

(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2014-517099

(P2014-517099A)

(43) 公表日 平成26年7月17日(2014.7.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/20 (2006.01)	CO8G 18/20	4J034
CO9J 175/04 (2006.01)	CO9J 175/04	4J040
CO9J 11/06 (2006.01)	CO9J 11/06	
CO9J 133/04 (2006.01)	CO9J 133/04	
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2014-509311 (P2014-509311)
 (86) (22) 出願日 平成24年4月25日 (2012.4.25)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年10月31日 (2013.10.31)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2012/034870
 (87) 国際公開番号 W02012/151086
 (87) 国際公開日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 (31) 優先権主張番号 61/481,885
 (32) 優先日 平成23年5月3日 (2011.5.3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502141050
 ダウ グローバル テクノロジーズ エル
 エルシー
 アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
 , ミッドランド, ダウ センター 204
 O
 (74) 代理人 100092783
 弁理士 小林 浩
 (74) 代理人 100120134
 弁理士 大森 規雄
 (74) 代理人 100104282
 弁理士 鈴木 康仁

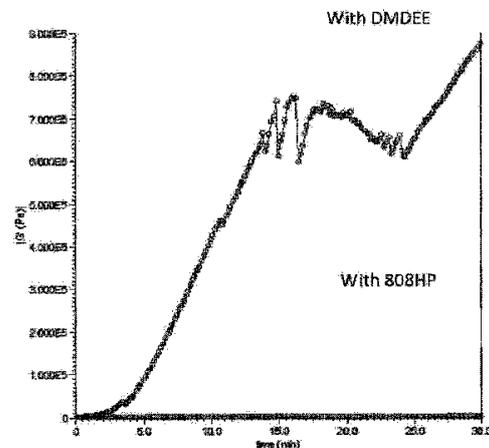
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラスに対する接合のために有用なデュアルキュア接着剤

(57) 【要約】

本発明は、a) 遊離アクリレート基を場合によって含有する1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー; b) 脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物; c) 過酸化基を含有する1種又は複数の化合物; d) 1種又は複数のアクリレート含有成分を含む組成物であって、成分b)及びc)が、硬化が望まれるまで別々に保たれる組成物である。該システムは、二液型接着剤の形態で、又は一液型接着剤及び活性剤の形態で使用することができ、活性剤は、接着剤が接合されるべき基材の一つ又は複数の表面に塗布されるよう適合されている。

Figure 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；
- b) 脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物；
- c) 過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；及び
- d) アクリレート含有成分

を含み、成分 a) 及び b) が、硬化が望まれるまで成分 c) から別々に保たれる組成物。

【請求項 2】

過酸化基を含有する1種又は複数の化合物の、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物に対する重量比が、約 1.0 : 1.0 から約 200 : 1.0 である、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する1種又は複数の化合物上の活性水素含有基が、ヒドロキシル又はアミン基である、請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

1種又は複数のイソシアネート含有プレポリマーが、約 0.1 から約 35 重量パーセントの遊離イソシアネート基を含有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 5】

二液型接着剤である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の組成物。

20

【請求項 6】

イソシアネート官能性プレポリマーの遊離アクリレート含有率が、約 1.0 から約 20 重量パーセントである、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 7】

a) 約 10 から約 70 重量パーセントの1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；

b) 約 0.05 から約 20.0 重量パーセントの脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物；

c) 約 0.05 から約 5 重量パーセントの過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；

d) 約 1 から約 70 重量パーセントの、1種又は複数のアクリレート含有成分基、ポリイソシアネート並びに1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する化合物の1種又は複数の付加化合物、並びに1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物の一つ又は複数

30

を含む、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 8】

アクリレート含有成分が、1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物、遊離アクリレート基を含有する1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー、並びにポリイソシアネート及び1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する化合物の1種又は複数の付加化合物の一つ又は複数である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の組成物。

40

【請求項 9】

一液型接着剤及び活性剤を含み、一液型接着剤が、a) 1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；c) 過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；d) 1種又は複数のアクリレート含有成分を含み、前記活性剤が、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物を含む、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項 10】

活性剤が、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物のための溶媒又は分散剤をさらに含む、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

イソシアネート官能性プレポリマーの遊離アクリレート含有率が、約 0.05 から約 1

50

0.0重量パーセントである、請求項10に記載の組成物。

【請求項12】

i) 請求項1から8のいずれか一項に記載の組成物の二つのパート同士を接触させるステップ；

ii) i)の接触させた組成物を第一の基材と接触させるステップ；

iii) i)の組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；

iv) i)の組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法。

【請求項13】

二つのパートが、第一の基材と接触する前に混合される、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

ステップiii)の後、接触させた基材を、i)の組成物の硬化を促進するために高温に曝露する、請求項12又は13に記載の方法。

【請求項15】

第一の基材が、ガラス、透明プラスチックであり、ガラス又は透明プラスチックが、ガラス又は透明プラスチックのほぼ外縁に位置する有機又はセラミックエナメルフリットを有することができる、請求項12から14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

第二の基材が、被覆することができるプラスチック又は金属である、請求項12から15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

i) 請求項9から11のいずれか一項に記載の活性剤を第一の基材及び第二の基材の一つ又は両方の表面と接触させるステップ；

ii) 請求項9から11のいずれか一項に記載の組成物を第一の基材又は第二の基材のいずれかと接触させるステップ；

iii) 組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；

iv) 組成物を硬化させ二つの基材同士を接合させるステップを含む方法。

【請求項18】

接着剤が、活性剤が塗布された一つ又は両方の表面と接触する前に、活性剤の溶媒又は分散剤を蒸発させる、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

第一の基材が、ガラス、透明プラスチックであり、ガラス又は透明プラスチックが、ガラス又は透明プラスチックのほぼ外縁に位置する有機又はセラミックエナメルフリットを有することができる、請求項17又は18に記載の方法。

【請求項20】

第二の基材が、被覆することができるプラスチック又は金属である、請求項17から19のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

優先権の主張

本出願は、その全体が参照により本明細書に組み込まれている2011年5月3日に出願された仮出願第61/481,885号からの優先権を主張する。

【0002】

本発明は、一般的に、1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー及びアクリル

10

20

30

40

50

(例えば、アクリレート及びメタクリレート)含有化合物、オリゴマー又はプレポリマーの一つ又は複数及び硬化促進システムを含む、2つの基材を接合するためのシステムに関する。本発明は、基材を接合するためのこのようなシステムを使用する方法も含む。

【背景技術】

【0003】

イソシアネート官能性成分を有する組成物が、基材、例えば、しばしば窓の形態のガラスなどを接合して構造体にするために使用されている。自動車組立工場において、窓は、しばしば、イソシアネート官能性成分を含有する一液型接着剤 (one part adhesive composition) 組成物を用いて接合される。これらの組成物は、周囲の水分との反応によって硬化する。それらを取り出し塗布するために必要な設備が、二液型接着剤 (two-part adhesive composition) を塗布するために使用される設備に比べて複雑ではないために、一液型接着剤が使用される。一液型水分硬化性接着剤は、典型的には、硬化するために数時間を必要とする。組立工場において、車両は、数時間、運転されることなく、これは、受け入れられる。当技術分野において知られている一液型水分硬化性接着剤は、関連部分が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第4,374,237号; 4,687,533号; 4,780,520号; 5,063,269号; 5,623,044号; 5,603,798号; 5,852,137号; 5,922,809号; 5,976,305号; 5,852,137号及び6,512,033号に開示されている。市販の一液型接着剤の例には、The Dow Chemical Companyより入手可能なBETASEAL (商標) 15630、15625、61355接着剤、Eftecより入手可能なEFBOND (商標) ウインドシールド接着剤、Yokohama Rubber Companyより入手可能なWS 151 (商標)、WS 212 (商標) 接着剤、及びSika Corporationより入手可能なSIKAFLEX (商標) 接着剤が含まれる。

【0004】

自動車補修部品市場の取り替えガラス分野におけるように、硬化速度が重要な場合に、一つのパートにイソシアネート官能性プレポリマー及びもう一つのパートにイソシアネート反応性成分を有する化合物を含有する二液型組成物が使用される。顧客は、車両が、窓を取り替えた後、できるだけ早く運転できるように、接着剤が急速に硬化することを望む。利点は、二液型接着剤が、一液型水分硬化性接着剤に比べて格段に早い反応速度で硬化することである。一つのパートにイソシアネート官能性プレポリマー及びもう一つのパートにイソシアネート反応性成分を有する化合物を含有する二液型組成物の例は、関連部分が、参照により本明細書に組み込まれているEP 1,524,282、米国特許第5,852,103号; 6,709,539号; 7,101,950号及び7,361,292号に開示されている。

【0005】

接着剤は、様々な環境において使用されており、求められる性質は、様々である。使用の環境又は接合される基材に適合するための性質の変更を可能にする接着剤システムが望まれる。接着剤の相対的弾性及びモジュラスの変更が望ましい。製造者は、生産性を増すために可能な限り早く生成物を取り扱うことを望む。現代の産業プロセスにおいては、可能な限り早く部品を移動し、接着剤システムに負荷を課すニーズが存在する。塗布直後に良好なグリーン強度を有する接着剤が必要である。典型的な一液型接着剤は、このようなグリーン強度の特性を提供しない。接着剤システムは、二液型接着剤に比べて、より長いオープンタイム、すなわち、基材への接着剤の塗布から、接着剤が基材にもはや接着できなくなるまでの時間を必要とする。8分から15分までのオープンタイムが望ましい。

【0006】

反応性接着剤を使用して部品を組み立てるために使用されるいくつかのプロセスは、汚染物質を除去するための基材表面の清掃を必要とする。プライマー又は活性剤を、基材への接着を促進するために使用することができる。プライマー又は活性剤システムは、塗膜形成樹脂、溶媒及び接着促進剤、触媒、硬化剤若しくは架橋剤の一つ又は複数を含む

ことができ、例えばDE 19924139を参照されたい。大部分の商業的用途において、プライマーは、塗膜を形成させるために、プライマーの塗布及び接着剤の塗布の間に最小限の時間を必要とする。接着剤が最小限の時間前に塗布される場合、プライマーは、凝集塗膜を形成しないことがあり、プライマーが、基材又は接着剤表面に接合しないリスクが存在する。多くのプライマーは、適切な塗膜を形成するために水分の存在を必要とする水分硬化プライマーである。プライマーの例は、全て参照により本明細書に組み込まれている米国特許第5,115,086号；5,238,993号；5,466,727号；5,468,317号；及び5,792,811号である。基材及び接着剤との反応を目的とした基を含有し得る、しばしば活性剤と呼ばれる接着促進剤の塗膜を形成しない溶液が使用される。ワイプシステム(wipe system)の例には、全て参照により本明細書に組み込まれている米国特許第6,053,971号が含まれる。有用な接着促進剤の例は、全て参照により本明細書に組み込まれている米国特許出願公開第2005/0126683号及び2006/0124225号に開示されたものなどのシラン、イソシアネート含有化合物、チタン酸塩及びジルコン酸塩である。プライマーの使用は、プライマーを塗布するためのプロセスステップを必要とし、接着剤システムが機能しない場合がある二つの追加の表面を提供し、製造プロセスにプロセス時間を追加する。システムが適切な強度を形成する前に、接着剤で接合された部品若しくは物品を移動すること又は接着剤の接合に負荷をかけることは、接着剤システムの破損をもたらし、欠陥部品又は物品をもたらすことがある。WO 2010/030519として公開されたIMPROVED PROCESS FOR BONDING REACTIVE ADHESIVES TO SUBSTRATESと題する共有出願は、i)反応性接着剤システムの硬化のための触媒の安定な溶液又は分散液；及び別のパートii)に、パートi)の触媒が、反応性接着剤システムの硬化を促進する未硬化の反応性接着剤システムを含むシステム、又はキットを開示している。このシステムは、基材への接着剤の結合の速度を改善する。

10

20

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

従って、必要なものは、良好なグリーン強度、急速な硬化速度及び接着剤システムの塗布直後に基材が取り扱われることを可能にする能力を示す接着剤システムである。同様に必要なものは、特定の基材システムのニーズを満足するために特性を調節することができる接着剤システムである。

【課題を解決するための手段】**【0008】**

本発明は、a)1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；b)脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物；c)過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；並びにd)アクリレート含有成分；及び、1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物を含む組成物であって、成分a)及びb)が、硬化が求められるまで成分c)と別々に保たれる組成物である。好ましくは、アクリレート含有成分は、1種若しくは複数のアクリレート基を含有する1種若しくは複数の化合物、遊離アクリレート基を含有する1種若しくは複数のイソシアネート官能性プレポリマー並びにポリイソシアネート及び1種若しくは複数のアクリレート基及び1種若しくは複数の活性水素含有基を含有する化合物の付加化合物の一つ又は複数を含む。二液型組成物の形態又は一液型組成物及び活性剤の形態で、システムを使用することができる。活性剤を、組成物が接合されるべき基材の一つ又は複数の表面に塗布することができる。典型的には、活性剤は、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物であり、これは、好ましくは、そのために溶媒又は分散剤中に処理されている。別の実施形態において、本発明は、i)本発明の組成物の二つの部分を接触させるステップ；ii)本発明の組成物の接触させた部分を、第一の基材及び/又は第二の基材の一つ又は両方と接触させるステップ；iii)接触させた組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材及び第二に基材を接触させるステップ；iv)本発明の組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方

法を含む。好ましくは、組成物を基材と接触させる前に、ステップ i) で接触させた組成物の二つの部分を混合する。別の実施形態において、本発明は、i) 脂環式第三級アミンを含有する 1 種又は複数の化合物を含む活性剤を、第一の基材及び第二の基材の一つ又は両方の表面と接触させるステップ；ii) a) 遊離アクリレート基を場合によって含有する 1 種又は複数イソシアネート官能性プレポリマー；c) 過酸化基を含有する 1 種又は複数の化合物；及び d) アクリレート含有成分を含む組成物を、第一の基材又は第二の基材のいずれかと接触させるステップ；iii) 組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；iv) 組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法である。別の実施形態において、本発明は、i) 活性剤を本発明による一液型組成物と接触させるステップ；ii) 接着剤及び活性剤を、第一の基材若しくは第二の基材のいずれかと接触させるステップ；iii) 一液型組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；並びに iv) 組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法である。

10

20

30

40

50

【0009】

本発明の組成物及び方法は、基材が急速に接着されることを可能にする。これは、接合された基材が、短い硬化時間の後に取り扱われるか使用されることを可能にする。組成物の特性は、接合されるシステムの要件に適合するために調節することができる。硬化組成物は、好ましくは、組成物の塗布から 30 分後の 0.5 MPa 以上又は接着剤塗布から 15 分後の 0.25 MPa 以上の SAE J1529 による重ね剪断強度によって測定された接着強度を示す。本組成物は、基材を接合するための接着剤として有用であり、類似の基材及び異なる基材、例えば、プラスチック、ガラス、木材、セラミック、金属、被覆された基材などを接合するために使用することができる。本組成物は、ガラスを他の基材、例えば、車両及び建築物及びモジュール部品、例えば車両モジュール部品などに接合するために特に有用である。ガラスは、車両の被覆された部分及び被覆されていない部分に接合することができる。一実施形態において、本組成物は、それらの上に配置された硬化した残留ポリウレタン又はシロキシ官能性ポリオレフィン又はポリエーテルを有する窓フランジに良好に接着する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図 1】接着剤と 2 種の異なる活性剤の混合後の G' モジュラス対時間のグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本明細書に示された説明及び実例は、当業者に、本発明、その原理、及びその実際の適用を知らせるよう意図されている。当業者は、特定の用途の要件に最適になるように、その多数の形態の本発明を適合させ応用することができる。従って、記載された本発明の特定の実施形態は、本発明を網羅又は限定するよう意図されていない。従って、本発明の範囲は、上記の記載を参照することなく決定されるべきであり、このような特許請求の範囲が権利を与えた等価物の完全な範囲と共に、添付の特許請求の範囲を参照して決定されるべきである。特許出願及び公開を含む全ての論文及び参考文献の開示を、全ての目的のために参照により組み込んでいる。以下の特許請求の範囲から収集される他の組合せも可能であり、これらも、この記載された説明に参照により組み込まれている。

【0012】

本明細書で使用される一つ又は複数は、列挙された成分の少なくとも一つ、又は二つ以上が、開示された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名目は、理論的な官能価を意味し、一般的に、これは、使用される配合成分の化学量論から計算され得る。一般的に、実際の官能価は、原材料の欠陥、反応物質の不完全な転換及び副生成物の形成のために異なる。この文脈における耐久性は、組成物が硬化すると、その設計された機能を果たすために十分に強い状態に留まり、硬化組成物が接着剤である実施形態において、接着剤が、硬化組成物を含有する構造体の寿命又は寿命の大部分の間、基材を接合した状態に保つことを意味する。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、促進老化において優れた結果を示す。好ましくは、これは、本発明の組成物で接合された一組の基材が、熱老化に曝露された後に、クイックナイフ接着又は重ね剪断試験における故障モードが、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凝集破壊であることを意味する。イソシアネート含有率は、指定された成分、例えばプレポリマーなど、又は組成物、例えば接着剤組成物などにおけるイソシアネート基の重量パーセントを意味する。イソシアネート含有率は、当業者に知られている分析技術によって、例えば活性水素含有化合物、例えばジブチルアミンなどによる電位差滴定によって測定することができる。遊離アクリレート含有率は、指定された成分、例えばプレポリマー、ポリイソシアネート及び1種若しくは複数のアクリレート基及び1種若しくは複数の活性水素含有基を含有する1種若しくは複数の化合物の付加化合物、並びにアクリレート含有モノマーなどに、又は組成物、例えば接着剤などに存在する反応に使用可能なアクリレート基の重量パーセントを意味する。成分の残留含有率は、遊離形態で又は別の物質と反応して、例えば本明細書に記載された付加化合物又はプレポリマーとして存在する成分の量を意味する。典型的には、成分の残留含有率は、成分又は組成物を調製するために使用された配合成分から計算することができる。別法として、それは、既知の分析技術を使用して決定することができる。ヘテロ原子は、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には、窒素及び酸素が含まれる。本明細書で使用されるヒドロカルビルは、一つ又は複数の炭素原子主鎖及び水素原子を含有する基を意味し、この基は、1種又は複数のヘテロ原子を場合によって含有し得る。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、当業者によく知られている1種又は複数の官能基を形成することができる。ヒドロカルビル基は、脂環式基、脂肪族基、芳香族基又はこのようなセグメントの任意の組合せを含有することができる。脂肪族セグメントは、直鎖又は分枝であってよい。脂肪族セグメント及び脂環式セグメントは、1個又は複数の二重結合及び/又は三重結合を含むことができる。ヒドロカルビル基に含まれるのは、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、アルカリール及びアラルキル基である。脂環式基は、環式部分及び非環式部分の両方を含有することができる。ヒドロカルビレンは、ヒドロカルビル基又は2以上の原子価を有する記載されたサブセット、例えばアルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、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のいずれかを意味する。本明細書で使用されるイソシアネート反応性化合物という用語には、名目上、少なくとも2個のイソシアネート反応基を有する任意の有機化合物が含まれる。本発明の目的のために、イソシアネート反応基、活性水素含有基は、その分子における位置のために、the Journal of the American Chemical Society、49巻、3181頁(1927年)においてWohlerによって記載されたツェレピチノフ試験によって著しい活性を示す水素原子を含有する基を意味する。このようなイソシアネート反応基、活性水素基の例は、 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH_2$ 、 $-SH$ 、及び $-CONH-$ である。イソシアネート反応基を含有する好ましい化合物には、ポリオール、ポリアミン、ポリメルカプタン及びポリ酸が含まれる。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、一層より好ましくは、ポリエーテルポリオールである。

【0013】

本発明の組成物は、硬化性であるイソシアネート官能性成分を含有する任意の反応性システムであってよい。本明細書で、反応性は、硬化性組成物(例えば、接着剤)が、反応して硬化すると不可逆的に固まるポリマーマトリックスを形成する成分を含有することを意味する。硬化性システムは、一液型又は二液型システムのいずれかであってよい。より好ましいのは、二液型システムである。好ましくは、硬化性システムは、接着剤として有用である。

【0014】

本発明の組成物は、次の特徴のいずれか一つ又は複数をさらに含むことができる。過酸化基を含有する1種又は複数の化合物の、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物に対する重量比は、約1.0:1.0から約200:1.0であり; 1種又は複数

10

20

30

40

50

のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する1種又は複数の化合物上の活性水素含有基は、ヒドロキシル又はアミン基であり；本組成物は、約1から約30重量パーセントの、1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物又は1種又は複数の化合物の残基を含有し；本組成物は、約5から約30重量パーセントの、1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物又は1種又は複数の化合物の残基を含有し；本組成物は、約1から約60重量パーセントの遊離アクリレート基を含有し；1種又は複数のイソシアネート含有プレポリマーは、約0.1から約35重量パーセントの遊離イソシアネート基を含有し；組成物は、二液型接着剤であり；イソシアネート官能性プレポリマーの遊離アクリレート含有率は、約1.0から約20重量パーセントであり；ここで、本組成物は、a)約10から約70重量パーセントの1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；b)約0.05から約20.0重量パーセントの脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物；c)約0.05から約5重量パーセントの過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；d)約1から約70重量パーセントの1種又は複数のアクリレート含有成分を含み；本組成物は、一液型接着剤が、a)1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；c)過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；d)遊離アクリレート基をさらに含む1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー、ポリイソシアネート並びに1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する化合物の1種又は複数の付加化合物、並びに1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物の一つ又は複数を含み、活性剤が、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物を含み；活性剤が、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物のための溶媒又は分散剤をさらに含む、一液型接着剤及び活性剤を含み；1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマーの一部又は全ては、遊離アクリレート基を含有し；イソシアネート官能性プレポリマーの遊離アクリレート含有率は、約0.05から約10.0重量パーセントである。

【0015】

本発明の方法は、次の特徴：i)本発明の組成物の二つの部分を接触させるステップ；ii)第一の基材とi)の接触させた組成物を接触させるステップ；iii)ii)の組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；iv)ii)の組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法（ここで、ステップiii)の後に、接触させた基材を、i)の組成物の硬化を促進するために高温に曝露する）；i)本発明による活性剤を、第一の基材及び第二の基材の一つ又は両方の表面と接触させるステップ；ii)本発明の組成物を、第一の基材又は第二の基材のいずれかと接触させるステップ；iii)本組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；iv)本組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法；（ここで、接着剤が、活性剤が塗布される一つの又は両方の表面と接触する前に、活性剤の溶媒又は分散剤は、蒸発させ；ここで、第一の基材は、ガラス、透明プラスチックであり、ここで、ガラス又は透明プラスチックは、ガラス又は透明プラスチックのほぼ外縁に位置する有機又はセラミックエナメルフリットを有してよく；ここで、第二の基材は、被覆することができるプラスチック又は金属であり；ここで、ステップiii)の後、接触させた基材を、本組成物の硬化を促進するために高温に曝露する）；i)活性剤を本発明による組成物と接触させるステップ；ii)本組成物及び活性剤を、第一の基材又は第二の基材のいずれかと接触させるステップ；iii)本組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を、第二の基材と接触させるステップ；iv)本組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法の任意の一つ又は複数を含み、第一の基材と接触させる前に、上記二つの部分は混合される。

【0016】

イソシアネートベースの（ポリウレタン又はポリ尿素を形成する）硬化性システムは、イソシアネート官能性成分を含む。イソシアネート官能性成分は、1分子当たり平均して1個より多いイソシアネート基を有する1種又は複数の化合物を含有する。イソシアネー

ト官能性化合物は、平均して1個より多いイソシアネート部分を含有する任意の化合物であってよい。イソシアネート官能性化合物は、イソシアネート官能性プレポリマーの形態又は平均して1個より多いイソシアネート基、好ましくは2個以上のイソシアネート基を有するモノマー若しくはオリゴマーの形態であってよい。イソシアネートプレポリマーは、調製されるプレポリマーが、1分子当たり平均して1個より多いイソシアネート部分(基)を有するような条件下における、イソシアネート官能性化合物の、平均して1個より多いイソシアネート反応性官能基、例えばヒドロキシル、アミン、チオール、カルボキシルなどを有する1種又は複数の化合物との反応によって調製される任意のプレポリマーであってよい。

【0017】

イソシアネート官能性成分ベースのシステムは、一液型又は二液型システムであってよい。イソシアネート官能性成分は、硬化条件に曝露された場合に硬化した成分を形成するために十分な量で硬化性組成物中に存在する。接着剤として有用な二液型組成物において、イソシアネート反応性化合物と組み合わせられた場合のイソシアネート官能性成分は、10年などの長期間、約-30 から約100 の温度、及び最長で30分の短期間、約180 までの温度に曝露された場合に、基材が結合した状態に留まるように基材を接合することができる。

【0018】

一液型システムにおいて、イソシアネート官能性成分は、以下に記載される触媒及び他の成分をさらに含む。一成分の組成物は、典型的に水分硬化によって硬化する。配合された後、一液型組成物は、塗布前に硬化することを防ぐために気密及び防湿容器に詰められる。

【0019】

本発明の硬化性システムは、二液型イソシアネート官能性成分を含有する硬化性システムであってよい。上記二つのパートは、互いに反応性であり、接触した場合、硬化反応を起こす。本組成物の一つのパートは、イソシアネート官能性成分を含む、又は含有する。これは、典型的に、レジンサイド又はAサイドと呼ばれる。本組成物の他の成分は、本明細書に記載されたイソシアネート部分と反応性である平均して2個以上の基を有する1種又は複数の化合物、オリゴマー又はプレポリマーを含む、又は含有するイソシアネート反応性成分である。第二のパートは、キュラティブ又はBサイドとして一般的に知られている。平均して1種又は複数のイソシアネート反応基を有する化合物は、プレポリマーであってよく、又は小鎖化合物、例えば二官能性鎖延長剤若しくは多官能性架橋剤などであってよい。典型的には、鎖延長剤及び架橋剤は、約250ダルトン以下の分子量を有する。反応生成物は、特定の基材を接合し得る硬化生成物である。二液型組成物において、a) 遊離アクリレート基を場合によって含有する1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；及びb) 脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、c) 過酸化基を含有する1種又は複数の化合物から別々にしておくことが好ましい。好ましくは、a) 遊離アクリレート基を場合によって含有する1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；及びb) 脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、レジン又はAサイドにある。好ましくは、c) 1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物は、キュラティブ又はB) サイドにある。好ましくは、レジン又はA) サイドは、プレポリマーの望ましくない硬化を防ぐために、使用前に防湿容器に包装し貯蔵する。キュラティブ又はB) サイドも、そのように包装することができる。アクリレート含有成分は、アクリレート基を含有するイソシアネート官能性プレポリマーを除いて、二液型組成物のいずれかのパート、又は両方のパートにあってよく、パートの体積を調節するために使用することができる。

【0020】

1種又は複数のイソシアネート官能性成分は、好ましくはプレポリマーであるが、本組成物に、凝集力を、接着剤用途においては、接着剤特性を与えるために十分な量で存在する。このようなイソシアネート官能性成分、例えばプレポリマーなどは、硬化すると架橋

10

20

30

40

50

ポリウレタンの調製を可能にするために十分であり、ポリマーが不安定になるほどには高くない平均イソシアネート官能価を有する。イソシアネート官能性成分として有用なプレポリマーは、1種又は複数のポリイソシアネートを、1分子当たり平均して2個以上のイソシアネート反応基を含有する1種又は複数の化合物と反応させることによって調製される。イソシアネート官能性成分、プレポリマーは、好ましくは30分後に、より好ましくは15分後に、それらから調製される組成物において許容される強さを促進する遊離イソシアネート含有率を有することが好ましい。一液型組成物において、好ましくは、遊離イソシアネート含有率は、イソシアネート官能性成分に対して約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約1.2重量パーセント以上、一層より好ましくは、約1.4重量パーセント以上、最も好ましくは、約1.6重量パーセント以上である。イソシアネート官能性成分中のイソシアネート含有率は、プレポリマーの重量に対して、好ましくは、約10パーセント以下、より好ましくは、約5.0パーセント以下、一層より好ましくは、約3.0パーセント以下、一層より好ましくは、約2.2重量パーセント以下、一層より好ましくは、約2.0以下、最も好ましくは、約1.8重量パーセント以下である。二液型イソシアネートベースのシステムについて、イソシアネート官能性成分中のイソシアネート含有率は、イソシアネート官能性成分の重量に対して、好ましくは、約1重量パーセント以上、より好ましくは、約2重量パーセント以上、一層より好ましくは、約6パーセント以上、一層より好ましくは、約8重量パーセント以上、最も好ましくは、約10重量パーセント以上である。二液型イソシアネートベースのシステムについて、イソシアネート官能性成分中のイソシアネート含有率は、イソシアネート官能性成分の重量に対して、好ましくは、約35重量パーセント以下、より好ましくは、約25重量パーセント以下、一層より好ましくは、約20重量パーセント、最も好ましくは、約15重量パーセント以下である。

【0021】

イソシアネート官能性成分は、遊離アクリレート基をさらに含むことができる。末端イソシアネート基の部分、1種又は複数の活性水素含有基及び1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物と反応させることによって、遊離アクリレート基を、プレポリマーなどのイソシアネート官能性成分中に組み込むことができる。別法として、このような化合物を、プレポリマーを調製するために使用される反応混合物に添加することによって、アクリレート基を、イソシアネート官能性成分中に組み込むことができる。1種又は複数の活性水素含有基及び1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物が、1個だけの活性水素含有基を有する場合、アクリレート基は、ポリマー鎖の末端に位置する。1種又は複数の活性水素含有基及び1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物が、2個以上の活性水素含有基を有する場合、1個の活性水素含有基を有するこのような化合物の、2個以上の活性水素含有基を有するものとの比に基づいて、アクリレート基は、プレポリマーの主鎖からのペンダントである場合があり、又はポリマー鎖の末端に位置する場合がある。1種又は複数の活性水素含有基及び1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物が、2個以上の活性水素含有基を有する場合、アクリレート基の大部分は、主鎖から垂れ下がった位置にある。反応混合物中に過剰なイソシアネート基が存在する場合、プレポリマーは、末端基の大部分を、そうでなければ実質的に全てを（約99重量パーセントを上回って）、イソシアネート基として有する。過剰ではないイソシアネート基が存在する場合、プレポリマーは、末端基として、イソシアネート基及びアクリレート基の混合物を有する。プレポリマーの末端に少量の活性水素含有基が存在することが好ましい。というのは、これが、プレポリマーの安定性に悪影響を与えるからである。プレポリマーの遊離イソシアネート含有率は、凝集強度、弾性及び接着強度に関して組成物の所望の性質が得られるよう選択される。アクリレート含有率は、特定の時間において重ね剪断強度によって測定される所望の硬化速度及び先に記載されたモジュラスが得られるよう選択される。遊離イソシアネート含有率及び遊離アクリレート含有率の比は、所望の特性のバランスが得られるように選択され、アクリレート含有成分、及び他の活性水素含有化合物又はイソシアネート含有化合物などの組成物中

の他の成分の存在によって影響を受ける。好ましくは、アクリレート含有率は、プレポリマーの重量に対して、約 1.0 重量パーセント以上、より好ましくは、約 5.0 以上、一層より好ましくは、約 10 重量パーセント以上、最も好ましくは、約 15 重量パーセント以上である。好ましくは、アクリレート含有率は、プレポリマーの重量に対して、約 60 重量パーセント以下、より好ましくは、40 重量パーセント以下、一層より好ましくは、約 30 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 20 重量パーセント以下である。1 種又は複数の活性水素含有基及び 1 種又は複数のアクリレート基を含有する 1 種又は複数の化合物は、1 種又は複数の活性水素含有基及び 1 種又は複数のアクリレート基を含有する 1 種又は複数の化合物を含有する任意の化合物、付加化合物、オリゴマー又はプレポリマーであってよい。好ましくは、このような化合物は、化合物又は付加化合物であり、より好ましくは、化合物である。

10

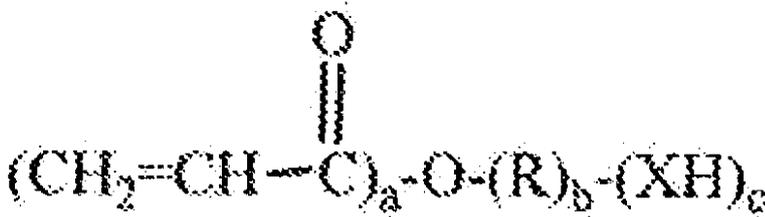
【0022】

1 種又は複数の活性水素含有基及び 1 種又は複数のアクリレート基を含有する 1 種又は複数の化合物は、列挙された基を含有する任意の化合物であってよい。活性水素基は、本明細書に記載された任意の活性水素含有基であってよい。好ましい活性水素基には、アミノ、ヒドロキシル及びチオール基が含まれ、一層より好ましくは、アミノ及びヒドロキシル基が含まれ、ヒドロキシルが最も好ましい。好ましくは、1 種又は複数の活性水素含有基及び 1 種又は複数のアクリレート基を含有する 1 種又は複数の化合物は、式

【0023】

【化 1】

20



に対応する（式中、R は、出現毎に独立して、1 個又は複数のヘテロ原子を場合によって含有するヒドロカルビレン基であり；X は、出現毎に独立して、NR²、O 又は S であり；R² は、出現毎に独立して、水素であるか又は 1 個又は複数のヘテロ原子を場合によって含有するヒドロカルビル基であり；a は、出現毎に独立して、約 1 から 6 の整数であり；b は、出現毎に独立して、0 又は 1 であり；c は、出現毎に独立して、約 1 から 6 の整数である。R は、好ましくは、1 個又は複数のヘテロ原子を場合によって含有する C₁₋₃₀ ヒドロカルビレンであり；より好ましくは、C₁₋₂₀ アルキレン、アルケニレン、アルキニレン、アリーレン、シクロアルキレン、シクロアルケニレン、アルカリレン、若しくはアラルキレン基又は C₄₋₃₀ ポリアルキレンポリエーテルであり、一層より好ましくは、C₁₋₂₀ アルカリレン、アルキレン若しくはシクロアルキレン又は C₄₋₃₀ ポリアルキレンエーテルであり；最も好ましくは、C₂₋₆ アルキレン基、C₁₃₋₂₀ アルキル架橋ビフェニレン基又は C₄₋₃₀ ポリアルキレンポリオールである。R² は、好ましくは、出現毎に、C₁₋₁₃ アルキル基、C₆₋₁₂ アリール又はアルカリール基、最も好ましくは、C₁₋₃ アルキル又はフェニルである。X は、好ましくは、O 又は NH であり、最も好ましくは、O である。好ましくは、a は、出現毎に独立して、1 から 4 であり、一層より好ましくは、1 から 2 であり、最も好ましくは、1 である。好ましくは、c は、出現毎に独立して、1 から 4 であり、最も好ましくは、1 から 2 である。）。

1 種又は複数の活性水素含有基及び 1 種又は複数のアクリレート基を含有する例示的な化合物には、それだけには限らないが、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、アミノエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、アミノプロピルメタクリレート、ヒドロキシヘキシルアクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ヒドロキシオクチルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシペンチルアクリレート、6-ヒド

30

40

50

ロキシノニルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシペンチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、7-ヒドロキシヘプチルメタクリレート、5-ヒドロキシデシルメタクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、アルコキシル化ヒドロキシエチルアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、アルコキシル化トリメチロールプロパンジアクリレート、ポリエーテルグリコール及びアクリル酸又はメタクリル酸の反応生成物、ビスフェノール-Aのモノアクリレート又はモノメタクリレートエステル、ビスフェノール-Aの完全に水素化した誘導体、シクロヘキシルジオールなどが含まれる。より好ましくは、1種又は複数の活性水素含有基及び1種又は複数のアクリレート基を含有する化合物には、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、及び2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが含まれる。1種又は複数の活性水素含有基及び1種又は複数のアクリレート基を含有する化合物は、本明細書に記載された組成物において、所望の遊離アクリレート含有率を有するプレポリマーを調製するために、又は別々に組成物に添加される場合に所望のアクリレート含有率を達成するために十分な量で使用される。

【0024】

好ましくは、本発明の有用な成分である、イソシアネートの調製における使用のためのポリイソシアネートには、任意の脂肪族、脂環式、芳香脂肪族(araliphatic)、複素環式又は芳香族ポリイソシアネート、又はそれらの混合物が含まれる。好ましくは、使用されるポリイソシアネートは、約2.0以上の平均イソシアネート官能価及び約80以上の当量を有する。好ましくは、ポリイソシアネートのイソシアネート官能価は、約2.0以上、より好ましくは、約2.2以上であり、最も好ましくは、約2.4以上であり；好ましくは、約4.0以下、より好ましくは、約3.5以下であり、最も好ましくは、約3.0以下である。より高い官能価も使用され得るが、過度の架橋を引き起こし、容易に取り扱い塗布するには粘性がありすぎる組成物をもたらす場合があり、硬化組成物がもろくなり過ぎる場合がある。好ましくは、ポリイソシアネートの当量は、約80以上、より好ましくは、約110以上であり、最も好ましくは、約120以下であり；好ましくは、約300以下、より好ましくは、約250以下であり、最も好ましくは、約200以下である。好ましいポリイソシアネートの例には、参照により本明細書に組み込まれている、Wuの米国特許第6,512,033号の3列、3行から49行によって開示されたものがある。より好ましいイソシアネートは、芳香族イソシアネート、脂環式イソシアネート及びそれらの誘導体である。好ましくは、芳香族イソシアネートは、芳香族環に直接結合したイソシアネート基を有する。一層より好ましいポリイソシアネートには、ジフェニルメタンジイソシアネート及びそのポリマー誘導体、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート及びそのポリマー誘導体、ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタン、及びトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが含まれる。最も好ましいイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネートである。プレポリマーを調製するために使用されるイソシアネート含有化合物の量は、所望の特性、すなわち、本明細書で先に論じられたように、適切な遊離イソシアネート含有率及び粘性を与える量である。好ましくは、イソシアネート官能性プレポリマーは、当量ベースで過剰なポリイソシアネートが存在する、1種又は複数のポリイソシアネート及び1種又は複数のイソシアネート反応性化合物の反応生成物である。好ましくは、1当量の活性水素当たり約1.3当量以上のイソシアネート(NCO)、より好ましくは、約1.4当量以上のイソシアネート、最も好ましくは、約1.5当量以上のイソシアネートの量で、イソシアネートは、プレポリマーを調製するために使用される。好ましくは、プレポリマーを調製するために使用されるポリイソシアネートは、1当量の活性水素当たり約2.0当量以下のイソシアネート、より好ましくは、1.8当量以下のイソシアネート、最も好ましくは、約1.6当量以下のイソシアネートの量で使用される

。

【0025】

好ましくは、イソシアネート官能性プレポリマーは、当量ベースで過剰なポリイソシアネートが存在する、1種又は複数のポリイソシアネートの、1個より多い、好ましくは2個以上のイソシアネート反応基を有する1種又は複数の化合物との反応生成物である。このような化合物の好ましいクラスには、ポリオール、好ましくは、1種又は複数のポリエーテルジオール及び/又は1種又は複数のポリエーテルトリオールの混合物が含まれる。ジオール及びトリオールは、一般的に、ポリオールと呼ばれる。好ましくは、プレポリマーの調製において有用なポリオールには、参照により本明細書に組み込まれているWuの米国特許第6,512,033の4列、10行から64行に開示されたものが含まれ、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリ(アルキレンカーボネート)ポリオール、ヒドロキシル含有ポリチオエーテル及びそれらの混合物が含まれる。好ましいポリオールは、ポリオールの主鎖に1種又は複数のアルキレンオキシド単位を含有するポリエーテルポリオールである。好ましいアルキレンオキシド単位は、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及びそれらの混合物である。アルキレンオキシドは、直鎖又は分枝鎖アルキレン単位を含有してよい。好ましくは、ポリオールは、プロピレンオキシド単位、エチレンオキシド単位又はそれらの混合物を含有する。アルキレンオキシド単位の混合物が、ポリオール中に含有される実施形態において、異なる単位を、ランダムに配置することができ、又は各アルキレンオキシドのブロックで配置することができる。好ましい実施形態において、ポリオールは、エチレンオキシド鎖がポリオールをキャッピングしているプロピレンオキシド鎖を含む。好ましくは、エチレンオキシドでキャップされたポリプロピレンオキシドは、疎水性であり、好ましくは、主鎖に約20モルパーセント未満のエチレンオキシド、より好ましくは、10モルパーセント未満のエチレンオキシドを含有する。好ましい実施形態において、ポリオールは、ジオール及びトリオールの混合物である。好ましくは、イソシアネート反応性化合物は、約1.8以上、好ましくは、約1.9以上、最も好ましくは、約1.95以上の官能価を有し；好ましくは、約4.0以下、より好ましくは、約3.5以下、最も好ましくは、約3.0以下の官能価を有する。好ましくは、イソシアネート反応性化合物の当量は、約200以上、より好ましくは、約500以上であり、より好ましくは、約1,000以上であり；好ましくは、約5,000以下、より好ましくは、約3,000以下であり、最も好ましくは、約2,500以下である。ポリオールなどの、イソシアネート反応性成分は、イソシアネートのイソシアネート基の大部分と反応して、プレポリマーの所望の遊離イソシアネート含有率に対応するために十分なイソシアネート基を残すために十分な量で存在する。好ましくは、イソシアネート反応性成分は、プレポリマーに対して、約50重量部以上、より好ましくは、約65重量部以上、最も好ましくは、約80重量部以上の量で存在する。好ましくは、イソシアネート反応性成分は、プレポリマーに対して、約90重量部以下、最も好ましくは、約85重量部以下の量で存在する。イソシアネート官能性プレポリマーは、アルコキシシラン部分を含有することができる。接着剤に使用されるイソシアネート官能性プレポリマーの全ては、アルコキシシラン部分を含有することができ、又はこのようなプリポリマーは、アルコキシシラン部分を含有しない1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマーとブレンドすることができる。イソシアネート官能性プリポリマーは、基材、例えば、ガラス及び被覆基材への接着性を改善するために十分なアルコキシシラン部分を含有することができる。プレポリマー中のアルコキシシラン含有率は、好ましくは、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約0.4重量パーセント以上、最も好ましくは、約0.8重量パーセント以上である。プレポリマー中のアルコキシシラン含有率は、好ましくは、約3.0重量パーセント以下、より好ましくは、約2.0重量パーセント以下、最も好ましくは、約1.0重量パーセント以下である。「アルコキシシラン含有率」は、プレポリマーの総重量に対するアルコキシシラン部分の重量パーセントを意味する。

【0026】

10

20

30

40

50

好ましい一実施形態において、本組成物は、それらの中に分散された1種又は複数の有機ベースのポリマーを含有する1種又は複数のプレポリマーをさらに含む。好ましくは、有機ベースのポリマーは、有機ベースのポリマーの粒子をその中に分散させた分散トリオールを含むことによってプレポリマー中に含まれる。好ましい分散トリオールは、参照により本明細書に組み込まれている Zhou の米国特許第 6,709,539 号の 4 列、13 行から 6 列、18 行に開示されている。好ましくは、有機粒子を分散するために使用されるトリオールは、1種又は複数のポリエーテルトリオール及びより好ましくは、1種又は複数のポリオキシアルキレンベースのトリオールを含む。好ましくは、このようなポリオキシアルキレンオキシドトリオールは、ポリオキシエチレンエンドキャップを有するポリオキシプロピレン鎖を含む。一実施形態において、プレポリマーも、有機ベースのポリマー粒子をその中に分散させた分散トリオールを含む。好ましくは、トリオールは、約 8,000 以下、より好ましくは、約 7,000 以下の分子量を示す。好ましくは、分散トリオール中に分散された粒子は、1種又は複数のトリオール中に分散された熱可塑性ポリマー、ゴム変性熱可塑性ポリマー又はポリ尿素の一つ又は複数を含む。ポリ尿素は、好ましくは、1種又は複数のポリアミン及び1種又は複数のポリイソシアネートの反応生成物を含む。好ましくは、このような分散トリオールベースのプレポリマーは、約 5 重量パーセント以下の量で接着剤中に含有される。

10

20

30

40

50

【0027】

プレポリマーは、任意の好適な方法、例えばバルク重合及び溶液重合などによって調製することができる。プレポリマーを調製する反応は、大気水分によるイソシアネート基の架橋を防ぐために、無水条件下で、好ましくは、窒素ブランケットなどの不活性雰囲気下で実施される。試料の滴定によって測定される残留イソシアネート含有率が、所望の理論値に非常に近くなる、反応は、好ましくは、約 0 及び約 150 の間、より好ましくは、約 25 及び約 90 の間の温度で実施される。プレポリマーを調製するための反応は、ウレタン触媒の存在下で実施することができる。このような触媒の例には、カルボン酸のスズ塩、例えばスズオクトエート、スズオレエート、スズアセテート、及びスズラウレートなど；ジアルキルスズジカルボキシレート、例えばジブチルスズジラウレート及びジブチルスズジアセテートなど；第三級アミン及びスズメルカプチドが含まれる。使用される触媒の量は、イソシアネートの性質に応じて、触媒される混合物の一般的に約 0.005 から約 5 重量部である。好ましくは、反応は、可塑剤との混合物中で実施される。

【0028】

プレポリマーなどのイソシアネート官能性成分は、接着剤が、基材を接合して所望の凝集強度及び接着強度が得られるような接着剤システムの場合に、硬化した組成物が、その設計された目的のために十分な強度を有するために十分な量で本発明の組成物中に存在する。好ましくは、イソシアネート官能性成分は、組成物の重量に対して約 10 重量パーセント以上、より好ましくは、約 30 重量パーセント以上、最も好ましくは、約 50 重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、イソシアネート官能性成分は、組成物の重量に対して約 70 重量パーセント以下、より好ましくは、約 60 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 55 重量パーセント以下の量で存在する。

【0029】

本発明の組成物は、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物を含む。本組成物が二液型組成物である一実施形態において、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、一つのパートにあり、過酸化含有化合物は、もう一つのパートにある。組成物が一液型組成物である実施形態において、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、一液型組成物を一つ又は複数の基材に塗布する前に一つ又は複数の基材に塗布する活性剤中にあり、又は塗布の直前に該組成物とブレンドする活性剤中にある。二液型組成物が使用され、組成物が、組成物の一つのパートに1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物を含有することができる場合又はできない場合、基材への結合を促進するために、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物を含む活性剤を、一つ又

は複数の基材に塗布することができる。1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を有する1種又は複数の化合物を含むことができる。1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する例示的な化合物には、ジモルホリノジアルキルエーテルが含まれる。好ましいのは、ジモルホリノジエチルエーテル及びジ(ジメチルモルホリノ)ジエチルエーテルなどのジ(ジアルキルモルホリノ)ジアルキルエーテルを含むジモルホリノジアルキルエーテルである。1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、1種又は複数の過酸化基含有化合物と接触させた場合にラジカル重合を開始するため及び/又はイソシアネート官能基のイソシアネート反応基との反応を触媒するために十分な量で本発明の組成物中に存在する。この実施形態において、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、本組成物の重量に対して、約0.05重量パーセント以上、より好ましくは、約0.1重量パーセント以上、最も好ましくは、約0.5重量パーセント以上の量で存在する。この実施形態において、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、組成物の重量に対して、約20重量パーセント以下、より好ましくは、約5.0重量パーセント以下、最も好ましくは、約1.0重量パーセント以下の量で存在する。1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物が、活性剤組成物中にある実施形態において、1種又は複数の脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物は、本組成物の基材への接合を促進し、活性剤が塗布された表面と接触する本組成物の表面において及び表面の近くでラジカル重合の開始を促進するために十分な量で存在する。特定の量は、本組成物の表面における硬化のレベルを促進するために選択され、本明細書で先に提供された濃度に基づくことができる。

10

20

30

40

50

【0030】

1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物が、活性剤組成物中にある実施形態において。組成物は、好ましくは、1種又は複数の揮発性溶媒又は分散剤をさらに含む。溶媒又は分散剤は、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物の安定な溶液又は分散剤を形成する任意の溶媒又は分散剤であってよい。「安定な」は、化合物が基材表面に塗布されるまで分散剤又は溶液中に留まることを意味する。好ましくは、溶媒又は分散剤は、溶液又は分散液が基材に塗布される条件下で揮発性である。溶媒又は分散剤が、基材への塗布後に、できるだけ急速に蒸発又は気化することが望ましい。好ましくは、溶液又は分散液は、溶媒又は分散液が気化した後、基材の表面上に1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物のみを残す。溶媒は、活性剤組成物中に脂環式第三級アミン基を含有する化合物の安定な溶液又は分散液を形成するために十分な量で存在する。溶媒又は分散液の上限は、実際的なことである。というのは、存在する揮発性の溶媒の量を低減することが望ましいからである。溶媒又は分散剤は、活性剤組成物の重量に対して約1.0重量パーセント以上、より好ましくは、約5.0重量パーセント以上、一層より好ましくは、約7.0重量パーセント以上、最も好ましくは、約8.0重量パーセント以上の量で存在する。溶媒又は分散剤は、活性剤組成物の重量に対して約9.3重量パーセント以下、最も好ましくは、約9.0重量パーセント以下の量で存在する。別の実施形態において、溶液又は分散剤は、プロセスのオペレーターが、溶液又は分散液が塗布されたことを確認することを可能にさせるマーカ含有することができる。このようなマーカには、多くの供給源、例えば、Aldrich Chemical Co.、Milwaukee、Wisconsinから容易に入手できる蛍光成分(fluorescing component)が含まれる。特定の一例として、蛍光成分は、Ciba Specialty Chemicals、Tarrytown、New York(米国)から入手できるUvitex OBブランドの蛍光剤であってよい。活性剤溶液又は分散液に添加される蛍光剤の量は、活性剤溶液又は分散液で処理された基材(例えば、窓)の範囲が、基材が紫外線を照射された場合に明らかになるように選択される。この実施形態において、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物と一緒に、マーカを、基材表面上に残すことができる。好ましい溶媒又は分散剤の中には、脂環式炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン、エステル、

エーテル又はアルコールがあり、脂環式炭化水素、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素が、より好ましい。より好ましい溶媒又は分散剤は、脂肪族炭化水素である。好ましい脂肪族炭化水素の中には、ヘキサン、ヘプタン及びオクタンがある。好ましい脂環式炭化水素の中には、シクロヘキサンがある。好ましい芳香族炭化水素の中には、トルエン及びキシレンがある。

【0031】

活性剤は、1種又は複数の高分子量レジンを含むことができる。高分子量レジンとは、組成物に強度を提供し、且つ/又は環境攻撃から基材を保護する塗膜を形成する目的のために存在する。水の蒸発により塗膜を形成する任意の高分子量レジンを使用することができる。高分子量レジンとは、硬化性組成物と反応する又は基材の表面と反応する官能基を有することができる。代わりに、反応性官能基は、高分子量レジンが組成物中で作用するために必要ではない。有用な官能基の例は、ヒドロキシル、カルボキシル、イソシアナト、アルコキシシラン、メルカプトシラン、エポキシ官能基、それらの混合物などである。より好ましい官能基は、ヒドロキシル、カルボキシル、イソシアナト、アルコキシシラン、イソシアナト及びそれらの混合物である。一層より好ましい官能基は、イソシアナト及びアルコキシシランである。好ましいアルコキシシランは、ジ-又はトリ-メトキシシランである。レジンの好ましいクラスは、アクリル、イソシアネート官能性プレポリマー、アルコキシシランレジン、ポリエステルなどであり、アクリル、イソシアネート官能性プレポリマー及びアルコキシシランベースのレジンがより好ましい。より好ましいレジンとは、Degussaから入手可能なシラン化(silanated)した非晶質ポリオレフィンであるVestoplast(登録商標)206、Kanekaから入手可能なシリル官能性ポリプロピレンオキシドベースのポリマーであるSAX 400及びSAX 200及びシラン末端ポリウレタンである。レジンとは、好ましくは、溶媒の蒸発により強い塗膜の形成を促進する分子量を有する。好ましくは、高分子量レジンとは、約5,000以上、より好ましくは、約10,000以上、一層より好ましくは、約15,000以上、最も好ましくは、30,000以上の重量平均分子量を有する。好ましくは、高分子量レジンとは、約200,000以下、より好ましくは、約100,000以下、最も好ましくは、約50,000以下の重量平均分子量を有する。レジンとは、溶媒又は分散剤が揮発すると凝集塗膜を形成するために十分な量で存在する。好ましくは、レジンとは、活性剤の重量に対して、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約1重量パーセント以上、最も好ましくは、約5重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、レジンとは、活性剤の重量に対して、約30重量パーセント以下、より好ましくは、約25重量パーセント以下、最も好ましくは、約15重量パーセント以下の量で存在する。

10

20

30

【0032】

一実施形態において、脂環式第三級アミン又は過酸化物以外の配合成分の全ては、一つのパート中においてよく、脂環式アミン又は過酸化物は、塗布の直前に他の配合成分と混合される。このような混合は、当技術分野で知られているいずれの手段によっても達成することができる。

【0033】

本発明の組成物は、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含む1種又は複数の化合物と接触すると遊離基を生成する、1種又は複数の過酸化基(-O-O-)を含む1種又は複数の化合物をさらに含む。1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含む1種又は複数の化合物と接触すると遊離基を形成する、1種又は複数の過酸化基を含む任意の化合物を、本発明において使用することができる。1種又は複数の過酸化基を含む化合物の好ましいクラスには、過酸化水素、ヒドロペルオキシド、ペルベンゾエート、過酸及びジアルキルアゾジアルキロニトリルなどが含まれる。このような化合物の好ましいクラスに含まれるのは、ジアルキルペルオキシド、ジアシルペルオキシド、ヒドロペルオキシド、過酸エステル、及びケトンヒドロペルオキシドである。1種又は複数の過酸化基を含む例示的な化合物には、ベンゾイルペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、第三ブチルヒドロペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシ

40

50

ド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、第三ブチルペルオキシドアセテート、第三ブチルペルベンゾエート、ジターシャリーブチルアゾジイソブチロニトリル、メチルエチルケトンヒドロペルオキシドなどが含まれる。1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物は、本組成物を硬化するためにラジカル重合を開始するために十分な量で存在する。好ましくは、1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物は、本組成物の重量に対して、約0.05重量パーセント以上、より好ましくは、約0.1重量パーセント以上、最も好ましくは、約0.5重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物は、本組成物の重量に対して、約5.0重量パーセント以下、より好ましくは、約2.0重量パーセント以下、最も好ましくは、約1.0重量パーセント以下の量で存在する。1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物は、好ましくは、活性剤が使用される実施形態において本組成物中にある。

10

20

30

40

50

【0034】

本組成物が、妥当な速度で硬化して、例えば、好ましくは、製品の予想される寿命のかなりの部分又は全体にわたって、予想される使用条件下で、基材を保持し得る接着剤になるように、1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物の、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物に対する当量比を選択する。好ましくは、1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物の、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物に対する当量比は、約1.0:1.0以上、より好ましくは、約50.0:1.0以上である。好ましくは、1種又は複数の過酸化基を含有する1種又は複数の化合物の、1種又は複数の脂環式第三級アミン基を含有する1種又は複数の化合物に対する当量比は、約200:1.0以下、より好ましくは、約100:1.0以下である。当量比は、挙げられた化合物の反応基の比、例えば、過酸化基の脂環式第三級アミン基に対する比を意味する。

【0035】

本組成物は、1種又は複数のアクリレート含有成分を含有する。アクリレート含有成分は、本明細書で挙げられた硬化の条件下で反応するアクリレート基を有する任意の化合物(モノマー、オリゴマー又はプレポリマー)を含む。好ましい化合物の中には、アクリレート含有モノマー、オリゴマー及びポリマーがある。アクリレート含有成分の他の特定のクラスの中には、遊離アクリレート基を含有する1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー、ポリイソシアネート並びに1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する1種又は複数の化合物の1種又は複数の付加化合物がある。いくつかの実施形態において、アクリレート含有成分は、アクリレート基を有し、イソシアネート基を有さない任意の化合物(モノマー、オリゴマー又はプレポリマー)を含む。

【0036】

アクリレート含有成分のクラスは、1種又は複数のポリイソシアネート並びに1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する1種又は複数の化合物の1種又は複数の付加化合物を含む。このような付加化合物は、イソシアネート基及びアクリレート基を含有する。イソシアネート及びアクリレート基の両方が、本発明の接着剤の硬化に関与する。イソシアネート基は、尿素又はウレタン結合を形成し、アクリレートは、ラジカル重合によって重合する。付加化合物は、硬化を速め、硬化生成物のモジュラスを高めるために必要なアクリレート基の全て又は一部を提供することができる。付加化合物は、イソシアネート基及びアクリレート基の両方を有する付加化合物が調製されるような条件下で、1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する1種又は複数の化合物並びに1種又は複数のポリイソシアネートを接触させることによって調製される。本明細書で先に記載されたポリイソシアネートは、付加化合物の調製において有用である。1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する化合物は、付加化合物の調製において有用である。一般的に、付加化合物の形成のために使用される条件は、反応温度が約50 から約60 、より好ましくは、

54 であることを除いてイソシアネート官能性プレポリマーを調製するために使用される条件と類似している。反応させる1種又は複数のポリイソシアネート並びに1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する1種又は複数の化合物の当量比は、イソシアネート基及びアクリレート基の両方を有する付加化合物を生ずるように選択される。

【0037】

アクリレート含有成分は、アクリレートを含有するモノマー、オリゴマー又はプレポリマーを含むことができる。特定の成分の選択は、硬化接着剤に求められる最終的な特性に基づく。所望の特性、硬化速度及びモジュラスを提供する、いずれのアクリレート含有モノマー、オリゴマー又はプレポリマーも使用することができる。オリゴマー及びプレポリマーの好ましいタイプの中には、ウレタンアクリレート、例えば、脂肪族及び芳香族ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、メラミンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレート、シリコンアクリレート、樹状アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、アミンアクリレート、アクリルアクリレート、アミド及びスピロオルトカーボネートエステル又はそれらの混合物がある。オリゴマー及びプレポリマーのより好ましいクラスは、脂肪族ウレタンアクリレートである。市販されている脂肪族ウレタンアクリレートオリゴマー又はプレポリマーの例には、商標 E B E C R Y L 及び品番 264、265、284N、1290、4866、8210、8301、8402、8405、5129 及び 8411 で C y t e c S u r f a c e S p e c i a l t i e s から市販のもの；品番 C N 9 8 5 B 8 8、964、944B85、963B80、CN 929、CN 996、CN 968、CN 980、CN 981、CN 982B90、CN 983、CN 991 で S a r t o m e r から市販のもの；R a h n から市販されている CN 2920、CN 2921、CN 9006、CN 9008、CN 9009、CN 9010；G E N O M E R 4302 及び 4316；C o g n i s から市販されている P H O T O M E R 6892 及び 6008；K o w a から市販されている N K O L I G O (商標) U 2 4 A 及び U - 1 5 H A (商標) が含まれる。脂肪族ウレタンアクリレートには、B o m a r S p e c i a l t i e s から市販されている B R 144 若しくは 970 などの脂肪族ウレタンアクリレートの B R シリーズ又は B A S F 製の脂肪族ウレタンアクリレートの L A R O M E R シリーズが含まれる。アクリレート化合物は、事実上、モノマーであってよい。例示的なモノマー化合物には、オクチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノールエトキシレート(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ベータ-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、メチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、ステアリル(メタ)アクリレート、ヒドロキシ官能性カプロラクトンエステル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシルプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシイソブチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-(2-オキシ)エチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、ヒドロキシルエチルアクリレート、他の長鎖アルキルアクリレート、イソボルニルアクリレート、環式トリメチロールプロパンホルマルアクリレート、単官能脂肪族ウレタンアクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリト

10

20

30

40

50

ールテトラ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシル-エチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ジトリメチロールプロパントラ(メタ)アクリレート、及びアルコキシル化ポリオール誘導ジ又はポリアクリレート、例えばプロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート又はプロポキシル化グリコールトリアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジアクリレート、例えば1,6ヘキサジオールジアクリレート、1,9ノナンジオールジアクリレート、1,4ブタンジオールアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、アルコキシル化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレートなどが含まれる。最も好ましいアクリレート及びメタクリレート化合物には、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート及びシクロヘキシルメチルメタクリレートが含まれる。

10

【0038】

アクリレート基を含有するモノマー、オリゴマー及びプレポリマー及びアクリレート基を含有する化合物の残基(例えば、活性水素含有基及びアクリレート基を含有する化合物の残り)は、本組成物の所望の遊離アクリレート含有率を提供し、硬化組成物に所望の硬化速度及びモジュラスを付与するために十分な量で本発明の硬化性組成物中に存在する。好ましくは、アクリレート基を含有するモノマー、オリゴマー及びプレポリマー及びアクリレート基を含有する化合物の残基の量は、本組成物の重量に対して、約1重量パーセント以上、より好ましくは、約5重量パーセント以上、一層より好ましくは、約10重量パーセント以上、一層より好ましくは、約15重量パーセント以上、一層より好ましくは、約20重量パーセント以上、最も好ましくは、約40重量パーセント以上である。好ましくは、アクリレート基を含有するモノマー、オリゴマー及びプレポリマー及びアクリレート基を含有する化合物の残基の量は、本組成物の重量の約70重量パーセント以下、より好ましくは、約60重量パーセント以下、一層より好ましくは、約50重量パーセント以下、一層より好ましくは、40重量パーセント以下、最も好ましくは、20重量パーセント以下である。二液型組成物において、それが、パート同士を接触させる前にパート中の他の成分と反応性でないことを条件に、アクリレート含有成分は、いずれかのパートに存在してよく、好ましくは両方のパートに存在し、二つのパートの体積を均衡させるために使用することができる。

20

30

【0039】

本組成物は、ラジカル重合のための1種又は複数の促進剤をさらに含有することができる。ラジカル重合を促進する当技術分野で知られているいずれの促進剤も、本発明において使用することができる。促進剤は、遷移金属の有機塩、例えばコバルト、ニッケル、マンガン又は鉄ナフテネート、銅オクテート、銅アセチルアセトネート、鉄ヘキソエート、又は鉄プロピオネートなどである。促進剤は、硬化速度を増すために使用される。促進剤は、それらの効果はシステム毎に大きく異なるが、好ましくは、1ppm、より好ましくは、約0.01重量パーセント以上の量で使用される。促進剤は、好ましくは、約2.0重量パーセント以下、最も好ましくは、約0.5重量パーセント以下の量で使用される。

40

【0040】

本発明の組成物は、接着促進剤又は接着促進成分、例えば、参照により本明細書に組み込まれているMahdiの米国特許出願公開第2002/0100550号の0055段落から0065段落及びHsiehの米国特許第6,015,475号の5列、27行から6列、41行に開示されたものなどをさらに含むことができる。好ましくは、接着促進剤は、何らかの形態で存在するシランを含有する。本組成物中にシラン官能基を含む好ましい方法は、関連部分が参照により本明細書に組み込まれているWuらの米国特許第6,512,033号の5列、38行から7列、27行;米国特許第5,623,044号;4,374,237号;4,345,053号及び4,625,012号に開示されている。シランは、プレポリマーとブレンドすることができる。いくつかの実施形態において、シランは、イソシアネートと反応性である1個又は複数の活性水素原子を有する。好ま

50

しくは、このようなシランは、メルカプト - シラン又はアミノ - シランであり、より好ましくは、メルカプト - トリアルコキシ - シラン又はアミノ - トリアルコキシシランである。いくつかの実施形態において、イソシアネート部分と反応性である活性水素原子を有するシランは、プレポリマーの末端イソシアネート部分と反応させることができる。このような反応生成物は、関連部分が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第 4, 374, 237 号及び 4, 345, 053 号に開示されている。他の実施形態において、イソシアネート部分と反応性である反応性水素部分を有するシランは、プレポリマーの調製中に、このようなシランを出発原料と反応させることによってプレポリマーの主鎖に反応させることができる。主鎖にシランを含有するプレポリマーの調製のためのプロセスは、関連部分が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第 4, 625, 012 号に開示されている。このようなシランは、活性水素部分を有し、ポリイソシアネートと反応させて、ポリウレタンプレポリマーと反応させる又はポリイソシアネートと反応させるプレポリマーとブレンドされる付加化合物、及びイソシアネート部分と反応性である平均して 2 個以上の部分を有する化合物を形成することができる。好ましくは、付加化合物は、第二級アミノ又はメルカプト - アルコキシシラン及びポリイソシアネートの反応生成物であり、付加化合物は、1 分子当たり少なくとも 1 個のシラン基及び少なくとも 1 個のイソシアネート基の平均値を有する（以下「付加化合物」）。組成物中の付加化合物の濃度は、好ましくは、約 0.5 パーセントから約 20 パーセントの範囲にあり、より好ましくは、約 1.0 パーセントから約 10 パーセントの範囲にあり、最も好ましくは、約 2.0 パーセントから約 7 パーセントの範囲にある。付加化合物は、任意の好適な方法によって、例えば、第二級アミノ - 又はメルカプト - アルコキシシランをポリイソシアネート化合物と反応させることによって調製することができる。付加化合物の調製における使用のために好適なポリイソシアネートには、プレポリマーの調製における使用のために好適であるとして上記に記載されたものが含まれ、特にイソホロンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネートを含む。好ましくは、ポリイソシアネートは、脂肪族ポリイソシアネートであり、最も好ましくは、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である。イソシアネートシラン付加化合物を調製するために使用されるポリイソシアネートは、好ましくは、約 2,000 未満、より好ましくは、約 1,000 未満の分子量を有する。好適な有機官能性シランには、アミノ - 又はメルカプト - アルコキシシランが含まれる。このような化合物の例には、N, N - ビス [(3 - トリエトキシシリル) プロピル] アミン ; N, N - ビス [(3 - トリプロポキシ - シリル) プロピル] アミン ; N - (3 - トリメトキシシリル) プロピル - 3 - [N - (3 - トリメトキシシリル) - プロピルアミノ] プロピオンアミド ; N - (3 - トリエトキシシリル) プロピル - 3 - [N - 3 - トリエトキシシリル) - プロピル - アミノ] プロピオンアミド ; N - (3 - トリメトキシシリル) プロピル - 3 - [N - 3 - トリエトキシシリル) - プロピルアミノ] プロピオンアミド ; 3 - トリメトキシシリルプロピル 3 - [N - 3 - トリメトキシシリル) - プロピルアミノ] - 2 - メチルプロピオネート ; 3 - トリエトキシシリルプロピル 3 - [N - (3 - トリエトキシシリル) - プロピルアミノ] - 2 - メチルプロピオネート ; 3 - トリメトキシシリルプロピル 3 - [N - (3 - トリエトキシシリル) - プロピルアミノ] - 2 -

メチルプロピオネートなどが含まれる。好ましくは、有機官能性シランは、ガンマ - メルカプトプロピル - トリメトキシシラン (Union Carbide から A 189 として入手可能) 又は N, N' - ビス ((3 - トリメトキシシリル) プロピル) アミンである。存在する接着促進剤の量は、基材表面への接着剤の接着を強化する量である。存在する接着促進剤の量は、接着剤の重量に対して、好ましくは、約 0.1 重量パーセント以上であり、最も好ましくは、約 0.5 重量パーセント以上である。使用される接着促進剤の量は、好ましくは、約 10 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 2.0 重量パーセント以下である。接着促進剤は、二液型接着剤のいずれかのパート又は両方のパート、一液型接着剤及び / 又は活性剤にあってよい。

【 0 0 4 1 】

10

20

30

40

50

本組成物は、約 23 の周囲温度で固体である 1 種又は複数のポリエステルベースのポリオールを含有する 1 種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマーをさらに含むことができる。ポリエステルベースのポリオールは、プレポリマーが、基材が、周囲温度において重力により互いに移動することを防ぐための十分なグリーン強度を提供するような融点を有する。車両又は建築物に窓を据え付けるといふ点では、ポリエステルベースのプレポリマーは、据え付け後に窓がすべり動くのを防ぐ。好ましくは、ポリエステルポリオールは、約 40 以上、一層より好ましくは、約 45 以上、最も好ましくは、約 50 以上の融点を有する。好ましくは、ポリエステルポリオールは、約 85 以下、一層より好ましくは、約 70 以下、最も好ましくは、約 60 以下の融点を示す。ポリエステルベースのイソシアネートプレポリマーは、1 種又は複数のポリエステルポリオール及び好ましくは芳香族ポリイソシアネートを使用して調製することができる。ポンパビリティ (pumpability) を促進するために、それを可塑剤で希釈することができる。プレポリマー中のポリエステルポリオールの量は、本発明の組成物のポンパビリティを維持するために十分な量である。好ましくは、ポリエステルポリオールベースのイソシアネートプレポリマーは、本組成物の必要なグリーン強度及びレオロジーを増加するために十分な量で本組成物中に存在する。量が多すぎると、本組成物は、周囲温度でハンドガンを適用できない。好ましくは、ポリエステルポリオールベースのイソシアネートプレポリマーは、本組成物の重量に対して、約 0 重量パーセント以上、より好ましくは、約 1 重量パーセント以上、最も好ましくは、約 2 重量パーセント以上の量で本組成物中に存在する。好ましくは、ポリエステルポリオールベースのイソシアネートプレポリマーは、約 10 重量パーセント以下、一層より好ましくは、約 5 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 3 重量パーセント以下の量で本組成物中に存在する。1 種又は複数のポリエステルベースのポリオールを含有する 1 種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマーは、好ましくは、二液型接着剤のレジン又は A サイドにある。

10

20

30

40

50

【0042】

本発明の組成物は、同様に好ましくは、レオロジー特性を所望の稠度に変更するために 1 種又は複数の可塑剤又は溶媒を含有する。このような材料は、水を含まず、イソシアネート基に不活性であり、プレポリマーと相溶性があるべきである。このような材料は、イソシアネート官能性成分、例えばプレポリマーなどを調製するための反応混合物に、又は最終組成物を調製するための混合物に添加することができるが、このような混合物を、より容易に混合し、取り扱うことができるようにプレポリマー及び付加化合物を調製するための反応混合物に添加することが好ましい。例示的な可塑剤及び溶媒は、当技術分野でよく知られており、直鎖及び分枝のアルキルフタレート、例えばジイソノニルフタレート、ジオクチルフタレート及びジブチルフタレート、「HB-40」として市販されている部分水素化テルペン、トリオクチルホスフェート、エポキシ可塑剤、トルエン-スルファミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ヒマシ油、キシレン、1-メチル-2-ピロリジノン及びトルエンを含む。使用される可塑剤の量は、所望のレオロジー特性を与え、本発明の組成物中に成分を分散させるために十分な量である。好ましくは、可塑剤は、約 0 重量部以上、より好ましくは、約 5 重量パーセント以上、最も好ましくは、約 10 重量パーセント以上の量で本発明の組成物中に存在する。可塑剤は、好ましくは、約 35 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 25 重量パーセント以下の量で存在する。可塑剤は、二液型組成物の一つのパート又は両方のパートに存在してよい。いくつかの可塑剤は、イソシアネート官能性プレポリマーと共に、レジン、A パートに存在することが好ましい。

【0043】

本組成物は、硬化した形態の本組成物のモジュラスを改善する目的で、1 種又は複数の多官能性イソシアネートをさらに含むことができる。イソシアネートとの関連で使用される「多官能性」は、2 以上の官能価を有するイソシアネートを意味する。ポリイソシアネートは、約 3 以上の名目官能価を有する任意のモノマー、オリゴマー又はポリマーイソシアネートであってよい。より好ましくは、多官能性イソシアネートは、約 3.2 以上の名

目官能価を有する。好ましくは、多官能性イソシアネートは、約5以下、一層より好ましくは、約4.5以下、最も好ましくは、約4.2以下の名目官能価を有する。多官能性イソシアネートは、イソシアネートポリイソシアネートプレポリマー及び/又は本組成物に使用されるイソシアネート反応性成分と反応性であり、硬化した組成物のモジュラスを改善する任意のイソシアネートであってよい。ポリイソシアネートは、モノマーイソシアネート；トリマーイソシアネート又はモノマーイソシアネートのビウレット；1種又は複数のモノマーイソシアネートのいくつかの単位のオリゴマー又はポリマーの反応生成物であってよい。好ましい多官能性イソシアネートの例には、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー、例えばDESMODUR N3300、DESMODUR N-100の商標及び品番でBayerから市販のものなど、及びPAPI 20及びPAPI 27ポリマーイソシアネートを含むPAPIの商標でThe Dow Chemical Companyによって市販されているものなどのポリマーMDI（メチレンジフェニルジイソシアネート）などのポリマーイソシアネートが含まれる。多官能性イソシアネートは、本発明の硬化した組成物のモジュラスに影響を与えるために十分な量で存在する。あまりに多く使用されると、本組成物の硬化速度は、予想外に減速される。あまりに少量使用されると、所望のモジュラスレベルを、達成することができない。多官能性イソシアネートは、本組成物の重量に対して、好ましくは、約0.5重量パーセント以上、より好ましくは、約1.0重量パーセント以上、最も好ましくは、約1.4重量パーセント以上の量で存在する。多官能性イソシアネートは、本組成物の重量に対して、好ましくは、約8重量パーセント以下、より好ましくは、約5重量パーセント以下、最も好ましくは、約3重量パーセント以下の量で存在する。1種又は複数の多官能性イソシアネートは、好ましくは、二液型組成物のレジン又はAサイドにある。

10

20

30

40

50

【0044】

本組成物は、接着剤組成物を水分から保護する働きをし、反応の進行を抑制し、硬化性組成物中のイソシアネートの早期架橋を防ぐ安定剤をさらに含むことができる。水分硬化性接着剤のための当業者に知られている安定剤を、本明細書で使用することができる。このような安定剤に含まれるのは、ジエチルマロネート、アルキルフェニルアルキレート、パラトルエンスルホン酸イソシアネート、ベンゾイルクロリド及びオルトアルキルホルメートである。このような安定剤は、硬化性組成物の総重量に対して、好ましくは、約0.1重量パーセント以上、好ましくは、約0.5重量パーセント以上、より好ましくは、約0.8重量パーセント以上の量で使用される。このような安定剤は、硬化性組成物の総重量に対して、約5.0重量パーセント以下、より好ましくは、約2.0重量パーセント以下、最も好ましくは、約1.4重量パーセント以下の量で使用される。

【0045】

接着剤組成物は、大気水分を本組成物中に引き込む働きをする親水性物質をさらに含むことができる。この物質は、大気水分を本組成物に引き込むことによって配合物の硬化速度を増加する。好ましくは、親水性物質は、液体である。好ましい親水性物質の中には、1メチル-2-ピロリドン（又はN-メチルピロリドン）などのピロリドンがある。親水性物質は、本組成物の重量に対して、好ましくは、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約0.3重量パーセント以上の量で存在する。親水性物質は、好ましくは、約1.0重量パーセント以下、最も好ましくは、約0.6重量パーセント以下の量で存在する。

【0046】

本組成物は、カーボンブラック、二酸化チタン、炭酸カルシウム、表面処理シリカ、酸化チタン、ヒュームドシリカ、及びタルクなどを含む当業者によく知られている補強充填剤をさらに含むことができ、カーボンブラックが好ましい。いくつかの実施形態において、2種以上の補強充填剤を使用することができ、これらの一つは、本組成物を黒に着色するために十分な量のカーボンブラックである。好ましくは、使用されるただ一つの補強充填剤は、カーボンブラックである。補強充填剤は、本組成物の強度を増加するため及び本組成物にチキソトロピー性を提供するために十分な量で使用される。好ましくは、補強充

填剤は、本組成物の約 1 重量パーセント以上、より好ましくは、約 1.5 重量パーセント以上、最も好ましくは、約 2.0 重量パーセント以上の量で存在する。好ましくは、補強充填剤は、本組成物の約 4.0 重量パーセント以下、より好ましくは、約 3.5 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 3.3 重量パーセント以下の量で存在する。本組成物における任意選択の物質の中には、クレールがある。本発明において有用な好ましいクレールには、カオリン、表面処理カオリン、焼成カオリン、ケイ酸アルミニウム及び表面処理無水ケイ酸アルミニウムが含まれる。クレールは、ポンプで汲み出せる組成物の形成を容易にするいずれの形態においても使用することができる。好ましくは、クレールは、粉碎された粉末、噴霧乾燥ビーズ又は微粉碎粒子の形態にある。クレールは、本組成物の約 0 重量パーセント、より好ましくは、約 1 重量パーセント以上、一層より好ましくは、約 6 重量パーセント以上の量で使用することができる。好ましくは、クレールは、本組成物の約 2.0 重量パーセント以下、より好ましくは、約 1.5 重量パーセント以下の量で使用される。

10

20

30

40

50

【0047】

本発明の二液型組成物は、第二パートにある硬化剤を含む。このような硬化剤は、2 種以上のイソシアネート反応基を含有する 1 種又は複数の化合物を含む。硬化剤は、好ましくは、ヒドロキシル又はアミン官能基を含有する。硬化剤は、1 種又は複数の低分子量化合物、ポリオール又はポリアミンであってよい。本明細書で先に記載されたポリオールを、硬化剤として使用することができる。ポリオール又はポリアミンのークラスは、得られるプレポリマーが、イソシアネート反応基、好ましくはヒドロキシル及び/又はアミノ基を含有するように過剰な当量のイソシアネート反応基を使用して調製される本明細書で先に記載されたプレポリマーであってよい。

【0048】

1 種又は複数の低分子量化合物は、2 種以上のイソシアネート反応基及び炭化水素主鎖を有し、ここで、該主鎖は、1 種又は複数のヘテロ原子をさらに含むことができる。二液型組成物においてこのような低分子量化合物を使用することは有利である。このような低分子量化合物は、鎖延長剤として当技術分野で知られている化合物であってよく、このような化合物は、二官能性であるか、架橋剤であり、これらは、一化合物当たり平均して 3 個以上の活性水素基を有する。主鎖中のヘテロ原子は、酸素、硫黄、窒素又はそれらの混合物であってよく、ここで、酸素、窒素又はそれらの混合物が、より好ましく、酸素が最も好ましい。好ましくは、低分子量化合物の分子量は、約 120 以下、より好ましくは、約 100 以下である。好ましくは、低分子量化合物は、1 種若しくは複数の多官能性アルコール、多官能性アルカノールアミン、多官能性アルコール及びアルキレンオキシドの 1 種若しくは複数の付加化合物、多官能性アルカノールアミン及びアルキレンオキシドの 1 種若しくは複数の付加化合物又はそれらの混合物を含む。好ましい多官能性アルコール及び多官能性アルカノールアミンの中には、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、エタノールアミン（ジエタノールアミン、トリエタノールアミン）及びプロパノールアミン（ジ-イソプロパノールアミン、トリ-イソプロパノールアミン）などがある。様々な低分子量化合物のブレンドを使用することができる。低分子量化合物は、所望の G - モジュラス（E - モジュラス）を得るために十分な量で使用される。二液型組成物において、低分子量化合物は、レジンサイド、キュラティブサイド又は両方にあってよい。好ましくは、低分子量化合物は、キュラティブサイドにある。好ましくは、低分子量化合物は、約 2 重量パーセント以上、より好ましくは、約 2.5 重量パーセント以上、最も好ましくは、約 3.0 重量パーセント以上の量で本組成物中に存在する。好ましくは、低分子量化合物は、約 1.0 重量パーセント以下、より好ましくは、約 0.8 重量パーセント以下、最も好ましくは、約 0.6 重量パーセント以下の量で組成物中に存在する。

【0049】

二液型硬化性組成物において、キュラティブパート（B）は、ポリアミン当たり 2 個以上のアミン、好ましくは、ポリアミン当たり 2 から 4 個のアミン、最も好ましくは、ポリ

アミン当たり2から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をさらに含むことができる。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、約200以上、最も好ましくは、約400以上の重量平均分子量を有する。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、約5,000以下、最も好ましくは、約3,000以下の重量平均分子量を有する。好ましいポリオキシアルキレンポリアミンの中には、約400の分子量の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の分子量のJEFFAMINE(商標)D-400ポリプロピレンオキシドジアミンがある。ポリオキシアルキレンポリアミンは、塗布されると本組成物が垂下(sagging)するのを防ぐために十分な量で存在する。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、約0.2重量パーセント以上、より好ましくは、約0.3重量パーセント以上、最も好ましくは、約0.5重量パーセント以上の量で硬化性組成物中に存在する。好ましくは、ポリオキシアルキレンポリアミンは、約6重量パーセント以下、より好ましくは、約4重量パーセント以下、最も好ましくは、約2重量パーセント以下の量で硬化性組成物中に存在する。

10

20

30

40

50

【0050】

硬化性組成物に一般的に使用される他の成分は、本発明の組成物に使用することができる。このような物質は、当業者によく知られており、紫外線安定剤及び酸化防止剤などを含むことができる。本発明の組成物は、当技術分野で知られている耐久性安定剤(durability stabilizer)も含有することができる。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、亜リン酸塩、セバケート及びシンナメートがある。耐久性安定剤の好ましいクラスには、有機亜リン酸塩が含まれる。有機亜リン酸塩は、好ましくは、接着剤組成物の基材表面への接合の耐久性を増加するために十分な量で存在する。好ましくは、リン原子の少なくとも一つが、フェニルなどの芳香族部分と結合している酸素原子と結合している。好ましくは、リン原子の少なくとも一つが、アルキル部分に結合している酸素原子と結合している。このような亜リン酸塩は、参照により本明細書に組み込まれているHsiehらの米国特許第7,416,599号の10列、47行から11列、25行に開示されている。好ましい有機亜リン酸塩の中には、ポリ(ジプロピレングリコール)フェニルホスフィット(DOVERPHOS 12の商標及び品番でDover Chemical Corporationから市販されている)、テトラキスイソデシル4,4'-イソプロピリデンジホスフィット(DOVERPHOS 675の商標及び品番でDover Chemical Corporationから市販されている)、及びフェニルジイソデシルホスフィット(DOVERPHOS 7の商標及び品番でDover Chemical Corporationから市販されている)がある。好ましくは、有機亜リン酸塩は、本組成物の重量に対して、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約0.2重量パーセント以上の量で本組成物中に存在する。好ましくは、有機亜リン酸塩は、本組成物の重量に対して、約1.0重量パーセント以下、より好ましくは、約0.5重量パーセント以下の量で本組成物中に存在する。

【0051】

好ましい一実施形態において、本発明の組成物は、光安定剤をさらに含むことができる。それが接合している構造体の寿命のかなりの部分の間、システムが基材への耐久性のある接合を維持するのを容易にする任意の光安定剤を使用することができる。好ましい光安定剤は、ヒンダードアミン光安定剤である。例示的なヒンダードアミン光安定剤が、参照により本明細書に組み込まれているHsiehらの米国特許第7,416,599号の11列、31行から63行に開示されている。より好ましいヒンダードアミン光安定剤には、Tinuvin 1,2,3のビス-(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート及びTinuvin 765のビス(1,2,2,6,6,-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケートが含まれる。基材への接合の耐久性を増加するために十分な量の光安定剤を使用することができる。好ましくは、光安定剤は、本組成物の重量に対して、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約0.2重量パーセント以上、最も好ましくは、約0.3重量パーセントの量で使用される。

好ましくは、光安定剤は、本組成物の重量に対して、約3重量パーセント以下、より好ましくは、約2重量パーセント以下、最も好ましくは、約1重量パーセント以下の量で存在する。

【0052】

別の好ましい実施形態において、本組成物は、紫外線吸収剤をさらに含むことができる。本組成物の基材に対する接合の耐久性を増加する任意の紫外線吸収剤を使用することができる。好ましいUV光吸収剤には、ベンゾフェノン及びベンゾトリアゾールが含まれる。例示的なUV光吸収剤には、参照により本明細書に組み込まれているHsiehらの米国特許第7,416,599号の11列、64行から12列、29行に開示されたものが含まれる。より好ましいUV光吸収剤には、Cyasorb UV-531の2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン及びTinuvin 571の分枝及び直鎖の2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-ドデシル-4-メチルフェノールが含まれる。好ましくは、UV光吸収剤は、基材への接着剤の接合の耐久性を増加するために十分な量で使用される。好ましくは、UV吸収剤は、本組成物の重量に対して、約0.1重量パーセント以上、より好ましくは、約0.2重量パーセント以上、最も好ましくは、約0.3重量パーセント以上の量で使用される。好ましくは、UV光抑制剤は、本組成物の重量に対して、約3重量パーセント以下、より好ましくは、約2重量パーセント以下、最も好ましくは、約1重量パーセント以下の量で使用される。

10

【0053】

一液型組成物又は二液型組成物の各パートの各成分は、当技術分野でよく知られている手段を使用して成分と一緒にブレンドすることによって配合することができる。一般的に、成分は、好適な混合機でブレンドされる。このようなブレンドは、好ましくは、早期反応を防ぐために、真空下又は窒素若しくはアルゴンなどの不活性雰囲気中、酸素及び大気水分の非存在下で実施される。イソシアネート官能性プレポリマーを調製するための反応混合物に、このような混合物を容易に混合し取り扱うことができるように可塑剤を添加することが有利な場合がある。別法として、可塑剤は、全ての成分のブレンド中に添加することができる。十分にブレンドされた混合物を調製するために十分な時間、好ましくは約10から約60分の間、配合成分をブレンドする。組成物を配合すると、それが大気水分及び酸素から保護されるように、それを好適な容器に詰める。大気水分及び酸素との接触は、イソシアネート基を含有するプレポリマーの早期架橋をもたらすことがある。

20

30

【0054】

安定な均一な組成物が形成されるような条件下で、活性剤の成分を、分散剤の溶媒中でブレンドする。活性剤組成物を、本明細書で先に記載された最終用途のための成分の濃度を有するように調製することができる。本発明の組成物に関して本明細書で使用される「安定な」は、成分が、20から30の周囲温度で貯蔵された場合、3ヶ月以上の間、より好ましくは、6ヶ月の間、最も好ましくは、12ヶ月の間、溶液又は分散剤中に留まることを意味する。これは、組成物の保管寿命としても当技術分野で知られている。活性剤及び本発明の一液型又は二液型組成物は、活性剤及び本発明の組成物を接触させることが求められるまで別々の容器に詰めることができる。一実施形態において、このような包装から離れた場所で、接触は行われ得る。

40

【0055】

本発明の組成物は、本明細書で先に記載されたように様々な基材を接合するために使用することができる。本組成物は、多孔質の基材及び非多孔質の基材を接合するために使用することができる。本組成物を一つの基材に塗布し、次いで、第一の基材上の組成物を第二の基材と接触させる。好ましい実施形態において、組成物が塗布される表面は、塗布前に清掃し、活性化し、且つ/又は下塗りされ、例えば、全ての関連部分が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第4,525,511号; 3,707,521号及び3,779,794号を参照されたい。一般的に、本発明の一液型接着剤組成物は、本組成物がポンプで汲み出すことができる温度において塗布される。一液型接着剤組成物は、大

50

気水分の存在下で硬化する。大気水分への曝露は、組成物の硬化をもたらすために十分である。硬化は、追加の水の添加によって又は赤外線加熱、対流熱、マイクロ波加熱、超音波振動の印加などを用いて硬化組成物に熱を加えることによって加速することができる。好ましくは、本発明の一液型接着剤組成物は、少なくとも約3分以上、より好ましくは、約5分以上のオープンタイムを提供するように配合される。好ましくは、本発明の一液型接着剤組成物は、少なくとも30分以下、より好ましくは、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る。「オープンタイム」は、第一の基材への組成物の塗布後、それが、非常に粘着性のあるペーストになり始め、第二の基材の形状に適合し、それに接着するための組立中に変形を受けないでいる時間を意味するものと理解されたい。

【0056】

本発明の組成物は、ガラスを金属又はプラスチックなどの他の基材に接合するために使用することができる。好ましい一実施形態において、第一の基材は、ガラス又は傷防止プラスチック窓であり、第二の基材は、窓枠である。別の好ましい実施形態において、第一の基材は、窓であり、第二の基材は、自動車の窓枠である。好ましくは、窓は、清掃し、接着剤を接合する範囲にガラス拭き又はプライマーを塗布させることができる。窓フランジは、塗装プライマーで下塗りすることができる。一実施形態において、窓及び/又はフランジ若しくは窓枠は、本発明による組成物を窓及び/又はフランジ若しくは窓枠に塗布する前に、本発明の活性剤と接触させることができる。車両に置かれた場合に窓フランジとそれが接触するように位置した窓の外縁に、本組成物をビードで塗布する。次いで、本組成物が窓及びフランジの間に位置するように、その上に本組成物が置かれた窓をフランジに置く。本組成物のビードは、窓及び窓フランジの間の接合部を密封する働きをする連続ビードである。本組成物の連続ビードは、接触した場合、ビードが、それぞれの端部で接続して、窓及びフランジの間に連続シールを形成するように位置するビードである。その後、本組成物を硬化させる。本発明の組成物は、交換用窓を構造体に接着するために使用することができる。この実施形態において、古い窓又はその一部は、窓フランジ又は枠から取り除く。これは、典型的には、ガラス及びフランジ又は枠の間の古い接着剤を切断することによって達成される。いくつかの環境において、フランジ又は窓枠上に残っている古い接着剤の部分が、枠又はフランジ上に残される。その上に古い接着剤を堆積していないフランジ又は枠の部分を下塗りすることができる。本発明の組成物は、古い接着剤の上から枠又はフランジに塗布することができ、それは、古い接着剤に接合する。一般的に、古い接着剤は、ポリウレタン、シロキサン、シロキシ官能性ポリエーテル又はシロキシ官能性ポリオレフィンである。

【0057】

使用において、このような物質を扱う場合に通常行われるように、二液型組成物の成分はブレンドされる。商業的及び工業的環境において最も容易に使用されるべき二液型組成物については、二つのパートが混合される体積比は、好都合な自然数であるべきである。これは、静的及び動的混合を含む従来の市販のディスペンサーを用いた硬化性組成物の塗布を容易にする。静的混合を用いるこのようなディスペンサーは、米国特許第4,538,920号及び5,082,147号(参照により本明細書に組み込まれている)に示されており、MIXPACの商品名でConprotec, Inc. (Salem, New Jersey)から市販されており、又はSulzer Ltd., SwitzerlandのSULZER(商標)QUADROである。典型的には、これらのディスペンサーは、それぞれの管が、重合性組成物の二つのパートの一つを受け取るよう意図されて並べて配置された一組の管状容器を使用する。それぞれの管の一つずつの2個のプランジャーを、(例えば、手作業又は手動ラチェット機構で)同時に前進させて、二つのパートのブレンドを容易にするための静的混合機を収容することもできる通常の中空の細長い混合チャンパー中に、管の中身を排出する。ブレンドされた重合性組成物は、混合チャンパーから基材上に押し出される。電気駆動式設備を使用する場合、動的混合を使用することができる。管が空になったら、それらを、新しい管と交換することができ、塗布プロセスは続けられる。重合性組成物の二つのパートが混合される体積比は、管の直径によ

10

20

30

40

50

て制御される。(各プランジャーは、固定した直径の管の中に受け入れられる寸法になっており、プランジャーは、同一速度で管の中を前進させられる。)単一のディスペンサーは、しばしば、種々の異なる二液型重合性組成物との使用を目的としており、プランジャーは、好都合な混合比で重合性組成物の二つの部分を配分するためのサイズになっている。いくつかの一般的な混合比は、1:1、2:1、4:1及び10:1であり、奇数比にもなり得る。好ましくは、二つの部分は、約1:1の混合比でブレンドされる。

【0058】

好ましくは、本発明の混合された二液型組成物は、液だれすることのない塗布を可能にするために好適な粘度を有する。好ましくは、二つの個々の成分の粘度は、同じ大きさであるべきである。より低い粘度について、成分は、未硬化接着剤システムの垂下を防ぐために当技術分野で知られているゲル化剤を必要とする場合がある。二液型接着剤組成物は、二つの部分を混合すると硬化し始める。硬化は、赤外線加熱、誘導加熱、対流熱、マイクロ波加熱、超音波振動の印加などを用いて硬化接着剤に熱を加えることによって加速することができる。

【0059】

別の実施形態において、本発明は、a)基材の表面に活性剤を塗布するステップ;及びb)基材の表面の塗布された組成物を拭き取るステップ又は基材の表面の組成物中の溶媒若しくは分散剤の大部分を蒸発させるステップを含むプロセスである。活性剤は、当技術分野でよく知られているいずれの手段によっても塗布することができる。それは、十分な量の活性剤が表面に塗布されるように、接着剤が塗布される予定の基材の表面に、噴霧、はけ塗り、活性剤を含有する布などの吸収材料を転がすか当てることによって手動で塗布することができる。活性剤は、フェルト若しくはスポンジ塗布機、プライマースティック(primer stick)などの吸収材料を使用して手動によって、又は、例えば、Nordson Deutschland GmbH、Erkrath、Germanyによって提供される自動化フェルト塗布機、若しくは、例えば、SCA Schucker GmbH、Bretten-Golshausen、Germanyによって提供される自動化噴霧塗布設備、若しくはNordson Corporation、Amherst、Ohioによって供給される自動化プライマー分配塗布機と共に使用されるRochester Hills、Mich.のFanuc Robotics Americaによって市販されているM710Iロボットシステムなどの機械を使用してロボット塗布によって塗布することができる。一実施形態において、本発明の活性剤を塗布し、溶媒又は分散剤を基材の表面から蒸発させる。別の実施形態において、活性剤が塗布された基材上で、本明細書で先に記載されたものなどの吸収材料を拭く。一般的に、これは、溶媒又は分散剤の除去をもたらす、基材の表面上に活性剤の他の成分のいくらかを残す。本発明のプロセスは、本組成物が塗布された第一の基材の表面の部分に接着剤が塗布された、接着剤付きの第一の基材を、第二の基材と接触させるステップをさらに含むことができ、接着剤は、第一及び第二の基剤の間に配置される。溶媒又は分散剤を蒸発させる実施形態において、接着剤は、接着剤が基材の表面に丈夫に接合するように十分な時間の後に塗布することができる。好ましくは、フラッシュ時間、すなわち溶媒又は分散剤を蒸発させる時間は、少なくとも約60秒、より好ましくは、少なくとも約20秒、最も好ましくは、少なくとも約10秒である。好ましい一実施形態において、本発明の組成物は、塗布の後、好ましくは、接着剤塗布前30日以下、より好ましくは、7日以下、より好ましくは、3日以下、一層より好ましくは、60分以下の間、接着力を増加する。

【0060】

好ましくは、硬化速度は、レオメーターでG'によって測定される動的な降伏応力を測定することによって測定される。好ましくは、G'は、 6×10^6 Paであり、指定時間の硬化接着剤の強さである。別の実施形態において、本発明の組成物は、モジュラーコンポーネントを車体に又は互いに接合するために使用することができる。モジュラーコンポーネントの例には、車両モジュール、例えばドア、窓又は車体などが含まれる。本明細書に記載された分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー(GPCとも呼ばれる)によって測

10

20

30

40

50

定され得る数平均分子量である。ポリウレタンプレポリマーについて、当業者に知られているように、イソシアネート化合物及びそれらが反応するポリオール化合物の当量比から、およそその数平均分子量を計算することも可能である。

【0061】

発明の例示的な実施形態

以下の実施例が、本発明を例示するために提供されるが、その範囲を制限するよう意図されていない。他に指示がない限り、全ての部及び百分率は重量による。

【0062】

アクリレート基を含有するイソシアネート官能性プレポリマーの調製

200グラムのメチレンジフェニルジイソシアネート及び250グラムのジイソノニルフタレート、窒素保護下で攪拌機及び加熱ジャケットを備えた4リットル反応釜に装入する。反応物を混合し、混合物が45℃に達するまで窒素下で加熱する。混合物が45℃に到達した後、50グラムのヒドロキシエチルアクリレートをゆっくりと添加し、温度を54℃未満の温度に維持するようモニターする。反応をモニターし、試料をイソシアネート含有率について滴定によって試験する。所望のイソシアネート含有率に達したら、5グラムのジエチルマロネートを添加する。混合物を、52-54℃で15分間、攪拌する。その後、6パーセントのイソシアネート含有率を有する得られたプレポリマーを気密容器に詰める。

【0063】

二液型接着剤の調製

ある量のプレポリマーをカップに置き、密閉する。アクリレートモノマーの半分を、別のカップに置き、過酸化物を添加する。次いで、成分を手動で混合する。この混合物をプレポリマーと接触させる。アクリレートモノマーの第二の半分を別々のカップに置き、過酸化物を添加する。次いで、成分を手動で混合する。この混合物をプレポリマー及びアクリレートモノマーの他の半分と接触させる。成分を舌圧子でゆっくりと混合する。混合カップを密閉し、高速ミキサーに置き、2100rpmで40秒間、混合する。必要な場合、成分が均一になるまで、混合ステップを繰り返す。温度が40℃を超えないように混合を実施すべきである。一例を挙げると、12グラムのメチルメタクリレート、27グラムのプレポリマー、1.2グラムのt-ブチルペルオキシベンゾエートを使用する。目標のイソシアネート含有率は、6.7重量パーセントである。0.4グラムのN-フェニル-2-プロピル-3,5-ピリジン又はジモルホリノジエチルエーテルを、10グラムの混合物に添加し、15秒間混合する。調製される組成物のGモジュラスを、レオメーターで動的降伏応力を測定することによって試験する。結果は、図1に示されており、これは、ジモルホリノジエチルエーテルDMDEE（脂環式第三級アミン）の存在が、接着剤の硬化に影響を与えるが、N-フェニル-2-プロピル-3,5-ピリジンHP808（芳香族第三級アミン）は影響を与えないことを示している。

【0064】

上記の用途で挙げられた任意の数値は、任意のより低い値及びより高い値の間に少なくとも2単位の隔たりが存在することを条件として、1単位きざみで、より低い値からより高い値までの全ての値を含む。一例として、成分の量又はプロセス変量の値が、例えば、1から90、好ましくは20から80、より好ましくは30から70である場合、15から85、22から68、43から51、30から32などの値は、本明細書に明白に数え上げられることが意図されている。1未満である値について、1単位は、必要に応じて0.0001、0.001、0.01又は0.1であると考えられる。これらは、特に意図されるものの例にすぎず、数え上げられる下限値、及び上限値の間の数値の全ての可能な組合せは、同様に本出願に明白に記載されていると考えられるべきである。特に指定のない限り、全ての範囲は、両方の端点及び端点間の全ての数を含む。範囲に関連しての「約（about）」又は「およそ（approximately）」の使用は、範囲の両端に適用される。従って、「約20から30」は、少なくとも指定の端点を含めて、「約20から約30」を包含するよう意図されている。全ての論文及び参考文献の開示は、特許出願及び公開を含め

10

20

30

40

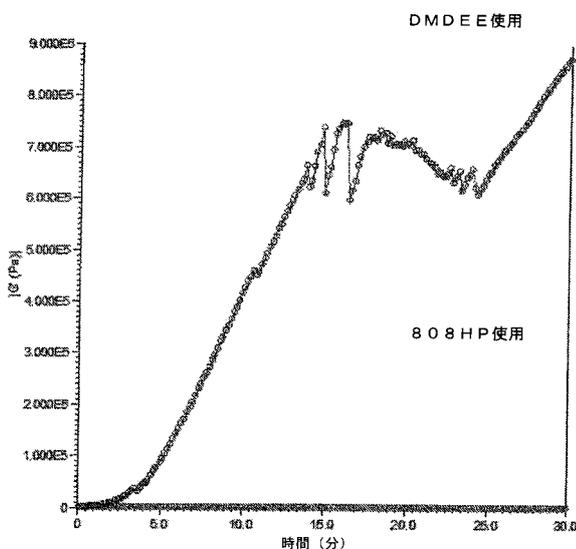
50

て、全ての目的について参照により組み込まれている。組合せを記載するための用語「本質的に～からなる」は、確認された元素、配合成分、成分又はステップ、及び組合せの基本的特性及び新規な特性に物質的に影響を与えない、このような他の元素、配合成分、成分又はステップを含むものとする。本明細書での元素、配合成分、成分又はステップの組合せを記載するための用語「～含む (comprising)」又は「～含む (including)」の使用は、元素、配合成分、成分又はステップから本質的になる実施形態も考慮する。複数種の元素、配合成分、成分又はステップが、単一の統合された元素、配合成分、成分又はステップによって提供され得る。別法として、単一の統合された元素、配合成分、成分又はステップが、別々の複数種の元素、配合成分、成分又はステップに分けられ得る。元素、配合成分、成分又はステップを記載するための「一つの (a)」又は「一つの (one)」の開示は、追加の元素、配合成分、成分又はステップを排除するよう意図されていない。

10

【 図 1 】

Figure 1



【手続補正書】

【提出日】平成25年10月31日(2013.10.31)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

- a) 1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；
 - b) 組成物の重量に対して0.5～20.0重量パーセントの脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物；
 - c) 過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；及び
 - d) アクリレート含有成分
- を含み、成分a)及びb)が、硬化が望まれるまで成分c)から別々に保たれる組成物。

【請求項2】

過酸化基を含有する1種又は複数の化合物の、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物に対する重量比が、1.0：1.0から200：1.0である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

1種又は複数のイソシアネート含有プレポリマーが、0.1から35重量パーセントの遊離イソシアネート基を含有する、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】

二液型接着剤である、請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項5】

イソシアネート官能性プレポリマーの遊離アクリレート含有率が、1.0から20重量パーセントである、請求項1から4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

- a) 10から70重量パーセントの1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；
 - b) 0.05から20.0重量パーセントの脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物；
 - c) 0.05から5重量パーセントの過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；
 - d) 1から70重量パーセントの、1種又は複数のアクリレート含有成分基、ポリイソシアネート並びに1種又は複数のアクリレート基及び1種又は複数の活性水素含有基を含有する化合物の1種又は複数の付加化合物、並びに1種又は複数のアクリレート基を含有する1種又は複数の化合物の一つ又は複数
- を含む、請求項1から5のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項7】

一液型接着剤及び活性剤を含み、一液型接着剤が、a) 1種又は複数のイソシアネート官能性プレポリマー；c) 過酸化基を含有する1種又は複数の化合物；d) 1種又は複数のアクリレート含有成分を含み、前記活性剤が、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物を含む、請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項8】

前記活性剤が、脂環式第三級アミンを含有する1種又は複数の化合物のための溶媒又は分散剤をさらに含む、請求項7に記載の組成物。

【請求項9】

- i) 請求項1から6のいずれか一項に記載の組成物の二つのパート同士を接触させるステップ；
- ii) i)の接触させた組成物を第一の基材と接触させるステップ；

i i i) i) の組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；

i v) i) の組成物を硬化させ二つの基材を接合させるステップを含む方法。

【請求項 10】

i) 請求項 9 に記載の活性剤を第一の基材及び第二の基材の一つ又は両方の表面と接触させるステップ；

i i) 請求項 9 に記載の一液型接着剤を第一の基材又は第二の基材のいずれかと接触させるステップ；

i i i) 組成物が二つの基材の間に配置された状態で第一の基材を第二の基材と接触させるステップ；

i v) 組成物を硬化させ二つの基材同士を接合させるステップを含む方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2012/034870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08G18/20 C08G18/81 C09J175/16 C08J3/24 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G C09J C08J C08F		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 603 046 A1 (CECA SA [FR]) 22 June 1994 (1994-06-22) page 3, line 27 - page 5, line 39; claims 1-9; example V -----	1-20
A	EP 0 964 012 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 15 December 1999 (1999-12-15) paragraph [0004] - paragraph [0011]; claims 1-6; table 1 -----	1-20
A	EP 1 557 455 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG [CH]) 27 July 2005 (2005-07-27) paragraph [0019] - paragraph [0031] paragraph [0038] - paragraph [0051]; claim 1; example 1; table 2 -----	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier application or patent but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 June 2012		05/07/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Bourgonje, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/034870

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0603046	A1	EP 0603046 A1	22-06-1994
		FR 2699181 A1	17-06-1994

EP 0964012	A1	CN 1238366 A	15-12-1999
		EP 0964012 A1	15-12-1999
		JP 2000044920 A	15-02-2000
		KR 20000006008 A	25-01-2000
		SG 73647 A1	20-06-2000

EP 1557455	A1	EP 1557455 A1	27-07-2005
		EP 1711572 A1	18-10-2006
		JP 4643593 B2	02-03-2011
		JP 2007522278 A	09-08-2007
		US 2008161504 A1	03-07-2008
		US 2011034602 A1	10-02-2011
		WO 2005071034 A1	04-08-2005

フロントページの続き

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

(72)発明者 ジアラネラ, ガーリー, エル.

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 7 1, オックスフォード, ソーンヒル トレイル 4 3 7

(72)発明者 チュー, リロン

アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 3 0 6, ロチェスター ヒルズ, パノラマ ドライブ 7 6 1

Fターム(参考) 4J034 BA02 CA04 CB01 CB03 CC02 CC03 CC12 CC26 CC45 CC61
 CC67 CD04 CD06 DA01 DB01 DB04 DB05 DC50 DD01 DD11
 DG02 DG03 DG04 DG05 FA02 FB01 FC01 FD01 HA01 HA07
 HA18 HC03 HC08 HC12 HC22 HC46 HC52 HC63 HC64 HC71
 HC73 JA42 KA01 KB02 KB04 KC17 KD02 KD03 KD06 KD08
 KD12 KD21 KE02 MA18 QA01 QB13 QC03 QC08 RA08 RA12
 4J040 DF021 EF101 EF221 EF231 EF241 HC01 HC02 JA12 JB04 KA17
 MA05