

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4436061号
(P4436061)

(45) 発行日 平成22年3月24日(2010.3.24)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.		F I
C09J 175/04	(2006.01)	C09J 175/04
C09J 175/06	(2006.01)	C09J 175/06
C09J 175/08	(2006.01)	C09J 175/08

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-103691 (P2003-103691)	(73) 特許権者	000002288
(22) 出願日	平成15年4月8日(2003.4.8)		三洋化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2004-307658 (P2004-307658A)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地の
(43) 公開日	平成16年11月4日(2004.11.4)		1
審査請求日	平成17年11月8日(2005.11.8)	(72) 発明者	岩脇 英次
			京都市東山区一橋野本町11番地の1 三
			洋化成工業株式会社内
		審査官	松原 宜史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリイソシアネート(A)、ポリオール(B)、活性水素を有するキシレン樹脂(C)、及び水酸基を有するロジン類(D)を反応させて得られてなる反応性ホットメルト接着剤。

【請求項2】

前記(B)が、下記(B1)~(B3)から選ばれる1種又は2種類以上である請求項1記載の接着剤。

(B1)：フェノール類若しくはアルコール類に、炭素数2~4のアルキレンオキサイドを付加したもの

(B2)：ジカルボン酸類と(B1)との縮合ポリエステルポリオール

(B3)：(B1)及び/又は(B2)中でエチレン性不飽和単量体を重合させて得られてなる重合体ポリオール

【請求項3】

さらに、粘着付与樹脂(E)を加えてなる請求項1又は2記載の接着剤。

【請求項4】

さらに、顔料、染料、充填剤、核剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤及び難燃剤からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する請求項1~3の何れか記載の接着剤。

【請求項5】

請求項1~4の何れか記載の接着剤を硬化させてなる硬化物。

10

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 4 の何れか記載の接着剤で接着されてなる被着体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、反応性ホットメルト接着剤に関する。さらに詳しくは、建設用部材（パネル、ボード、クロス等）、衣料用部材（繊維、フィルム等）の製造に好適に用いられるホットメルト接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

ホットメルト接着剤は、固体且つ無溶剤タイプであり、加温する操作を伴うだけで使える等使いやすく有用なものである。また、反応性ホットメルト接着剤は、更に耐熱性、接着性を向上させたものとして近年注目されている。

従来、反応性ホットメルト接着剤としては、ポリエステル系又はポリエーテル系ウレタンプレポリマーと低分子量キシレン樹脂からなるものが知られている（例えば、特許文献 1）。

【0003】

【特許文献 1】

特許第 2 6 5 1 6 4 0 号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この反応性ホットメルト接着剤は、塗布後の接着可能時間の長さ及び硬化後の弾性には優れるものの、初期接着力については、主として粘着性により初期接着力を発現させていること、及び硬化前後共に樹脂強度が弱いことから、歪みのある被着体（建設用部材等）の貼り合わせに対しては、完全硬化前に被着体の浮き、剥がれが起こることがあった。また、養生後接着体を切削加工する用途（建設用部材、衣料用部材の接着）に対しては、切削加工の際、刃に樹脂の融着が起こったり、切削加工までの養生時間を 1 週間以上要するため生産効率が悪い等の問題があった。

本発明の目的は、塗布後の接着可能時間の長さを維持し、固化後の樹脂強度を向上させることで、歪みのある被着体の浮き、剥がれの防止及び接着体の切削加工までの養生時間の大幅な短縮が可能となる反応性ホットメルト接着剤を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、ポリイソシアネート（A）、ポリオール（B）、活性水素を有するキシレン樹脂（C）、及び水酸基を有するロジン類（D）を反応させて得られてなる反応性ホットメルト接着剤である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において、ポリイソシアネート（A）としては炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6 ~ 20 の芳香族ポリイソシアネート、炭素数 2 ~ 18 の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数 4 ~ 15 の脂環式ポリイソシアネート、炭素数 8 ~ 15 の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性物及びこれらの 2 種類以上の混合物が含まれる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3 - 及び / 又は 1, 4 - フェニレンジイソシアネート、2, 4 - 及び / 又は 2, 6 - トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2, 4' - 及び / 又は 4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4, 4' - ジイソシアナトピフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトピフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製MDI、1, 5 - ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4'' - トリフェニルメタン

10

20

30

40

50

トリイソシアネート、*m*-及び*p*-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

【0007】

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラ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(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

10

脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキレンジイソシアネート、メチルシクロヘキレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-及び/又は2,6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

【0008】

芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、*m*-及び/又は*p*-キシリレンジイソシアネート(XDI)、*m*、*p*、*o*-テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)等が挙げられる。

また、ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI)、ウレタン変性TDI、ピウレット変性HDI、イソシアヌレート変性HDI、イソシアヌレート変性IPDI等のポリイソシアネートの変性物；及びこれらの2種以上の混合物[例えば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用]が含まれる。

20

これらの中で好ましくは、HDI、IPDI、TDI、MDI、XDI及びTM XD Iであり、特に好ましくは、HDI及びMDIである。

【0009】

ポリオール(B)は、下記(B1)~(B3)から選ばれる1種又は2種以上のものが好ましい。

(B1)：フェノール類若しくはアルコール類に、炭素数2~4のアルキレンオキサイドを付加したもの

30

(B2)：ジカルボン酸類と(B1)との縮合ポリエステルポリオール

(B3)：(B1)及び/又は(B2)中でエチレン性不飽和単量体を重合させて得られてなる重合体ポリオール

これらの中で好ましくは(B1)及び(B2)であり、より好ましくは(B2)である。

【0010】

フェノール類(b11)の具体例としては、炭素数6~30の2価フェノール類が使用でき、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ジヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、ピナフトール、及びこれらのアルキル(炭素数1~10)又はハロゲン置換体等が挙げられる。好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールFである。

40

【0011】

アルコール類(b12)の具体例としては、炭素数2~20の2価以上のアルコールが好ましく、例えば2価アルコール類(エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタメチレンジオール、アルキルジアルカノールアミン等)、環状基を有する低分子ジオール類[1,4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、*m*-及び*p*-キシリレングリコール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(ヒドロキシイソプロピル)ベンゼン、2,2-

50

ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等]、3価アルコール類(グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等)、四官能以上の多価アルコール類(ソルビトール、シュクローズ等)が挙げられる。より好ましくは、2価アルコール類及び3価アルコール類である。

【0012】

アルキレンオキサイド(b13)としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-、1,3-、2,3-、若しくは1,4-ブチレンオキサイド等の炭素数2~4のアルキレンオキサイド及びこれらの2種以上の併用系[ブロック付加(チップ型、バランス型、活性セカンダリ型等)、ランダム付加又はこれらの混合系]が挙げられる。これらの内で好ましくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドである。

10

(b13)の付加モル数は好ましくは1~100モル、より好ましくは2~50モルである。

上記アルキレンオキサイドの付加は、公知の方法で行うことができ、無触媒で、又は触媒(アルカリ触媒、アミン触媒、酸性触媒)の存在下で(特に付加の後半の段階で)、常圧又は加圧下に1段階又は多段階で行なわれる。

【0013】

縮合ポリエステルポリオールを構成するジカルボン酸類(b14)としては、炭素数2~20のジカルボン酸が好ましく、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸等が用いられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、メチルコハク酸、ジメチルマロン酸、 α -メチルグルタル酸、エチルコハク酸、イソプロピルマロン酸、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、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、トリデカンジ酸、テトラデカンジ酸及びイコサンジ酸等が挙げられる。

20

【0014】

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フェニルマロン酸、ホモフタル酸、フェニルコハク酸、 α -フェニルグルタル酸、 β -フェニルアジピン酸、 α -フェニルアジピン酸、ピフェニル-2,2'-ジカルボン酸、ピフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸としては、例えば、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジ酢酸、1,3-シクロヘキサンジ酢酸、1,2-シクロヘキサンジ酢酸等が挙げられる。

30

これらの内、好ましくは、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸であり、さらに好ましくは、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、フタル酸である。

【0015】

(B1)とジカルボン酸類(b14)とのモル比は好ましくは、101/100~2/1であり、より好ましくは、51/50~3/2である。エステル化反応は、無触媒でも、エステル化触媒を使用しても良い。エステル化触媒としては、リン酸等のプロトン酸、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、2B金属、4B金属及び5B金属の炭素数2~4の有機カルボン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、塩化物、水酸化物、アルコキシド等が挙げられる。これらの内で三酸化アンチモン、モノブチルスズオキシド、テトラブチルチタネート、テトラブチルジルコネート、酢酸ジルコニル、酢酸亜鉛等が生成物の色調の観点から好ましい。エステル化触媒の使用量は、所望の分子量が得られる量であれば特に制限はないが、反応性及び色調の観点から、(B1)とジカルボン酸類(b14)の合計量に対して、0.005~5質量%が好ましく、より好ましくは0.1~1.0質量%である。

40

本エステル化反応は窒素等不活性ガス存在下又は減圧下(例えば133Pa以下)に行われる。また、反応を促進するため、有機溶剤を加えて還流することもできる。反応終了後は有機溶剤を除去する。なお、有機溶剤としては、水酸基のような活性水素を有していな

50

ければ特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。

反応温度は通常 120 ~ 250、好ましくは 150 ~ 230 である。反応時間は通常 1 ~ 40 時間、好ましくは 3 ~ 24 時間である。

反応の終点は酸価 (AV) で測定できる。終点の酸価は好ましくは 3 以下、より好ましくは 2 以下である。得られる縮合ポリエステルポリオールの数平均分子量は好ましくは 500 ~ 20,000 であり、より好ましくは 800 ~ 10,000 である。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC 法) で測定した値である。

【0016】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC 法) による数平均分子量の測定は以下の条件で行うことができる。

溶 媒 : テトラヒドロフラン

基準物質 : ポリエチレングリコール (PEG)

サンプル濃度 : 0.25 wt/vol %

カラム温度 : 23

【0017】

重合体ポリオール (B3) としては、前述の各ポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合して得られる重合体ポリオール等があげられる。

上記エチレン性不飽和単量体としては、例えば、炭素数 3 ~ 30 の α -オレフィン (ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、アイコセン、ヘンアイコセン、ドコセン、トリコセン、テトラコセン、ペンタコセン、ヘキサコセン等)、炭素数 8 ~ 15 の芳香族炭化水素単量体類 (スチレン、 α -メチルスチレン等)、不飽和ニトリル類 [(メタ)アクリロニトリル等]、(メタ)アクリル酸エステル類 { (メタ)アクリル酸アルキルエステル (アルキル基の炭素数が 1 ~ 30) [メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート等]、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル [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)アクリレート等] }、エチレン性不飽和カルボン酸及びその誘導体 [(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド等]、脂肪族炭化水素単量体 (エチレン、プロピレン等)、フッ素含有ビニル単量体 [パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等]、窒素含有ビニル単量体 (ジアミノエチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート等)、グリシジル(メタ)アクリレート等があげられる。

【0018】

重合体ポリオールを構成するエチレン性不飽和単量体の含量は、重合体ポリオール中に対して好ましくは 0.1 ~ 90 重量% で、より好ましくは、5 ~ 80 重量% である。

重合体ポリオールの平均官能基数は、好ましくは 2 ~ 8 であり、より好ましくは 2 ~ 4 である。

重合体ポリオールの数平均分子量は好ましくは 300 ~ 30,000 であり、より好ましくは 500 ~ 20,000 である。数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC 法) で測定した値である。

【0019】

重合体ポリオールの製造法としては、例えば、ポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合開始剤 (ラジカル発生剤等) の存在下に重合させる方法 (特公昭 39 - 24737 号、特公昭 47 - 47999 号、特開昭 50 - 15894 号公報等) が挙げられる。

【0020】

10

20

30

40

50

キシレン樹脂 (C) としては、例えば、キシレンとホルムアルデヒドの反応物や、メシチレンとホルムアルデヒドの反応物、キシレンとフェノールとホルムアルデヒドの反応物が挙げられる。活性水素を含むキシレン樹脂は (A) と反応し、ウレタンプレポリマーを形成することができるので好ましい。活性水素の量は好ましくは、1分子中に1~10個である。

キシレン樹脂は、例えばフドー (株) より、「ニカノール KL-05」、「ニカノール K-100」等の商品名で入手できる。数平均分子量は、好ましくは200~20,000であり、より好ましくは300~10,000である。数平均分子量はGPC法による値である。

【0021】

ロジン類 (D) としては、例えば、ウッドロジン、ガムロジン、水素添加ロジン、不均化ロジン、トール油ロジン、及びウッド系重合ロジン、ガム系重合ロジン、トール油系重合ロジン等の重合ロジン、及びこれらの混合物等が挙げられる。また、該ロジン類として、水酸基を有するロジン類を用いることもできる。例えば、ロジン骨格を有するポリエステルポリオール、またはポリエーテルポリオールがあり、これらは、ポリエステルの酸成分としてロジン類を使用し、ポリオールと反応させて得るか、分子中にグリシジル基を有する化合物とロジン類を反応させて得ることができる。水酸基の量は好ましくは、1分子中に1~5個である。

上記のロジン類は、(A) と反応し、ウレタンプレポリマーを形成できるので好ましい。数平均分子量は、好ましくは300~15,000であり、より好ましくは、500~5,000である。数平均分子量はGPC法による値である。

【0022】

該 (B)、(C)、(D) の合計のOH/(A) のNCO (イソシアネート) の当量比は、好ましくは1/1.01~1/5、より好ましくは1/1.2~1/4、特に好ましくは1/1.5~1/3である。(A) を過剰にすることによりNCO末端のウレタンプレポリマーとなりホットメルト接着剤として使用したときに反応性を有する。

【0023】

上記の (B)、(C)、(D) の各々の配合割合は、(B)、(C)、(D) の合計に対して、好ましくは (B) が20~90重量%、(C) が5~40重量%、(D) が5~40重量%である。(B) が90重量%以下の場合、得られる接着剤の熱安定性が良好であり、20重量%以上であると、得られる接着剤の硬化後の接着力が低下するという問題がない。(C) が40重量%以下の場合、得られる接着剤の固化速度が速く、5重量%以上であると、得られる接着剤の耐水性が低下するという問題がない。(D) が40重量%以下の場合、得られる接着剤が高粘度にならず、5重量%以上であると、得られる接着剤の初期接着力が低下するという問題がない。

ウレタンプレポリマーの製法は、特に限定されず通常の方法で製造することができ、(C) 及び/又は (D) が活性水素を含まない場合は、(A) と (B) の反応の前後途中で混合してもよいが、活性水素を含む場合は、具体的には、下記の2種類の方法が例示できる。

(i) ; (A) と (B)、(A) と (C)、及び (A) と (D) をそれぞれ個別に反応させた後、混練し製造する方法。

(ii) ; (B)、(C)、(D) の混合物と (A) を反応させ製造する方法。

上記方法のうち、製造プロセスの簡便性及び得られる接着剤の熱安定性の観点から (ii) で行うことが好ましい。

【0024】

ウレタンプレポリマーを製造する際には、ウレタン化触媒を使用しても良く、ウレタン化触媒としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。

金属触媒、例えば錫系触媒 [トリメチルチンラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチンマレエート等]、鉛系触媒 [オレイン酸鉛、2-エ

10

20

30

40

50

チルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛等]、その他の金属触媒[ナフテン酸コバルト等のナフテン酸金属塩、フェニル水銀プロピオン酸塩等]；及びアミン系触媒例えばトリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン、ジアザピシクロアルケン類[1, 8 - ジアザピシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7〔DBU(サンアプロ社製, 登録商標)〕等]；ジアルキルアミノアルキルアミン類[ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノオクチルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン等]又は複素環式アミノアルキルアミン類[2 - (1 - アジリジニル)エチルアミン, 4 - (1 - ピペリジニル) - 2 - ヘキシルアミン等]の炭酸塩及び有機酸塩(ギ酸塩等)等；N - メチルモルホリン、N - エチルモルホリン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等；及びこれらの2種以上の併用系が挙げられる。

10

【0025】

ウレタン化触媒の使用量は、(A) ~ (D)の合計質量を基準として、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下、特に好ましくは0.01重量%以下である。1重量%以下であると最終的に得られる接着剤の熱安定性を損なうことがない。

反応条件としては例えば(A) ~ (D)及びウレタン化触媒を温度制御機能を備えた反応槽に仕込み、30 ~ 1,000分間にわたって好ましくは50 ~ 200の温度で連続的に反応させる方法や、(A) ~ (D)及びウレタン化触媒を2軸エクスクルーダーに流し込み、好ましくは100 ~ 220の温度で連続的に反応させる方法等がある。

20

得られる(A) ~ (D)からなるウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の含有量は、好ましくは0.2 ~ 10重量%であり、より好ましくは0.5 ~ 5.0重量%である。0.2重量%以上であると耐熱性が良好となり、10重量%以下であると加熱溶融時の熱安定性が良好となる。

【0026】

本発明のホットメルト接着剤は、製造工程あるいは製造後の任意の段階において、初期接着力を向上させる目的で水酸基を含有しない粘着付与樹脂(E)を含有させることができる。

(E)としては、一般的にホットメルト接着剤に使用されているものが使用でき、例えば、石油樹脂、スチレン系樹脂、テルペン系樹脂及びクマロン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の数平均分子量は特に制約はないが、好ましくは200以上、15,000以下であり、より好ましくは300以上、5,000以下である。

30

石油樹脂としては、脂肪族石油樹脂(イソブチレン、ブタジエン、1,3 - ペンタジエン、イソプレン、ピペリジン等のC4 ~ C5モノ又はジオレフィンを主成分とする重合体等)、脂環式石油樹脂(スペントC4 ~ C5留分中のジエン成分を環化2量体化重合させた樹脂、芳香族炭化水素樹脂を水添した樹脂等)、芳香族石油樹脂(ビニルトルエン、インデン、 α - メチルスチレン等のC9 ~ C10のビニル芳香族炭化水素を主成分とした重合体等)、脂肪族 - 芳香族共重合体等の石油樹脂及びこれらの水添物等が挙げられる。

【0027】

(E)の環球法軟化点(測定法: JAI - 7 - 1991に準拠)は、接着剤の使用温度によって選定されるが、好ましくは30 ~ 160、より好ましくは60 ~ 140である。

40

常温で液状のものを単独で使用すると凝集力が低下しすぎる場合があるが、常温固体のものと併用することで使用できる。

(E)の添加量は、本発明のホットメルト接着剤全体に対し、好ましくは0 ~ 70質量%であり、より好ましくは5 ~ 60質量%であり、特に好ましくは10 ~ 50質量%である。添加量が70質量%を超えると接着強度が不足する。

【0028】

本発明のホットメルト接着剤は、製造工程あるいは製造後の任意の段階において、低粘度化、粘着力及び固化速度等を調整する目的で軟化剤を添加することができる。

50

軟化剤としては、プロセスオイル、可塑剤、液状樹脂、ワックス等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を併用しても良い。軟化剤は常温で液体であるか、固体であり、使用時に溶融し、ホットメルト接着剤の溶融粘度を低下させたり、可塑化し粘着力を付与させたり、固化速度を遅延又は促進するものことである。

プロセスオイルとしては、動粘度(100)が1~100mm²/sのものが挙げられ、例えばパラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイル等が挙げられる。

可塑剤としては、重量平均分子量が100~5,000のものが挙げられ、例えばフタル酸エステル、安息香酸エステル、リン酸エステル、脂肪族グリコールポリエステル、トルエンシルホンアミド等が挙げられる。

液状樹脂としては、重量平均分子量が200~10,000のものが挙げられ、例えば液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン及びこれらの水添物が挙げられる。

ワックスとしては、重量平均分子量が100~10,000のものが挙げられ、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュアトロプッシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス及びこれらを酸化分解して得られる酸化ワックス、並びに(無水)マレイン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸(無水物)をグラフト変性した酸変性ワックス等が挙げられる。

【0029】

さらに本発明の反応性ホットメルト接着剤は、製造工程あるいは製造後の任意の段階において、種々の目的及び用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。

該添加剤としては、顔料(例えば、酸化チタン、カーボンブラック等)、染料、充填剤(例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等)、核剤(例えば、ソルビトール、ホスフェート金属塩、安息香酸金属塩、リン酸金属塩等)、滑剤(例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ブチル、オレイン酸アミド等)、離型剤(例えば、カルボキシル変性シリコーンオイル、ヒドロキシル変性シリコーンオイル等)、酸化防止剤(例えば、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等)、光安定剤(例えば、ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン、ベンゾエート等)、ベンゾトリアゾール等)及び難燃剤(例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、アンチモン系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤等)等が挙げられる。

【0030】

上記(B)~(D)と(A)との反応に際しては、ウレタン化触媒、溶剤の他に、軟化剤、顔料、染料、充填剤、核剤、滑剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤及び難燃剤等を含有させても良い。

本発明のホットメルト接着剤の製造に当たっては、該接着剤の構成成分を加熱、溶融、混練が可能なもので有ればよく、通常ホットメルト製造設備が使用できる。

例えば、一軸又は二軸押出機、シグマブレードミキサー、リボンブレンダー、バタフライミキサー、ニーダー等が挙げられる。

混合温度は好ましくは60~250、より好ましくは80~200であり、樹脂劣化を防ぐための窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

【0031】

このようにして得られた本発明の接着剤は、適宜、ブロック、ペレット、粉体、シートまたはフィルム等所望の形状に成形され、ホットメルト接着剤として使用することができる。

本発明のホットメルト接着剤の使用法としては特に限定されないが、例えば、該接着剤がブロック又はペレットの形状の場合には、該接着剤を溶融させた後、貼り合わせようとする基材に塗布して使用される。

【0032】

塗布に用いる装置としては、通常ホットメルト接着剤用のアプリケーションター、[例えば、加熱可能な溶融槽を有するロールコーター(グラビアロール、リバーシロール等)、カー

10

20

30

40

50

テンコーター、ビード、スパイラル、スプレー、スロット]及び押出機[例えば、単軸押出機、二軸押出機、ニーダールーダー等]等である。

前者のような装置の場合、被着体の一方又は両方に接着剤を塗布し、冷却固化する前に貼り合わせるか、冷却固化後、被着体を合わせ、再度加熱し貼り合わせる。貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。

後者のような装置の場合、被着体の一方又は両方に押し出し、冷却固化後、被着体を合わせ、再度加熱し貼り合わせる。貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。

また、被着体の間に共押し出しし、貼り合わせを同時に行うことができる。

【0033】

該接着剤が粉体の場合、被着体に散布後、加熱し貼り合わせて使用される。加熱温度は特に制約はないが、融点(又は軟化点)より10~20以上高い温度である方がよい。貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。加圧する圧力は十分な密着力が得られる限り特に制約はなく、好ましくは10kPa~5MPaである。粉体の目付量は所望の接着力が得られる限り特に制約はないが、好ましくは10~500g/m²である。

該接着剤がシート又はフィルムの場合には、該接着剤を貼り合わせようとする基材同士の間挟み込み、加熱溶解させて貼り合わせるか、一方又は両方に載せ、加熱溶解させ、冷却固化前に貼り合わせるか、冷却固化後、被着体を合わせ、再度加熱し貼り合わせる。加熱溶解時の加熱温度は特に制約はないが、融点(又は軟化点)より10~20以上高い温度である方がよく、再度加熱する際の加熱温度は特に制約はないが、融点(又は軟化点)より10~20以上高い温度である方がよい。また、貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。加圧する圧力は所望の接着力が得られる限り特に制約はなく、好ましくは10kPa~5MPaである。

シート又はフィルムの大きさは特に制限はなく所望の面積を有するものであればよい。

シート又はフィルムの厚みは特に制限はないが、好ましくは10~500μmであり、より好ましくは30~300μmである。

【0034】

本発明のホットメルト接着剤の用途は特に限定されないが、例えば、木材、合成木材、木製化粧板、各種プラスチック成形品(成形体、フィルム、シート)、各種プラスチックフォーム(ポリウレタンフォーム、ポリオレフィンフォーム)、繊維製品(天然繊維、合成繊維、不織布等)、紙、天然若しくは合成皮革等の同種又は異種材料の接着に用いることができる。

具体的には、建設用部材(パネル、ボード、クロス等)の接着、衣料用部材(繊維、フィルム等)の接着等に好適に使用できるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定するものではない。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0036】

(ポリエステルポリオール組成物の製造)

製造例1

温度計制御装置、還流脱水装置及び攪拌装置を備えたセパラブルフラスコにアジピン酸310.1部、「ニューポール BPE-20」(三洋化成工業社製;ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、水酸基価=343.0)766.3部を仕込み、原料が溶解して攪拌できるようになってから攪拌を開始して、150から230まで8時間かけて徐々に昇温させた、230で4時間反応させた後、133Pa以下の減圧下で更に4時間反応させ、その結果、酸価=0.9、水酸基価=31.9、Mn=3,400のポリエステルポリオール[B2-1]を得た。

【0037】

10

20

30

40

50

製造例 2

実施例 1 と同様な装置を備えたセパラブルフラスコに「サンニックス GP - 4000」(三洋化成工業社製；グリセリンプロピレンオキサイド付加物、水酸基価 = 42.0) 500.0部を仕込み、昇温して100 とし、エチルメタアクリレート 223.0部、ヒドロキシエチルメタアクリレート 6.0部、スチレン 271.0部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN) 10.0部の混合物を1時間かけて滴下した。その後、AIBN 5.0部を仕込み、100 で2時間かけて熟成し重合体ポリオール[B3-1](ポリマー含量：50%、23 粘度：5,000 mPa·s)を得た。

【0038】

(以下の実施例で使用する略記号の説明)

[B1-1]：「ニューポール BPE - 100」(三洋化成工業社製；ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、水酸基価 = 168.0)

[C-1]：「ニカノール KL - 05」(フドー社製；キシレン樹脂、水酸基価 = 6.3、Mn = 4,500)

[C-2]：「ニカノール K - 100」(フドー社製；キシレン樹脂、水酸基価 = 89.0、Mn = 1,300)

[D-1]：「パインクリスタル D - 6011」(荒川化学工業社製；ロジン含有ポリオール、水酸基価 = 118.4、Mn = 950)

[D-2]：「パインクリスタル KE - 359」(荒川化学工業社製；ロジンエステル、水酸基価 = 42.8、Mn = 2,600)

[E-1]：「クリアロン P - 85」(ヤスハラケミカル社製；水素化テルペン樹脂、水酸基価 = 0、Mn = 630)

【0039】

実施例 1

温度制御装置、攪拌装置付きのセパラブルフラスコに[B1-1] 50.0部、[C-1] 25.0部及び[D-1] 25.0部を仕込み、120 で溶解後、減圧脱水(120、133 Pa、1時間)した。窒素雰囲気下、MDI 51.3部を投入し、80 で4時間熟成後取り出し、本発明のホットメルト接着剤(NCO%：5.16%、120 溶融粘度：8,000 mPa·s)を得た。

【0040】

実施例 2 ~ 8

表 1 に示されるような(A) ~ (E)の組み合わせ及び重量部で、それぞれ実施例 1 と同様の操作を行い、本発明のホットメルト接着剤をそれぞれ得た。

【0041】

比較例 1 ~ 4

表 1 に示されるような(A) ~ (D)の組み合わせ及び重量部で、それぞれ実施例 1 と同様の操作を行い、比較のホットメルト接着剤をそれぞれ得た。

【0042】

【表 1】

10

20

30

成分	試料	実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ポリイソシア ネート (A)	MDI	51.3	21.0	18.5	30.2	12.6	21.8		21.8	14.2	57.2	8.5	33.5
	HDI							14.6					
ポリオール (B)	[B1-1]	50.0									50.0		
	[B2-1]		50.0		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	100		50.0	50.0
	[B3-1]			50.0									
キシレン樹脂 (C)	[C-1]	25.0	25.0	25.0		25.0		25.0	25.0			50.0	
	[C-2]				25.0		25.0				50.0		
ロジン類 (D)	[D-1]	25.0	25.0	25.0	25.0			25.0	25.0				50.0
	[D-2]					25.0	25.0						
粘着付与樹脂 (E)	[E-1]								20.0				

10

【 0 0 4 3 】

< 試料の評価 >

1) 溶解粘度 ; 1 2 0 下で試料を 1 5 分温調した後、同温度で B 型粘度計を用いて測定した。

2) 塗布後の接着可能時間 ; 本発明のホットメルト接着剤及び比較のホットメルト接着剤を各々、温度 1 2 0 で溶解し、2 3 雰囲気下で、カーテンスプレー塗工機を用いて (ホットエアー圧力 1 . 5 k g / c m 2、ホットエアー温度 1 4 0 、ガンヘッド温度 1 3 0 、ガンヘッドと被着体との距離 1 0 c m)、塗布量 1 0 0 g / m 2で M D F (ミディアムデンシティブァイバーボード) 上に塗布し、表面の粘着が消失する (手触りにて評価) までの時間を測定した。

20

3) 初期接着力 ; 2) と同様にして M D F (ミディアムデンシティブァイバーボード) (長さ 1 0 c m、幅 1 0 c m、厚さ 1 c m) 上に塗布し、2 分後、木製薄板 (長さ 1 0 c m、幅 1 0 c m、厚さ 0 . 5 m m、形状に多少の波打ちが有るもの) を合わせ、2 3 雰囲気下、プレス圧 5 k g f / c m 2、プレス時間 2 分の条件で貼り合わせた。その後、プレスを解き、2 3 、5 0 % R H 雰囲気下で 5 時間放置し、接着体の状態を観察して、下記基準で評価した。

30

評価基準 ◎ : 木製薄板の浮き、剥がれ部分の面積が 0 c m 2 以上 1 c m 2 未満

○ : 木製薄板の浮き、剥がれ部分の面積が 1 c m 2 以上 3 c m 2 未満

× : 木製薄板の浮き、剥がれ部分の面積が 3 c m 2 以上

4) 硬化後接着力 ; 3) と同様にして貼り合わせ、2 3 、5 0 % R H の恒温恒湿槽中で 1 週間放置した後、1 8 0 ° 剥離強度を測定した。この時、破壊状態も同時に観察した。上記の硬化後接着力は、J I S K 6 8 5 4 - 1 9 9 9 に準じオートグラフを用いて、引張速度 1 0 0 m m / m i n の条件で測定した。

40

5) 接着体の加工性 ; 3) と同様にして貼り合わせ、2 3 、5 0 % R H の恒温恒湿槽中で 1 日放置した。接着体を鋸を用いて切り出し、切り出し時の様子を観察し下記基準で評価した。

評価基準 ○ : 鋸の刃に接着剤の融着無し

× : 鋸の刃に接着剤の融着有り

6) 熱安定性 ; 本発明のホットメルト接着剤及び比較のホットメルト接着剤を空気雰囲気下、温度 1 2 0 の恒温器に 8 時間放置し、粘度変化 (試験後 / 初期の粘度比で表示) を測定し、熱安定性とした。数値が 1 に近いほど熱安定性が良好であることを示す。

以上の結果を表 2 に示した。

50

【 0 0 4 4 】

【表 2】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1) 溶融粘度 (mPa·s)	8,000	13,000	9,000	15,000	16,000	15,000	7,000	10,000
2) 塗布後の接着 可能時間(分)	4	3	3	3	3	3	4	4
3) 初期接着力	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
4) 硬化後接着力 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	1.1 (I)	1.2 (I)	1.2 (I)	1.1 (I)	1.2 (I)	1.2 (I)	1.3 (I)	1.1 (I)
5) 接着体の 加工性	○	○	○	○	○	○	○	○
6) 熱安定性	1.88	1.69	1.89	1.67	1.75	1.73	1.57	1.50

10

	比較例			
	1	2	3	4
1) 溶融粘度 (mPa·s)	20,000	6,000	18,000	16,000
2) 塗布後の接着 可能時間(分)	2	3	3	1
3) 初期接着力	×	×	×	※2
4) 硬化後接着力 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	0.7 (II)	0.5 (II)	1.2 (I)	※2
5) 接着体の 加工性	×	×	×	※2
6) 熱安定性	3.05	1.83	1.89	1.81

20

1 (I) : 木製薄板の材料破壊、(II) : 接着剤層の凝集破壊

2 塗布後の接着可能時間が短いため、評価条件

(MDFに塗布し、2分後木製薄板を合わせる)では接着不可

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

以上から明らかなように、本発明の反応性ホットメルト接着剤は、下記の効果を奏する。従来はポリエステル系又はポリエーテル系ウレタンプレポリマーと低分子量キシレン樹脂からなる反応性ホットメルト接着剤に比べ、歪みのある被着体の接着後の浮き、剥がれの防止、及び接着体の切削加工までの養生時間の短縮が可能となる

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-195413(JP,A)
特開2003-089782(JP,A)
特開平11-293221(JP,A)
特開2001-011419(JP,A)
特開平05-065471(JP,A)
特開2000-053937(JP,A)
特表2003-515637(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10