ACCLAIM) 2220M コポリマーを中和した。

【0049】

比較例 7 ~ 11 は全て、成分 A、B、C、DMDEE およびユニリン (UNILIN) ワックスの組み合わせた重量に基づいて 0.1 重量% のユニリン (UNILIN) 425 (テキサス州シュガーランドのベーカーペトロライト、ポリマー部門 (Baker Petroleum, Polymers Division, Sugar Land, TX) より入手可能な数平均分子量が約 425 のモノ水酸基ポリエチレンワックス) を含有していた。ユニリン (UNILIN) 425 をポリオールブレンドに攪拌しながら添加して、成分 C を添加する前に適正な混合を行った。

10

【0050】

実施例 1 ~ 20 および比較例 1 ~ 16 について、用いる場合には、シラン成分 D はシルケスト (SILQUEST) (登録商標) A-Link (商標) 15 シラン (N-エチル-アミノイソブチルトリメトキシシラン、コネチカット州グリーンウィッチの OSISpecialties、クロンプトン社の一部門 (OSISpecialties, a division of Crompton Corporation, Greenwich, CT) より入手可能) であった。実施例 21 について、用いたシラン成分はダイナシラン (DYNASLAN) (登録商標) 1189 (N-(n-ブチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、ニュージャージー州パーシッパニーのデグサ社 (Degussa Corporation, Parsippany, NJ) より入手可能) であった。比較例 17 について、用いたシラン成分はシルケスト (SILQUEST) (登録商標) A-189 シラン (ガンマ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、コネチカット州グリーンウィッチの OSISpecialties、クロンプトン社の一部門 (OSISpecialties, a division of Crompton Corporation, Greenwich, CT) より入手可能) であった。比較例 18 について、用いたシラン成分はシルケスト (SILQUEST) (登録商標) Y-9669N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン、コネチカット州グリーンウィッチの OSISpecialties、クロンプトン社の一部門 (OSISpecialties, a division of Crompton Corporation, Greenwich, CT) より入手可能) であった。プレポリマー組成物の粘度 (初期および 20 時間熱エージング後) および重なり剪断強度 (初期、24 時間後、8 週間後) を、上述した試験方法に記載した通りにして評価した。結果を下の表 2、4、6、8、10、12、14 および 16 に示す。

20

30

【0051】

【表 1】

表 1

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
成分A (pbw)	PHA 90	PHA 100	PHA 100	PHA 99.0	PHA 95.0
成分B (pbw)	PPG-1000 10	なし	なし	アクレイム (ACCLAIM) 4220 1.0	アクレイム (ACCLAIM) 4220 5.0
成分Bの水酸型	2°	N. A.	N. A.	2° / 1°	2° / 1°
MDI (pbw)	21.8	18.5	18.7	18.7	18.4
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	0.2	なし	0.2	0.2
錫触媒 (質量%)	なし	なし	0.1	なし	なし
シランエンド キャップ (pbw)	なし	19.7	19.9	19.9	19.6

Cx. = 比較例、N/A = 適用せず

【0052】

【表 2】

表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
シランキャップされたポリウレ タンプレポリマーの121°Cでの 初期粘度 (cps)	2120	4275	3220	3250	3400
熱安定性 (121°Cでの20時間後の粘度) (cps)	5400	4300	ゲル化	3400	3325
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	447 (3.08)	382 (2.63)	497 (3.43)	327 (2.26)	322 (2.22)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	1744 (12.03)	578 (3.99)	1311 (9.03)	1731 (11.94)	1566 (10.80)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断 強度に達する日数	< 1	28	< 1	< 1	< 1

【0053】

比較例 1 は、シランキャップされておらず、錫触媒を含有しない組成物についての熱エージングの際、粘度の増加を示している。比較例 2 は、第二級水酸基含有ポリオールから誘導されておらず、錫触媒を含有していないシランキャップされた組成物は、多大な重な

10

20

30

40

50

り剪断強度を僅かに徐々に発現することを示している。シランキャップされているが第二級水酸基含有ポリオールから誘導されていない錫含有組成物である比較例3は、121Cでの24時間後のゲル化により証明される通り、熱安定性が乏しい。対照的に、シランキャップされ、第二級水酸基含有ポリオールから誘導され、錫を含まない実施例1および2は、最終重合前に熱安定性を示し、24時間以内に多大な重なり剪断強度を発現している。

【0054】

【表3】

表3

	実施例3	実施例4	比較例4	実施例5	実施例6
成分A (pbw)	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 99.0	PHA 69.0
成分B1 (pbw)	アクレイム (ACCLAIM) 4220 10.0	PPG-1000 10.0	PPG-1000 10.0	2,3-ブタン ジオール 1.0	DEGアジペート 30.0
成分B2 (pbw)	なし	なし	なし	なし	1,2-ブタン ジオール 1.0
成分B1の水酸型	2° / 1°	2°	2°	2°	1°
成分B2の水酸型	N. A.	N. A.	N. A.	N. A.	2° / 1°
MDI (pbw)	18.1	20.4	21.8	24.0	22.5
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	1.9:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	1.8:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	0.2	0.0	0.2	0.2
錫触媒 (質量%)	なし	なし	0.1	なし	なし
シランエンド キャッパー (pbw)	19.3	20.9	23.2	25.6	24.0

【0055】

10

20

30

【表 4】

表 4

	実施例3	実施例4	比較例4	実施例5	実施例6
シランキャップされたポリウレタンプレポリマーの121°Cでの初期粘度 (cps)	3250	3050	2475	3175	2925
熱安定性 (121°Cでの20時間後の粘度) (cps)	N. D.	3125	ゲル化	3000	2900
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	322 (2.22)	272 (1.88)	347 (2.39)	347 (2.39)	159 (1.10)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	1566 (10.8)	1583 (19.92)	1315 (9.07)	1152 (7.94)	1098 (7.57)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断強度に達する日数	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

10

【0056】

実施例3～6は、第二級水酸基含有ポリオールから誘導された組成物が、最終重合前に熱安定性の所望の特性を有し、また、24時間以内に多大な重なり剪断強度を発現していることを示している。これらの実施例はさらに、第二級水酸基源は、第二級水酸基のみ、あるいは第二級と第一級水酸基を同じ分子中に有するポリオールであってもよい、ということを示している。あるいは、第二級および第一級水酸基含有ポリオールの混合物を用いてシランキャップされたプレポリマーを与えてもよい。

20

【0057】

【表 5】

表 5

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例5
成分A (pbw)	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 99.0	PHA 99.9	PHA 100.0
成分B (pbw)	アクレイム (ACCLAIM) 2220 10.0	PPG1000 10.0	PPG 1000 10.0	PPG 1000 1.0	PPG 1000 0.1	なし
成分Bの水酸型	2° / 1°	2°	2°	2°	2°	N. A.
MDI (pbw)	19.1	20.4	19.7	19.0	18.8	18.7
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	2.0:1.0	1.9:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	なし	0.2	0.2	0.2	0.2
シランエンド キャッパー (pbw)	20.3	20.9	20.8	20.3	20.0	19.9

30

40

50

【 0 0 5 8 】

【 表 6 】

表 6

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例5
シランキャップされたポリウレタンプレポリマーの121°Cでの初期粘度 (cps)	3250	3550	3275	3325	2700	2025
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	218 (1.50)	387 (2.67)	272 (1.88)	345 (2.38)	391 (2.70)	382 (2.63)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	1546 (10.66)	1543 (10.64)	1583 (10.92)	1691 (11.66)	1991 (13.73)	578 (3.99)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断強度に達する日数	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	28

10

【 0 0 5 9 】

表 6 の結果は、0.1 pbw という低い第二級水酸基含有ポリオールを用いて、24 時間以内に多大な重なり剪断強度を与えるシランキャップされたプレポリマーを形成できる、ということを示している。これらの結果はまた、第二級水酸基含有ポリオールから誘導されたシランキャップされたプレポリマーは、DMDEE のような触媒を用いる必要なく本発明の組成物を提供できることも示している。

20

【 0 0 6 0 】

【 表 7 】

表 7

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
成分A (pbw)	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 99.0	PHA 90.0	PHA 99.0
成分B (pbw)	1,2-プロパンジオール アジペート 10.0	1,2-プロパンジオール アジペート 10.0	1,2-プロパンジオール 1.0	MPジオール アジペート 10.0	1,2-ブタンジオール 1.0
成分Bの水酸型	2° / 1°	2° / 1°	2° / 1°	1°	2° / 1°
MDI (pbw)	18.9	18.9	25.0	19.3	24.0
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	なし	0.2	0.2	0.2
シランエンドキャッパー (pbw)	20.1	20.1	26.6	20.6	25.6

30

40

【 0 0 6 1 】

【表 8】

表 8

	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
シランキャップされたポリウレタンプレポリマーの121°Cでの初期粘度 (cps)	3300	3425	3100	3900	3050
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	319 (2.20)	272 (1.88)	321 (1.81)	323 (2.23)	330 (1.86)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	1655 (11.41)	1583 (10.92)	1396 (7.89)	1416 (9.77)	1418 (9.78)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断強度に達する日数	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1

10

【0062】

表 8 の結果および前述の結果によれば、様々な第二級水酸基含有ポリオールを様々なレベルで用いて本発明のシランキャップされた組成物を調製できる、ということが示されている。実施例 15 は、第二級水酸基含有ポリオールから誘導されていない所望の特性を提供する。これは、分枝脂肪族鎖を有するこの第一級水酸基含有ポリオールまたは前述した第二級水酸基含有ポリオールを用いることによるポリマー鎖の配向乱れのためと考えられる。その他の分枝第一級水酸基含有ポリオールは当業者に知られており、同じポリマー鎖配向乱れを与える。

20

【0063】

【表 9】

表 9

	実施例17	比較例6	実施例18	比較例7
成分A (pbw)	PHA 99.0	PHA 99.0	PHA 69.0	PHA 70.0
成分B1 (pbw)	2,3-ブタン ジオール 1.0	DEG 1.0	DEGアジペート 30.0	DEGアジペート 30.0
成分B2 (pbw)	なし	なし	1,2-ブタン ジオール 1.0	なし
成分B1の水酸型	2°	1°	1°	1°
成分B2の水酸型	N. A.	N. A.	2° / 1°	N. A.
MDI (pbw)	24.0	22.7	22.5	18.0
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	2.0:1.0	1.8:1.0	1.8:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2
シランエンド キャッパー (pbw)	25.6	24.1	24.0	17.0

10

20

【 0 0 6 4 】

【表 10】

表 10

	実施例17	比較例6	実施例18	比較例7
シランキャップされたポリウレ タンプルポリマーの121°Cでの 初期粘度(cps)	3175	2100	2925	3700
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	347 (2.39)	442 (3.05)	159 (1.10)	342 (2.36)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	1152 (7.88)	648 (4.47)	1098 (7.57)	332 (2.29)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断 強度に達する日数	< 1	> 21	< 1	21

30

40

【 0 0 6 5 】

【表 1 1】

表 1 1

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
成分A (pbw)	PHA 95.0	PHA 90.0	PHA 80.0	PHA 90.0	PHA 70.0
成分B (pbw)	DEGアジペート 5.0	DEGアジペート 10.0	DEGアジペート 20.0	プリポール (Pripol) 2033 10.0	プリポール (Pripol) 2033 30.0
成分Bの水酸型	1°	1°	1°	1°	1°
MDI (pbw)	18.9	19.0	18.4	23.6	31.8
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	2.0:1.0	1.9:1.0	1.8:1.0	1.7:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
シランエンド キャッパー (pbw)	20.1	20.3	18.4	22.3	27.9

10

20

【 0 0 6 6 】

【表 1 2】

表 1 2

	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
シランキャップされたポリウレ タンプルポリマーの121°Cでの 初期粘度(cps)	4100	5100	5350	2325	4700
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	307 (2.12)	492 (3.39)	404 (2.79)	311 (2.14)	406 (2.80)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	275 (1.90)	577 (3.98)	513 (3.54)	463 (3.19)	466 (3.21)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断 強度に達する日数	14	10	14	28	14

30

【 0 0 6 7 】

40

【表 1 3】

表 1 3

	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
成分A (pbw)	PHA 99.0	PHA 99.0	PHA 99.0	PHA 99.0
成分B (pbw)	DEG 1.0	EG 1.0	1,4-BD 1.0	1,3-PD 1.0
成分Bの水酸型	1°	1°	1°	1°
MDI (pbw)	22.7	26.4	24.0	25.0
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0
DMDEE (質量%)	0.2	0.2	0.2	0.2
シランエンド キャッパー (pbw)	24.1	28.2	25.6	26.6

10

20

【0068】

【表 1 4】

表 1 4

	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
シランキャップされたポリウレ タンプレポリマーの121°Cでの 初期粘度(cps)	2100	1275	1450	1650
初期平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	442 (3.05)	348 (2.40)	356 (2.46)	371 (2.56)
24時間での平均重なり剪断強度 (psi) (MPa)	648 (4.47)	615 (4.24)	446 (3.08)	586 (4.04)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断 強度に達する日数	> 21	> 14	> 14	> 14

30

【0069】

表 1 0、1 2 および 1 4 および 前述の結果によれば、第一級水酸基のみを含有する実質的に鎖状のポリオールから誘導された組成物は、所望の特性を備えた組成物を提供できない、ということが示されている。

40

【0070】

【表 15】

表 15

	実施例19	実施例20	実施例21	比較例17	比較例18
成分A (pbw)	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 90.0	PHA 90.0
成分B (pbw)	PPG-1000 10	PPG-1000 10	PPG-1000 10	PPG-1000 10	PPG-1000 10
成分Bの水酸型	2°	2°	2°	2°	2°
MDI (pbw)	20.4	20.4	21.7	21.7	22.8
NCO:OH比 (当量比)	2.0:1.0	1.9:1.0	2.0:1.0	2.0:1.0	2.1:1.0
DMDEE (質量%)	なし	0.2	0.2	0.2	0.2
シランエンド キャップ (pbw)	20.8	20.9	24.7	20.4	25.5
シランおよび 種類	A-15 2° アミノ、 脂肪族	A-15 2° アミノ、 脂肪族	ダイナシラン (Dynasylan) 1189 2° アミノ、 脂肪族	A189 メルカプト	Y9669 2° アミノ、 芳香族

10

20

【0071】

【表 16】

表 16

	実施例19	実施例20	実施例21	比較例17	比較例18
シランキャップされたポリウレ タンプレポリマーの121°Cでの 初期粘度 (cps)	3550	3275	2450	2800	1900
初期平均重なり剪断強度 psi (MPa)	387 (2.67)	272 (1.91)	253 (1.74)	349 (2.41)	211 (1.46)
24時間での平均重なり剪断強度 psi (MPa)	1543 (10.6)	1583 (10.9)	1500 (10.3)	355 (2.5)	250 (1.7)
1000psi (6.9MPa) 平均重なり剪断 強度に達する日数	<1日	<1日	<1日	>7日	>49日

30

40

【0072】

表 16 の結果によれば、本発明のシランキャップされた湿気硬化性組成物を提供するために用いたシラン成分が望ましくは第二級アミノシランである、ということが示されている。一実施形態において、シラン成分は上記で例証された (N-アルキル)-アミノアルキル-アルコキシシランである。

【0073】

本発明の好ましい実施形態を詳細に説明してきたが、本発明は説明した実施形態に限定

50

されないものと考えられる。記載した実施形態の特定の変更および修正は、添付の請求の範囲に規定された本発明の範囲および技術思想から逸脱することなく当業者に明白であろう。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No PCT/US 03/14329
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J175/04 C08G18/12 C08G18/40 C08G18/80		
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) IPC 7 C09J C08G		
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) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 354 472 A (HENKEL KGAA) 14 February 1990 (1990-02-14) page 5, line 49 -page 6, line 9; example 1 ---	1-18, 21-23, 25-45, 48-55
A	US 5 880 167 A (HENKE GUENTER ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) column 14, line 51 - line 56; example 22 column 1, line 7 - line 12 column 5, line 65 -column 6, line 10 column 3, line 44 - line 50 ---	1-55
A	US 4 687 533 A (HSIEH HARRY W S ET AL) 18 August 1987 (1987-08-18) column 7, line 26 - line 34; example 2 column 8, line 9 - line 30; example 5 -----	1-55
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 28 July 2003		Date of mailing of the international search report 04/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Öhm, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/US 03/14329

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0354472	A	14-02-1990	DE 3827464 A1	22-02-1990
			AU 3984589 A	05-03-1990
			WO 9001507 A1	22-02-1990
			EP 0354472 A1	14-02-1990
US 5880167	A	09-03-1999	DE 4429679 A1	29-02-1996
			DE 4440322 A1	15-05-1996
			DE 4441190 A1	23-05-1996
			DE 4441570 A1	30-05-1996
			DE 4441770 A1	30-05-1996
			AT 174042 T	15-12-1998
			AU 3345795 A	14-03-1996
			BR 9508745 A	30-09-1997
			CA 2198388 A1	29-02-1996
			CZ 9700531 A3	15-10-1997
			DE 59504433 D1	14-01-1999
			DK 777695 T3	16-08-1999
			WO 9606124 A1	29-02-1996
			EP 0777695 A1	11-06-1997
			ES 2125651 T3	01-03-1999
			FI 970752 A	21-02-1997
			HR 950457 A1	31-10-1997
			HU 77802 A2	28-08-1998
			JP 10504350 T	28-04-1998
			NO 970238 A	20-01-1997
			PL 318143 A1	12-05-1997
			SK 22797 A3	10-09-1997
			ZA 9506985 A	24-06-1996
US 4687533	A	18-08-1987	US 4625012 A	25-11-1986
			AU 562732 B2	18-06-1987
			AU 5653786 A	05-03-1987
			BR 8603631 A	10-03-1987
			CA 1278640 C	02-01-1991
			CN 86103179 A	04-03-1987
			DK 349386 A	27-02-1987
			EP 0219185 A1	22-04-1987
			ES 8704989 A1	01-07-1987
			FI 860409 A	27-02-1987
			JP 62050319 A	05-03-1987
			KR 9405871 B1	24-06-1994
			MX 168254 B	14-05-1993
			NO 860457 A	27-02-1987
			NZ 214950 A	30-06-1988
			PT 82491 A , B	01-05-1986
			ZA 8600674 A	24-09-1986

フロントページの続き

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

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 タンゲン, ジョン シー .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

(72)発明者 ウェイド, ロバート ディー .

アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボック
ス 3 3 4 2 7

Fターム(参考) 4H017 AA04 AB04 AC02 AC05 AC17

4J004 AA14 AA15 AB02 AB03 CB03 CC03 CD01 CE01 DB03

4J034 BA03 DA01 DA02 DB01 DB03 DC50 DD11 DF01 DF16 HA01

HC12 HC64 HC67 HC71 JA01 JA42 RA08

4J040 EF11 EF29 EF30 GA20 GA23 HB14 HB16 HC21 HC26 JB01

JB03 KA14 LA02