

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6353459号  
(P6353459)

(45) 発行日 平成30年7月4日(2018.7.4)

(24) 登録日 平成30年6月15日(2018.6.15)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>C09J 175/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 175/04	
<b>C09J 5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C09J 5/02	
<b>C09D 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C09D 5/00	D
<b>C09D 7/00</b>	<b>(2018.01)</b>	C09D 7/00	
<b>B27D 1/10</b>	<b>(2006.01)</b>	B27D 1/10	N

請求項の数 15 (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-545788 (P2015-545788)  
 (86) (22) 出願日 平成25年12月3日(2013.12.3)  
 (65) 公表番号 特表2016-507596 (P2016-507596A)  
 (43) 公表日 平成28年3月10日(2016.3.10)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2013/075424  
 (87) 国際公開番号 W02014/086797  
 (87) 国際公開日 平成26年6月12日(2014.6.12)  
 審査請求日 平成28年12月2日(2016.12.2)  
 (31) 優先権主張番号 12195541.3  
 (32) 優先日 平成24年12月4日(2012.12.4)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁(EP)  
 (31) 優先権主張番号 61/866,103  
 (32) 優先日 平成25年8月15日(2013.8.15)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 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・コマンディットゲゼル  
 シャフト・アウフ・アクチェン  
 Henkel AG & Co. KGa  
 A  
 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 Duesseeldorf, G  
 ermany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リグノセルロース複合材料を調製するための接着剤系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

リグノセルロース複合材料を調製するための接着剤系であって：

- a) 水性プライマー組成物；および
- b) ポリウレタン接着剤組成物

を含み、

前記水性プライマー組成物が：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して10重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して0~25重量%のポリオールであって、5000ダルトン未満の分子量を有するポリオール

を含み、

但し、前記水性プライマー組成物が、前記ポリオール、またはヒドロキシル官能性と5000ダルトン未満の分子量とを有する界面活性剤の少なくとも1つを含む、接着剤系。

【請求項2】

前記水性プライマー組成物が：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して5重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物か

10

20

らなる群から選択される、前記組成物の重量に対して20重量%以下のポリオールを含む、請求項1に記載の接着剤系。

【請求項3】

前記プライマー組成物が、前記組成物の重量に対して少なくとも80重量%の水を含む、請求項1または2に記載の接着剤系。

【請求項4】

前記プライマー組成物が、前記組成物の重量に対して10重量%以下の共溶媒をさらに含む、請求項1～3のいずれかに記載の接着剤系。

【請求項5】

前記プライマー組成物の前記界面活性剤が：シロキサン系界面活性剤；アルキル多糖を含むアルキルポリグルコシド；アルコキシ化脂肪酸；アルコキシ化アルコール；アルキルスルホコハク酸塩；アセチレンジオール；およびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項1～4のいずれかに記載の接着剤系。

10

【請求項6】

前記プライマー組成物の前記界面活性剤が、ゲル浸透クロマトグラフィーによりポリスチレン標準に対して決定された400～25000の数平均分子量（ $M_n$ ）を有する界面活性剤から選択される、請求項1～5のいずれかに記載の接着剤系。

【請求項7】

前記プライマー組成物の前記ポリオールが2000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つのジヒドロキシ化合物若しくは多官能ヒドロキシ化合物またはポリマー化合物を含む、請求項1～6のいずれかに記載の接着剤系。

20

【請求項8】

前記プライマー組成物の前記ポリオールが、少なくとも10の親水親油バランス（HLB）により特徴付けられる、請求項1～7のいずれかに記載の接着剤系。

【請求項9】

前記プライマー組成物が、6～8の範囲のpHを有する、請求項1～8のいずれかに記載の接着剤系。

【請求項10】

前記ポリウレタン接着剤組成物が、湿気硬化型の一成分系ポリウレタン接着剤組成物である、請求項1～9のいずれかに記載の接着剤系。

30

【請求項11】

前記一成分系ポリウレタン接着剤組成物が：  
遊離NCO基を有するプレポリマーであって、イソシアネートと反応する化合物を含む少なくとも1つの成分Aと、イソシアネートを含む少なくとも1つの成分Bとから得られるプレポリマー；  
0～40重量%のフィラー；  
0～20重量%の慣用の添加剤および助剤；および  
0～20重量%の活性剤  
を含む、請求項10に記載の接着剤系。

【請求項12】

遊離NCO基を有する前記プレポリマーが：  
i) 前記プレポリマーに基づいて、5～30重量%のNCO含有量；  
ii) 2.2～3の平均イソシアネート官能価；および  
iii) 300～35,000 mPa・sの20における粘度  
により特徴付けられる、請求項11に記載の接着剤系。

40

【請求項13】

リグノセルロース接着物品の製造方法であって：  
(a) 少なくとも2つのリグノセルロース表面を供給する工程；  
(b) 請求項1～12のいずれかに記載の接着剤系を供給する工程；  
(c) 前記リグノセルロース表面の少なくとも1つの少なくとも一部に前記接着剤系を

50

適用する工程；および

(d) 前記少なくとも1つのリグノセルロース表面と他方のリグノセルロース表面との間に接着結合を形成するのに適当な条件下で、それらを接触させる工程

を含む方法。

【請求項14】

前記接着剤系を適用する前記工程c)が：

前記リグノセルロース表面の少なくとも1つの少なくとも一部に、前記プライマー組成物を適用すること；および

1～15分後に、前記リグノセルロース表面の前記一部に、前記ポリウレタン接着剤組成物を適用すること

を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

リグノセルロース表面がアセチル化木材から供給される、請求項13または14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、リグノセルロース複合材料を調製するのに適当な接着剤系に関する。より詳細には、本出願は、ポリウレタン接着剤組成物のリグノセルロース基材表面への適用の前に、リグノセルロース基材表面を処理するために用いられるプライマー組成物を含む接着剤系に関する。

【背景技術】

【0002】

木材構造用接着剤の耐久性は、例えば、米国規格協会(ANSI)；米国材料試験協会(ASTM)およびカナダ規格協会(CSA)により厳密に規制される。構造用木材製品における接着剤としての実用性が見出されるには、ポリウレタン接着剤はこれらの規定する基準を満たさなければならない

【0003】

Forest Products Journal、48(11~12)、1999年、第71~76頁、木材への一成分系ポリウレタン接着結合の強度および耐久性において、C.B.VickおよびE.A.Okkonenは、木材へのポリウレタン接着剤の乾燥接着強さは他の接着剤の化学的性質に匹敵するが、湿潤暴露後の木部破壊の水準は十分ではない場合が多いことを示した。そのような木部破壊が、とりわけ外部暴露を対象とした構造用木材接着剤のためのカナダ規格協会基準CSA112.9に含まれる重要な要求であることを考慮し、最近の研究は、ポリウレタン接着剤の湿潤接着強さを改良することに焦点を当てている。

【0004】

Journal of Adhesion 84、2008年、第502~529頁、「一枚板(solid timber)基材のための接着促進技術のレビュー」において、Custodioらは、木材エレメントのための多くの接着改良技術を提案しており、例えばコロナ放電および火炎処理が挙げられる。しかし実際には、安全性および環境上の理由から、多くの著者は、接着剤組成物の木材表面への適用の前に木材表面を処理するために用いられるプライマーの使用に焦点を当てている。

【0005】

国際公開第03/093385号(Huntsman International LLC)は、サザンイエローパインおよびダグラスファーに関して、一成分系(1K)ポリウレタン接着剤の接着改良のための表面処理溶液の任意の使用を開示する。これらの表面処理は、0.05~10重量%の尿素またはポリビニルアルコールのどちらか一方、ドデシルベンゼンスルホン酸の塩またはエチレンと酢酸ビニルとのコポリマーを含む水溶液を含み得る。この文献は、尿素溶液がサザンイエローパインに関して、木材の離層に関す

10

20

30

40

50

るASTM D2559により設定された基準を満たす良好な結果を与えることを見出す  
が、これらの溶液はダグラスファーについては効果的でなかった。さらに、この文献は、  
表面処理が適用される木材が最初に平削りされ且つ研磨されなければならない；研磨工程が  
無ければ、水溶液がASTM D2559の湿潤暴露の要求をパスするのに必要な程度に  
ポリウレタン接着強さを促進しないことを教示する。また、研磨は通常プラント規模では  
行われず、また構造用木材製品ののための公式な基準により認められないことが留意される。

【0006】

米国特許第5,543,487号(Vick他)は、活性成分としてホルムアルデヒド  
系ヒドロキシメチル化レゾシノールを含むヒドロキシメチル化レゾシノールカップリング  
剤を開示し、市販の熱硬化性接着剤、例えばビスフェノール-Aエポキシ、フェノール-  
レゾシノール-ホルムアルデヒド、エマルジョン-樹脂イソシアネート、フェノール-ホル  
ムアルデヒドおよびレゾシノール-ホルムアルデヒド等が、様々な未処理木材および防  
腐処理木材への結合を進行させることを可能にする。カップリング剤を形成するため、  
150g/m<sup>2</sup>の非常に高い被覆力での木材表面への適用の前に、弱アルカリ性条件下、イン  
サイチュで4~6時間、華氏65度~華氏85度の間の温度でホルムアルデヒドおよび  
レゾシノールが反応させられる。この文献の接着プロセス全体として数日オーダーの時間  
が掛かり、生産プラントにおける経済的な適用のためには遅すぎる。さらに、反応物質の  
ホルムアルデヒドは、既知のヒト発がん性物質であり、その使用は、危険予防のため且つ  
高額なプラント建設を必要とする。

【0007】

国際公開第2007/095670号(豪州連邦科学産業研究機構)は、ポリアミン、  
好ましくは500~3百万の範囲の分子量のポリエチレンイミンを含み、および少なくと  
も11.5のpHを有する水性プライマー組成物に関する。本文献は、例えば静電塗装等  
の塗装を用いて木材の接着を改良する方法、およびこのプライマー組成物を用いる接着剤  
にも関する。この文献の可能な実施形態において、木材試料はプライマーの適用前の研磨  
を必要とし：このことは上記の理由で問題があり、本文献においては、最初の粗い80グ  
リットのサンドペーパーを用いる粗研磨、その後続く150グリットのサンドペーパー  
での微細研磨からなる二段階の研磨プロセスであるため、恐らくさらに問題である。さら  
に、プライマー含有サンプルの乾燥引張強さは明らかに改良されるが、この引用文献は、  
構造用途の規格により要求される湿潤接着強さ、離層または耐熱性に関していかなる結果  
も報告できていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第03/093385号

【特許文献2】米国特許第5,543,487号

【特許文献3】国際公開第2007/095670号

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Forest Products Journal、  
48(11~12)、1999年、第71~76頁

【非特許文献2】Journal of Adhesion 84、  
2008年、第502~529頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、接着強さ、とりわけ先行技術の上記の不都合を受けない接着剤系の範囲で、ポ  
リイソシアネート接着剤組成物の湿潤接着強さを向上させるのに用いることができるプラ  
イマー組成物を開発する必要が依然としてある。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

## 【0011】

本発明の第1の態様において、リグノセルロース複合材料を調製するための接着剤系であって：

- a) 水性プライマー組成物；および
- b) ポリウレタン接着剤組成物

を含み、

前記水性プライマー組成物が：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して10重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して0～25重量%のポリオールであって、5000ダルトン未満の分子量を有するポリオール

を含み、

但し、水性プライマー組成物が、前記ポリオール、またはヒドロキシル官能性と5000ダルトン未満の分子量とを有する界面活性剤の少なくとも1つを含むべきである、接着剤系が提供される。

## 【0012】

この接着剤系の特定の実施形態において、水性プライマー組成物は、水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して5重量%以下、好ましくは1重量%以下の界面活性剤；および水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して20重量%以下、好ましくは5重量%以下のポリオールを含む。

## 【0013】

本接着剤系のさらなる独立の実施形態において、ポリウレタン接着剤組成物は、湿気硬化型の一成分系ポリウレタン接着剤組成物である。この一成分系ポリウレタン接着剤組成物は、好ましくは：遊離NCO基を有する少なくとも1つのプレポリマーであって、イソシアネートと反応する化合物を含む少なくとも1つの成分Aとイソシアネートを含む少なくとも1つの成分Bとから得られるプレポリマー；0～40重量%、好ましくは0.1～30重量%のフィラー；0～20重量%の慣用の添加剤および助剤；および0～20重量%の活性剤を含むべきである。

## 【0014】

水性プライマー組成物の後に適用される一成分系ポリウレタン接着剤組成物が、i) プレポリマーに基づいて、5～30重量%、好ましくは10～25重量%のNCO含有量；ii) 2.0～3.0、好ましくは2.2～2.9の官能価；およびiii) 300～35000 mPa·s、好ましくは1000～10000 mPa·sの20℃における粘度により特徴付けられる遊離NCO基を有する少なくとも1つのプレポリマー、を含む接着剤系において、良好な結果が得られていることが留意される。

## 【0015】

接着剤組成物は1つより多くのプレポリマーを含有してよいことが想定される。第2のまたはさらなるプレポリマーは、上記特徴i)～iii)の特徴付けを満たす必要はなく、プレポリマーの平均化された特性がこれらの特徴付けを満たすことが好ましい。最適には、含まれた各プレポリマーがこれらの特徴付けを満たすべきである。

## 【0016】

本発明の第2の態様に従って、リグノセルロース接着物品の製造方法であって：

- (a) 少なくとも2つのリグノセルロース表面を供給する工程；
- (b) 上記に規定の接着剤系を供給する工程；および
- (c) リグノセルロース表面の少なくとも1つの少なくとも一部に前記接着剤系を適用する工程；および
- (d) 少なくとも1つのリグノセルロース表面と他方のリグノセルロース表面との間に

10

20

30

40

50

接着結合を形成するのに適当な条件下で、それらを接触させる工程を含む方法が提供される。

【 0 0 1 7 】

この方法の特定の実施形態において、その工程 c ) は、リグノセルロース表面の少なくとも 1 つの少なくとも一部にプライマー組成物を適用する工程；および 15 分以下、好ましくは 1 ~ 5 分後に、リグノセルロース表面の前記一部に前記ポリウレタン接着剤組成物を適用することを含む。

【 0 0 1 8 】

プライマー組成物のリグノセルロース表面への適用は、接着強さおよび具体的には続いて適用されるポリウレタン接着剤組成物の湿潤接着強さを改良するのに役立つ。このことは、上記に規定の方法により得られるリグノセルロース物品が、構造用木材製品のために設定された規格を満たすことを可能にする。とりわけ、リグノセルロース物品は、欧州規格 EN 391 : 2001、カナダ規格協会 (CSA) 規格 112.9 および / または米国材料試験協会 (ASTM) D 2259 の要求満たすまたは上回ることができる。

【 0 0 1 9 】

本発明のさらなる態様において、リグノセルロース材料のための接着剤系におけるプライマーとしての水性組成物の使用であって、水性組成物が： i ) 水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、水性組成物の重量に対して 0 ~ 25 重量% のポリオール；および ii ) 水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、水性組成物の重量に対して 10 重量% 以下の界面活性剤；を含み、但し、水性組成物は、前記ポリオール、またはヒドロキシル官能性と 5000 ダルトン未満の分子量とを有する界面活性剤の少なくとも 1 つを含むべきである、使用が提供される。選択された水溶性、水乳化性または水分散性ポリオールは 5000 ダルトン未満の分子量を有するべきである。

【 0 0 2 0 】

[ 定義 ]

本明細書で用いられる場合、EN 391 とは、「集成材 - 接着剤層の離層試験」と題された欧州規格 EN 391 : 2001 を意味する。

【 0 0 2 1 】

本明細書で用いられる場合、CSA 112.9 とは、「構造用木材製品 (外部暴露) 用接着剤の評価のための標準規格」と題されたカナダ規格協会 (CSA) 規格 112.9 を意味する。

【 0 0 2 2 】

本明細書で用いられる場合、ASTM D 2559 とは、「外部 (湿潤用途) 暴露条件下における用途の構造用集成木材製品用接着剤の評価のための標準規格」と題された米国材料試験協会の ASTM 規格 D 2259 - 04 を意味する。

【 0 0 2 3 】

本明細書で用いられる場合、ASTM D 5751 とは、「非構造用材製品における積層接合に用いられる接着剤のための標準規格」と題された米国材料試験協会の ASTM 規格 D 5751 - 99 (2012 年) を意味する。

【 0 0 2 4 】

本明細書で用いられる場合、ANSI 405 - 2008 とは、「構造用集成材に用いられる接着剤のための規格」と題された米国規格協会の ANSI 規格 405 - 2008 を意味する。

【 0 0 2 5 】

本明細書における HLB の記載は、計算された HLB 値を意味する。これらは、Journal of the Society of Cosmetic Chemists 5 (1954 年) : 249、W. C. Griffin の「非イオン性界面活性剤の HLB 値の計算」の方法論に従って計算される。混合成分については、HLB 値は各成分の HLB 値の加重平均となるだろう。

10

20

30

40

50

## 【0026】

本明細書で用いられる場合、「活性水素部分」とは水素原子を含む部分を意味し、Journal of the American Chemical Society、第49巻、第3181頁(1927年)において、Wohlerにより記載されたZerewitinoff試験によれば、活性水素は、分子中の位置のために、著しい活性を示す。

## 【0027】

本明細書で用いられる場合、用語「界面活性剤」とは、液体に溶解したときに、液体の表面張力を低下させ、2つの液体の間の界面張力を低下させ、または液体と固体との間の界面張力を低下させる化合物を意味する。より一般的には、用語「界面活性剤」は本明細書において、水に溶解したときに、水の表面張力を低下させる化合物を意味するのに用いられる。

10

## 【0028】

別段の記載が無い限り、オリゴマー種、ポリマー種およびコポリマー種について本明細書で用いられる用語「分子量」とは、Colloids and Surfaces A . Physico Chemical & Engineering Aspects、第162巻、2000年、第107~121頁に記載の手順に従って、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて決定された重量平均分子量(Mw)を意味する。

## 【0029】

本明細書で用いられる用語「ポリオール」は、ジオールおよびより高い官能価のヒドロキシル化合物を含むものとする。

20

## 【0030】

本明細書で与えられるヒドロキシル(OH)価は、日本工業規格(JIS) K-1557、6.4に従って測定される。

## 【0031】

本明細書で与えられるイソシアネート含有量は、EN ISO 11909に従って測定される。

## 【0032】

本明細書に記載の接着剤組成物およびプレポリマーの粘度は、以下の手順に従って決定される：20 および相対湿度(RH)50%の標準条件において、ブルックフィールド粘度計(モデルRV T)を用いて測定される。粘度計は、5,000cps~50,000cpsまで異なる既知の粘度のシリコンオイルを用いて校正される。粘度計に取り付けるRVスピンドルのセットが校正に用いられる。プレポリマーの測定は、6番のスピンドルを用いて20回転毎分の速度で1分間、粘度計が平衡になるまで行われる。平衡の測定値に相当する粘度がその後校正により計算される

30

## 【0033】

本明細書で用いられる場合、用語「リグノセルロース材料」とは、木質材料を意味することが意図され、木板；化学的に処理された木板、例えばアセチル化木板；ベニヤ板；木繊維；木材ストリップ；木材フレーク；木材粒子；例えばもみ殻、バガスおよびわら等の粉碎された農業廃棄物；他の木質系複合材料；およびそれらの組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。

40

## 【発明を実施するための形態】

## 【0034】

多くのより詳細な実施形態を参照して本発明を説明する

## 【0035】

## [プライマー組成物]

本発明の水性プライマー組成物は：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して10重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物か

50

らなる群から選択される、組成物の重量に対して0～25重量%のポリオールであって、5000ダルトン未満の分子量を有するポリオールを含み、

但し、組成物は、前記ポリオール、またはヒドロキシル官能性と5000ダルトン未満の分子量とを有する界面活性剤の少なくとも1つを含むべきである。

【0036】

いくつかの界面活性剤がヒドロキシル官能性を有してよいことは当然認識されるだろう。それ故に、プライマー組成物は、ヒドロキシル官能性を有する1つ以上の界面活性剤の水溶液またはエマルジョンから構成されてよく、その界面活性剤の少なくとも1つが5000ダルトン未満の分子量を有するべきである。

【0037】

あるいは、プライマー組成物は、ヒドロキシル官能性を有してよくまたは有しなくてよく且つ5000ダルトン未満の分子量を有してよくまたは有しなくてよい少なくとも1つの界面活性剤と組み合わせて、ポリオールを含んでよい。この実施形態において、水性プライマー組成物は：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して5重量%以下、好ましくは1重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、組成物の重量に対して20重量%以下、好ましくは5重量%以下のポリオール

を含んでよい。

【0038】

プライマー組成物は、通常は組成物の重量に対して少なくとも80重量%、より一般的には少なくとも90重量%の水を含むだろう。この水は、水道水、脱イオン水、脱塩水またはそれらの混合物であってよい。

【0039】

本発明のプライマー組成物は、必要に応じて10重量%以下（組成物の全重量に基づく）の共溶媒を含んでよい。この共溶媒は、プライマー組成物が適用される木製基材の天然木目の膨らみを軽減する働きをするべきであり；共溶媒がない場合、適用される組成物中の非常に高い含水量がこの木目の膨らみを促進することがある。重要なこととして、選択された共溶媒は組成物中に存在する界面活性剤と反応すべきでない。適当な共溶媒としては、テキサノールおよびメトキシプロポキシプロパノール（Solvenon DPM）が挙げられる。

【0040】

酸性薬品およびアルカリ性薬品の使用は厳密には除外されないが、プライマー組成物は、強アルカリ性組成物と共に公知であるように、酸の木材損傷を引き起こさず、木材を変色せず、また木造建築産業に用いられるくぎ、ボルトまたは金属締結具を腐蝕しないpHを有するべきである。實際上、プライマー組成物は、一般的には6～8、好ましくは6.5～7.5の範囲のpHを有するべきである。

【0041】

水性プライマー組成物は、様々な成分の単純な混合により配合される。この混合は、組成物の基材表面への適用のかなり前に起こってよく；その後、調合された一成分系溶液として水性組成物が基材表面に適用されるだろう。代替の実施形態において、水性組成物は、基材表面との接触の直前またはその間に、水洗の流れの中で調製することができる。例えば、所定量の界面活性剤および/またはポリオールを、水と任意の共溶媒との連続的な流れに注入することができ、水性プライマー組成物を形成する。

【0042】

界面活性剤

プライマー組成物は、水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される10重量%以下、通常は5重量%以下、好ましくは0.01～1重量%の界面活性剤を含む。

10

20

30

40

50

## 【0043】

そのような界面活性剤の選択は、限定されることを意図しない：例えば、界面活性剤は、イソシアネート部分と反応する官能基を含有してよくまたは含有しなくてもよい。それらは、ゲル浸透クロマトグラフィーによりポリスチレン標準に対して決定された100,000 g/mol以下の数平均分子量(Mn)を有してよいが、より一般的には界面活性剤は、400~25000または400~500の数平均分子量(Mn)を有するだろう。これらのような基準を満たす界面活性剤は、例えばSurfactants and Interfacial Phenomena、第2版、M. J. Rosen、1989年、John Wiley and Sons社、ニューヨーク、第1~32頁において見出すことができ、その開示全体は参照により本明細書に組み入れられる。

10

## 【0044】

本発明の界面活性剤は一般的に、シロキサン系界面活性剤；アルキル多糖を含むアルキルポリグルコシド；アルコキシル化脂肪酸；アルコキシル化アルコール；アルキルスルホコハク酸塩；アセチレンジオール；およびそれらの混合物からなる群から選択される。好ましくは、界面活性剤は、アルキルスルホコハク酸塩；アルキルポリグルコシド；アルコキシル化アルコール；アセチレンジオール；およびそれらの混合物からなる群から選択される。

## 【0045】

適当なシロキサン系界面活性剤としては、水系と相溶性のあるシリコーン界面活性剤が挙げられる。そのような界面活性剤としては、シリコーンポリオキシアルキレンコポリマー、有機シリコーンポリエーテルコポリマー界面活性剤等が挙げられるが、それらに限定されない。いくつかの実施形態において、好ましいシリコーン系界面活性剤としては、BYK Chemie GmbHから入手可能なBYK（登録商標）界面活性剤、およびEvonik Industriesから入手可能なTego（登録商標）界面活性剤が挙げられ、それらの中でBYK（登録商標）347および348並びにTego（登録商標）Wet 280およびWet 265が特に留意され得る。他のシリコーン界面活性剤は、例えばHill（1999年）シリコーン界面活性剤（Marcel Decker、ニューヨーク）中に確認することができる。

20

## 【0046】

上述のように、プライマー組成物は、好ましくは天然由来のアルキル置換基、例えばヤシ脂肪アルコールまたは天然脂肪アルコールの蒸留した留分等を有してよい1つ以上のアルキルポリグルコシド界面活性剤を含有してよい。適当なアルキルポリグルコシド界面活性剤としては、アルキル多糖が挙げられ、とりわけ米国特許：第5,776,872号（Giret他）；第5,883,059号（Furman他）；第5,883,062号（Addison他）；および第4,565,647号に開示される。また、例示的な市販のアルキルポリグルコシド界面活性剤としては：Dow Chemical Companyから入手可能なTriton（登録商標）CG110；Akzo Nobelから入手可能なAG6202（登録商標）；およびHuntsman Corporationから入手可能なAlkadet 15（登録商標）が挙げられる。

30

## 【0047】

アルキルスルホコハク酸塩界面活性剤化合物は周知であり、必要に応じてアルコキシル化されてよいスルホコハク酸のモノエステル塩、スルホコハク酸のジエステル塩およびそれらの混合物が挙げられる。例示的なスルホコハク酸塩界面活性剤化合物としては、モノオクチルスルホコハク酸ジナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ラウリルスルホコハク酸ジナトリウム、ラウレススルホコハク酸ジナトリウム、ラウリミド（Laurimide）（MEA）スルホコハク酸ジナトリウム、モノアルキルフェニルエーテルスルホコハク酸ジナトリウムおよびそれらの混合物が挙げられる。

40

## 【0048】

アルコキシル化脂肪酸界面活性剤も当該技術分野において周知である。一般的に、そのようなアルコキシル化脂肪酸界面活性剤の脂肪酸部分は、飽和または不飽和のモノまたは

50

ジ脂肪酸、一般的には例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、ベヘン酸、エルカ酸等の  $C_6 - C_{30}$  脂肪酸に由来する。そのような酸は、植物油、例えばトール油、菜種油、キャノーラ油、大豆油、ヤシ油、ヒマシ油、トウモロコシ油、オリーブ油、ヒマワリ油、綿実油、パーム油、ピーナッツ油、ゴマ油、サフラワー油、アマニ油 (linseed oil)、アマニ油 (flax seed oil)、パーム核油およびそれらの混合物等に由来し得る。これらの脂肪酸は、2 ~ 20 モル、より一般的には 5 ~ 20 モルの  $C_2 - C_4$  アルキレンオキシド、より一般的にはエチレンオキシドによりアルコキシル化される。

【0049】

本発明に用いられる適切なアルコキシル化アルコール界面活性剤化合物としては、エトキシル化(15)トリデシルアルコール、エトキシル化(7)ラウリルアルコール、エトキシル化(20)オレイルアルコール、エトキシル化(15)ステアリルアルコールおよびそれらの混合物が挙げられるが、それらに限定されない。

10

【0050】

アセチレンジオール系界面活性剤は、アセチレンスパーサー末端の疎水基、並びにヒドロキシル基をぶらさげた親水性エーテルおよび/または疎水性エーテルを含むアセチレンジオールであることができる界面活性剤である。アセチレンジオール系界面活性剤の例としては、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール(TMDD)、2, 5, 8, 11-テトラメチル-6-ドデシン-5, 8-ジオール、それらの誘導体およびそれらの混合物が挙げられる。市販のアセチレンジオール系界面活性剤の重要な例としては、Air Products & Chemicals から入手可能な Dynol シリーズ(例えば Dynol 604)および Surfynol シリーズが挙げられる。

20

【0051】

本発明の好ましい実施形態に従うと、プライマー組成物の界面活性剤は、アルキルスルホコハク酸塩と、例えば Air Products & Chemicals から Surfynol PSA-336 の商品名で市販のアセチレンジオール等のアセチレンジオールとの混合物である。

【0052】

ポリオール

プライマー組成物は、水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される 25 重量%以下、通常は 20 重量%以下、好ましくは 0.1 ~ 5 重量%のポリオールを含む。水溶性、水分散性または水乳化性ポリオールは、5000 ダルトン未満、より好ましくは 2000 ダルトン未満の分子量を有する、ジヒドロキシ化合物若しくは多官能ヒドロキシ化合物またはポリマー化合物である。一般的には、選択されたポリオールは 120 において安定であるべきである。さらに、好ましい実施形態において、ポリオールは、Griffin により下記に規定の少なくとも 10、例えば 12 以上の親水親油バランス(HLB)により特徴付けられる。

30

【0053】

適当なポリオールの非排他的な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリ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, 2-ブタンジール、1, 3-ブタンジオール; 1, 4-ブタンジオールまたはテトラメチレングリコール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ヘキサンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびトリメチロールプロパンが挙げられる。

40

【0054】

ポリオールは同様に、式  $HO(CH_2CH_2O)_nH$  または  $HO(CH_2CH_2CH_2O)_nH$  を有するポリアルキレングリコールを含んでよく、式中、 $n$  は 2 ~ 30、またはより一般的には 2 ~ 25 の正の整数である。また、脂肪酸のグリコールエステル、例えばラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸およびミリスチン酸等の使用も挙げられ得る

50

## 【 0 0 5 5 】

アミンポリオールの使用も除外されない。この群としては、低分子量ポリオール、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびN - メチル - N , N ' - ジエタノールアミン等が挙げられるが、例えばエチレンジアミン、1 , 3 - プロパンジアミンおよび1 , 6 - ヘキサンジアミン等のアミノ化合物とアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド（PO）およびエチレンオキシド（EO））との付加反応により得られるアミンポリオールも挙げられる。

## 【 0 0 5 6 】

本発明の他の実施形態において、ポリオールとしては、グリセロール（3つのヒドロキシル基を有する三価の単糖）である単糖、糖アルコール（3つより多くのヒドロキシル基を有する）およびオリゴ糖が挙げられる。また、よりさらなる実施形態において、ポリオールは、酸、酸性塩、脂肪酸（アルキルグリコシド）およびアルコール、単糖およびオリゴ糖のアルキル誘導体およびアミン誘導体（グリコシルアミン）であってよい。

## 【 0 0 5 7 】

これらの定義に含まれるポリオールの具体例としては、マンニトール、ソルビトール、キシリトール、グリセロール、グルコース、フルクトース、マルトース、ラクトース、タガトース、プシコース、ガラクトース、キシロース、アロース、リボース、アラビノース、ラムノース、マノース、アルトロース、リボピラノース、アラビノピラノース、グルコピラノース、グロピラノース、ガラクトピラノース、プシコピラノース、アロフラノース、グロフラノース、ガラクトフラノース、グルコサミン、コンドロサミン、ガラクトサミン、エチル - ヘキソグルコシド、メチル - ヘキソグルコシド、アルダル酸、アルダル酸ナトリウム、グルカル酸、グルカル酸ナトリウム、グルコン酸、グルコン酸ナトリウム、グルコヘプトン酸、グルコヘプトン酸ナトリウムおよびそれらの混合物が挙げられるが、これらに限定されない。これらの比較的単純なポリオールの誘導体も本発明の方法および組成物における使用を見出すであろうことは認識されるだろう。適当な誘導体としては、酸、酸性塩、アルコール、これらの糖のアルキル誘導体およびアミン誘導体（グリコシルアミン）、並びにポリオールの混合物および/またはそれらの誘導体が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されない。適当な誘導体の具体例としては、アルキルグリコシド、アルキルポリグリコシド、アルキルグリコサミド、アルキルグリコサミン、アルキルソルビタン、アルキルソルビトール、アルキルグリコピラノシド、アルキルマルトシド、アルキルグリセロールおよびそれらの混合物が挙げられるが、必ずしもこれらに限定されない。

## 【 0 0 5 8 】

本発明における有用性を見出す例示の市販のポリオールとしては：Croda Internationalから入手可能なTween（商標）20、Tween（商標）81およびSynperonic（商標）T - 304およびT - 701；Seppicから入手可能なSimulsol（商標）ADM21；BASF AGからのQuadrol（商標）L；およびAir Products & Chemicals社から入手可能なSurfynol（商標）PSA - 336が挙げられる。

## 【 0 0 5 9 】

## [ 一成分系ポリウレタン組成物 ]

本発明の接着剤系の好ましい実施形態において、遊離NCO基を有するプレポリマーを含む一成分系ポリウレタン接着剤組成物が用いられる。より詳細には、その一成分系ポリウレタン接着剤組成物は、

遊離NCO基を有するプレポリマーであって、イソシアネートと反応する化合物を含む少なくとも1つの成分Aとイソシアネートを含む少なくとも1つの成分Bとから得られるプレポリマー；

0 ~ 40重量%、好ましくは0.1 ~ 30重量%のフィラー；

0 ~ 20重量%の慣用の添加剤および助剤；および

0 ~ 20重量%の活性剤

を含むべきである。

【0060】

プレポリマーは、硬化による架橋ポリウレタンの調製を可能にするのに十分であるが高すぎてポリマーが不安定にならない平均イソシアネート官能価を有するべきである。本明細書における安定性とは、プレポリマーまたはプレポリマーから調製された接着剤組成物のどちらか一方が、周囲温度において少なくとも2ヶ月の保存寿命を有し、かかる期間の間、適用または使用を妨げる粘度の増加を示さないことを意味する。好ましくは、プレポリマーまたはそれから調製された接着剤組成物は、前記期間の間、約50%より大きい粘度の増加を受けない。

【0061】

一般的に、プレポリマーの平均イソシアネート官能価は、少なくとも約2.2、好ましくは少なくとも2.4であり；約2.2より低い場合、プレポリマーの架橋により得られた接着剤が柔らかすぎるまたは弾力がありすぎる傾向があり、場合によっては硬化した接着剤の強度が損なわれる。さらに、プレポリマーの平均イソシアネート官能価は、一般的に3.2以下、より好ましくは2.9以下であり；3.2の平均イソシアネート官能価より高い場合、プレポリマーおよびプレポリマーから調製された接着剤は、許容できない安定性を示す場合がある。

【0062】

プレポリマーは、プレポリマーから調製された接着剤における60分後の許容できる強度とプレポリマーの許容できる安定性とを容易にする水準であるべきNC O含有量によっても特徴付けられ得る。NC O（イソシアネート）含有量は、一般的にはプレポリマーの5~30重量%の範囲、好ましくは10~25重量%、より好ましくは15~25重量%であるべきである。5重量%より大きい場合、プレポリマーから調製された接着剤組成物が60分後、目的の用途のためには低すぎる重ねせん断強さを示すことがあり、またプレポリマーから調製された接着剤組成物の硬化の間に多少の発泡が起こることがあり；約5重量%のイソシアネート含有量未満の場合、プレポリマーは、例えば1~3日以内にゲル化等の不安定性を示すことがある。

【0063】

プレポリマーは、安定であり、ポンプ移送可能であり、ゲル化しない良好な生強度を有する接着剤組成物の配合を容易にする粘度を示すべきである。この点において、プレポリマーの粘度は、一般的に300~35,000 mPa·s、好ましくは10,000~30,000 mPa·s、より好ましくは1,000~10,000 mPa·sであるべきである。接着剤組成物の粘度は、当然フィラーで調製することができるが、これらは最終的な接着剤の生強度に寄与し得ない。

【0064】

まとめると、プレポリマーは、好ましくは：i) プレポリマーに基づいて、5~30重量%、好ましくは10~25重量%のNC O含有量；ii) 2.2~3.2、好ましくは2.2~2.9または2.4~2.9の官能価；およびiii) 300~35,000 mPa·s、好ましくは10,000~10,000 mPa·sの20における粘度、により特徴付けられるべきである。これらの性質は、既知の市販のプレポリマーを用いることにより見出されてよい。あるいは、成分AおよびBは、得られるプレポリマーのこれらの性質が達成されるような比率および条件下で反応させられてよい。

【0065】

プレポリマーの調製に用いられるポリイソシアネート(B)としては、任意の脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、アリアル脂肪族ポリイソシアネート、複素環ポリイソシアネート若しくは芳香族ポリイソシアネートまたはそれらの混合物が挙げられ、少なくとも約2.0の平均イソシアネート官能価と少なくとも約80の当量とを有する。ポリイソシアネートのイソシアネート官能価は、より一般的には2.2~4.0、例えば2.3~3.5であろう。4.0より大きい官能価が用いられ得るが、それらの使用は過剰な架橋を引き起こすことがあり、粘稠すぎて取扱いおよび適用することが容易に

10

20

30

40

50

できない接着剤組成物をもたらす；さらに、硬化した接着剤は脆すぎることもあり、また二酸化炭素ガス発生に起因して発泡を引き起こすことがある。ポリイソシアネートの当量は、一般的には100～300、好ましくは110～250、より好ましくは120～200である。

【0066】

必要な場合、ポリイソシアネートは、一般的に既知の方法、例えば英国特許第889,050号に記載の方法等により、ビウレット化されおよび/またはイソシアヌレート化されてよい。

【0067】

適当なポリイソシアネートの例としては、エチレンジイソシアネート；1,4-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)；HDIのビウレットまたは三量体；1,12-ドデカンジイソシアネート、シクロブタン-1,3-ジイソシアネートシクロヘキサン-1,3-ジイソシアネートおよびシクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物；1-イソシアナート-3,3,5-トリメチル-5-イソシアナートメチルシクロヘキサン；2,4-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネートおよび2,6-ヘキサヒドロトリレンジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物；ヘキサヒドロ-1,3-フェニレンジイソシアネートおよび/またはヘキサヒドロ-1,4-フェニレンジイソシアネート；ペルヒドロ-2,5'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび/またはペルヒドロ-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート；1,3-フェニレンジイソシアネートおよび1,4-フェニレンジイソシアネート；2,4-トリレンジイソシアネートおよび2,6-トリレンジイソシアネート並びにこれら異性体の混合物；ジフェニルメタン-2,4'-ジイソシアネートおよび/またはジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)；ナフチレン-1,5-ジイソシアネート；トリフェニルメタン-4,4',4'-トリイソシアネート；および、アニリンとホルムアルデヒドとを縮合し、例えば英国特許第874,430号および第848,671号に記載のホスゲン化等のホスゲン化が後に続くことにより得られる種類のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0068】

エステル基、尿素基、アロファネート基、カルボジイミド基、ウレトジオン基および/またはウレタン基を含むジイソシアネートおよび/またはポリイソシアネートは本発明に係る方法に用いられてもよい。

【0069】

ある実施形態において、ジフェニルメタンジイソシアネート(メチレンジフェリルジイソシアネート、MDI)が、ポリマーまたはモノマーのMDIとして、プレポリマーの調製に用いられる。好ましくは、そのMDIは、特に好ましい4,4'-MDIまたは2,4'-MDIと4,4'-MDIとの混合物のどちらかを有するモノマーの形態である。

【0070】

本明細書で用いられる用語イソシアネート反応性化合物(A)は、水と、平均して1つより多くの、好ましくは2～4つのイソシアネート反応性部分を有する任意の有機化合物とを含む。これらは一般的に、イミノ官能化合物または活性水素部分を含有する化合物である。適当なイミノ官能化合物は、1分子あたり少なくとも1つの末端イミノ基を有する化合物、例えば米国特許第4,910,279に記載の化合物等であり、その開示は参照により全体として本明細書に組み入れられる。活性水素部分の例示は、-COOH、-OH、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-CONH<sub>2</sub>、-SHおよび-CONHであり、一般的な活性水素含有化合物としては、ポリオール、ポリアミン、ポリメルカプタン、多酸および少なくとも1つのオキサゾリジン部分を含有する化合物が挙げられる。

【0071】

本発明に用いられる好ましいイソシアネート反応性化合物は、ポリオール、とりわけ2～4つのイソシアネート反応性水素部分を有するポリオールである。ポリオールは、例えば、1つ以上のジオールと1つ以上のトリオールとの混合物であってよい。ポリオールと

10

20

30

40

50

しては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリ(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、ポリマーポリオールおよびそれらの混合物が挙げられてよい。ポリヒドロキシ化合物のヒドロキシル数は、一般に20～850mg KOH/g、好ましくは25～500mg KOH/gである。

【0072】

低分子量、例えば60～400または60～300のジオールおよびトリオールは、イソシアネートと反応し得るが、これらのポリオールはより一般的には、1つ以上のさらなる活性水素化合物を含有する反応混合物におけるスターター分子、連鎖延長剤および/または架橋剤として用いられる。この点において：2～14個、好ましくは4～10個の炭素原子を有する、脂肪族ジオール、脂環式ジオールおよび/または芳香脂肪族(または、アラリファティック、*araliphatic*)ジオール、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、*o*-ジヒドロキシシクロヘキサン、*m*-ジヒドロキシシクロヘキサン、*p*-ジヒドロキシシクロヘキサン；ジエチレングリコール；ジプロピレングリコール；ビス(2-ヒドロキシエチル)ヒドロキノン等；およびトリオール、例えば1,2,4-トリヒドロキシシクロヘキサン、1,3,5-トリヒドロキシシクロヘキサン、グリセロールおよびトリメチロールプロパン等が挙げられ得る。

【0073】

ポリエーテルポリオールは当該技術分野において周知であり、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、並びにポリテトラメチレンエーテルジオールおよびポリテトラメチレンエーテルトリオールが挙げられる。ポリエーテルポリオールは一般的に、400～10000、例えば1000～7000の分子量を有してよく、例えば米国特許第4,269,994号、第4,218,543号および第4,374,210号に記載されるように、活性水素含有開始剤化合物の存在下でアルキレンオキシドを重合することにより調製される。アルキレンオキシドモノマーは一般的には、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；スチレンオキシド；エピクロルヒドリン；エピプロモヒドリン；およびそれらの混合物：からなる群から選択される。活性水素開始剤については一般的には、水；エチレングリコール；プロピレングリコール；ブタンジオール；ヘキサジオール；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；ヘキサントリオール；ソルビトール；スクロース；ヒドロキノン；レゾシノール；カテコール；ビスフェノール；ノボラック樹脂；リン酸；アミンおよびそれらの混合物：からなる群から選択される。本発明のポリウレタンプレポリマーの調製に有用なポリエーテルポリオールの好例は、グリセリンとプロピレンオキシドとを反応させ、その生成物とエチレンオキシドとの反応が後に続くことにより調製される、エチレンオキシドキャップポリオールである。

【0074】

当該技術分野において既知であるように、ポリエステルポリオールは、ポリカルボン酸またはそれらの酸無水物と多価アルコールとを反応させることにより調製されてよい。適当なポリカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、マレイン酸、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、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水テトラクロロフタル酸、無水エンドメチレントetraヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、フマル酸およびそれらの混合物が挙げられる。ポリエステルポリオールの調製に有用な多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロパンジオール、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、グリセロール、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、ソルビトール、メチルグルコシド、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、ポリプロピレングリコールおよびそれらの混合物が挙げられる。本発明に関しては、有用なポリエステルポリオールは一般的に、1200～3000の分子量を有するだろう。

10

20

30

40

50

## 【0075】

活性水素部分としてのアミンポリオールの使用は除外されない。この群としては、低分子量ポリオール、例えばジエタノールアミン、トリエタノールアミンおよびN - メチル - N , N ' - ジエタノールアミン等が挙げられるが、例えばエチレンジアミン、1 , 3 - プロパンジアミンおよび1 , 6 - ヘキサレンジアミン等のアミノ化合物とアルキレンオキシド（例えば、プロピレンオキシド（PO）およびエチレンオキシド（EO））との付加反応により得られるアミンポリオールも挙げられる。適当なアミンポリオール、または具体的なエチレンジアミン開始ポリオールの例としては、Synerponic（商標）Tブランドポリオール、Synerponic（商標）V304ポリオール（Croda Internationalから入手可能）を挙げ得る。

10

## 【0076】

活性水素部分（A）として有用性を見出すポリマーポリオールとしては、とりわけ米国特許第4,309,645号、第4,463,107号、第4,148,840号および第4,574,137に記載の連続ポリオール相におけるビニルモノマーのポリマーまたはコポリマーの分散体が挙げられる。スチレン/アクリロニトリル（SAN）コポリマーポリオール、ポリイソシアネート重付加（PIPA）ポリオール（ポリオール中のポリ尿素 - ポリウレタン粒子の分散体）およびポリオール中のポリ尿素分散体（PHDポリオール）も有用である。

## 【0077】

本発明のある実施形態において、反応物質のポリオールは、少なくとも1.5、好ましくは少なくとも1.8、より好ましくは少なくとも2.0の平均官能価を有するが、4.0以下、好ましくは約3.5以下、より好ましくは約3.0以下である。独立的にまたは付加的に、反応物質のポリオールの当量は、少なくとも200、好ましくは少なくとも500、より好ましくは少なくとも1,000であるが、3500以下、好ましくは3000以下、より好ましくは2500以下である。

20

## 【0078】

ポリオールは、プレポリマーの所望の遊離イソシアネート含有量と調和するのに十分なイソシアネート基を残すイソシアネートのイソシアネート基の多くと反応するのに十分な量で存在する。また、ポリオールがジオールとトリオールとの混合物を含むその実施形態において、トリオールに対するジオールの割合は、プレポリマーの所望のイソシアネート官能価を達成するよう選択されなければならない。

30

## 【0079】

上記の成分AおよびBから開始して、任意の適当な方法、例えばバルク重合および溶液重合等により、ポリウレタンプレポリマーが調製されてよい。プレポリマーを調製する反応は、無水条件下、例えば窒素ブランケット下で実行されて、大気の湿気によるイソシアネート基の架橋を防ぐ。

## 【0080】

標準的なプレポリマー合成において、イソシアネート反応性基を含有する化合物またはポリマーを、最初に触媒がない状態で45~55の温度に加熱する。その後、反応混合物中に均一に分散されることを確保するために、ポリイソシアネートを混合しながら加える。その後、ポリウレタン触媒を加えてよい。触媒を加えた後、一般的に発熱を生じ；この場合、ゲル化しないことを確実にするために、反応混合物の温度を下げなければならないことがある。発熱が収まった後、反応物質を希釈して反応を抑えるために、可塑剤を加えてよい。反応は、全ての遊離イソシアネート反応性部分がイソシアネート部分と反応するように継続されるべきである。

40

## 【0081】

標準的なポリウレタン触媒としては：カルボン酸のスズ塩、例えばオクタン酸スズ、オレイン酸スズ、酢酸スズおよびラウリン酸スズ等；ジカルボン酸ジアルキルスズ、例えばジラウリン酸ジブチルスズおよび二酢酸ジブチルスズ等；第三級アミン；アルカノールアミン化合物；2,3 - ジメチル - 3,4,5,6 - テトラヒドロピリミジン；水酸化テト

50

ラルキルアンモニウム；アルカリ金属水酸化物；アルカリ金属アルコラート；およびスズメルカプチドが挙げられる。イソシアネートの性質によつてが、用いられる触媒の量は一般的に、触媒される混合物の0.005～10重量%の範囲である。

【0082】

反応に用いられるイソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の割合は、得られるプレポリマーが遊離イソシアネート反応性基を有しないが、妥当な促進も得られるような割合であるべきである。通常は、イソシアネート反応性基に対するイソシアネート基の当量比は、1.2：1～2：1、例えば1.4：1～1.6：1の範囲である。

【0083】

上記のように、本発明の一成分系接着剤組成物は、湿気の存在下においてポリウレタンの効果を促進することで既知の活性剤または触媒を、接着剤組成物の20重量%以下、または0.1～5重量%の量でさらに含んでよい。適当な触媒としては、例えばカルボン酸スズ、オルガノシリコンチタン酸塩、チタン酸アルキル、カルボン酸ビスマスおよびジモルホリノジエチルエーテルまたはアルキル置換ジモルホリノジエチルエーテル等の金属塩が挙げられる。好ましい触媒としては、オクタン酸ビスマス、ジモルホリノジエチルエーテルおよび(ジ-(2-(3,5-ジメチルモルホリノ)エチル))エーテルが挙げられる。

10

【0084】

当該技術分野において既知であるように、接着剤組成物はフィラーおよび添加剤と共に配合されてよく、組成物の物理的性質、例えば粘度および流速等を変更する。ポリウレタンまたはプレポリマーの早期硬化を防ぐため、フィラーおよび添加剤はそれらの混合の前に徹底的に乾燥されるべきである。

20

【0085】

補強充填剤が、通常は接着剤組成物の0.1～40重量%または0.1～30重量%の量で接着剤組成物に加えられてよく、チキソトロピー性を変更し、また得られる接着剤の強度を増加する。そのようなフィラーは、当該技術分野における当業者に周知であり、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、フェウムシリカ、タルク等が挙げられる。

【0086】

本発明に含まれてよいさらなる添加剤または添加材料としては：粘土、例えば粒状カオリン、表面処理カオリン、焼成カオリン、ケイ酸アルミニウムおよび表面処理無水ケイ酸アルミニウム等；可塑剤、例えばフタル酸アルキル、部分的に水素化されたテルペン、リン酸トリオクチル、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、トルエンおよびアルキルナフタレン等；安定剤、例えばマロン酸ジエチルおよびアルキル化アルキルフェノール等；チキソトロピー剤；紫外線安定剤；粒状ゴム材料；殺菌剤；防炎加工剤；および酸化防止剤が挙げられる。これらの添加剤の適当または望ましい量は、当該技術分野における当業者に周知であるが、任意の所定の添加剤の種類について、接着剤組成物の10重量%より多い量で存在することが通常であろう。

30

【0087】

本発明の接着剤組成物は、適当な方法を用いることにより、好ましくは酸素および湿気のない不活性雰囲気下で複数の成分を共に混合することにより配合されてよい。一旦接着剤組成物が混合されたら、大気の湿気および酸素からまた保護されるように、適当な容器に詰められる。

40

【0088】

[基材]

十分には規定されない幾何学的形状を有するリグノセルロース基材、例えばチップボード、ファイバーボードおよびパーティクルボード等が、本発明におけるリグノセルロース複合材料の調製において接着されてよいが、好ましいリグノセルロース基材としては、最終的な複合材料の構造において明確且つ事前に決定された相対的な幾何学的関係で組み合

50

わせる目的のために切断または成形される、ホールボード (whole board)、ハーフエッジボード (half-edged board)、角材 (square)、木材ストリップおよび/またはベニヤ板が挙げられる。付随して、好ましいリグノセルロース複合材料は、共に貼り合わされる少なくとも2つの木板、ハーフエッジボード、角材、ベニヤ板、木材ストリップを含む積層品である。

【0089】

ポリイソシアネート系接着剤組成物を用いて接着することが可能な任意の材種を、本明細書に記載の水性プライマー組成物と共に用いてよい。適当な材種の例としては、サザンパイン、オーストラリアスラッシュパイン、ポンデローサパイン、ウエスタンホワイトパイン、カラマツ、ユーカリ、トリネコ、ブナ、カンバ、海岸部ダグラスファーおよび内陸部ダグラスファーが挙げられる。特に好ましい材種としては、サザンイエローパイン (SYP) およびダグラスファー (DF) が挙げられる。これらの種の組み合わせは必要に応じて、与えられるリグノセルロース複合材料物品の調製に用いられてよいが、1種を単独で使用することが一般的に好ましい。

10

【0090】

1つの実施形態において、化学的に処理された木板、例えばアセチル化木板 (無水酢酸で処理された木材) は、本開示の接着剤とプライマーとを用いて接着されてよい。このことは、例えば木材梁等の構造を形成するために、複数のアセチル化木板を貼り合わせるまたはフィンガージョイントするのに特に有益である。

【0091】

ある実施形態において、接着される木材の空気乾燥密度は、 $0.55 \text{ g/cm}^3$  より高く、好ましくは  $0.6 \text{ g/cm}^3$  より高い。

20

【0092】

高温で乾燥されたまたは過乾燥された長期間熟成した木材は、吸湿性が低下することがあり、また低下した湿潤性を示すことがあり：基材表面はこれらの処理により不活性化されることがあり、またその処理は木材抽出物を表面にもたらしすることがあり、基材接着に影響を及ぼすことがある。それ故に、リグノセルロース基材について、低温乾燥技術、例えば  $150$  より低い温度での乾燥または凍結乾燥が行われていることが好ましい。代わりにまたは付加的に、リグノセルロース基材は、プライマー組成物の基材への適用前に前処理されてよく、いかなる不活性化された表面層をも取り除きおよび/または抽出物を取り除く。基材表面の湿潤性において与えられた前処理の有効性は材種に依るが：表面のハケ塗りおよび/または平削り；極性溶媒および非極性溶媒での表面の処理；および水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、硝酸および過酸化水素での化学的処理が挙げられてよい。

30

【0093】

[方法]

プライマー組成物は、例えば浸水、浸漬、ハケ塗り、ロール塗布、ドクターブレード塗布、印刷法、エアアトマイズスプレー (air-atomized spray)、エアアシストスプレー、エアレススプレー、高容量低圧スプレー、エアアシストエアレススプレーおよび高速回転ベル等の従来の適用方法により適用してよい。

40

【0094】

プライマー組成物の粘度は、ブルックフィールド粘度計を用いて  $25$  で測定したときに、 $0.005 \sim 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $50 \text{ cps} \sim 1000 \text{ cps}$ ) であってよい。当業者により認識されるであろうように、種々の適用方法に適切な粘度は大きく変化する。いずれにしても、プライマー組成物は一般的に、 $1 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは  $5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは  $10 \sim 25 \text{ g/m}^2$  の量で、接着される表面に適用するべきである。

【0095】

プライマー組成物は、接着剤の表面への適用の前に、表面に浸透することを可能にするべきである。適切な浸透時間は、適用されるプライマー組成物の量および密度、リグノセルロース材料の含水量および形態に依るだろう。一般的に、標準条件 ( $20$ 、相対湿度

50

65%)下で、15分以下、例えば1~10分または1~5分の浸透時間が与えられるべきである。しかし、プライマーを適用してから6時間後、また最大48時間後でさえも、接着剤の適用に関して良好な接着結果が得られることは注目に値する。

【0096】

本発明に係る接着剤組成物は同様に、当該技術分野において既知である任意の従来の方法により適用することができる。例えば、接着剤組成物は、機械のロール塗布、手動のロール塗布または手動のハケ塗りにより基材に適用することができる。いずれにしても、接着剤組成物は一般的に、 $50 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 、好ましくは $75 \sim 300 \text{ g/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の量で、接着される表面に適用するべきである。

【0097】

接着剤組成物およびプライマー組成物が接着される基材に適用した後、好ましくはポリイソシアネート接着剤とプライマー組成物で処理された領域との重なりを最大にする条件下で、これらの基材の表面を接着接触の状態におく。接着結合の形成は、圧力の基材への適用、例えば締付圧により容易となり得て、基材をより密着させる。圧力とは無関係にまたは圧力と共に熱を適用してよく、ポリウレタン接着剤の硬化を早める。同じ目的で、接着される1つ以上の表面に湿気が加えられてよいことも想定される。

【0098】

最適な接着結合の達成はとりわけ、ポリウレタン接着剤の配合、接着される基材の性質、製造される複合材料の種類、並びに接着剤組成物とプライマー組成物両方の濃度（または、量、level）および配合に依存するだろう。当該技術分野における当業者は、熱、湿気および圧力の組み合わせである適切な硬化条件を選択してよく、接着結合を最適化する。

【0099】

当該技術分野において既知であるように、基材は、照射により、または熱風若しくは蒸気の流れを介して、オープンまたは加熱プレスで加熱してよく；これらの技術の組み合わせも用いられてよい。しかし、外部から加熱することなく、すなわち「常温硬化」により、接着結合が周囲温度で形成されることが好ましい。

【0100】

以下の実施例は本発明の例示であり、決して本発明の範囲を限定することを意図しない。

【実施例】

【0101】

以下の材料を実施例に用いた。

【0102】

Tween（登録商標）20は、天然脂肪酸（ラウリン酸）に基づくエトキシ化（20）ソルビタンエステルであり、 $100 \text{ mg KOH/g}$ の平均ヒドロキシル価と16.7のHLBとを有し、Croda Internationalから入手可能である。

【0103】

Tween（登録商標）81は、天然脂肪酸（オレイン酸）に基づくエトキシ化（5）ソルビタンエステルであり、 $140 \text{ mg KOH/g}$ の平均ヒドロキシル価と10のHLBとを有し、Croda Internationalから入手可能である。

【0104】

Surfynol PSA-336は、7-(2-ヒドロキシエトキシ)-2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4-オールであり、Air Products and Chemicalsから入手可能である。

【0105】

プライマーAは：1重量%のSurfynol PSA-336；および99重量%の水道水からなる。

【0106】

プライマーBは：5重量%のTween（登録商標）20；1重量%のSurfynol

10

20

30

40

50

1 P S A - 3 3 6 ; および 9 4 重量%の水道水からなる。

【 0 1 0 7 】

プライマー C は : 5 重量%の T w e e n ( 登録商標 ) 2 0 ; および 9 5 重量%の水道水からなる。

【 0 1 0 8 】

プライマー D は : 0 . 5 重量%の S u r f y n o l P S A - 3 3 6 ; および 9 9 . 5 重量%の水道水からなる。

【 0 1 0 9 】

プライマー E は : 3 . 5 重量%の T w e e n ( 登録商標 ) 8 1 ; および 9 6 . 5 重量%の水道水からなる。

【 0 1 1 0 】

接着剤 K 1 は : 2 0 重量%の N C O 含有量 : スピンドル 6 を用いて 1 分間の回転後、2 0 で測定された 2 5 , 0 0 0 m P a ・ s のブルックフィールド粘度 ; 2 . 8 の平均イソシアネート官能価および 6 0 分間のオープンタイムにより特徴付けられるメチレンジイソシアネート ( M D I ) 系プレポリマーを含む。

【 0 1 1 1 】

接着剤 K 2 は : 1 6 重量%の N C O 含有量 : スピンドル 6 を用いて 1 分間の回転後、2 0 で測定された 2 0 における 2 4 , 0 0 0 m P a ・ s のブルックフィールドの粘度 ; および 3 0 分間のオープンタイムにより特徴付けられるメチレンジイソシアネート ( M D I ) 系プレポリマーを含む。

【 0 1 1 2 】

#### 実施例 1

1 9 × 6 0 × 4 0 0 m m の寸法を有し且つ構造用途のためのカナダ規格 C S A 1 1 2 . 9 により設定された要求を満たす 6 対のダグラスファーのサンプル ( 比重 0 . 5 9 ; 0 ~ 1 0 % の年輪角 ) を調製した。実験室でこれらのサンプルを従来法で平削りした。

【 0 1 1 3 】

プライマー C を 2 0 g / m <sup>2</sup> の塗布量で 3 対の合わせ面の接着面に適用した。残りの 3 対の合わせ面にはプライマーを適用しなかった。適用可能となる 5 分間のプライマー浸透時間を与えた後、次いで接着剤 K 1 を 2 0 0 g / m <sup>2</sup> 、 1 6 0 g / m <sup>2</sup> および 1 2 0 g / m <sup>2</sup> の量で、合わせられる 3 つの下塗した側および 3 つの下塗しなかった側にそれぞれ適用した。合わせ面を合わせ、その後組み立てたパーツを室温において 4 時間、0 . 8 M P a でプレスした。

【 0 1 1 4 】

合わせたサンプルを 2 0 且つ相対湿度 6 5 % において 7 日間保管して、十分な接着剤の硬化を確実にした。その後、各バリエーションの木材サンプルを小さな試験片に切り分け、C S A 1 1 2 . 9 基準に基づいて真空加圧ソーキング試験 ( または、真空圧力ソーキング試験、V a c u u m P r e s s u r e S o a k t e s t ) を行った。各バリエーションについて 7 つの試験片を試験し、結果を平均した。これらの平均した試験結果を以下の表 1 に与える。

【 0 1 1 5 】

【 表 1 】

サンプル	1	2	3	4	5	6
プライマーの塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	20	20	20	0	0	0
接着剤の塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	200	160	120	200	160	120
せん断強さ (MPa)	9.40	9.27	9.35	8.93	8.93	8.78
木部破壊 (%)	96	92	97	57	58	55

【 0 1 1 6 】

結果はプライマー組成物の使用の恩典を明瞭に示す。

## 【 0 1 1 7 】

## 実施例 2

サザンイエローパインから構成される 4 対の木材表面をそれぞれ調製した。第 1 の合わせる面にはプライマーを適用しなかった。残りの 3 対に対し、プライマー C を  $20 \sim 30 \text{ g/m}^2$  の塗布量で、合わせられる木材の両側に適用した。5 分間、1 時間および 8 時間のプライマー浸透時間を与えた後、次いで接着剤を  $200 \text{ g/m}^2$  の量で、合わせられる全 8 側に適用した。合わせたまたは組み立てたパーツを室温において 3 ~ 4 時間の間、 $0.8 \sim 1 \text{ MPa}$  でプレスした。

## 【 0 1 1 8 】

その後、EN 391 の手順 B に従って、耐離層性 (%) を調査した。第 1 の合わせ面 (プライマー無し) および第 2 の合わせ面について得られた結果をそれぞれ以下の表 2 および 3 に示す。

## 【 0 1 1 9 】

## 【表 2】

## 接着剤 K 1、プライマー無し

	EN 391 の手順 B に基づく離層 (%)				
接着剤層	プローブ 1	プローブ 2	プローブ 3	プローブ 4	平均
接着剤層 1	3	4	5	12	6
接着剤層 2	4	11	8	2	6
接着剤層 3	3	6	0	5	3
接着剤層 4	6	17	13	3	10
全平均					6

## 【 0 1 2 0 】

## 【表 3】

## 接着剤 K 1、プライマー C 有り、5 分間の浸透時間

	EN 391 の手順 B に基づく離層 (%)				
接着剤層	プローブ 1	プローブ 2	プローブ 3	プローブ 4	平均
接着剤層 1	0	0	0	0	0
接着剤層 2	6	0	2	0	2
接着剤層 3	0	0	2	0	0
接着剤層 4	0	0	0	4	1
全平均					1

## 【 0 1 2 1 】

表 2 および 3 は、サザンイエローパインについての一成分系 P U R の耐離層性に関してプライマーの使用の恩典を明瞭に示す。

## 【 0 1 2 2 】

第 3 の合わせ面 ( 6 0 分間の浸透時間 ) および第 4 の合わせ面 ( 8 時間の浸透時間 ) について得られた結果をそれぞれ以下の表 4 および 5 に示す。

## 【 0 1 2 3 】

10

20

30

40

## 【表 4】

接着剤K1、プライマーC有り、60分間の浸透時間

	EN391の手順Bに基づく離層 (%)				
接着剤層	プローブ1	プローブ2	プローブ3	プローブ4	平均
接着剤層1	0	0	0	0	0
接着剤層2	0	0	4	8	3
接着剤層3	0	0	5	0	1
接着剤層4	2	0	0	3	1
全平均					1

10

## 【0124】

## 【表 5】

接着剤K1、プライマーC、8時間の浸透時間

	EN391の手順Bに基づく離層 (%)				
接着剤層	プローブ1	プローブ2	プローブ3	プローブ4	平均
接着剤層1	0	0	0	0	0
接着剤層2	47	0	0	0	12
接着剤層3	0	2	2	0	1
接着剤層4	0	0	4	0	1
全平均					3

20

## 【0125】

表4および5により示されるように、ポリウレタン接着剤の前にプライマーを8時間おいた場合でも、耐離層性における恩典を維持することができる。

## 【0126】

## 実施例3

20mmの厚さ、135mmの幅の寸法を有するササザンイエローパイン(0.55~0.65の比重)の厚板を調製した。これらの厚板を実験室で平削りした。

## 【0127】

第1の対に対し、プライマーC(5重量%のTween(商標)20)を $20\text{g}/\text{m}^2$ の塗布量で、合わせられる木材の両側に適用した。第2の対に対し、プライマーC(5重量%のTween(商標)20)を $10\text{g}/\text{m}^2$ の塗布量で、合わせられる木材の両側に適用した。同様に、その後2つのさらなる対を $10\text{g}/\text{m}^2$ の被覆力で調製したが、プライマーの希釈バージョンを用いた。各実施例について5分間のプライマー浸透時間を与えた後、次いで接着剤を $180\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ の量で、片側に塗布し、合わせ面を合わせた。そのように組み立てたパーツを室温において4時間、油圧プレスを用いて0.8MPaでプレスして、十分な接着剤の硬化を確実にした。

30

## 【0128】

木材サンプルを $100\times 125\times 75\text{mm}$ の試験片に切り分け、欧州規格EN391の手順Bに従って耐離層性を試験した。各木材サンプルの4つの試験片についての平均した結果を以下の表6に示す。

40

## 【0129】

【表 6】

サンプル	1	2	3	4
プライマーC中の Twee n 20濃度 (% wt)	5	5	3	1
プライマー塗布 (g/m <sup>2</sup> )	20	10	10	10
全離層 (%)	3.1	5.3	3.6	5.9

## 【 0 1 3 0 】

10

## 実施例 4

この実施例は、サザンイエローパイン種（比重 0.62）に関して接着剤の耐久性の改良における様々なプライマー（A、BおよびC）の有効性を示す。

## 【 0 1 3 1 】

それぞれのプライマーを 20 g / m<sup>2</sup> の塗布量で、接着する木材の両側にハケを用いて適用した。その後 10 分間の浸透時間を与え、接着剤を 190 ~ 200 g / m<sup>2</sup> の量で片側に塗布した後、合わせ面を合わせた。

## 【 0 1 3 2 】

そのように組み立てた物品を、ターゲットとした 11 ~ 12 重量%の木材の湿度のために、20 且つ相対湿度 65%において保管した。0.8 MPa で 4 時間接着を行った。木材サンプルを 100 × 125 × 75 mm の試験片に切り分け、欧州規格 EN 391 の手順 B に従って耐離層性を試験した。各物品の 4 つの試験片についての平均した結果を以下の表 7 に示す。

20

## 【 0 1 3 3 】

## 【表 7】

プライマー	A	B	C
全離層 (%)	4.3	1.8	4.6

## 【 0 1 3 4 】

## 実施例 5

30

この実施例は、本発明に係る様々なプライマー（B、CおよびD）を用いて達成される、複数の高密度な材種に関して用いられる接着剤の耐久性の改良を示す。

## 【 0 1 3 5 】

それぞれのプライマーを 20 g / m<sup>2</sup> の塗布量で、接着する木材の両側にハケを用いて適用した。その後 15 分間の浸透時間を与えた。

## 【 0 1 3 6 】

接着剤 K1 および K2 をそれぞれ 150 ~ 160 g / m<sup>2</sup>、180 ~ 200 g / m<sup>2</sup> の量で片側に適用し、合わせ面を合わせた。全ての材種を 20 且つ相対湿度 65%において保管して、ターゲットとした 11 ~ 12%の木材の湿度を達成した。油圧プレスを用いて 2 ~ 3 時間、0.8 MPa で接着を行った。

40

## 【 0 1 3 7 】

木材サンプルを 100 × 125 × 75 mm の試験片に切り分け、欧州規格 EN 391 の手順 B に従って耐離層性を試験した。各木材サンプルの 4 つの試験片についての平均した結果を以下の表 8 に示す。

## 【 0 1 3 8 】

【表 8】

木材の種類	木材の比重	適用した 接着剤	全離層 (%)			
			プライマー 無し	B	C	D
ダグラスファー	0.52	K1	43	1	—	16
ダグラスファー	0.52	K2	47	4	—	—
サザンイエローパイン	0.64	K1	32		1	
サザンイエローパイン	0.66	K1	56	3	—	11
ユーカリ	0.87	K2	13.8	5	6.7	
トリネコ	0.66	K2	30	4	—	14
ブナ	0.70	K2	69	8	—	5
カンバ	0.65	K2	48	0	—	0

10

## 【0139】

## 実施例 6

この実施例は、異なるHLB値およびOH数を有する界面活性剤がプライマーとして用いられても有効であり得ることを示し、ここではサザンイエローパイン種（比重0.60～0.71）に関する。

## 【0140】

20

異なる界面活性剤を用いたが、両方の水溶性組成物のOH含有量が等しいような濃度でプライマーCおよびEを調製した。Tween（登録商標）81は水に混合すると白濁であるが安定な分散を与えたことに留意する。

## 【0141】

それぞれのプライマーを20g/m<sup>2</sup>の塗布量で、接着する木材の両側にハケを用いて適用した。その後10分間の浸透時間を与え、接着剤K1を160～180g/m<sup>2</sup>の量で片側に塗布した後、合わせ面を合わせた。

## 【0142】

そのように組み立てた物品を、ターゲットとした11～12重量%の木材の湿度のために、20℃且つ相対湿度65%において保管した。0.8MPaで4時間接着を行った。木材サンプルを100×125×75mmの試験片に切り分け、欧州規格EN391の手順Bに従って耐離層性を試験した。各物品の4つの試験片についての平均した結果を以下の表9に示す。

30

## 【0143】

## 【表 9】

プライマー	無し	C	E
全離層 (%)	31,8	2,0	2,5

## 【0144】

## 実施例 7

40

本開示の接着剤およびプライマー並びにアセチル化木材を用いて接着結合を作製した。ASTM D5751により規定のタイプIおよびタイプIIのブロックせん断を用いて接着結合を試験し、ASTM D2559の離層の部分についても行った。これらの試験に用いた本発明の接着剤は接着剤K1である。全ての試験に用いた本発明のプライマーはプライマーCである。

## 【0145】

用いたアセチル化サザンパイン板は市販品であった。板を事前および事後に約5%の湿度に条件を整えた。板を平削りし、プライマーを板の平削りから1時間以内に各板の平削りした表面に25g/m<sup>2</sup>（5%溶液）で加えた。プライマー適用の20分後、両方の板の下塗面を接着剤で40lbs/M<sup>2</sup>の塗布量で塗布した。オープンタイムは1～2分間

50

であり、密着堆積時間は一般的に3～5分間である。サンプルを150PSIで4時間プレスし、その後、ブロックせん断および離層試験の前に1週間の後硬化を行った。

【0146】

ブロックせん断の結果の概要を、市販の接着剤サンプルを用いた比較試験（比較例1～4）について得られた結果と共に以下に示す。

【0147】

【表10】

タイプI 屋外のブロックせん断試験結果—アセチル化木材								
接着剤	乾式接着		加圧ソーキング (または、 圧力ソーキング、Pr essure Soak)		煮沸		高温	
	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)
本発明の プライマー +接着剤	1708	93	1591	91	1010	80	1091	83
比較例1	945	43	789	8	436	7	675	16
比較例2	1282	64	792	1	445	7	713	23
比較例3	1311	89	955	42	629	38	941	79
比較例4	1345	83	991	27	728	40	1008	77
仕様	943	60	803	50	803	50	642	40

1. Henkel社から入手可能なPurweld 1302 接着剤
2. Henkel社から入手可能なPurbond HB712 接着剤
3. Henkel社から入手可能なPurbond HBE452 接着剤
4. Henkel社から入手可能なPurbond GT 接着剤

【0148】

本発明の接着剤/プライマーについてのタイプ1の引張強さ（PSI）および木材の引裂け（%）の水準は、全4つの曝露条件下で仕様の要求を大きく上回った。逆に、解析した市販の接着剤は、煮沸または圧力ソーク条件のどちらにおいても木材の引裂け（%）の要求を満たさず、または煮沸の曝露条件後のせん断強さ（PSI）の水準を満たさなかった。木材の引裂けの仕様は、最小の平均数であることに留意されたい。

【0149】

10

20

30

【表 1 1】

タイプII 屋内のブロックせん断試験結果—アセチル化木材						
接着剤	乾式接着		3 サイクルのソーキング		高温	
	せん断 (PSI)	木材の引裂け(%)	せん断 (PSI)	木材の引裂け(%)	せん断 (PSI)	木材の引裂け(%)
本発明のプライマー+接着剤	1708	93	1100	86	1091	83
比較例 1	945	43	690	32	675	16
比較例 2	1282	64	513	11	713	23
比較例 3	1311	89	1055	55	941	79
比較例 4	1345	83	1033	80	1008	77
仕様	943	60	482	30	642	40

注釈：用いられた仕様の要求は、ASTM D2559に記載の5%含水量で調製された標準のサザンパインについてのものである。

1. Henkel社から入手可能なPurweld 1302 接着剤
2. Henkel社から入手可能なPurbond HB712 接着剤
3. Henkel社から入手可能なPurbond HB E452 接着剤
4. Henkel社から入手可能なPurbond GT 接着剤

## 【0150】

2つのアセチル化したASTM2559ブロックをこの流れの一環として試験した。これらのブロックについての離層の結果の概要を、市販の接着剤サンプルを用いた比較試験について得られた値と共に示す。

## 【0151】

【表 1 2】

ASTM D2559の離層試験の結果(40 lbs/MSF)—アセチル化木材		
接着剤	試験ブロック #1	試験ブロック #2
本発明のプライマー+接着剤	0.6	1.0
比較例 1	20.8	21.3
比較例 2	33.8	31.2
比較例 3	13.4	12.5
比較例 4	14.2	12.3

1. Henkel社から入手可能なPurweld 1302 接着剤
2. Henkel社から入手可能なPurbond HB712 接着剤
3. Henkel社から入手可能なPurbond HB E452 接着剤
4. Henkel社から入手可能なPurbond GT 接着剤

## 【0152】

ブロックせん断の結果のように、本発明のプライマー/接着剤の系は極めて優れた離層性能を提供する。

## 【0153】

本発明の接着剤/プライマーの系を使用して接着したアセチル化基材についての個々の結果を以下の表に示す。

## 【0154】

【表 1 3】

タイプ I のブロックせん断の個々の結果

ASTM D 5 7 5 1 のタイプ I のブロックせん断の個々の結果—アセチル化木材								
試験	室温		加圧ソーキング		煮沸		高温	
	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)
1	1652	100	1370	100	965	90	1031	90
2	1945	80	1645	90	775	75	1092	75
3	1673	95	1460	95	1105	90	1490	95
4	1562	95	1483	95	936	75	1021	90
5	—	—	1314	95	1209	80	1198	80
6	—	—	1612	95	655	85	1104	70
7	—	—	1930	90	904	60	992	85
8	—	—	1782	70	1147	95	829	85
9	—	—	1722	85	1392	70	1065	80
平均	1708	93	1591	91	1010	80	1091	83
S.D	165	9	202	9	227	11	180	8
仕様	943	60	803	50	803	50	642	40

平均：得られた値の平均

S.D.：標準偏差

【 0 1 5 5 】

【表 1 4】

タイプ II のブロックせん断の個々の結果

ASTM D 5 7 5 1 のタイプ II のブロックせん断の個々の結果—アセチル化木材						
試験	室温		3 サイクルの ソーキング		高温	
	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)	せん断 (PSI)	木材の 引裂け (%)
1	1652	100	1336	70	1031	90
2	1945	80	1240	80	1092	75
3	1673	95	1389	95	1490	95
4	1562	95	1011	85	1021	90
5			1458	95	1198	80
6			745	90	1104	70
7			760	85	992	85
8			960	90	829	85
9			1003	80	1065	80
平均	1708	93	1100	86	1091	83
S.D	165	9	266	8	180	8
仕様	943	60	482	30	642	40

平均：得られた値の平均

S.D.：標準偏差

【 0 1 5 6 】

【表 15】

## ASTM D2559 離層ブロックの接着剤層特性の内訳

適用 (40 lbs/MSF)	ブロック #1		ブロック #2	
	左側	右側	左側	右側
第1の接着剤層	0.0	0.0	0.0	0.0
第2の接着剤層	0.2	0.2	0.6	0.0
第3の接着剤層	0.0	0.0	0.0	0.2
第4の接着剤層	0.0	0.0	0.0	0.2
第5の接着剤層	0.0	0.2	0.0	0.0
総計	0.6		1.0	

10

## 【0157】

一成分系の本発明の接着剤は、本開示のプライマーと組み合わせて、他の市販の一成分系および二液型接着剤よりも優れたASTM 5751のタイプIの強度(PSI)および木材の引裂き(%)の水準を提供した。同様に、本発明の接着剤/プライマーは、ASTM 2559の条件下で非常に優れた離層特性を与えた。

本発明の当初の開示は、少なくとも以下の態様を包含する。

[1] リグノセルロース複合材料を調製するための接着剤系であって：

20

- a) 水性プライマー組成物；および  
b) ポリウレタン接着剤組成物

を含み、

前記水性プライマー組成物が：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して10重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して0~25重量%のポリオールであって、5000ダルトン未満の分子量を有するポリオール

を含み、

30

但し、前記水性プライマー組成物が、前記ポリオール、またはヒドロキシル官能性と5000ダルトン未満の分子量とを有する界面活性剤の少なくとも1つを含むべきである、接着剤系。

[2] 前記水性プライマー組成物が：

水溶性界面活性剤、水乳化性界面活性剤およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して5重量%以下、好ましくは1重量%以下の界面活性剤；および

水溶性ポリオール、水分散性ポリオール、水乳化性ポリオールおよびそれらの混合物からなる群から選択される、前記組成物の重量に対して20重量%以下、好ましくは5重量%以下のポリオール

40

を含む、前記[1]に記載の接着剤系。

[3] 前記プライマー組成物が、前記組成物の重量に対して少なくとも80重量%の水を含む、前記[1]または[2]に記載の接着剤系。

[4] 前記プライマー組成物が、前記組成物の重量に対して10重量%以下の共溶媒をさらに含む、前記[1]~[3]のいずれかに記載の接着剤系。

[5] 前記プライマー組成物の前記界面活性剤が：シロキサン系界面活性剤；アルキル多糖を含むアルキルポリグルコシド；アルコキシル化脂肪酸；アルコキシル化アルコール；アルキルスルホコハク酸塩；アセチレンジオール；およびそれらの混合物からなる群から選択される、前記[1]~[4]のいずれかに記載の接着剤系。

[6] 前記プライマー組成物の前記界面活性剤が、ゲル浸透クロマトグラフィーによりポ

50

リスチレン標準に対して決定された400～25000の数平均分子量(Mn)を有する界面活性剤から選択される、前記[1]～[5]のいずれかに記載の接着剤系。

[7]前記プライマー組成物の前記ポリオールが、120において安定であり且つ2000ダルトン未満の分子量を有する、少なくとも1つのジヒドロキシ化合物若しくは多官能ヒドロキシ化合物またはポリマー化合物を含む、前記[1]～[6]のいずれかに記載の接着剤系。

[8]前記プライマー組成物の前記ポリオールが、少なくとも10、例えば12以上の親水親油バランス(HLB)により特徴付けられる、前記[1]～[7]のいずれかに記載の接着剤系。

[9]前記プライマー組成物が、6～8、好ましくは6.5～7.5の範囲のpHを有する、前記[1]～[8]のいずれかに記載の接着剤系。

[10]前記ポリウレタン接着剤組成物が、湿気硬化型の一成分系ポリウレタン接着剤組成物である、前記[1]～[9]のいずれかに記載の接着剤系。

[11]前記一成分系ポリウレタン接着剤組成物が：

遊離NCO基を有するプレポリマーであって、イソシアネートと反応する化合物を含む少なくとも1つの成分Aと、イソシアネートを含む少なくとも1つの成分Bとから得られるプレポリマー；

0～40重量%、好ましくは0.1～30重量%のフィラー；

0～20重量%の慣用の添加剤および助剤；および

0～20重量%の活性剤

を含む、前記[10]に記載の接着剤系。

[12]遊離NCO基を有する前記プレポリマーが：

i)前記プレポリマーに基づいて、5～30重量%、好ましくは10～25重量%のNCO含有量；

ii)2.2～3、好ましくは2.4～2.9の官能価；および

iii)300～35,000mPa・s、好ましくは1000～10,000mPa・sの20における粘度

により特徴付けられる、前記[11]に記載の接着剤系。

[13]リグノセルロース接着物品の製造方法であって：

(a)少なくとも2つのリグノセルロース表面を供給する工程；

(b)前記[1]～[12]のいずれかに記載の接着剤系を供給する工程；

(c)前記リグノセルロース表面の少なくとも1つの少なくとも一部に前記接着剤系を適用する工程；および

(d)前記少なくとも1つのリグノセルロース表面と他方のリグノセルロース表面との間に接着結合を形成するのに適当な条件下で、それらを接触させる工程

を含む方法。

[14]前記接着剤系を適用する前記工程c)が：

前記リグノセルロース表面の少なくとも1つの少なくとも一部に、前記プライマー組成物を適用すること；および

1～15分、好ましくは1～5分後に、前記リグノセルロース表面の前記一部に、前記ポリウレタン接着剤組成物を適用すること

を含む、前記[13]に記載の方法。

[15]前記[13]または[14]に記載の方法により得られる接着結合リグノセルロース物品。

[16]欧州規格EN391:2001および/またはカナダ規格協会(CSA)規格112.9の要求を満たす、前記[15]に記載のリグノセルロース物品。

[17]アセチル化木材を含む、前記[15]に記載のリグノセルロース物品。

[18]ASTM D2559の要求を満たす、前記[15]または[17]に記載のリグノセルロース物品。

10

20

30

40

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
 B 2 7 D 1/04 (2006.01) B 2 7 D 1/04 K

(73)特許権者 514056229

ヘンケル アイピー アンド ホールディング ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハ  
 フツング

ドイツ連邦共和国 4 0 5 8 9 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 6 7

(74)代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

(74)代理人 100084146

弁理士 山崎 宏

(74)代理人 100104592

弁理士 森住 憲一

(74)代理人 100162710

弁理士 梶田 真理奈

(72)発明者 カルロス・アメン・チェン

スイス、ツェーハー - 6 0 1 8 ブッティスホルツ、ベスガス 2 9 番

(72)発明者 ジョセフ・ガブリエル

スイス、ツェーハー - 8 1 0 2 オーベレンクシュトリンゲン、キルヒェヴェーク 3 4 番

(72)発明者 フランク・スウィエツコウスキー

アメリカ合衆国 0 8 6 9 0 ニュージャージー州ハミルトン、チューダー・ドライブ 1 6 番

(72)発明者 ピーター・ドラン

アメリカ合衆国 0 8 5 4 0 ニュージャージー州プリンストン、チェリー・バレー・ロード 9 8 7 番

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 2 7 6 0 1 1 ( J P , A )

米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 9 1 3 5 4 ( U S , A 1 )

米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 7 6 9 1 3 ( U S , A 1 )

特開昭 5 0 - 1 5 7 5 0 4 ( J P , A )

特開 2 0 0 7 - 0 7 0 6 2 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0 , 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0

B 2 7 D 1 / 0 4 , 1 / 1 0