

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-505523

(P2024-505523A)

(43)公表日 令和6年2月6日(2024.2.6)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 175/06 (2006.01)	C 0 9 J 175/06	4 J 0 4 0
C 0 9 J 11/04 (2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 11/08 (2006.01)	C 0 9 J 11/08	
C 0 9 J 175/08 (2006.01)	C 0 9 J 175/08	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全43頁)

(21)出願番号	特願2023-545825(P2023-545825)	(71)出願人	391008825 ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ ウント・コムパニー・コママンディットゲ ゼルシャフト・アウフ・アクチェン Henkel AG & Co. KGaA ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ ンケルシュトラッセ 67 Henkelstrasse 67, D - 40589 Duesseldorf , Germany
(86)(22)出願日	令和4年1月27日(2022.1.27)	(74)代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(85)翻訳文提出日	令和5年9月22日(2023.9.22)	(72)発明者	リ、 インジー アメリカ合衆国 60120 イリノイ州 エルジン ガスケット ドライブ 1345 最終頁に続く
(86)国際出願番号	PCT/US2022/013972		
(87)国際公開番号	WO2022/164947		
(87)国際公開日	令和4年8月4日(2022.8.4)		
(31)優先権主張番号	63/142,735		
(32)優先日	令和3年1月28日(2021.1.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(31)優先権主張番号	63/260,741		
(32)優先日	令和3年8月31日(2021.8.31)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA 最終頁に続く		

(54)【発明の名称】 ゲル化及び相分離抑制剤を充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤に組み込む方法

(57)【要約】

【解決手段】

熱安定剤と、ポリエステルポリオール又は充填剤のうちの1つだけとを含む第1の混合物であって、任意でポリエーテルポリオール及び/又は熱可塑性ポリマーを含むことができるが、熱安定剤、ポリエステルポリオール及び充填剤の全てを含むわけではない第1の混合物と；ポリイソシアネートと；前記第1の混合物には存在しないポリエステルポリオール又は充填剤の他方を含む第2の混合物であって、任意でポリエーテルポリオール及び/又は熱可塑性ポリマーを含むことができる第2の混合物と；の反応生成物である、湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物が開示される。湿気反応性ホットメルト接着剤は、追加の触媒、追加の充填剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤、レオロジー調整剤、難燃剤、UV顔料、ナノファイバー、消泡剤、相溶性粘着付与剤、酸化防止剤、安定剤、チキソトロップ剤及びそれらの混合物から選択される添加剤も含むことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱安定剤と、ポリエステルポリオール又は充填剤のうちの一つだけとを含む第 1 の混合物であって、任意でポリエーテルポリオール及び / 又は熱可塑性ポリマーを含むことができるが、熱安定剤、ポリエステルポリオール及び充填剤の全てを含むわけではない第 1 の混合物と；

前記第 1 の混合物には存在しないポリエステルポリオール又は充填剤の他方を含む第 2 の混合物であって、任意でポリエーテルポリオール及び / 又は熱可塑性ポリマーを含むことができる第 2 の混合物と；

ポリイソシアネートと；

の反応生成物である、湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物。

10

【請求項 2】

前記第 2 の混合物が前記第 1 の混合物と混合され、合わせられた第 1 の混合物と第 2 の混合物と、ポリイソシアネートが反応する、請求項 1 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物。

【請求項 3】

前記第 2 の混合物又はポリイソシアネートと混合する前に、前記第 1 の混合物が、少なくとも 3 5 分間、好ましくは少なくとも 4 5 分間、より好ましくは少なくとも 1 時間混合される、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物。

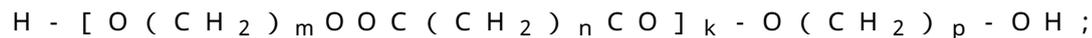
【請求項 4】

前記ポリエステルポリオールが、2 ~ 8 個の炭素原子を有するジオールと 2 ~ 8 個の炭素原子を有する二酸との反応生成物である、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物。

20

【請求項 5】

前記ポリエステルポリオールが、式 1 又は式 2 の構造を有し、式 1 が：



(式中、m 及び n は、独立して偶数から選択され；m + n は 6 ~ 10、好ましくは 8 であり；m 及び n は、独立して 2、4、6 又は 8、好ましくは 2、4 又は 6 から選択され；p は m に等しく；k は 9 ~ 55 の整数であり；式 I のポリオールは、約 2,000 ~ 11,000 の数平均分子量を有する) であり；

30

式 2 が：



(式中、R₁ は開始剤であり；p は 0 ~ 96 の整数であり；q は 0 ~ 96 の整数であり；p + q = 16 ~ 96 であり；ポリオールは、約 2,000 ~ 約 11,000 の数平均分子量を有する) である、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 6】

前記第 1 の混合物及び / 又は前記第 2 の混合物が、MA-SCA 酸、触媒、有機シラン及び添加剤のうちの一つ又は複数を含む、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物。

【請求項 7】

前記充填剤が CaCO₃ である、及び / 又は接着剤の総重量に基づいて約 10 ~ 約 50 重量%の前記充填剤を含む、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤。

40

【請求項 8】

前記熱可塑性ポリマーがアクリルポリマーである、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 9】

前記熱可塑性ポリマーがアクリルポリマーであり、前記第 1 の混合物が充填剤及びアクリルポリマーを含む、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 10】

前記第 1 の混合物、前記第 2 の混合物、又は前記第 1 の混合物と前記第 2 の混合物の両

50

方がポリエーテルポリオールを含み、前記ポリエーテルポリオールがポリプロピレングリコールである、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 1 1】

イソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーを含む、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 1 2】

追加の触媒、追加の充填剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤、レオロジー調整剤、難燃剤、UV 顔料、ナノファイバー、消泡剤、相溶性粘着付与剤、酸化防止剤、安定剤、チキソトロップ剤及びそれらの混合物から選択される添加剤をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物。

10

【請求項 1 3】

2, 2'-ジモルホリニジエチルエーテル (DMDEE) をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 1 4】

前記熱安定剤が、湿気捕捉機能及び酸捕捉機能を有する化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 1 5】

前記熱安定剤が、カルボジイミド、スルホニルイソシアネート及びそれらの混合物から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 1 6】

請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の湿気反応性ホットメルト接着剤組成物を含む製品。

20

【請求項 1 7】

請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤を熔融形態で第 1 の基材に塗布し、次いで、第 2 の基材を前記第 1 の基材上の接着剤と接触させ、前記接着剤を冷却して不可逆的な固体形態に硬化させることを含む、2 つの基材を接着させる方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤組成物の硬化した反応生成物。

【請求項 1 9】

熱安定剤とポリエステルポリオール又は充填剤のうちの 1 つだけを含む第 1 の部分を提供する工程であって、前記第 1 の部分は、任意でポリエーテルポリオール及び / 又は熱可塑性ポリマーを含むことができるが、熱安定剤、ポリエステルポリオール及び充填剤の全てを含むわけではない工程と；

30

前記ポリエステルポリオール又は前記充填剤を前処理するのに十分な時間、前記第 1 の部分を混合する工程と；

前記第 1 の部分には存在しないポリエステルポリオール又は充填剤の他方を含む第 2 の部分を提供する工程と；

ポリイソシアネートを提供する工程と；

前記第 1 の部分、前記ポリイソシアネート及び前記第 2 の部分を反応させて、湿気反応性ポリウレタンホットメルト接着剤を形成する工程と；

40

を含む、改善された熱安定性を有する湿気反応性ホットメルト接着剤の製造方法。

【請求項 2 0】

前記第 2 の部分前記を第 1 の部分と混合して混合物を形成し、ポリイソシアネートを前記混合物と反応させる、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 1】

前記ポリイソシアネートが前記第 1 の部分と反応して混合物を形成し、前記第 2 の部分を前記混合物と反応させる、請求項 1 9 に記載の方法。

【請求項 2 2】

前記ポリイソシアネートが前記第 2 の部分と反応して混合物を形成し、前記第 1 の部分を前記混合物と反応させる、請求項 1 9 に記載の方法。

50

【請求項 2 3】

溶融した湿気反応性ホットメルト接着剤組成物の熱安定性を延長するための熱安定剤の使用。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本開示は、一般に湿気反応性ポリウレタンホットメルト接着剤に関し、より詳細には、溶融状態での粘度上昇が少なく、ポットライフが改善された湿気反応性ポリウレタンホットメルト接着剤に関する。

【背景技術】**【0002】**

この節は、本開示に関連する発明概念に対する従来技術では必ずしもない背景情報を提供する。

【0003】

ホットメルト接着剤は、室温では固体、半固体、又は粘性のある非流動性の塊であるが、60 以上の温度に加熱すると、基材への塗布に適した粘度を有する液体又は流体状態に溶融する。接着剤は、冷却すると固体の形状に戻る。ホットメルト接着剤の一種は、熱可塑性ホットメルト接着剤である。熱可塑性ホットメルト接着剤は、一般に熱可塑性であり、繰り返し加熱して流体状態にし、冷却して固体状態にすることができる。熱可塑性ホットメルト接着剤は架橋又は硬化できない。熱可塑性ホットメルト接着剤の冷却時に形成される硬質相は、最終的な接着剤に凝集強度、靱性、クリープ及び耐熱性の全てを付与する。当然のことながら、熱可塑性の性質により、このような接着剤を使用できる上限温度は制限される。

【0004】

別の種類のホットメルト接着剤は、硬化性又は反応性ホットメルト接着剤である。反応性ホットメルト接着剤は、60 以上の温度に繰り返し加熱して溶融状態を形成し、冷却して固体状態にすることができる熱可塑性材料として始まる。しかしながら、適切な条件にさらされると、例えば空気中の湿気や基材上の湿気にさらされると、反応性ホットメルト接着剤は架橋し、不可逆的な固体の形に硬化する。反応性ホットメルト接着剤としては、湿気反応性ポリウレタン接着剤、湿気反応性有機シラン接着剤、湿気反応性ポリシロキサン接着剤及び湿気反応性シランポリオレフィン接着剤が挙げられる。ポリウレタンホットメルト接着剤は、イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーを含む。イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーは、従来、ポリオールとモル過剰のポリイソシアネートを反応させることによって得られる。イソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーは、プレポリマーの末端イソシアネート基と大気中の湿気又は基材上の湿気との反応によって硬化する。この反応により、主に尿素基とウレタン基を介して重合した架橋材料が生成される。

【0005】

反応性ホットメルト接着剤は、使用中には溶融温度に維持する必要がある。しかしながら、反応性ホットメルト接着剤は、一般に無水条件下に保管した場合でも、溶融状態にある間に粘度が増加する。最終的に接着剤の粘度が上昇すると、ホットメルト接着剤の塗布装置を停止し、高粘度のホットメルト接着剤を除去するために洗浄する必要がある。溶融した接着剤が使用不可能な粘度に達するまでの時間をポットライフという。非常に望ましくない場合には、使用中に塗布装置内で、溶融した反応性ホットメルト接着剤がゲル化又は相分離し得る。どちらの状況でも、装置の停止、分解、洗浄が必要となり、場合によってはゲル化したホットメルト接着剤の洗浄ができない部品の交換が必要になる。当然のことながら、過剰な粘度の増加、反応性ホットメルト接着剤のゲル化又は相分離は望ましくなく、商業的に受け入れられないと考えられる。

【0006】

充填剤は、湿気反応性ホットメルト接着剤の特性を改善するのに望ましく、通常、こう

10

20

30

40

50

した組成物に包含される。しかしながら、湿気反応性ホットメルト接着剤に大量の充填剤を添加すると、溶融状態での組成物の粘度上昇速度が大幅に増加し得、接着剤の有効ポットライフが短くなり得る。最悪の場合、大量の充填剤を添加すると、使用中に湿気反応性接着剤がゲル化又は相分離し得る。溶融状態での粘度上昇が低く、非化石燃料ベースの持続可能で再生可能な添加剤を高レベルで包含する湿気反応性ホットメルト接着剤を提供することが望ましい。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

この節は、開示の一般的な概要を提供するものであり、その全範囲、又は全ての特徴、態様、若しくは目的の包括的な開示ではない。 10

【0008】

第1の実施形態は、

熱安定剤と、ポリエステルポリオール又は充填剤のうちの1つだけとを含む第1の混合物であって、任意でポリエーテルポリオール及び/又は熱可塑性ポリマーを含むことができるが、熱安定剤、ポリエステルポリオール及び充填剤の全てを含むわけではない第1の混合物と；

前記第1の混合物には存在しないポリエステルポリオール又は充填剤の他方を含む第2の混合物であって、任意でポリエーテルポリオール及び/又は熱可塑性ポリマーを含むことができる第2の混合物と； 20

ポリイソシアネートと；

の反応生成物を包含する湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0009】

好ましくは、いずれの実施形態においても、反応生成物は湿気硬化性シランアルコキシ末端ポリマーに基づいていない。いくつかの変形例では、組成物はシランアルコキシ及び/又はケイ素原子含有化合物を含まない。いくつかの変形例では、イソシアネート含有反応生成物分子は、シランアルコキシ部分及び/又はケイ素原子を含まない。

【0010】

第2の実施形態は、前記第2の混合物が前記第1の混合物と混合され、合わせられた第1の混合物と第2の混合物と、ポリイソシアネートが反応する、実施形態1の湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。 30

【0011】

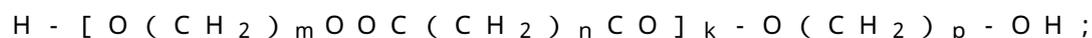
第3の実施形態は、前記第2の混合物又はポリイソシアネートと混合する前に、前記第1の混合物が、少なくとも35分間、好ましくは少なくとも45分間、より好ましくは少なくとも1時間混合される、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0012】

第4の実施形態は、前記ポリエステルポリオールが、2~8個の炭素原子を有するジオールと2~8個の炭素原子を有する二酸との反応生成物である、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。 40

【0013】

第5の実施形態は、前記ポリエステルポリオールが、式1又は式2の構造を有し、式1が：



(式中、m及びnは、独立して偶数から選択され；m+nは6~10、好ましくは8であり；m及びnは、独立して2、4、6又は8、好ましくは2、4又は6から選択され；pはmに等しく；kは9~55の整数であり；式Iのポリオールは、約2,000~11,000の数平均分子量を有する)であり；

式2が：



(式中、 R_1 は開始剤であり； p は0～96の整数であり； q は0～96の整数であり； $p + q = 16 \sim 96$ であり；ポリオールは、約2,000～約11,000の数平均分子量を有する)である、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0014】

第6の実施形態は、MA-SCA酸、触媒、有機シラン及び添加剤のうちの1つ又は複数を含む、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0015】

第7の実施形態は、充填剤が $CaCO_3$ である、及び/又は接着剤の総重量に基づいて約10～約50重量%の前記充填剤を含む、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

10

【0016】

第8の実施形態は、熱可塑性ポリマーがアクリルポリマーである、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0017】

第9の実施形態は、熱可塑性ポリマーがアクリルポリマーであり、第1の混合物が充填剤及びアクリルポリマーを含む、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0018】

第10の実施形態は、前記第1の混合物、前記第2の混合物、又は前記第1の混合物と前記第2の混合物の両方がポリエーテルポリオールを含み、前記ポリエーテルポリオールがポリプロピレングリコールである、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

20

【0019】

第11の実施形態は、反応生成物がイソシアネート官能性ポリウレタンプレポリマーである、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0020】

第12の実施形態は、追加の触媒、追加の充填剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤、レオロジー調整剤、難燃剤、UV顔料、ナノファイバー、消泡剤、相溶性粘着付与剤、酸化防止剤、安定剤、チキソトロップ剤及びそれらの混合物から選択される添加剤をさらに含む、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

30

【0021】

第13の実施形態は、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)をさらに含む、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物である。

【0022】

第14の実施形態は、先行する実施形態のいずれか1つの湿気反応性ホットメルト接着剤ポリウレタン組成物を含む製品である。

40

【0023】

第15の実施形態は、先行する実施形態のいずれか1つのホットメルト接着剤を熔融形態で第1の基材に塗布し、次いで、第2の基材を前記第1の基材上の接着剤と接触させ、前記接着剤を冷却して不可逆的な固体形態に硬化させることを含む、2つの基材を接着させる方法である。

【0024】

第16の実施形態は、先行する実施形態のいずれか1つのホットメルト接着剤組成物の硬化した反応生成物である。

【0025】

50

第17の実施形態は、熱安定剤とポリエステルポリオール又は充填剤のうちの1つだけを含む第1の部分を提供する工程であって、前記第1の部分は、任意でポリエーテルポリオール及び/又は熱可塑性ポリマーを含むことができるが、熱安定剤、ポリエステルポリオール及び充填剤の全てを含むわけではない工程と；

前記ポリエステルポリオール又は前記充填剤を前処理するのに十分な時間、前記第1の部分を混合する工程と；

前記第1の部分には存在しないポリエステルポリオール又は充填剤の他方を含む第2の部分を提供する工程と；

ポリイソシアネートを提供する工程と；

前記第1の部分、前記第2の部分及び前記ポリイソシアネート成分を反応させて、湿気反応性ポリウレタンホットメルト接着剤を形成する工程と；

を含む、改善された熱安定性を有する湿気反応性ホットメルト接着剤の製造方法である。

【0026】

第17の実施形態の変形例では、前記第2の部分を前記第1の部分と混合して混合物を形成し、前記ポリイソシアネートを前記混合物と反応させる。

【0027】

第17の実施形態の変形例では、前記ポリイソシアネートを前記第1の部分と混合して混合物を形成し、前記第2の部分を前記混合物と反応させる。

【0028】

第17の実施形態の変形例では、前記ポリイソシアネートを前記第2の部分と混合して混合物を形成し、前記第1の部分を前記混合物と反応させる。

【0029】

第18の実施形態は、溶融した湿気反応性ホットメルト接着剤組成物の熱安定性を延長するための熱安定剤の使用である。

【0030】

開示された化合物には、あらゆる異性体及び立体異性体が包含される。一般に、別段の明記がない限り、開示される材料及び方法は、本明細書に開示される任意の適切な成分、部分又は工程を含む、それらから成る、又は本質的にそれらから成るように代替的に配合されてもよい。開示された材料及び方法は、追加的に又は代替的に、従来技術の組成物で使用される、あるいは本開示の機能及び/又は目的の達成に必要なでない、いかなる構成要素、材料、成分、アジュバント、部分、種及び工程も含まないか、又は実質的に含まないように配合されてよい。

【0031】

本開示のこれら及び他の特徴及び利点は、好ましい実施形態の詳細な説明から当業者にはより明らかになるであろう。以下、詳細な説明に付随する図面について説明する。

【発明を実施するための形態】

【0032】

単数形「a」、「an」、「the」には、文脈上明らかに別段の指示がない限り、複数の指示対象が包含される。

【0033】

数値に関して本明細書で使用される「約」又は「およそ」は、数値 $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ 、より好ましくは $\pm 1\%$ 以下を指す。

【0034】

「アルキル」とは、アルカンのラジカルである一価の基を指し、直鎖、分岐鎖及び環状の有機基を包含する。アルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ヘプチル、及び2-エチルヘキシルが挙げられるが、これらに限定されない。アルキル基は非置換であってもよく、又は任意の可能な位置で置換されていてよい。例示的な置換基としては、例えば、ハロ、ニトロ、カルボニル、アルコキシ、シアノ、アミド、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルファニル、スルホキ

10

20

30

40

50

シ、尿素、チオ尿素、スルファモイル、スルファミド及びヒドロキシ等の1つ又は複数の置換基が挙げられる。

【0035】

「アルコキシ」とは、式 - O - アルキルを有する一価の基を指す。アルコキシ基は非置換であってもよく、又は任意の可能な位置で置換されていてもよい。例示的な置換基としては、例えば、ハロ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルファニル、スルホキシ、尿素、チオ尿素、スルファモイル、スルファミド及びヒドロキシ等の1つ又は複数の置換基が挙げられる。

【0036】

「アリール」は、単独で、又は「アラルキル基」のようなより大きな部分の一部として使用され、任意で置換された単環式、二環式及び三環式環系を指し、単環式環系が芳香族であるか、又は二環式若しくは三環式環系の環の少なくとも1つが芳香族である。二環式及び三環式の環系としては、ベンゾ縮合した2～3員炭素環が包含される。アリール基の例としては、フェニル、インデニル、ナフタレニル、テトラヒドロナフチル、テトラヒドロインデニル、テトラヒドロアントラセニル、及びアントラセニル等が挙げられる。フェニル基が好ましいことに留意されたい。アリール基は非置換であってもよく、又は任意の可能な位置で置換されていてもよい。例示的な置換基としては、例えば、ヒドロカルビル、アルコキシ、ハロ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルファニル、スルホキシ、尿素、チオ尿素、スルファモイル、スルファミド及びヒドロキシ等の1つ又は複数の置換基が挙げられる。

10

20

【0037】

「アラルキル」とは、アリール基で置換されたアルキル基を指す。アラルキル基の例はベンジルである。

【0038】

別段の定義がない限り、「%」は重量%、好ましくは重量%を指す。%は組成物全体に基づく。

【0039】

本明細書で使用される「少なくとも1つ」は、1以上、すなわち、1、2、3、4、5、6、7、8、9以上を意味する。成分に関する表示は、分子の絶対数ではなく、成分の種類を指す。したがって、「少なくとも1つのポリマー」は、例えば、少なくとも1つの種類のポリマー、すなわち、1つの種類のポリマー又はいくつかの異なるポリマーの混合物が使用されてよいことを意味する。

30

【0040】

本明細書で使用される用語「含む (comprising)」、「含む (comprises)」及び「含む (comprised of)」は、「包含する (including)」、「包含する (includes)」、「含有する (containing)」又は「含有する (contains)」と同義であり、包括的又は無制限であり、追加の列挙されていない部材、要素、又は方法ステップを排除するものではない。

【0041】

「本質的に含まない」という用語は、本明細書では、該当する基、化合物、混合物又は成分が1重量%未満を構成することを意味することを意図している。典型的には、規定の組成物の重量に基づいて、0.7重量%未満、好ましくは0.5重量%未満、より好ましくは0.1重量%未満、理想的には微量以下である。

40

【0042】

この文脈で使用される「含まない」とは、反応混合物中の対応する物質の量が、反応混合物の総重量に基づいて0.05重量%未満、好ましくは0.01重量%未満、より好ましくは0.001重量%未満であることを意味する。

【0043】

「ハロゲン」、「ハロ」又は「hal」は、単独で又は別の基の一部として使用される場合、塩素、フッ素、臭素又はヨウ素を意味する。

50

【0044】

「ヒドロカルビル」とは、炭素原子と水素原子を含む基を指す。ヒドロカルビルは、直鎖、分枝鎖、又は環状基であり得る。ヒドロカルビルは、アルキル、アルケニル、アルキニル又はアリールであり得る。ヒドロカルビル基は、非置換であってもよく、又は任意の可能な位置で置換されてもよい。例示的な置換基としては、例えば、アルコキシ、ハロ、ニトロ、シアノ、アミド、アミノ、スルホニル、スルフィニル、スルファニル、スルホキシ、尿素、チオ尿素、スルファモイル、スルファミド及びヒドロキシ等の1つ又は複数の置換基が挙げられる。

【0045】

量、濃度、寸法、及びその他のパラメータが、範囲、好ましい範囲、上限値、下限値、又は好ましい上限値と好ましい上限値の形で表される場合、文脈上、得られる範囲が明確に言及されているかどうかに関係なく、上限又は好ましい値と下限又は好ましい値とを組み合わせることによって得られるいかなる範囲も具体的に開示されることを理解されたい。

10

【0046】

「好ましい」及び「好ましくは」は、本明細書では、特定の状況下で特定の利益をもたらす可能性がある開示の実施形態を指すために頻繁に使用される。しかしながら、1つ又は複数の好ましい実施形態の列挙は、他の実施形態が有用ではないことを意味するものではなく、また、それらの他の実施形態を本開示の範囲から除外することを意図するものではない。

20

【0047】

特に記載がない限り、本明細書及び特許請求の範囲全体を通じて、ポリマーに言及する場合の分子量という用語は、ポリマーの数平均分子量(M_n)を指す。数平均分子量M_nは、末端基分析(DIN EN ISO 4629に準拠したOH数、EN ISO 11909に準拠した遊離NCO含有量)に基づいて計算するか、溶離液としてTHFを使用するDIN 55672に準拠したゲル浸透クロマトグラフィーによって決定できる。特に明記しない限り、与えられた全ての分子量はゲル浸透クロマトグラフィーによって測定されたものである。

【0048】

「室温」は、23 ± 10 である。

30

【0049】

接着剤の「オープンタイム」とは、接着剤が材料に接着できる時間を指す。

【0050】

湿気反応性ポリウレタンホットメルト接着剤は、パネルの積層手順で広く使用されている。これらは、様々な材料に優れた接着力を発揮し、優れた構造結合を実現する。溶剤が不要で、グリーン強度が迅速に発現し、熱、寒さ、及び様々な化学物質に対する優れた耐性があるため、建築産業での使用に理想的な選択肢となる。特に、ドアのラミネート及びレクリエーション車両のパネルのラミネートに使用される。これらの用途では、ホットメルト接着剤は使用中に高温で長時間溶融状態に保持される。

【0051】

本開示は、溶融状態での粘度を維持しながら、充填剤等の持続可能で再生可能な非化石燃料成分を高レベルで組み込む反応性ポリウレタンホットメルト接着剤を提供することを目的とする。反応性ポリウレタンホットメルト接着剤は、典型的には60 を超える、好ましくは80 を超える、より好ましくは100 を超える融点を有する。

40

【0052】

開示されたホットメルト接着剤は、有機ポリイソシアネート、ポリオール、熱安定剤、充填剤、及び熱可塑性ポリマーを含む混合物の反応生成物である。混合物又は接着剤は、MA-SCA酸、触媒、有機シラン及び他の添加剤等の1つ又は複数の追加成分を任意で含むことができる。好ましくは、ホットメルト接着剤は、有機溶媒、水、光開始剤及び熱開始剤を含まない。

50

【0053】

使用できる有機ポリイソシアネートとしては、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート及び脂肪族芳香族ジイソシアネートが挙げられる。本開示で使用するためのイソシアネートの例としては、限定ではなく例として、メチレンビスフェニルジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水素化メチレンビスフェニルジイソシアネート(HMDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレンジイソシアネート、フルフリリレンジイソシアネート、1-クロロベンゼン-2,4-ジイソシアネート、4,4',4''-トリイソシアナトトリフェニルメタン、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトラテトライソシアネート等が挙げられる。このような化合物は市販されているが、こうした化合物を合成する方法は当技術分野でよく知られている。好ましいイソシアネート含有化合物は、メチレンビスフェニルジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、水素化MDI(HMDI)及びトルエンジイソシアネート(TDI)の異性体である。

10

20

【0054】

使用できるポリオールとしては、ポリウレタンの製造に典型的に使用されるポリオールが挙げられ、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアミドポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリアルキレンポリエーテルポリオール、ポリチオエーテルポリオール及びそれらの混合物；好ましくは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びそれらの混合物；より好ましくは、ポリエステルポリオール、又はポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0055】

有用なポリエステルポリオールとしては、重縮合反応においてジカルボン酸とポリオールを反応させることによって得られるものが挙げられる。ジカルボン酸は、脂肪族、脂環式若しくは芳香族、及び/又は無水物、エステル若しくは酸塩化物等のそれらの誘導体であってもよい。これらの具体例は、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水グルタル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、ダイマー脂肪酸、ドデカン二酸、及びテレフタル酸ジメチルである。適切なポリオールの例は、モノエチレングリコール、1,2-プロパングリコール、1,3-プロパングリコール、1,4-ブタンジオール、3-メチルペンタン-1,5-ジオール、ネオペンチルグリコール(2,2-ジメチル-1,3-プロパングリコール)、1,6-ヘキサングリコール、1,8-オタングリコールシクロヘキサジメタノール、2-メチルプロパン-1,3-ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコール、トリブチレングリコール、テトラブチレングリコール及びポリブチレングリコールである。あるいは、それらは、環状エステル、好ましくはカブ

40

50

ロラクトンの開環重合によって得られてよい。ポリエステルポリオールは市販されており、例えばパノラム・インダストリーズ・インターナショナルから入手可能なピオタンポリオール及びエボニックから入手可能なダイナコールポリオールである。他の供給元としては、ステファン、COIM、ランクセス等が挙げられる。いくつかの実施形態では、ポリヘキサジオールアジペートポリオールが好ましい。

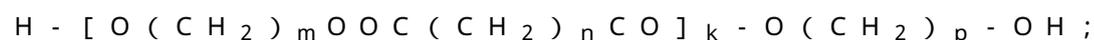
【0056】

一実施形態では、接着剤に使用されるポリエステルポリオールは、式1又は式2の構造を有するポリエステルジオールポリマーを単独で、又は1つ又は複数の追加のポリオールと組み合わせて含む。式1又は式2のポリエステルジオールポリマーは、好ましくは約2,000~約11,000ダルトン、より好ましくは約2,000~約10,000、さらに好ましくは約2,500~約6,000の数平均分子量を有する。ポリエステルジオールポリマーについて、本開示によれば、数平均分子量(Mn)、ポリオールの官能価(f)、及びポリオールのヒドロキシル価(OH#)の関係は、以下の式： $Mn = (f) \times (56100 / OH\#)$ によって表すことができる。

10

【0057】

式1は：



(式中、m及びnは、独立して2、4、6又は8、好ましくは2、4又は6から選択され；m+nは6~10、好ましくは8であり；pはmに等しく；kは9~55の整数であり；式1のポリオールは、約2,000~11,000の数平均分子量を有する)である。

20

【0058】

式2、ポリカプロラク톤は：



(式中、R₁は1,4'-ブタンジオール、1,6'-ヘキサジオール又はエチレングリコール等の開始剤であり；pは0~96の整数であり；qは0~96の整数であり；p+q=16~96であり；ポリオールは、約2,000~11,000の数平均分子量を有する)である。

【0059】

使用できる有用なポリエーテルポリオールとしては、ヒドロキシル基を有する直鎖状及び分枝鎖状のホモポリエーテルが挙げられる。ポリエーテルポリオールの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。さらに、ポリオキシアルキレンポリオールのコポリマーを使用してもよい。特に好ましいポリオキシアルキレンポリオールのコポリマーとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、2-エチルヘキサジオール-1,3、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、トリエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、エチレンジアミン及びエタノールアミンの群から選択される少なくとも1つの化合物の付加物が挙げられる。好ましくは、ポリエーテルポリオールはポリプロピレングリコールを含む。好ましくは、ポリエーテルポリオールは、1,500~6,000の数平均分子量を有し、より好ましい範囲は2,000~4,000ダルトンである。ポリエーテルポリオールは、異なるポリエーテルポリオールの混合物を含んでもよい。

30

40

【0060】

有用なポリカーボネートポリオールは、炭酸誘導体、例えば、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート又はホスゲンとジオールとの反応によって得ることができる。このようなジオールの適切な例としては、エチレングリコール、1,2-及び1,3-プロパンジオール、1,3-及び1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、1,3-ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリ

50

コール、ポリブチレングリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール F、テトラプロモビスフェノール A、及びラクトン変性ジオールが挙げられる。いくつかの実施形態では、ジオール成分は、好ましくは 40 ~ 100 重量%のヘキサンジオール、好ましくは 1, 6-ヘキサンジオール及び/又はヘキサンジオール誘導体を含む。より好ましくは、ジオール成分は、末端 OH 基に加えてエーテル基又はエステル基を示す例を包含する。ポリカーボネートポリオールは実質的に直鎖状であるべきである。しかしながら、これらは、多官能性成分、特に低分子ポリオールを組み込むことによって任意でわずかに分岐していてもよい。適切な例としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール - 1, 2, 6、ブタントリオール - 1, 2, 4、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キニトール、マンニトール、及びソルビトール、メチルグリコシド、1, 3, 4, 6 - ジアンヒドロヘキシトが挙げられる。

10

【0061】

有用なポリオールは、ヒドロキシ官能化ポリマーであるポリオール、例えばヒドロキシ官能化シロキサン、並びにビニル基又はアミノ基等の追加の官能基を含むポリオールをさらに含む。

【0062】

この混合物には、熔融状態での湿気反応性ホットメルト接着剤の粘度増加を減少させる熱安定剤成分が包含される。有用な熱安定剤としては、カルボジイミド化合物及びスルホニルイソシアネート化合物が挙げられる。カルボジイミド化合物は、1つの $-N=C=N-$ 基又は複数の $-N=C=N-$ 基を含む分子である。カルボジイミドはモノマー状又はポリマー状であり得る。モノマーカルボジイミドの1つの種類は $R_a-N=C=N-R_b$ であり、 R_a と R_b は2つの別個の有機基である。ポリマーカルボジイミドは、独立して選択されたヒドロカルビル部分によって結合された複数の $N=C=N$ 部分を有する。一例では、ポリマーカルボジイミドは、 $(R-N=C=N-R)_n$ によって表すことができ、 n は2以上であり、各 R は同一であっても異なってもよい有機基である。

20

【0063】

市販のモノマーカルボジイミドは、ランクセスから入手可能な 2, 2', 6, 6' - テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドである。いくつかの市販のポリマーカルボジイミドとしては、スタバクソール P、スタバクソール P 200、及びスタバクソール P 400 が挙げられ、これらは全てランクセスから入手可能である。

30

【0064】

スルホニルイソシアネート化合物は、式内に1つ以上の $-S(O)_2-NCO$ 部分を含む。一実施形態において、スルホニルイソシアネート化合物は、一般式： $R-S(O)_2-NCO$ を有し、 R は、ハロゲン原子、ヒドロカルビル基、アルコキシ基、又はイソシアナト基であり得る。いくつかの実施形態では、 R は、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、置換 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、アリール基、又は置換アリール基から選択される。市販のスルホニルイソシアネート化合物としては、4 - メチルベンゼンスルホニルイソシアネート (トシルイソシアネート又は p - トルエンスルホニルイソシアネート)、及びクロロスルホニルイソシアネートが挙げられる。

【0065】

混合物は、1つ又は複数の充填剤を含む。いくつかの充填剤としては、例えば、石灰、沈降シリカ及び/又は熱分解法シリカ、ゼオライト、ペントナイト、炭酸カルシウム及び炭酸マグネシウム等の炭酸塩、珪藻土、アルミナ、粘土、タルク、酸化チタン、酸化鉄及び酸化亜鉛等の金属酸化物、砂、石英、フリント、雲母、ガラス粉末、及び他の粉碎鉱物物質が挙げられる。カーボンブラック、グラファイト、木繊維、木粉、おがくず、セルローズ、綿、パルプ、綿、木材チップ、刻んだ藁、もみがら、すりつぶしたクルミの殻、及び刻んだ繊維等の有機充填剤も有用である可能性がある。適切な充填剤の他の例は、ジョージ・ウィピッチ著の「充填剤ハンドブック」第4版、2009年、並びにハリー・カツツ及びジョン・ミレウスキー著の「プラスチック用の充填剤と強化剤のハンドブック」1978年に見出すことができる。異なる充填剤の組合せも使用することができる。

40

50

【0066】

炭酸カルシウム、カオリン、及びドロマイト等の無機充填剤が好ましい。炭酸カルシウムは、非化石燃料ベースで持続可能で再生可能な材料であるため、より好ましい。

【0067】

室温で使用されるポリウレタン接着剤及びシーラントには、少量の無機充填剤を問題なく組み込むことができる。しかしながら、ホットメルト接着剤に大量の充填剤、例えば10～20重量%以上を添加すると、接着剤のオープンタイムが短くなることが知られている；溶融状態の接着剤の粘度が急速に増加する；さらには、使用中に接着剤が相分離したりゲル化したりすることさえある。高充填ホットメルト接着剤に熱安定剤を添加すると、驚くべきことに、溶融状態での充填剤による粘度上昇が軽減され、充填剤によるゲル化及び相分離を回避できる。

10

【0068】

混合物には熱可塑性ポリマーが包含される。好ましい熱可塑性ポリマーとしては、アクリルポリマーが挙げられる。アクリルポリマーは、アクリルホモポリマー又はアクリルコポリマーであり得る。アクリルコポリマーは、アクリレートモノマー、メタクリレートモノマー、及びそれらの混合物の反応生成物であり得る。アクリルポリマーはまた、非アクリルモノマーとアクリレートモノマー、メタクリレートモノマー及びそれらの混合物との反応生成物であり得る。いくつかの実施形態では、メタクリル酸メチルモノマー及びメタクリル酸n-ブチルモノマーのうち少なくとも1つから調製されるアクリルポリマーが好ましい。いくつかの好ましいアクリルコポリマーの例としては、重量平均分子量34,000を有するメタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルのコポリマーであるエルバサイト（登録商標）2013；重量平均分子量60,000を有するメタクリル酸メチルとメタクリル酸n-ブチルのコポリマーであるエルバサイト（登録商標）2016；重量平均分子量60,000を有するメタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル及びヒドロキシエチルメタクリレートのコポリマーであるエルバサイト（登録商標）4014が挙げられる。エルバサイト（登録商標）ポリマーは、ルーサイト・インターナショナルから入手可能である。アクリルポリマーの他の例は、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,465,104号及び第5,021,507号に見ることができる。アクリルポリマーは活性水素を包含していても包含していなくてもよい。いくつかの実施形態では、アクリルポリマーは、20,000～80,000、より好ましくは30,000～70,000の重量平均分子量を有する。いくつかの実施形態では、アクリルポリマーは、8未満、より好ましくは5未満のOH価を有する。いくつかの実施形態では、アクリルポリマーは、約35～約85、好ましくは45～75のガラス転移温度T_gを有する。

20

30

【0069】

接着剤には、任意でMA-SCA酸を包含することができる。MA-SCA酸は、最終的に単一の中心原子に結合した酸性基を有する多塩基酸のサブセットである。MA-SCA酸の例としては、硫酸、ホスホン酸、リン酸及びニリン酸（ピロリン酸）が挙げられる。本開示の下でMA-SCA酸ではなく、開示される組成物に使用すべきではない他の酸の例としては、塩酸、硝酸、ホスフィン酸、p-トルエンスルホン酸、エタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、マレイン酸、エタン二酸、及びアジピン酸が挙げられる。好ましくは、組成物はMA-SCA酸を包含する。

40

【0070】

組成物は任意で触媒を包含することができる。触媒は、イソシアネート用の任意の湿気硬化触媒、例えば、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル、トリエチレンジアミン、ジブチル錫ジラウレート及びオクチル酸第一スズであり得る。金属ベースの触媒は機能し得るが、使用しないことが好ましい。第三級アミン触媒2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)等の有機触媒が好ましい。

【0071】

有機シランを任意で使用することができる。使用できる有機シランとしては、二級アミ

50

ノシラン等のアミノシランが挙げられる。1つの魅力的なシランは、少なくとも2つのシリル基を包含し、3つのメトキシ基が各シランヒンダード二級アミノ基又はそれらの組み合わせに結合する。このような市販のアミノシランの1つの例は、シルクエストA-1170等のビス-(トリメトキシシリルプロピル)-アミンである。有用なオルガノシランの他の例としては、ヒドロキシ官能基、メルカプト官能基、又はその両方を有するシラン、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリスメトキシ-エトキシエトキシシラン、3-アミノプロピル-1-メチル-1-ジエトキシシラン、N-メチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピル-1-メチル-ジメトキシシラン、(N-シクロヘキシルアミノメチル)メチルジエトキシシラン、(N-シクロヘキシルアミノメチル)トリエトキシシラン、(N-フェニルアミノメチル)メチルジメトキシシラン、(N-フェニルアミノメチル)トリメトキシシラン、N-エチル-アミノイソブチルトリメトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルアルコキシジエトキシシラン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン及びそれらの任意の組合せが挙げられる。

10

【0072】

有機シランは、例えばモーメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ(シルクエスト)及びエポニック(ダイナシラン)等の多くの供給元から市販されている。いくつかの有用な例としては、シルクエストA Link 15(N-エチル-3-トリメトキシシリル-2-メチルプロパンアミン)、シルクエストA Link 35(ガンマ-イソシアナトプロピルトリメトキシシラン)、シルクエストA 174 NT(ガンマ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン)、シルクエストA 187(ガンマ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、シルクエストA 189(ガンマ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)、シルクエストA 597(トリス(3-(トリメトキシシリル)プロピル)イソシアヌレート)、シルクエストA 1110(ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン)、シルクエストA 1170(ビス(トリメトキシシリルプロピル)アミン)、ダイナシラン1189(N-ブチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン)、シルクエストA 1289(ビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド)、及びシルクエストY 9669(N-フェニル-ガンマ-アミノプロピルトリメトキシシラン)が挙げられる。

20

30

【0073】

接着剤配合物は、任意で、様々な既知のホットメルト接着剤添加剤のうちの1つ又は複数、例えば、追加の触媒、追加の充填剤、可塑剤、着色剤、レオロジー調整剤、難燃剤、UV顔料、ナノファイバー、消泡剤、相溶性粘着付与剤、酸化防止剤、安定剤、チキソトロップ剤等を包含することができる。本発明による組成物と適合する従来の添加剤は、可能性のある添加剤を組成物と組み合わせ、それらが適合するかどうかを決定することによって簡単に決定することができる。添加剤は、室温及び使用温度で、製品内で均一であれば適合する。

【0074】

溶媒は任意で添加剤として存在することができる。有用な溶媒としては、有機溶媒が挙げられる。水性溶媒は硬化を開始するため、接着剤配合物には本質的に水を含まないことが好ましい。好ましくは、接着剤組成物は、配合のどの段階においても溶媒又は水を本質的に含まない。

40

【0075】

一実施形態では、ホットメルト接着剤は、以下を含む混合物の反応生成物を含む。

【0076】

50

【表 1】

	範囲 (重量%)	より狭い範囲 (重量%)	好ましい範囲 (重量%)
ポリイソシアネート	5~40	5~30	5~25
ポリエーテルポリオール	0~40	10~35	15~35
ポリエステルポリオール	10~50	10~40	10~30
無機充填剤	1~70	10~50	15~40
熱可塑性ポリマー	1~50	10~40	15~35
触媒	0~1	0.01~1	0.02~0.5
熱安定剤	0.00005~3	0.0001~2	0.05~1.5
オルガノシラン	0~10	0~5	0~2.5
MA-SCA酸	0.001~5.0	0.01~2.5	0.05~1.0
添加剤s	0~50	0~35	0~25

10

【0077】

開示されたホットメルト接着剤は室温で固体であり、湿気が排除されている限り室温での保管中も安定である。開示されたホットメルト接着剤は、熔融形態まで加熱され、スプレー、ローラーコーティング、押出成形及びビード等の様々な方法で、熔融形態で塗布される。開示された接着剤は、金属、木材、プラスチック、ガラス及び織物を包含する様々な材料を接着するために使用することができる。

20

【0078】

ホットメルト接着剤は、使用中に加熱されて熔融状態となり、121 以上等の高温に維持される。湿気が存在しない場合、装置の停止を避けるために、熔融したホットメルト接着剤は許容可能な粘度上昇を24時間以上維持する必要がある。いくつかの実施形態では、開示されたホットメルト接着剤は、使用中に1000%以下、より典型的には500%以下、好ましくは300%以下、より好ましくは100%以下の粘度増加(熱安定性)を有する。ホットメルト接着剤が熔融状態にある間にゲル化又は相分離することも好ましくなく、熱安定性の欠陥とみなされる。

30

【0079】

ホットメルト接着剤は、典型的に、固体の状態での流通及び保管され、保管中の硬化を防ぐために湿気のない状態で保管される。本発明はまた、反応性ホットメルト接着剤をほぼ室温で典型的には固体の形態で提供することを含む、物品を互いに接着するための方法を提供する；反応性ホットメルト接着剤を加熱して熔融形態にし；熔融した反応性ホットメルト接着剤組成物を熔融形態で約80 ~ 約145 の範囲の温度で第1の物品に塗布し；第2の物品を、第1の物品に塗布された熔融組成物と接触させ；接着剤が冷えて固まるまで待ち；塗布された組成物を、組成物が不可逆的な固体形態を有する組成物に完全に硬化することを可能にする条件にさらす。固化又は硬化は、熔融液体が塗布温度から室温まで冷え始めるときに発生する。組成物の不可逆固体形態への硬化は、基材表面又は大気から得られる周囲湿気の存在下で2~48時間かけて起こり、典型的に、接着剤の固化中及び固化後に起こる。

40

【0080】

したがって、本開示には、典型的に保管及び流通される未硬化の固体形態、塗布直前に熔融した後の熔融形態、並びに硬化後の不可逆的な固体形態の両方の反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物が包含される。

【0081】

本発明を、以下の非限定的な実施例によってさらに説明する。

【実施例】

50

【 0 0 8 2 】

以下の実施例では、以下の成分を使用した。

【 0 0 8 3 】

【 表 2 】

ポリイソシアネート	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)	
ポリエーテルポリオール	PPG2000A、コベストロからの数平均分子量2,000及びOH値56を有するポリプロピレンジオール	
ポリエステルポリオールA1	数平均分子量5,000及び酸価1.44を有するBD/AA	
ポリエステルポリオールA2	数平均分子5,000及び酸価2.35を有するBD/AA	10
ポリエステルポリオールA3	数平均分子量5,000及び酸価1.28を有するBD/AA	
ポリエステルポリオールB	数平均分子量3,500及び酸価3.87を有するBD/SuA	
ポリエステルポリオールC	数平均分子量3,500及び酸価1.28を有するHD/SuA	
ポリエステルポリオールD	数平均分子量3,500及び酸価1.92を有するHD/SA	
触媒	ハンツマンからジェフカットDMDEEとして入手可能な2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル (DMDEE)	
充填剤A	イメリス・ピグメント・アンド・アディティブスからのCaCO ₃	
充填剤B	カオリンクレイ	
充填剤C	55%の炭酸カルシウム及び45%の炭酸マグネシウムを含むドロマイト石灰粉末	
熱可塑性ポリマーA	エルバサイト2016、重量平均分子量60,000、T _g 55°C、酸価約3.5を有する固体メタクリル酸メチルメタクリル酸n-ブチルアクリルコポリマー、ルーサイト・インターナショナルから入手可能	20
熱可塑性ポリマーB	エルバサイト2013、重量平均分子量34,000、T _g 76°C、酸価約5を有するメタクリル酸メチルメタクリル酸n-ブチルアクリルコポリマー、ルーサイト・インターナショナルから入手可能	
熱可塑性ポリマーC	エルボックス210、28%酢酸ビニル含有量、融点60°C、酸価約0を有するエチレン酢酸ビニルコポリマー樹脂、デュポンから入手可能。	
熱可塑性ポリマーD	ダイアナルBR107、重量平均分子量75,000、T _g 49°C、酸価0を有するメタクリル酸メチルメタクリル酸n-ブチルアクリルコポリマー、ディアル・アメリカから入手可能	
AA	アジピン酸	
BD	1,4-ブタンジオール	
HD	1,6-ヘキサレンジオール	
SA	セバシン酸	
SuA	コハク酸	30
熱安定剤A	スタバクソール I、ランクセスから入手可能	
熱安定剤B	N-トシルアジリジン、シグマ・アルドリッチから入手可能	
熱安定剤C	多官能アジリジンPZ33、ポリアジリジン社から入手可能	
熱安定剤D	ビスフェノールA液状エポキシ樹脂、DER331、オリンから入手可能	
熱安定剤E	スタバクソールP200、ランクセスから入手可能	
熱安定剤F	ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC)、シグマ・アルドリッチから入手可能	
熱安定剤G	シルクエストA-171、モーメンティブから入手可能。	
熱安定剤H	シルクエストA-174、モーメンティブから入手可能。	
熱安定剤I	シルクエストA-リンク35、モーメンティブから入手可能。	
熱安定剤J	p-トルエンスルホニルイソシアネート (PTSI)、バンデマークケミカル株式会社から入手可能	40
熱安定剤K	クロロスルホニルイソシアネート (CSI)、シグマ・アルドリッチから入手可能	
熱安定剤L	オルトギ酸トリメチル (TMOF)、エポニック・インダストリーズから入手可能	
熱安定剤M	インコゾール2、インコレス株式会社から入手可能。	

【 0 0 8 4 】

温度121 で30分間平衡化した後、#27スピンドルを使用して、加熱した試料カップを備えるブルックフィールドDV-I+粘度計で、粘度を測定した。粘度の単位はセンチポアズ (cP) である。

【 0 0 8 5 】

以下のエージング試験を用いて熱安定性を測定した。ホットメルト接着剤の初期粘度を

10

20

30

40

50

測定する。未硬化のホットメルト接着剤の試料をアルミニウム管に充填し、管を密封して空気と湿気を遮断する。管と試料を、121のオーブンで24時間熱エージングさせる。エージング後、試料の最終粘度を測定する。粘度の増加は、(最終粘度 - 初期粘度) / 初期粘度 × 100として計算される。エージング試験は、商用使用中に発生するような、溶融温度で長時間保持したときにホットメルト接着剤がどのように反応するかを概算するものである。熱エージング後の試料がゲル化又は相分離している場合、エージング後の粘度は測定せず、熱安定性は許容できず不合格とみなされる。

【0086】

実施例は、以下の一般処方を使用して調製され、より明確に個別に説明される。いずれの場合も、材料は湿気反応性であるため、反応、包装及び保管は湿気を排除する条件下で行われた。

10

【0087】

【表3】

成分	組成(重量部)
ポリエーテルポリオール	26.99
ポリエステルポリオール	14
熱可塑性ポリマー	19
充填剤	25
ポリイソシアネート	14.6
触媒	<1.5
熱安定剤	<1.5

20

【0088】

比較例1 - ベース接着剤

30

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び140.0部のポリエステルポリオールA2を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱してその中で溶融及び溶解させた。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、115.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を湿気遮断容器に移し、湿気を避けて直ちに密封した。初期粘度は11,630cPであった。最終粘度は22,500cPであった。

【0089】

40

比較例2

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールA1、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱してその中で溶融及び溶解させた。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を湿気遮断容器に移し、湿気を避けて直ちに密封した。初期粘度は26,050cPであった。材料がエージング中にゲル化したため、最終粘度は考慮

50

しなかった。

【0090】

比較例 3

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールA2、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱してその中で熔融及び溶解させた。次いで、真空中121℃で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空中121℃で攪拌した。反応生成物は、真空中で1.5時間後に反応器内でゲル化した。

10

【0091】

比較例 4

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールB、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱してその中で熔融及び溶解させた。次いで、真空中121℃で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空中121℃で攪拌した。反応生成物は、真空中で1.0時間後に反応器内でゲル化した。

20

【0092】

比較例 5

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールC、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱してその中で熔融及び溶解させた。次いで、真空中121℃で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空中121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を湿気遮断容器に移し、湿気を避けて直ちに密封した。初期粘度は18,500cPであった。材料がエージング中にゲル化したため、最終粘度は考慮しなかった。

30

【0093】

比較例 6

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールD(酸価1.92)、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱してその中で熔融及び溶解させた。次いで、真空中121℃で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空中121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。

40

【0094】

実施例 7

140.0部のポリエステルポリオールA2を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して熔融し、次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶解して槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間の前処理後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121℃で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネー

50

ト (MDI) を加え、反応器の内容物を窒素下 121 で 15 分間攪拌し、次いで真空下 121 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1 部の触媒を添加し、窒素下で 15 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 11, 150 cP であった。最終粘度は 25, 900 cP であった。

【0095】

実施例 8

269.9 部のポリエーテルポリオール及び 140.0 部のポリエステルポリオール A2 を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121 まで加熱して溶解し、次いで 5.0 部の熱安定剤 A を溶解して槽型反応器に導入した。窒素下 121 で 1.0 時間前処理した後、190.0 部の熱可塑性ポリマー A 及び 250.0 部の充填剤 A を導入し、混合した。次いで、真空中 121 で 1.5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0 部の 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を添加し、反応器の内容物を窒素下 121 で 15 分間攪拌し、次いで真空中 121 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1 部の触媒を添加し、窒素下で 15 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 8, 800 cP であった。最終粘度は 21, 500 cP であった。

10

【0096】

実施例 9

269.9 部のポリエーテルポリオール、140.0 部のポリエステルポリオール A2 及び 190.0 部の熱可塑性ポリマー A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121 まで加熱して溶解し、次いで、5.0 部の熱安定剤 A を溶解させて、槽型反応器に導入した。窒素下 121 で 1.0 時間の前処理後、250.0 部の充填剤 A を導入し、混合した。次いで、真空中 121 で 1.5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0 部の 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を加え、反応器の内容物を窒素下 121 で 15 分間攪拌し、次いで真空下 121 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1 部の触媒を添加し、窒素下で 15 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 10, 380 cP であった。最終粘度は 28, 900 cP であった。

20

30

【0097】

比較例 10

269.9 部のポリエーテルポリオール、140.0 部のポリエステルポリオール A2、及び 190.0 部の熱可塑性樹脂 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121 まで加熱して溶解し、次いで、5.0 部の熱安定剤 A を溶解させて、槽型反応器に導入した。窒素下 121 で 35.0 分間前処理した後、250.0 部の充填剤 A を導入し、混合した。次いで、真空中 121 で 1.5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0 部の 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を加え、反応器の内容物を窒素下 121 で 15 分間攪拌し、次いで真空下 121 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1 部の触媒を添加し、窒素下で 15 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 11, 500 であった。材料相はエージング試験中に分離した。これは不合格とみなされる。

40

【0098】

比較例 11

269.9 部のポリエーテルポリオール、140.0 部のポリエステルポリオール A2 及び 190.0 部の熱可塑性ポリマー A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121 まで加熱して溶解し、次いで 5.0 部の熱安定剤 A を溶解して槽型反応器に導入した。窒素下 120 で 15.0 分間前処理した後、250.0 部の充填剤 A を導入し、混合した。次いで、真空中 121 で 1.5 時間かけて湿気を除去した。次いで

50

で、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は11,500であった。材料相はエージング試験中に分離しゲル化した。これは不合格とみなされる。

【0099】

比較例12

269.9部の、140.0部のポリエステルポリオールA2及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、190.0部の熱可塑性ポリマーAを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は8,800であった。材料相はエージング試験中に分離しゲル化した。これは不合格とみなされる。

【0100】

比較例13

269.9部の、140.0部のポリエステルポリオールA2及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶融し、槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、190.0部の熱可塑性ポリマーAを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は9,700であった。材料相はエージング試験中に分離した。これは不合格とみなされる。

【0101】

実施例14

269.9部の、190.0部の熱可塑性ポリマーA及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、140.0部のポリエステルポリオールA2を導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は12,650であった。最終粘度は48,800であった。

【0102】

比較例15

269.9部のポリエーテルポリオール、140.0部のポリエステルポリオールA2、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、

次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 1 0 , 7 8 0 であった。材料はエージング試験中にゲル化した。これは不合格とみなされる。

【 0 1 0 3 】

比較例 1 6

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 2 、 1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A 及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融し、次いで、1 2 . 0 部の熱安定剤 A を溶融し、槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 9 , 6 5 0 であった。材料はエージング試験中にゲル化した。これは不合格とみなされる。

【 0 1 0 4 】

比較例 1 7

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール及び 1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融し、次いで、5 . 0 部の熱安定剤 A を溶融し、槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間の前処理後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 2 及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を導入し、混合した。次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタン - ジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 1 2 , 5 0 0 であった。最終粘度は 1 3 3 , 5 0 0 であった。

【 0 1 0 5 】

比較例 1 8

1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 2 及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融し、次いで 5 . 0 部の熱安定剤 A を溶融して槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール及び 1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A を導入し、混合した。次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 1 3 , 2 7 5 であった。最終粘度は 1 2 4 , 5 0 0 であった。

【 0 1 0 6 】

比較例 1 9

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融し、次いで 5 . 0 部の熱安定剤 A を溶融して槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間の前処理後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 2 及び 1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A を

導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は12,380であった。エージング後の材料はほとんど流動性がなく、非常に高い粘度を有していた。これは不合格とみなされる。

【0107】

比較例20

269.9部のポリエーテルポリオール及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、140まで加熱し、140で1.5時間分散させた。次いで、温度を121まで下げ、5.0部の熱安定剤Aを溶解し、槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、140.0部のポリエステルポリオールA2及び190.0部の熱可塑性ポリマーAを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は8,950であった。エージング中に材料が分離した。これは不合格とみなされる。

【0108】

比較例21

269.9部のポリエーテルポリオール及び140.0部のポリエステルポリオールA2を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶解し、次いで、5.0部の熱安定剤Bを槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、190.0部の熱可塑性ポリマーA及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で攪拌した。反応生成物は、真空中で約1.5時間後に反応器内でゲル化した。これは不合格とみなされる。

【0109】

実施例22

140.0部のポリエステルポリオールBを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶解し、次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶解して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は15,630であった。最終粘度は32,600であった。

【0110】

実施例23

140.0部のポリエステルポリオールCを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶解し、次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶解して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで

、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は11,150であった。最終粘度は33,900であった。

【0111】

比較例24

269.9部のポリエーテルポリオール及び140.0部のポリエステルポリオールA1を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、9.0部の熱安定剤Cを槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、190.0部の熱可塑性ポリマーA及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。その後、真空中で湿気を除去した；真空乾燥中ポリイソシアネート又は触媒を添加する前に、ブレンドがゲル化した。これは不合格とみなされる。

10

【0112】

比較例25

140.0部のポリエステルポリオールA2を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、140.0部の熱安定剤Cを溶融し、槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で攪拌した。反応生成物は、真空下で1.5時間後、触媒を添加する前に、反応器内でゲル化した。これは不合格とみなされる。

20

【0113】

比較例26

269.9部のポリエーテルポリオール及び140.0部のポリエステルポリオールA1を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、0.7部の熱安定剤Dを溶融し、槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、190.0部の熱可塑性ポリマーA及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は13,750であった。エージング中に材料がゲル化した。これは不合格とみなされる。

30

【0114】

比較例27

269.9部のポリエーテルポリオール及び140.0部のポリエステルポリオールA1を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、9.0部の熱安定剤Dを溶融し、槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、190.0部の熱可塑性ポリマーA及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は17,480であった。エージング中に材料がゲル化した。これは不合格とみなされる。

40

50

【 0 1 1 5 】

実施例 2 8

1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール C を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融し、次いで、5 . 0 部の熱安定剤 A を溶融して槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間の前処理後、2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A 及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 B を導入し、混合した。次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、その後、真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 1 8 , 7 5 0 であった。最終粘度は 6 2 , 4 0 0 であった。

10

【 0 1 1 6 】

実施例 2 9

1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール C を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融し、次いで、5 . 0 部の熱安定剤 A を溶融して槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間の前処理後、2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 C を導入し、混合した。次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 1 0 , 6 0 0 であった。最終粘度は 1 8 , 7 5 0 であった。

20

【 0 1 1 7 】

比較例 3 0

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール C 及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 B を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱してその中で溶融及び溶解させた。次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 3 2 , 2 5 0 であった。エージング中に材料がゲル化した。これは不合格とみなされる。

30

【 0 1 1 8 】

比較例 3 1

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール C 及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 C を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱してその中で溶融及び溶解させた。次いで、真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を添加し、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の触媒を添加し、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は 8 , 3 5 0 であった。エージング中に材料がゲル化した。これは不合格とみなされる。

40

【 0 1 1 9 】

比較例 3 2

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー C 及び 2 5

50

0.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、140.0部のポリエステルポリオールCを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は10,900であった。エージング中に材料がゲル化した。これは不合格とみなされる。

10

【0120】

この実施例の充填剤は、ポリエーテルポリオール及び熱可塑性ポリマーC(エルバックス210)の混合物中に十分に分散していないことが視覚的に観察された。これにより、熱安定剤による充填剤の処理が不完全になり、エージングした材料のゲル化に少なくとも部分的には寄与したと考えられる。

【0121】

比較例33

140.0部のポリエステルポリオールCを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーC及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は9,750であった。エージング中に材料がゲル化した。これは不合格とみなされる。

20

【0122】

ポリエステルポリオールを熱安定剤で処理したにもかかわらず、熱可塑性ポリマーCの存在は系の安定性に悪影響を及ぼすと思われる。

30

【0123】

実施例34

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Bを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、140.0部のポリエステルポリオールCを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は17,050であった。最終粘度は46,630であった。

40

【0124】

実施例35

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Cを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、140.0部のポリエステルポリオールCを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、

50

反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は10,850であった。最終粘度は23,430であった。

【0125】

比較例36

140.0部のポリエステルポリオールCを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで、5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、269.9部のポリエーテルポリオール及び250.0部の充填剤Aをその中に導入した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は895であった。材料はエージング中に分離してゲル化した。これは不合格とみなされる。

10

【0126】

実施例37

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーB及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融し、次いで5.0部の熱安定剤Aを溶融して槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間の前処理後、140.0部のポリエステルポリオールCを導入し、混合した。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、後の試験のために直ちに密封した。初期粘度は4,550であった。最終粘度は13,150であった。

20

以下の表は、上記の実施例の組成及び結果を列挙する。

30

【0127】

40

50

【表 4】

例	種類	第1の混合物						第2の混合物			結果%
		PPG	PeP	PeP acid #	TP	充填剤	ht stab	PeP	TP	充填剤	
1	std	PPG	A2	2.35	A	なし	なし	なし	なし	なし	94
2	C	PPG	A1	1.44	A	A	なし	なし	なし	なし	g-a
3	C	PPG	A2	2.35	A	A	なし	なし	なし	なし	g-r
4	C	PPG	B	3.87	A	A	なし	なし	なし	なし	g-r
5	C	PPG	C	1.28	A	A	なし	なし	なし	なし	g-a
6	C	PPG	D	1.92	A	A	なし	なし	なし	なし	98
7	I	なし	A2	2.35	なし	なし	A	なし	A	A	132
8	I	PPG	A2	2.35	なし	なし	A	なし	A	A	144
9	I	PPG	A2	2.35	A	なし	A	なし	なし	A	178
10	C	PPG	A2	2.35	A	なし	A	なし	なし	A	s-a
11	C	PPG	A2	2.35	A	なし	A	なし	なし	A	s&g-a
12	C	PPG	A2	2.35	なし	A	A	なし	A	なし	s&g-a
13	C	PPG	A2	2.35	なし	A	A	なし	A	なし	s-a
14	I	PPG	なし		A	A	A	A2	なし	なし	286
15	C	PPG	A2	2.35	A	A	A	なし	なし	なし	g-a
16	C	PPG	A2	2.35	A	A	A	なし	なし	なし	g-a
17	C	PPG	なし		A	なし	A	A2	なし	A	968
18	C	なし	A2	2.35	なし	A	A	なし	A	なし	838
19	C	PPG	なし		なし	A	A	A2	A	なし	---
20	C	PPG	なし		なし	A	A	A2	A	なし	s-a
21	C	PPG	A2	2.35	なし	なし	B	なし	A	A	g-r
22	I	なし	B	3.87	なし	なし	A	なし	A	A	109
23	I	なし	C	1.28	なし	なし	A	なし	A	A	204
24	C	PPG	A1	2.35	なし	なし	C	なし	A	A	g-r
25	C	なし	A2	2.35	なし	なし	D	なし	A	A	g-r
26	C	PPG	A1	1.44	なし	なし	D	なし	A	A	g-a
27	C	PPG	A1	1.44	なし	なし	D	なし	A	A	g-a
28	I	なし	C	1.28	なし	なし	A	なし	A	B	233
29	I	なし	C	1.28	なし	なし	A	なし	A	C	77
30	C	PPG	C	1.28	A	B	A	なし	なし	なし	g-a
31	C	PPG	C	1.28	A	C	なし	なし	なし	なし	g-a
32	C	PPG	なし		C	A	A	C	なし	なし	g-a
33	C	なし	C	1.28	なし	なし	A	なし	C	A	g-a
34	I	PPG	なし		A	B	A	C	なし	なし	173
35	I	PPG	なし		A	C	A	C	なし	なし	116
36	C	なし	C	1.28	なし	なし	A	なし	なし	A	g&s-a
37	I	PPG	なし		B	A	A	C	なし	なし	189

・種類○は比較例であり、種類Iは実施例である。

・PPGはポリエーテルポリオールであり；PePはポリエステルポリオールであり；TPは熱可塑性ポリマーであり；ht stabは熱安定剤である。

・結果はエージング後の粘度増加率であり；g-aはエージング中のゲル化であり；g-rは反応中のゲル化であり；s-aはエージング中の分離である。

【0128】

例1～5は、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物に充填剤及びポリエステルポリオールを添加すると、そのホットメルト組成物の熱安定性が著しく低下し得ることを示している。最悪の場合、組成物は反応中にゲル化する。

【0129】

驚くべきことに、例6は、式 $H - [O(CH_2)_mOOC(CH_2)_nCO]_k - O(CH_2)_p - OH$ のポリエステルポリオールについて、 $m + n$ の合計が10を超える場合、これらのポリエステルポリオールを使用して製造される湿気反応性充填ホットメルトポリウレタン組成物は非常に安定であり、熱安定剤は必要ない。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 0 】

例 7、8 及び 9 は、ポリエステルポリオールをカルボジイミド熱安定剤で前処理すると、得られるホットメルト組成物の安定性が驚くほど改善されることを示している。また、これらの例は、ポリエステルポリオールを単独で前処理できるか、又は P P G 及び / 又は熱可塑性ポリマーで前処理できることを示す。これらの例では、熱安定剤による前処理中に充填剤が混合物中に含まれていないことに留意されたい。

【 0 1 3 1 】

例 1 0 及び 1 1 は、熱安定剤の前処理が十分な時間 (3 5 分超過) 行われなければならないことを示している。前処理時間を短縮すると、組成物の分離及び / 又はゲル化を防ぐのに効果的ではない。

【 0 1 3 2 】

驚くべきことに、例 1 2 及び 1 3 は、ポリエステルポリオールと充填剤の両方が P P G との混合物中に存在する場合、熱安定剤による前処理が効果的ではないことを示している。

【 0 1 3 3 】

例 1 4 は、熱安定剤による前処理が、P P G、充填剤及び熱可塑性ポリマー A の混合物に有効であることを示す。驚くべきことに、充填剤は、カルボジイミド熱安定剤と反応するための反応性基を含有しない。

【 0 1 3 4 】

驚くべきことに、例 1 5 ~ 1 8 は、ポリエステルポリオールと充填剤の両方が処理混合物中に存在する場合、熱安定剤による前処理が効果的ではないことを再び示している。

【 0 1 3 5 】

例 1 9 及び 2 0 は、処理混合物中の充填剤の分散効果を示す。これらの例では、この例の充填剤はポリプロピレングリコール中に十分に分散せず、ポリプロピレングリコール中に充填剤のクラスター又は凝集体が残り、単一の充填剤粒子の均一な分散が得られなかった。これにより、熱安定剤による充填剤の処理が不完全になり、エージングした材料の粘度が非常に高くなったと考えられる。例 2 0 におけるより高い温度は、充填剤の分散を助け、熱安定剤による充填剤のより良好な処理を提供した。結果は例 1 9 より良好であったが、エージング後の分離は依然として許容できないものであった。

【 0 1 3 6 】

例 2 2 及び 2 3 は、カルボジイミドベースの熱安定剤がコハク酸ベースのポリエステルポリオールと非常によく作用することを示している。

【 0 1 3 7 】

カルボキシル基 (- C O O H) はカルボジイミドと反応できることが知られている。自然に考えられるのは、ポリエステルポリオールポリオールの - C O O H 基がカルボジイミドと反応して、溶融したホットメルト接着剤の安定化につながる可能性があるということである。その考えに従って、私たちはアジリジン、イソシアネート、エポキシ樹脂等、- C O O H と反応することが知られている他の化学物質を使用して熱安定化を試みた。系には既に未反応のイソシアネート基が含有されているため、明らかにイソシアネートは機能しない。例 2 1 及び 2 4 は、アジリジンが機能せず、実際に系を早期にゲル化させることを示している。例 2 5 ~ 2 7 は、エポキシが機能せず、実際に系を早期にゲル化させることを示している。

【 0 1 3 8 】

充填剤単独を熱安定剤で前処理することは不可能であった。充填剤は集って凝集し、許容できない結果が生じる。

【 0 1 3 9 】

上記の従来考えに反するもう 1 つの驚くべき情報は、充填剤 (この場合はカルホワイト) は C a C O ₃ であり、供給業者によれば、- C O O H 及び - O H 基を含有しない。これらの例は、P P G 及び / 又はアクリルポリマーを包含する特定の混合物中で充填剤を熱安定剤で前処理し、安定した系を達成できることを示している。これらの結果は、安定化

10

20

30

40

50

効果が単に -COOH とカルボジイミドの反応によるものではないことを明確に示している。驚くべきことに、熱安定剤がその効果を発揮する明確な機構は存在しない。

【0140】

追加の例を調製して、異なる熱安定剤を調査するために試験した。

【0141】

比較例 38

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールA1及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して材料を溶融及び溶解させた。湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空下121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は13,230cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

10

【0142】

比較例 39

269.9部のポリエーテルポリオール、140.0部のポリエステルポリオールA1、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して材料を溶融させた後、5.0部の熱安定剤L(TMOF)を槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間前処理した後、次いで、湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を添加し、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空下121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は13,630cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

20

【0143】

比較例 40

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた後、5.0部の熱安定剤L(TMOF)を槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、混合した。湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空下121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は12,080cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

30

40

【0144】

比較例 41

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた後、5.0部の熱安定剤H(A-174)を槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次い

50

で真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 1 5 , 6 3 0 c P であった。試料はエージング中にゲル化した。

【 0 1 4 5 】

比較例 4 2

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 G (A - 1 7 1) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 1 を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 1 5 , 9 3 0 c P であった。試料はエージング中にゲル化した。

10

【 0 1 4 6 】

比較例 4 3

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 I (A - l i n k 3 5) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 1 を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 1 3 , 8 3 0 c P であった。試料はエージング中にゲル化した。

20

30

【 0 1 4 7 】

実施例 4 4

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 E (スタバクソール P - 2 0 0) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 1 を導入し、混合した。湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空下 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 1 1 , 5 5 0 c P であった。エージング後の粘度は 4 1 , 5 0 0 c P であった。

40

【 0 1 4 8 】

実施例 4 5

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 F (D C C) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 1 を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次

50

いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は12,550cPであった。エージング後の粘度は45,000cPであった。

【0149】

比較例46

269.9部のポリエーテルポリオール、140.0部のポリエステルポリオールA1、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた。その後、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、5.0部の熱安定剤E(スタバクソールP-200)を槽型反応器に導入し、窒素下121で1.0時間、前処理を継続した。146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は10,880cPであった。エージング後の粘度は103,500cPであった。

【0150】

実施例47

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、5.0部の熱安定剤J(PTSI)を槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA3を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は8,200cPであった。エージング後の粘度は15,250cPであった。

【0151】

比較例48

140.0部のポリエステルポリオールA3を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、5.0部の熱安定剤J(PTSI)を槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は7,075cPであった。試料はエージング中に分離した。

【0152】

比較例49

269.9部のポリエーテルポリオール、140.0部のポリエステルポリオールA3、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、5.0部の

熱安定剤 J (P T S I) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 7 , 1 0 0 c P であった。試料はエージング中に分離した。

【 0 1 5 3 】

実施例 5 0

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 K (C S I) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 1 を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 9 , 4 5 0 c P であった。エージング後の粘度は 1 7 , 5 0 0 c P であった。

【 0 1 5 4 】

比較例 5 1

1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 1 を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 K (C S I) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を導入し、溶融した。次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 1 0 , 7 5 0 c P であった。試料はエージング中に分離した。

【 0 1 5 5 】

比較例 5 2

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 4 0 . 0 部のポリエステルポリオール A 3、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2 5 0 . 0 部の充填剤 A を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、1 2 1 まで加熱して溶融させた後、5 . 0 部の熱安定剤 K (C S I) を槽型反応器に導入した。窒素下 1 2 1 で 1 . 0 時間前処理した後、次いで、湿気を真空中 1 2 1 で 1 . 5 時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、1 4 6 . 0 部の 4 , 4 ' - ジフェニルメタンジイソシアネート (M D I) を加え、反応器の内容物を窒素下 1 2 1 で 1 5 分間攪拌し、次いで真空中 1 2 1 で 3 時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1 . 1 部の 2 , 2 ' - ジモルホリニジエチルエーテル (D M D E E) を加え、窒素下で 1 5 分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は 1 1 , 5 0 0 c P であった。エージング後の粘度は 6 2 , 0 0 0 c P であった。

【 0 1 5 6 】

比較例 5 3

2 6 9 . 9 部のポリエーテルポリオール、1 9 0 . 0 部の熱可塑性ポリマー A、及び 2

10

20

30

40

50

50.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、5.0部の熱安定剤M（インコゾール2）を槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を添加し、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル（DMDEE）を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は14,330cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

10

【0157】

比較例54

140.0部のポリエステルポリオールA1を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、5.0部の熱安定剤M（インコゾール2）を槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル（DMDEE）を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は12,800cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

20

【0158】

比較例55

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、5.0部のMDIを槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル（DMDEE）を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は29,380cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

30

【0159】

比較例56

269.9部のポリエーテルポリオール、140.0部のポリエステルポリオールA1、190.0部の熱可塑性ポリマーD、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた。その後、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空下121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル（DMDEE）を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は14,100cPであった。試料はエージング中に分離してゲル化した。

40

【0160】

比較例57

50

269.9部のポリエーテルポリオール、140.0部のポリエステルポリオールA1、及び190.0部の熱可塑性ポリマーAを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた。その後、湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、250.0部の充填剤Aを添加し、121℃で1.0時間かけて真空乾燥を続けた。その後、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空下121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は12,500cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

10

【0161】

比較例58

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた後、窒素下121℃で5.0部の熱安定剤C(アジリジンPZ33)を槽型反応器に導入した。ブレンドは混合中にゲル化した。

【0162】

比較例59

140.0部のポリエステルポリオールA1を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた後、0.6部の熱安定剤D(DER331)及び4.4部の熱安定剤G(シルクエストA-171)を、槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間前処理した後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空下121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は15,850cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

20

30

【0163】

比較例60

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた後、0.6部の熱安定剤D(DER331)及び4.4部の熱安定剤G(シルクエストA-171)を槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121℃で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121℃で15分間攪拌し、次いで真空下121℃で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は16,330cPであった。試料はエージング中にゲル化した。

40

【0164】

比較例61

140.0部のポリエステルポリオールA1を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121℃まで加熱して溶融させた後、0.6部の熱安定剤D(DER331)を槽型反応器に導入した。窒素下121℃で1.0時間前処理した後、4.4部の熱安定剤M(インコゾール2)を槽型反応器に導入し、窒素下121℃で前処理を45分

50

間継続した後、269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを導入し、混合した。次いで、湿気を真空中121で1.5時間かけて除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、1.1部の2,2'-ジモルホリニジエチルエーテル(DMDEE)を加え、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を防湿容器に移し、直ちに密封した。初期粘度は9,000cPであった。エージング後の粘度は116,000であり、試料はエージング中にわずかに分離した。

【0165】

10

比較例62

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、1.25部の熱安定剤C(アジリジンPZ33)及び3.75部の熱安定剤G(シルクエストA-171)を槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、溶融した。次いで、湿気を真空中121で除去した。ブレンドは防湿工程中にゲル化した。

【0166】

20

比較例63

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、及び250.0部の充填剤Aを、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱して溶融させた後、1.25部の熱安定剤C及び3.75部の熱安定剤Mを槽型反応器に導入した。窒素下121で1.0時間前処理した後、140.0部のポリエステルポリオールA1を導入し、溶融した。次いで、湿気を真空中121で除去した。ブレンドは防湿工程中にゲル化した。

【0167】

比較例64

269.9部のポリエーテルポリオール、190.0部の熱可塑性ポリマーA、140.0部のポリエステルポリオールA1、及び250.0部の充填剤を、真空接続を備えた加熱可能な攪拌槽型反応器に導入し、121まで加熱してその中で溶融及び溶解させた。次いで、真空中121で1.5時間かけて湿気を除去した。次いで、反応器を窒素でパージし、146.0部の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を加え、反応器の内容物を窒素下121で15分間攪拌し、次いで真空中121で3時間攪拌した。反応器を窒素でパージし、5.0部の熱安定剤A及び1.1部の触媒を添加し、窒素下で15分間攪拌した。次いで、反応生成物を湿気遮断容器に移し、湿気を避けて直ちに密封した。初期粘度は65,900cPであった。材料がエージング中にゲル化したため、最終粘度は考慮しなかった。

30

【0168】

次の表に、上記の例の組成と結果を示す。

40

【0169】

50

【表 5】

例	種類	第1の混合物						第2の混合物			結果%
		PPG	PeP	PeP acid #	TP	充填剤	ht stab	PeP又は PPG	TP	充填剤	
38	C	PPG	A1	1.44	A	A	なし	なし	なし	なし	g-a
39	C	PPG	A1	1.44	A	A	L	なし	なし	なし	g-a
40	C	PPG	なし		A	A	L	A1	なし	なし	g-a
41	C	PPG	なし		A	A	H	A1	なし	なし	g-a
42	C	PPG	なし		A	A	G	A1	なし	なし	g-a
43	C	PPG	なし		A	A	I	A1	なし	なし	g-a
44	I	PPG	なし		A	A	E	A1	なし	なし	259
45	I	PPG	なし		A	A	F	A1	なし	なし	259
46	C	PPG	A1	1.44	A	A	E	なし	なし	なし	851
47	I	PPG	なし		A	A	J	A3	なし	なし	86
48	C	なし	A3	1.28	なし	なし	J	PPG	A	A	s-a
49	C	PPG	A3	1.28	A	A	J	なし	なし	なし	s-a
50	I	PPG	なし		A	A	K	A1	なし	なし	85
51	C	なし	A1	1.44	なし	なし	K	PPG	A	A	s-a
52	C	PPG	A3	1.28	A	A	K	なし	なし	なし	439
53	C	PPG			A	A	M	A1	なし	なし	g-a
54	C	なし	A1	1.44	なし	なし	M	PPG	A	A	g-a
55	C	PPG	なし		A	A	なし	A1	なし	なし	g-a
56	C	PPG	A1	1.44	D	A	なし	なし	なし	なし	s-a/g-a
57	C	PPG	A1	1.44	A	A	なし	なし	なし	なし	g-a
58	C	PPG	なし		A	A	C	なし	なし	なし	ゲル化
59	C	なし	A1	1.44	なし	なし	D+G	PPG	A	A	g-a
60	C	PPG	なし		A	A	D+G	A1	なし	なし	g-a
61	C	なし	A1	1.44	なし	なし	D+M	PPG	A	A	1189
62	C	PPG	なし		A	A	C+G	A1	なし	なし	ゲル化
63	C	PPG	なし		A	A	C+M	A1	なし	なし	ゲル化
64	C	PPG	A1	1.44	A	A	A	なし	なし	なし	g-a

・種類Cは比較例であり、種類Iは実施例である。

・PPGはポリエーテルポリオールであり；PePはポリエステルポリオールであり；TPは熱可塑性ポリマーであり；ht stabは熱安定剤の候補である。

・結果はエージング後の粘度増加率であり；g-aはエージング中のゲル化であり；g-rは反応中のゲル化であり；s-aはエージング中の分離である。

【0170】

例38は、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物に充填剤及びポリエステルポリオールを添加すると、そのホットメルト組成物の熱安定性が著しく低下する可能性があることを再度示す。最悪の場合、組成物は反応中にゲル化する。

【0171】

例56は、酸価0のダイナルBR-107を使用する。例56は、酸価3.5及び5の熱可塑性ポリマーを使用して作製した試料と同様に不安定であった。これは、熱可塑性樹脂（この場合はアクリルポリマー）からの酸基が、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物の熱不安定性の理由ではないことを示していると思われる。

【0172】

例57は、ポリエステルポリオール及び/又は無機充填剤から微量の湿気を除去しよう

10

20

30

40

50

とする厳密な試みは、たとえ個別であっても、充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤組成物をより安定にしないことを示す。これは、湿気が充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤組成物の熱不安定性の原因ではないこと、又は高温での集中的な物理的乾燥では湿気を除去するのに十分ではないことを示している可能性がある。

【 0 1 7 3 】

例 3 9 ~ 4 3 及び 5 3 ~ 5 5 は、T M O F、シラン、イソシアナトシラン、オキサゾリジン、及びジイソシアネートを、充填ポリウレタン反応性ホットメルト系を安定化するために使用できないことを示す。例 2 1 及び 2 4 は、アジリジンが機能せず、実際に系を早期にゲル化させることを示している。例 2 5 ~ 2 7 は、エポキシが機能せず、実際に系を早期にゲル化させることを示している。これは、これらの候補が組成物中のポリエステルポリオール又は無機充填剤のいずれかを前処理するために使用された場合にも当てはまる。

10

【 0 1 7 4 】

それぞれ湿気捕捉剤としてのシラン安定剤と酸捕捉剤としてのエポキシ樹脂安定剤の組み合わせを使用した例 5 9 及び例 6 0 は、充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤組成物用の熱安定剤として有用ではなかった。これは、反応前に充填剤とポリエステルポリオールを別々に処理した場合でも同様であった。

【 0 1 7 5 】

オキサゾリジン湿気捕捉剤とエポキシ樹脂酸捕捉剤の物理的ブレンドを使用した例 6 1 は、充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤組成物の熱安定剤として有用ではなかった。これは、ポリエステルポリオールを反応前に別々に処理した場合でも同様であった。

20

【 0 1 7 6 】

例 6 2 は、アジリジン酸捕捉剤とシラン湿気捕捉剤の物理的ブレンドの使用が、充填ポリウレタン反応性ホットメルト組成物の熱安定剤として有用ではなかったことを示している。これは、反応前に充填剤を個別に処理した場合でも同様であった。

【 0 1 7 7 】

例 6 3 は、アジリジン酸捕捉剤とインコゾール 2 の物理的ブレンドを使用した場合、オキサゾリジン湿気捕捉剤は、充填ポリウレタン反応性ホットメルト組成物の熱安定剤として有用ではなかったことを示す。これは、反応前に充填剤を個別に処理した場合でも同様であった。

30

【 0 1 7 8 】

例 4 4 ~ 5 2 は、最終製品の製造のためにポリエステルポリオールと無機充填剤を混合する前に、ポリエステルポリオール又は無機充填剤のいずれかが安定剤を使用して前処理されている限り、モノマーカルボジイミド、ポリマーカルボジイミド及びスルホニルイソシアネートは、充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤組成物を安定化させることができることを示す。例 4 8 及び 5 1 は、スルホニルイソシアネートがポリエステルポリオールの一級ヒドロキシル基と非常に迅速に反応できることを示している。スルホニルイソシアネートを使用する場合、無機充填剤の投与又は前処理の選択において、この影響を考慮する必要がある。

【 0 1 7 9 】

複数の例は、カルボジイミド化合物が、プレポリマーへの反応前にホットメルト接着剤組成物のポリエステルポリオール又は無機充填剤のいずれかを前処理するために使用される場合に有効な熱安定剤であることを示している。例 6 4 は、同じ成分（例えば、ポリエステルポリオール又は無機充填剤のいずれも前処理していない）を使用して製造された既に反応したホットメルト接着剤組成物に、同じ量の同じカルボジイミド化合物を別個に添加しても、熱安定化効果をもたらさないという驚くべき結果を示している。

40

【 0 1 8 0 】

湿気捕捉剤は、周囲温度又は 1 2 1 等の高温で組成物中の水と反応して、組成物から水を除去し、水が組成物中の他の成分と相互作用して望ましくない効果を生じないようにする化合物として定義することができる。酸捕捉剤は、周囲温度又は 1 2 1 等の高温で

50

組成物中のカルボン酸部分等の酸性部分と反応して、組成物から酸を除去し、酸が組成物中の他の成分と相互作用して望ましくない影響を引き起こさないようにする化合物として定義することができる。いかなる理論にも限定されることを望まないが、カルボジイミドとスルホニルイソシアネートの両方に共通する特徴は、それらが両方とも湿気捕捉剤であり、酸捕捉剤でもあることである。TMOF、シラン、イソシアナトシラン、オキサゾリジン、及びジイソシアネートは、湿気捕捉剤のみと考えられ、エポキシとアジリジンは酸捕捉剤のみと考えられる。効果のない熱安定剤の候補全てに共通する特徴は、それらが湿気捕捉剤又は酸捕捉剤のいずれかであり、両方ではないことである。驚くべきことに、試験した湿気捕捉剤化合物と酸捕捉剤化合物の混合物には何の利点もなかった。

【0181】

例は、充填ポリウレタン反応性ホットメルト接着剤組成物を安定化できる化合物の数が限られていることを示している。さらに、この用途に有用な化合物を選択するのに役立つ明確な機構はない。

【0182】

また、例は、有益な熱安定性を得るには、開示されたホットメルト接着剤の調製が特に順序付けられなければならないことを示している。全ての成分を単一の混合物に加えるだけでは、得られるホットメルト接着剤の安定性が低下し、反応中や使用前にゲル化する可能性がある。ポリエステルポリオールと充填剤の混合物に熱安定剤を添加すると、得られるホットメルト接着剤の安定性が低下し、反応中及び使用前にゲル化する可能性がある。すでに形成されたホットメルト接着剤組成物に熱安定剤を添加することも効果的ではない。改善された熱安定性を得るには、熱安定剤を、充填剤を含まないポリエステルポリオール、又はポリエステルポリオールを含まない充填剤のいずれかに添加する必要がある。ポリエステルポリオール又は充填剤は、熱安定剤が添加された混合物を含むが、その混合物は他の成分を含有することはできない。好ましくは、充填剤混合物は、ポリエーテルポリオール及び/又はアクリル熱可塑性ポリマーを含む。熱安定剤を添加し、35分超過、好ましくは45分超過、典型的には約1時間の十分な時間混合した後、残りのポリオール、熱可塑性ポリマー及び充填剤を反応器に添加し、加熱下及び真空下に置いて湿気を除去し、混合することができる。加熱下及び湿気を排除するための不活性ガスバリア下に維持された反応器内の乾燥混合物に、ポリイソシアネートを添加することができる。イソシアネート反応が完了した後、任意で触媒を混合することができる。最終製品は湿気反応性であるため、防湿容器に移し、すぐに密封して大気中の湿気を排除できる。添加剤を使用する場合、反応前、反応中、又は反応後の適切な時点で添加することができる。

【0183】

実施形態の前述の説明は、例示及び説明を目的として提供されたものである。これは、網羅的であること、又は開示を制限することを意図したものではない。特定の実施形態の個々の要素又は特徴は、一般に、その特定の実施形態に限定されないが、適用可能な場合には、特に図示又は記載されていなくても、交換可能であり、選択された実施形態で使用するすることができる。同じことは、様々な方法で変更することもできる。そのような変形は本開示から逸脱するとみなされるべきではなく、そのような修正は全て本開示の範囲内に含まれることが意図される。

10

20

30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2022/013972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J 175/04(2006.01)i; C09J 11/04(2006.01)i; C09J 11/06(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i; C08G 18/40(2006.01)i; C08G 18/20(2006.01)i; C08K 3/26(2006.01)i 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) C09J 175/04(2006.01); C08G 18/30(2006.01); C09J 133/04(2006.01); C09J 175/06(2006.01); C09J 175/08(2006.01); C09J 5/00(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: moisture reactive hot melt adhesive polyurethane, heat stabilizer, polyisocyanate, polyol, filler, thermoplastic polymer, carbodiimide, sulfonyl isocyanate, heat stability		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	CN 108977155 A (JIANGSU KEQI POLYMER MATERIALS RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 11 December 2018 (2018-12-11) paragraphs [0007]-[0016]	23 1-15,17-22
A	US 2020-0216730 A1 (HENKEL IP & HOLDING GMBH) 09 July 2020 (2020-07-09) paragraphs [0007]-[0047]	1-15,17-23
A	US 6133400 A (HELMEKE, MARIETTA B.) 17 October 2000 (2000-10-17) column 3, line 10 - column 11, line 4	1-15,17-23
A	US 2018-0346775 A1 (SIKA TECHNOLOGY AG) 06 December 2018 (2018-12-06) paragraphs [0015]-[0086]	1-15,17-23
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "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 17 May 2022	Date of mailing of the international search report 17 May 2022	
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office 189 Cheongs-a-ro, Seo-gu, Daejeon 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer JUN, Sun Ae Telephone No. +82-42-481-8150	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2019)

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2022/013972

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.: **16**
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

30

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/US2022/013972

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108977155	A	11 December 2018	None			
US	2020-0216730	A1	09 July 2020	AU	2018-338182	A1	19 March 2020
				CA	3074478	A1	28 March 2019
				CN	111133066	A	08 May 2020
				EP	3684873	A1	29 July 2020
				EP	3684873	A4	09 June 2021
				JP	2020-534412	A	26 November 2020
				KR	10-2020-0057711	A	26 May 2020
				RU	2020114213	A	22 October 2021
				TW	201920578	A	01 June 2019
				WO	2019-060658	A1	28 March 2019
US	6133400	A	17 October 2000	CN	1151189	C	26 May 2004
				CN	1341133	A	20 March 2002
				EP	1151022	A1	07 November 2001
				EP	1151022	B1	14 April 2004
				WO	00-43433	A1	27 July 2000
US	2018-0346775	A1	06 December 2018	CN	108431068	A	21 August 2018
				EP	3394135	A1	31 October 2018
				US	10800957	B2	13 October 2020
				WO	2017-108873	A1	29 June 2017
JP	2015-052063	A	19 March 2015	JP	6196851	B2	13 September 2017

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2019)

10

20

30

40

50

フロントページの続き

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

(72)発明者 キン、 シュフイ

アメリカ合衆国 6 0 1 2 0 イリノイ州 エルジン ガスケット ドライブ 1 3 4 5

Fターム(参考) 4J040 EF111 EF112 EF131 EF282 HD30 JB01 JB04 KA04 KA14 KA25
KA28 KA31 KA35 KA36 KA42