(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201345939 A
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102112021 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 03 日
(51)Int. Cl.： *C08G18/12 (2006.01)* *C08G18/16 (2006.01)*
C08G18/42 (2006.01) *C08G18/48 (2006.01)*
C09J175/04 (2006.01)
(30)優先權：2012/04/12 日本 2012-090963
2012/04/26 日本 2012-101082
(71)申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：金川善典 KANAGAWA, YOSHINORI (JP) ；藤原豐邦 FUJIWARA, TOYOKUNI (JP) ；野中諒 NONAKA, RYOU (JP)
(74)代理人：丁國隆
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 38 頁

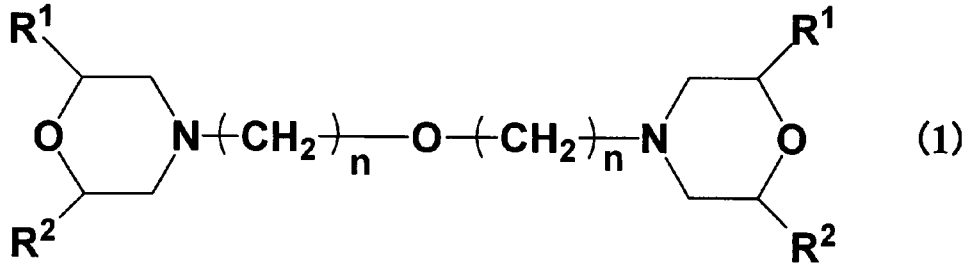
(54)名稱

濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、接著劑及物品

MOISTURE-CURABLE POLYURETHANE HOT-MELT RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, AND ARTICLE

(57)摘要

本發明所欲解決之課題，係提供一種防水性、速硬化性、柔軟性等優良之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。本發明提供一種濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、使用它所得到之接著劑及物品，該濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物之特徵為：包含：具有使含有聚醚多元醇(A-1)、結晶性聚酯多元醇(A-2)、非晶性聚酯多元醇(A-3)及丙烯酸多元醇(A-4)之多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)進行反應所得到的異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(i)及以下述通式(1)所表示之硬化觸媒(ii)。使用本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到之接著劑不僅在纖維黏結、建材積層用途，也適用於光學用構件之貼合。



(1)

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201345939 A
(43)公開日： 中華民國 102 (2013) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：102112021 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 04 月 03 日
(51)Int. Cl.： *C08G18/12 (2006.01)* *C08G18/16 (2006.01)*
C08G18/42 (2006.01) *C08G18/48 (2006.01)*
C09J175/04 (2006.01)
(30)優先權：2012/04/12 日本 2012-090963
2012/04/26 日本 2012-101082
(71)申請人：迪愛生股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：金川善典 KANAGAWA, YOSHINORI (JP) ；藤原豐邦 FUJIWARA, TOYOKUNI (JP) ；野中諒 NONAKA, RYOU (JP)
(74)代理人：丁國隆
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 38 頁

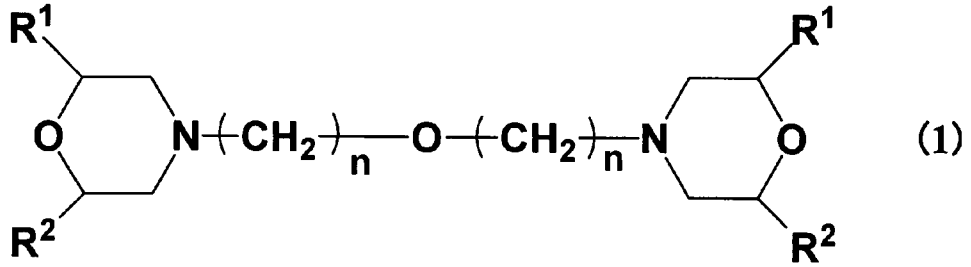
(54)名稱

濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、接著劑及物品

MOISTURE-CURABLE POLYURETHANE HOT-MELT RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, AND ARTICLE

(57)摘要

本發明所欲解決之課題，係提供一種防水性、速硬化性、柔軟性等優良之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。本發明提供一種濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、使用它所得到之接著劑及物品，該濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物之特徵為：包含：具有使含有聚醚多元醇(A-1)、結晶性聚酯多元醇(A-2)、非晶性聚酯多元醇(A-3)及丙烯酸多元醇(A-4)之多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)進行反應所得到的異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(i)及以下述通式(1)所表示之硬化觸媒(ii)。使用本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到之接著劑不僅在纖維黏結、建材積層用途，也適用於光學用構件之貼合。



(1)

201345939

發明摘要

※ 申請案號：102112021

※ 申請日：102.4.3　　※IPC 分類：C08G 18/12 (2006.01)
18/16 (2006.01)
18/42 (2006.01)
18/48 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、接著劑及物品

MOISTURE-CURABLE POLYURETHANE HOT-MELT RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, AND ARTICLE

【中文】

本發明所欲解決之課題，係提供一種防水性、速硬化性、柔軟性等優良之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。本發明提供一種濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、使用它所得到之接著劑及物品，該濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物之特徵爲：包含：具有使含有聚醚多元醇(A-1)、結晶性聚酯多元醇(A-2)、非晶性聚酯多元醇(A-3)及丙烯酸多元醇(A-4)之多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)進行反應所得到的異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(i)及以下述通式(1)所表示之硬化觸媒(ii)。使用本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到之接著劑不僅在纖維黏結、建材積層用途，也適用於光學用構件之貼合。

【英文】

The problem to be solved in present invention is to provide a moisture-curable polyurethane hot-melt resin composition with excellent waterproff property, rapid curability and softness. The present invention provides a moisture-curable polyurethane hot-melt resin composition, a adhesive and a article obtained by using it, wherein the moisture-curable polyurethane hot-melt resin composition is characterized by: comprising: a urethane prepolymer (i) having isocyanate group that obtained by reacting polyol (A), which has polyetherpolyol (A-1), crystalline polyesterpolyol (A-2), amorphous polyesterpolyol (A-3) and acryl polyol (A-4), and polyurethane (B), and a curing catalyst (ii) represented by the following general formula (1). The adhesive obtained by using the moisture-curable polyurethane hot-melt resin composition of present invention not only suitable for the usage of fiber bonding and constructional material lamination, but also suitable for sticking optical members.

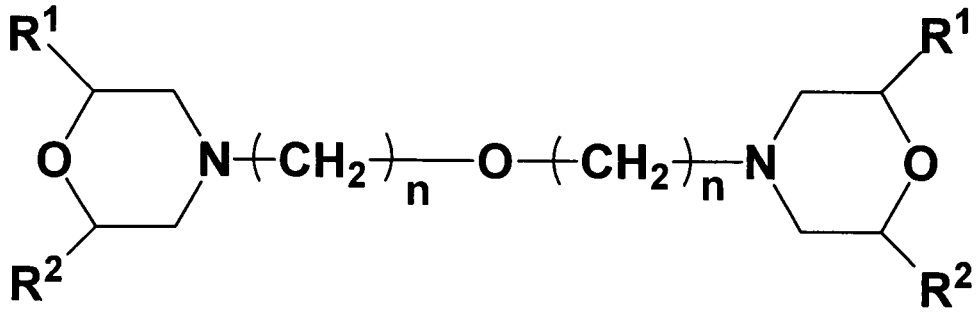
【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無 。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(1)

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、接著劑及物品

MOISTURE-CURABLE POLYURETHANE HOT-MELT RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, AND ARTICLE

【技術領域】

【0001】本發明係關於防水性、速硬化性、及柔軟性等優良之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、使用它之接著劑及物品。

【先前技術】

【0002】濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔接著劑，因無溶劑而作爲環境友善型接著劑，至今以纖維黏結、建材積層爲中心已進行了各種研究，在產業界也被廣爲利用。

【0003】而近年來，在光學零件之貼合，受到光學零件的輕量化與薄膜化的需求提高，而開始研究從目前主流之丙烯酸系黏著劑，替換爲熱熔接著劑。

【0004】前述接著劑，例如揭示有一種使用耐濕熱性熱熔接著劑組成物之接著劑，其特徵爲：對100重量份的(a)流動開始溫度爲55℃以上110℃以下之聚胺基甲酸酯樹脂，調配5~150重量份的(b)Tg爲0℃以上110℃以下，分子量10000~25000之飽和聚酯樹脂、10~150重量份的(c)軟化點爲60℃以上140℃以下，分子量700~3000之環氧樹脂及10~200重量份的(d)以偶合劑做過表面處理之無機填充劑(例如參照專利文獻1。)。

【0005】前述接著劑具有實用上能使用之等級的耐濕熱性。然而，使用該接著劑貼合而成的積層體在浸漬於水中時，水會以比較短的時間侵入積層體內部，有防水性能不充分的問題。

此外，前述耐濕熱性熱熔接著劑組成物雖然具有在低溫時也能接著的優點，但在期望速硬化的場面於實用上卻無法使用，且因使用環氧樹脂，接著劑本身的柔軟性也不充，而有讓可使用的用途受限的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2003-27030號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】本發明所欲解決之課題，係提供防水性、速硬化性、柔軟性等優良之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。

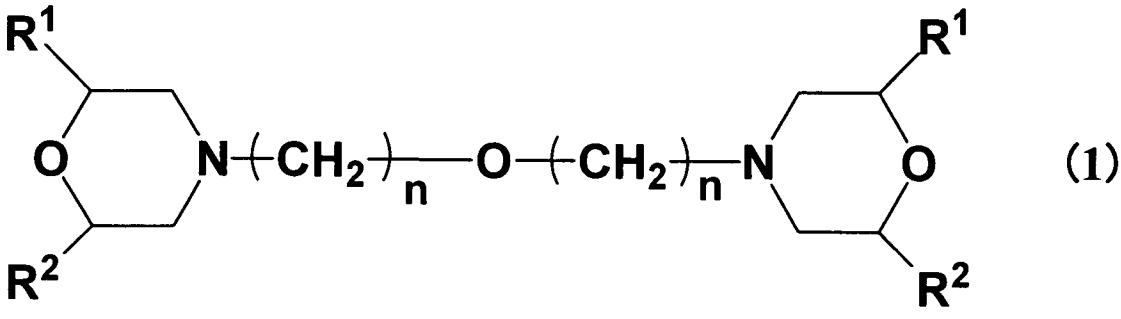
[解決課題之手段]

【0008】本案發明人們，爲了解決前述課題所進行的研究中，著眼於使用在胺基甲酸酯預聚物之多元醇與硬化觸媒等，進行戮力研究，乃至完成本發明。

【0009】即，本發明提供一種濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物、使用它所得到之接著劑及物品，其中該濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物之特徵爲：其係包含：具有使含有聚醚多元醇(A-1)、結晶性聚酯

多元醇(A-2)、非晶性聚酯多元醇(A-3)及丙烯酸多元醇(A-4)之多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)進行反應所得到的異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(i)及以下述通式(1)所表示之硬化觸媒(ii)。

【0010】



(1)

(式中，R^1及R^2係各自獨立地表示氫原子或烷基，n係各自獨立地表示1~6之整數。)

[發明之效果]

【0011】使用本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到之接著劑，係具有優良的防水性、速硬化性、柔軟性、對各種基材之接著性、塗布加工性、塗布後之保型性、可使用時間(open time)。

因此，使用本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到之接著劑不僅在纖維黏結、建材積層用途，也可適用於光學用構件之貼合。

【0012】此外，在本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物中進一步含有丙烯酸樹脂(iii)之情形，對使用它所得到之物品等，也可賦予優良的耐落下衝擊性。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0013】本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，係包含：具有使含有聚醚多元醇(A-1)、結晶性聚酯多元醇(A-2)、非晶性聚酯多元醇(A-3)及丙烯酸多元醇(A-4)之多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)進行反應所得到的異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(i)，及以下述通式(1)所表示之硬化觸媒(ii)。

【0014】前述聚醚多元醇(A-1)係用來調整塗布後適當的熔融黏度與可使用時間(能貼合之時間)，並賦予優良的加工性、接著性、防水性及柔軟性等，可使用例如聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚四亞甲基二醇、環氧乙烷改質聚丙二醇等。

【0015】前述聚醚多元醇(A-1)的數量平均分子量，從接著性(特別是初期接著強度、最終接著強度)與塗布後的適當之可使用時間的觀點來看，較佳在500~5,000之範圍，更佳在700~5,000之範圍。其中，前述聚醚多元醇的數量平均分子量，係以凝膠滲透層析(GPC)法，以下述條件測定之值表示。

【0016】測定裝置：高速GPC裝置(Tosoh股份有限公司製「HLC-8220GPC」)

管柱：將Tosoh股份有限公司製的下述管柱串聯連接使用。

「TSKgel G5000」(7.8mmI.D.×30cm)×1支

「TSKgel G4000」(7.8mmI.D.×30cm)×1支

「TSKgel G3000」(7.8mmI.D.×30cm)×1支

「TSKgel G2000」(7.8mmI.D.×30cm)×1支

檢測器：RI(微差折射器)

管柱溫度：40℃

溶析液：四氫呋喃(THF)

流速：1.0mL/分鐘

注入量：100μL(試料濃度0.4質量%的四氫呋喃溶液)

標準試料：使用下述的標準聚苯乙烯作成檢量線。

【0017】(標準聚苯乙烯)

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯A-500」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯A-1000」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯A-2500」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯A-5000」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-1」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-2」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-4」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-10」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-20」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-40」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-80」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-128」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-288」

Tosoh股份有限公司製「TSKgel 標準聚苯乙烯F-550」

【0018】前述結晶性聚酯多元醇(A-2)是在賦予防水性、接著性(特別是初期接著強度)、與適當的可使用時間等上所必須的成分，可使用例如具有羥基之化合物與多元酸的反應物。其中，於本發明「結晶性」係表示在依據JIS K 7121之DSC(微差掃描熱量計)測定中，可確認結晶化熱或熔解熱的尖峰者，「非晶性」係表示無法確認前述尖峰者。

【0019】前述具有羥基之化合物可使用例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、丙三醇等。這些化合物可以單獨使用，也可以2種以上併用。這些之中，從提高結晶性，並可提升防水性與接著性的觀點來看，較佳使用：丁二醇、己二醇、辛二醇、癸

二醇。

【0020】前述多元酸可使用例如：草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸、1,12-十二烷二羧酸等。

【0021】前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的數量平均分子量，從防水性與接著性的觀點來看，較佳在500~5,000之範圍，更佳在1,000~4,000之範圍。其中，前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的數量平均分子量，係以與前述聚醚多元醇(A-1)的數量平均分子量進行相同測定所得到之值表示。

【0022】又，前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的玻璃轉移溫度(Tg)，較佳在40~130℃之範圍。其中，前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的玻璃轉移溫度，係以依據JIS K 7121-1987，以DSC測定之值表示，具體來說，係以將前述結晶性聚酯多元醇(A-2)放入微差掃描熱量計裝置內，以升溫速度10℃/分鐘升溫至(Tg+50℃)後，保持3分鐘，然後急冷，自所得到之微差熱曲線所讀取之中間點玻璃轉移溫度(Tmg)來表示。

【0023】前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的使用量，從柔軟性、接著性、及可使用時間等觀點來看，相對於100質量份的前述聚醚多元醇(A-1)，較佳在20~150質量份之範圍，更佳在30~100質量份之範圍。

【0024】又，前述結晶性聚酯多元醇(A-2)也可使用聚己內酯多元醇。前述聚己內酯多元醇可使用例如使前述具有羥基之化合物與ε-己內酯進行反應而成之物。

【0025】前述(A-2)，在使用聚己內酯多元醇之情形，數量平均分子量較佳在20,000~200,000之範圍。

【0026】前述非晶性聚酯多元醇(A-3)係用來調整塗布後適當的熔融黏度與可使用時間(能貼合之時間)，並賦予優良的加工性、接著性、防水性及柔軟性等，可使用例如下述具有羥基之化合物與多元酸的反應物。

【0027】前述具有羥基之化合物可使用例如：乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、戊二醇、2,4-二甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、己二醇、新戊二醇、六亞甲基二醇、丙三醇、三羥甲基丙烷、雙酚A、雙酚F、及其環氧烷加成物等。這些之中，從可提升耐水性、接著性、及柔軟性等的觀點來看，較佳使用雙酚A的環氧烷加成物。而前述環氧烷的加成莫耳數，較佳爲2~10莫耳，更佳爲4~8莫耳。

【0028】前述多元酸可使用己二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、二聚酸、癸二酸、十一烷二羧酸、1,4-環己二甲酸、鄰苯二甲酸、鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、對苯二甲酸等。

【0029】前述非晶性聚酯多元醇(A-3)的數量平均分子量，從可提升防水性、接著性、及柔軟性等的觀點來看，較佳在500~5,000之範圍，更佳在1,000~4,000之範圍，再更佳在1,000~3,000之範圍。其中，前述非晶性聚酯多元醇(A-3)的數量平均分子量，係以與前述聚醚多元醇(A-1)的數量平均分子量進行相同測定所得到之值表示。

【0030】前述非晶性聚酯多元醇(A-3)的玻璃轉移溫

度，從可提升防水性、接著性、及柔軟性等的觀點來看，較佳在-70~-10℃之範圍。其中，前述非晶性聚酯多元醇(A-3)的玻璃轉移溫度，係與前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的玻璃轉移溫度(Tg)之測定方法相同。

【0031】前述非晶性聚酯多元醇(A-3)的使用量，從可提升防水性、柔軟性、及特別是接著性等的觀點來看，相對於100質量份的前述聚醚多元醇(A-1)，較佳在20~150質量份之範圍，更佳在25~130質量份之範圍，再更佳在55~100質量份之範圍。

【0032】前述丙烯酸多元醇(A-4)係用來調整塗布後適當的可使用時間(能貼合之時間)，並賦予優良的加工性、防水性及接著性等，係將具有羥基之(甲基)丙烯酸化合物作爲必須成分含有之(甲基)丙烯酸化合物加以聚合所得到之物。其中，於本發明「(甲基)丙烯酸化合物」係表示甲基丙烯酸化合物與丙烯酸化合物中的一者或雙方。

【0033】前述具有羥基之(甲基)丙烯酸化合物可使用例如：(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯等。

【0034】其他(甲基)丙烯酸化合物可使用例如：(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸異十八酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸十二酯

等(甲基)丙烯酸烷基酯；(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸1H,1H,5H-八氟戊酯、(甲基)丙烯酸2-(全氟辛基)乙酯等具有氟原子之(甲基)丙烯酸化合物；(甲基)丙烯酸異莰酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二環戊酯、(甲基)丙烯酸二環戊烯基氧基乙酯等具有脂環結構之(甲基)丙烯酸化合物；聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸甲氧基丁酯、甲氧基三乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯等有醚基之(甲基)丙烯酸化合物；(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-2-甲基-[1,3]-二氧五環烷-4-基-甲酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯等。這些(甲基)丙烯酸化合物，可以單獨使用，也可2種以上併用。這些之中，從可提升防水性、接著性、及可使用時間等的觀點來看，較佳使用具有羥基之(甲基)丙烯酸化合物及(甲基)丙烯酸烷基酯，較佳使用(甲基)丙烯酸2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯及(甲基)丙烯酸正丁酯。

【0035】前述丙烯酸多元醇(A-4)的數量平均分子量，從可提升防水性、接著性及可使用時間等的觀點來看，較佳爲5,000~50,000，特佳爲10,000~30,000。其中，前述丙烯酸多元醇(A-4)的數量平均分子量，係與前述聚醚多元醇(A-1)的數量平均分子量之測定方法相同。

【0036】前述丙烯酸多元醇(A-4)的玻璃轉移溫度，從可提升防水性、接著性(特別是凝集力提升產生的初期接著強度)、及可使用時間等之觀點來看，較佳在30~120℃

之範圍，更佳在50~80℃之範圍。其中，前述丙烯酸多元醇(A-4)的玻璃轉移溫度，係與前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的玻璃轉移溫度(Tg)之測定方法相同。

【0037】前述丙烯酸多元醇(A-4)的使用量，從可提升防水性、可使用時間、及特別是接著性的觀點來看，相對於100質量份的前述聚醚多元醇(A-1)，較佳在20~400質量份之範圍，更佳在25~200質量份之範圍，特佳在35~150質量份之範圍。

【0038】前述多元醇(A)係含有前述(A-1)~(A-4)之物，而只要在不損及本發明之效果的範圍內，也可併用聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇、二聚體二醇等其他多元醇。

【0039】前述聚異氰酸酯(B)較佳使用二異氰酸酯，可使用例如：聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、碳二亞胺改質二苯基甲烷二異氰酸酯異氰酸酯、伸苯二異氰酸酯、伸甲苯二異氰酸酯、伸萘二異氰酸酯等芳香族聚異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、環己二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、伸二甲苯二異氰酸酯、四甲基伸二甲苯二異氰酸酯等脂肪族或脂環族聚異氰酸酯。這些之中，從反應性及接著性等的觀點來看，較佳爲二苯基甲烷二異氰酸酯。

【0040】而前述聚異氰酸酯(B)的使用量，從黏度等的觀點來看，相對於100質量份的本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，較佳在10~50質量份之範圍，

更佳在10~30質量份之範圍。

【0041】前述胺基甲酸酯預聚物(i)，係使前述多元醇(A)與前述聚異氰酸酯(B)進行反應所得到之物，係於聚合物末端與分子內，具有與存在於空氣中或胺基甲酸酯預聚物所塗布之殼體或被接著體中的水分進行反應形成交聯結構，所產生的異氰酸酯基。

【0042】前述胺基甲酸酯預聚物(i)的製造方法，可爲例如：將前述多元醇(A)的混合物滴入放入了前述聚異氰酸酯(B)的反應容器後加熱，藉由以前述聚異氰酸酯(B)所具有的異氰酸酯基相對於前述多元醇(A)所具有的羥基爲過剩的條件使其反應來製造。

【0043】製造前述胺基甲酸酯預聚物(i)時，前述聚異氰酸酯(B)所具有的異氰酸酯基，與前述多元醇(A)所具有的羥基之當量比([異氰酸酯基/羥基])，從防水性、接著性、及柔軟性的觀點來看，較佳在1.1~5.0之範圍，更佳在1.5~3.0之範圍。

【0044】前述胺基甲酸酯預聚物(i)通常可在無溶劑下製造，也可藉由讓前述多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)在有機溶劑中進行反應來製造。於在有機溶劑中使其反應之情形，可使用不會妨礙反應之乙酸乙酯、乙酸正丁酯、甲乙酮、甲苯等有機溶劑，但在反應途中或反應結束後，必須以減壓加熱等方法將有機溶劑除去。

【0045】在製造前述胺基甲酸酯預聚物(i)時，視需要可使用胺基甲酸酯化觸媒。胺基甲酸酯化觸媒可在前述反應的任意階段適當添加。

【0046】前述胺基甲酸酯化觸媒可使用例如：三乙胺、三伸乙二胺及N-甲基味啉等含氮化合物；乙酸鉀、硬脂酸鋅及辛酸錫等金屬鹽；二月桂酸二丁錫等有機金屬化合物等。

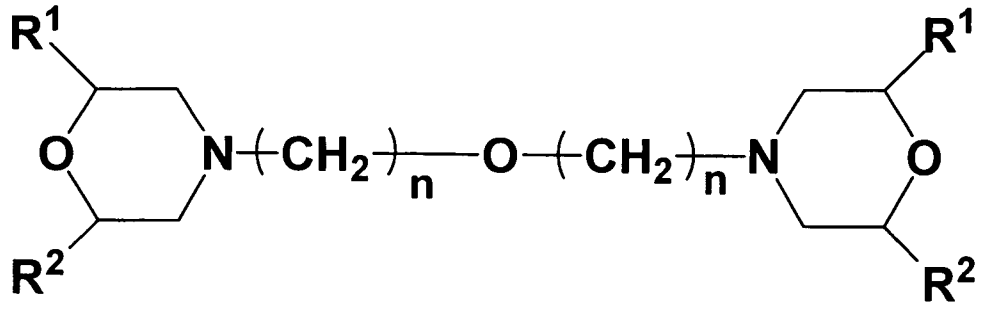
【0047】藉由以上方法所得到之胺基甲酸酯預聚物(i)的異氰酸酯基含有率(以下記爲NCO%)，從可進一步提升防水性、接著性、及柔軟性的觀點來看，較佳在1.5~8.0%之範圍，更佳在1.7~5.0之範圍，特佳在1.8~3.0之範圍。其中，前述胺基甲酸酯預聚物(i)的NCO%係依據JIS K1603-1，以電位差滴定法所測定之值表示。

【0048】前述胺基甲酸酯預聚物(i)的黏度，於125℃的熔融黏度較佳在1,000~50,000mPa·s之範圍，更佳在2,000~10,000mPa·s之範圍。其中，前述於125℃的熔融黏度，係以錐板黏度計(ICI製)測定之值表示。

【0049】前述胺基甲酸酯預聚物(i)的軟化點，從防水性、接著性、及加工性的觀點來看，較佳在30~120℃之範圍內。其中，前述軟化點，在階段性上升胺基甲酸酯預聚物的溫度之情形，係指熱流動開始、失去凝集力之溫度。而前述胺基甲酸酯預聚物(i)的軟化點，係依據JIS K 5902以環球法所求得的值表示。

【0050】前述硬化觸媒(ii)係不會對防水性、柔軟性、及接著性等產生不良影響，並用來提升速硬化性之物，必須使用以下述通式(1)所表示之物。

【0051】

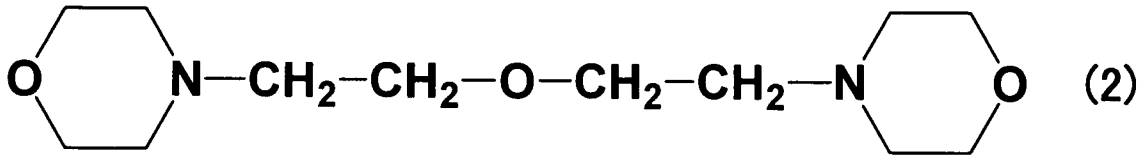


(1)

(式中，R^1及R^2係各自獨立地表示氫原子或烷基，n係各自獨立地表示1~6之整數。)

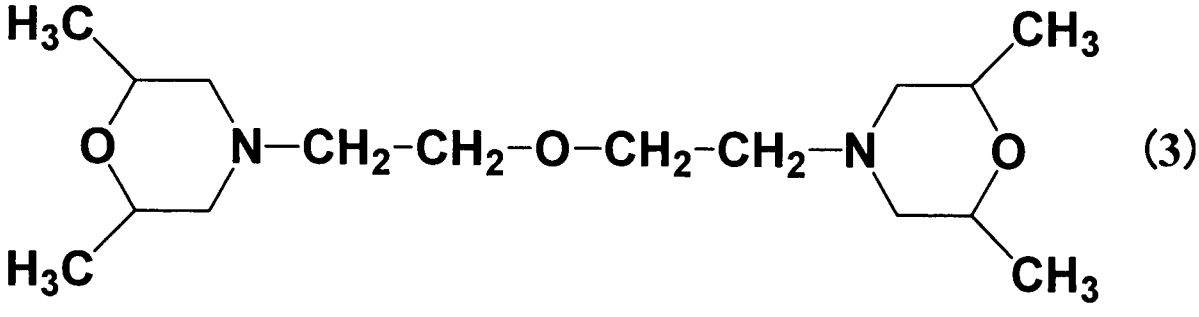
【0052】前述硬化觸媒(ii)，從可提升速硬化性及熱安定性等的觀點來看，特佳爲使用以下述通式(2)所表示之二味啉基二乙基醚、以下述構造式(3)所表示之雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚。

【0053】



(2)

【0054】



(3)

【0055】前述硬化觸媒(ii)的使用量，從可提升速硬化性及製造安定性等的觀點來看，相對於100質量份的前述胺基甲酸酯預聚物(ii)，較佳係在0.05~5.0質量份之範圍，更佳係在0.05~2.0質量份之範圍。

【0056】本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，就賦予優良的耐落下衝擊性上來說，較佳進一步含有丙烯酸樹脂(iii)。

【0057】前述丙烯酸樹脂(iii)特別在賦予耐落下衝擊性爲必要成分，係聚合(甲基)丙烯酸化合物而得之物。前述(甲基)丙烯酸化合物可使用與前述丙烯酸多元醇(A-4)所用的(甲基)丙烯酸化合物相同之物。

【0058】使用作爲前述丙烯酸樹脂(iii)的原料之前述(甲基)丙烯酸化合物，較佳使用具有碳原子數1~10的烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯及/或具有羥基之(甲基)丙烯酸酯，特佳爲使用由包括(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯及(甲基)丙烯酸2-羥乙酯之群組中所選出的1種以上。

【0059】在組合使用前述具有碳原子數1~10的烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯與具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之情形，兩者的質量比([具有碳原子數1~10的烷基之(甲基)丙烯酸烷基酯]/[具有羥基之(甲基)丙烯酸酯])在99.1/0.9~99.9/0.1之範圍者，從耐落下衝擊性等觀點來看爲較佳的。

【0060】前述丙烯酸樹脂(iii)的數量平均分子量，從可提升耐落下衝擊性等的觀點來看，較佳爲1,000~200,000，特佳爲1,000~100,000。其中，前述(甲基)丙烯酸樹脂(iii)的數量平均分子量，係與前述聚醚多元醇(A-1)的數量平均分子量之測定方法相同。

【0061】前述丙烯酸樹脂(iii)的玻璃轉移溫度，從可提升耐落下衝擊性等的觀點來看，較佳在0℃以下之範圍，更佳在0~-80℃之範圍，再更佳在-10~-50℃之範圍。其中，前述(甲基)丙烯酸樹脂(iii)的玻璃轉移溫度，係與

前述結晶性聚酯多元醇(A-2)的玻璃轉移溫度(Tg)之測定方法相同。

【0062】前述丙烯酸樹脂(iii)的使用量，在可進一步提升耐落下衝擊性等的觀點來看，相對於100質量份的前述多元醇(A)，較佳在0.5~50質量份之範圍，更佳在1~30質量份之範圍，再更佳在2~20質量份之範圍。

【0063】添加前述丙烯酸樹脂(iii)之方法，例如可在製造前述預聚物(i)後添加、混合，也可在製造前述預聚物(i)時，混合前述多元醇(A)後，供給前述聚異氰酸酯(B)使反應。

【0064】接下來，說明本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。

【0065】本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，可僅由前述胺基甲酸酯預聚物(i)及前述硬化觸媒(ii)等2成分來構成，或在賦予耐落下衝擊性之情形，也可由進一步添加前述丙烯酸樹脂(iii)之僅有的3成分來構成，也可視需要含有其他添加劑。

【0066】前述其他添加劑可使用例如：抗氧化劑、增黏劑、塑化劑、穩定劑、填充材料、染料、顏料、螢光增白劑、矽烷偶合劑、蠟、熱塑性樹脂等。

【0067】以上，使用本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到之接著劑，爲具有優良的防水性、速硬化性、柔軟性、對各種基材之接著性、塗布加工性、塗布後之保型性、及可使用時間之物，不僅在纖維黏結·建材積層用途，也適用於光學用構件之貼合。

【0068】使用於前述光學構件之貼合的態樣可列舉出例如：行動電話、電腦、遊戲機、電視、汽車導航、相機、揚聲器等的密封劑。

【0069】於進行前述貼合之情形，可舉出例如：在50~130℃的溫度範圍將前述濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物加熱熔融，把該組成物塗布在一邊的構件上，然後把另一邊的構件貼合在該組成物上來得到物品之方法。

【0070】前述構件可使用例如：自玻璃、丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、矽系樹脂、環氧系樹脂、氟系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚酯系樹脂、聚碸系樹脂、聚芳酯系樹脂、聚氯乙烯樹脂、聚偏二氯乙烯、降莰烯等環烯烴系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、脂環式聚醯亞胺系樹脂、纖維素系樹脂、PC(聚碳酸酯)、PBT(聚對苯二甲酸丁二酯)、改質PPE(聚苯醚)、PEN(聚萘二甲酸乙二酯)、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、乳酸聚合物、ABS樹脂、AS樹脂等所得到之物。又，前述構件視需要也可進行電暈處理、電漿處理、底漆處理等。

【0071】塗布前述濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物之方法，可使用例如：輥式塗布機、噴霧塗布機、T-型模塗布機、刮刀式塗布機、缺角輪塗布機等。此外，本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，由於具有低黏度性與塗布後的保型性等，也能以點膠機、噴墨印刷、網版印刷、膠版印刷等方式進行塗布。依照這些塗布方式，因可將前述濕氣硬化型聚胺基甲酸

酯熱熔樹脂組成物塗布在前述構件上的欲塗布處，由於不會產生沖壓加工等的損失而爲較佳的。此外，依照這些塗布方式，可將前述濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，以點狀、線狀、三角狀、四角狀、丸狀、曲線等各種形狀，連續的或斷續的形成於前述構件上。

【0072】使用前述濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物的接著劑層之厚度，可依所使用的用途來設定，例如較佳可設定在10μm~5mm之範圍。

【0073】前述貼合後的熟成條件，例如可適當決定在溫度20~80℃、相對濕度50~90%RH、0.5~5天之間。

[實施例]

【0074】以下以實施例詳細說明本發明。

【0075】[合成例1]

<丙烯酸多元醇-1之合成>

於配備有溫度計、攪拌機及冷凝管之反應容器中，放入300質量份的甲乙酮，讓容器內溫度到80℃後，藉由添加並混合將340質量份的甲基丙烯酸、340質量份的甲基丙烯酸丁酯、10質量份的甲基丙烯酸2-羥乙酯、8.5質量份的2,2'-偶氮雙異丁腈溶解於160質量份的甲乙酮而成的溶液，並使其反應16小時，得到丙烯酸多元醇-1(不揮發成分：52質量%、黏度：20,000mPa·s(23℃))。

【0076】[實施例1]

於配備有溫度計、攪拌機、惰性氣體導入口及回流冷凝器的四口燒瓶中，進料15質量份的聚丙二醇(數量平均分子量：1,000，以下簡稱爲「PPG1000」。)、15質量

份的聚丙二醇(數量平均分子量：2,000，以下簡稱爲「PPG2000」。)、20質量份的結晶性PEs-2(1,6-己二醇與1,12-十二烷二羧酸進行反應而成之物，數量平均分子量：3,500)、7.5質量份的非晶性PEs-1(雙酚A的環氧丙烷6莫耳加成物與癸二酸、間苯二甲酸進行反應而成之物，數量平均分子量：2,000)、7.5質量份的非晶性PEs-2(新戊二醇、二乙二醇、1,6-己二醇及己二酸進行反應而成之物，數量平均分子量：2,000)、20質量份的丙烯酸多元醇-1，在減壓下於100℃脫水至多元醇混合物中的水分含有率達0.05質量%以下。

接下來，於容器內溫度冷卻至70℃後，添加15.5質量份的4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，升溫至100℃，到NCO基含有率達一定量爲止使其反應約3小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物。

接下來，對該胺基甲酸酯預聚物添加0.1質量份的雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚，得到濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。

【0077】[實施例2~7、比較例1~6]

除了將多元醇的種類及/或量、聚異氰酸酯的量、硬化觸媒的種類及/或量變更爲如表1~2所示以外，與實施例1同樣地進行，得到濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。

【0078】[塗布加工性、塗布後之保型性、可使用時間之評價方法]

將實施例及比較例所得到之濕氣硬化型聚胺基甲酸

酯熱熔樹脂組成物以120℃熔融，使用預先加熱至120℃之內徑0.6mm的點膠針(「VALVE MASTER ME-5000VT」，武藏Engineering製)，從以吐出壓力：0.3MPa、速度：50mm/秒作10秒吐出時的塗布量(g)，如下述般判斷塗布加工性。然後，以與上述相同的條件，以塗布在殼體(壓克力板)當下的接著劑層之高度(mm)，如下述般判斷塗布後的保型性。然後，於該保型性的試驗中，以塗布後爲基準點，每1分鐘以指觸確認有無黏性，測定到表面的黏著感消失之時間(分鐘)，如下述般判斷。其中，放入硬化觸媒後樹脂組成物隨即凝膠化者，不進行之後的評價，表中以「-」表示。

<塗布加工性>

「A」：0.25g以上小於0.5g

「B」：0.1g以上小於0.25g

「C」：小於0.1g

<塗布後之保型性>

「A」：0.36mm以上

「B」：0.24mm以上小於0.36mm

「C」：小於0.24mm

<可使用時間>

「Y」：4分鐘以上小於10分鐘

「N」：小於4分鐘且爲10分鐘以上

【0079】[柔軟性之評價方法]

依據JIS K-7311測定上述[塗布後的保型性、可使用時間之評價方法]所得到之接著劑層的機械特性(100%彈

性模數(MPa)、斷裂點應力(MPa)、斷裂點伸長率(%))，以100%彈性模數爲基準如下述般判斷。

「A」：小於6.0MPa

「B」：6.0MPa以上小於10.0MPa

「C」：10.0MPa以上

【0080】[對基材之接著強度的評價方法]

將實施例及比較例所得到之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物以120℃熔融，以輥式塗布機以100μm塗布在200μm厚的電暈處理PET上，與各種基材(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚樹脂(ABS)板、聚碳酸酯(PC)板、壓克力板)貼合，分別在23℃、65%RH的恆溫槽中放置3日，然後依據JIS K-7311測定180℃剝離強度(N/inch)。

【0081】[速硬化性之評價方法]

將實施例及比較例所得到之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物以120℃熔融，以輥式塗布機以100μm塗布在200μm厚的電暈處理PET上，接下來與前述同樣地貼合PET。在該貼合起3分鐘後，於30℃環境下對該PET於90°方向施加1kg荷重，確認每1小時有無隨時間之剝離。其中，在無法確認剝離之情形係評價爲「Y」，在確認到剝離之情形係評價爲「N」。

【0082】[防水性之評價方法]

將實施例及比較例所得到之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物以120℃熔融，使用預先加熱至120℃之內徑0.6mm的點膠針(「VALVE MASTER ME-5000VT」，武藏Engineering製)，以吐出壓力：0.3MPa、速度：

50mm/秒，在PC板(5cm×5cm)的模板上塗布爲正方形，接下來將ABS板貼合，得到物品。將該物品浸漬於水中(23℃，0.5小時)後，依據JIS IPX-7進行，如下述般判斷有無侵入到物品內部的水。

「Y」：水沒有侵入。

「N」：水有侵入。

【0083】[表 1]

表1	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7
多元醇(A)							
聚醚多元醇(A-1)							
PPG1000	15	15	15	15	15	15	15
PPG2000	15	15	15	15	15	15	15
結晶性聚酯多元醇(A-2)							
結晶性PEs-1		10	10	10			
結晶性PEs-2	20	10	10	10	20	30	10
非晶性聚酯多元醇(A-3)							
非晶性PEs-1	7.5	15	15	15	15	15	15
非晶性PEs-2	7.5						
丙烯酸多元醇(A-4)							
丙烯酸多元醇-1	20	20	20	20	20	10	30
聚異氰酸酯(B)							
MDI	15.5	15.4	15.4	15.4	16.0	17.0	15.5
硬化觸媒(ii)							
雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚	0.1	0.1	0.5		0.1	0.1	0.1
二味啉基二乙基醚				0.1			
聚胺基甲酸酯熱熔物之特性							
NCO%	2.4	2.1	2.1	2.1	2.2	2.3	2.3
熔融黏度(mPa·s、125°C)	3,950	4,100	4,250	4,100	4,100	3,900	4,400
塗布加工性	A	A	A	A	A	A	A
塗布後的保型性	A	A	A	A	A	A	B
可使用時間(分鐘)	6	7	6.5	7	7	4	9
柔軟性之評價	A	A	A	A	A	B	A
機械特性							
100%彈性模數 (MPa)	5.4	5.0	4.5	5.0	4.5	6.8	3.9
斷裂點應力 (MPa)	23	24	22	24	24.5	22.5	23
斷裂點伸長率 (%)	1,100	1,200	1,350	1,200	1,180	780	1,000
對基材的接著強度(N/inch)							
ABS	40	45	40	45	32	24	35
PC	40	45	40	45	32	24	35
丙烯酸酯	37	35	32	35	32	24	35
速硬化性 (抗蠕變試驗)							
1小時後	N	N	N	N	N	N	N
2小時後	N	N	Y	N	N	N	N
3小時後	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
4小時後	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
防水性	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

【0084】[表 2]

表2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
多元醇(A)						
聚醚多元醇(A-1)						
PPG1000		20	15	15	15	15
PPG2000		20	15	15	15	15
PTMG1000						
PTMG2000						
結晶性聚酯多元醇(A-2)						
結晶性PEs-1						
結晶性PEs-2	30		25	30	20	20
結晶性PEs-3						
非晶性聚酯多元醇(A-3)						
非晶性PEs-1	25	20		25	7.5	7.5
非晶性PEs-2					7.5	7.5
丙烯酸多元醇(A-4)						
丙烯酸多元醇-1	30	30	30		20	20
聚異氰酸酯(B)						
MDI	12.4	17.5	14.7	18.0	15.5	15.5
硬化觸媒(ii)						
雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚	0.1	0.1	0.1	0.1		
其他觸媒						
二月桂酸二丁錫					0.1	
三辛胺						0.1
聚胺基甲酸酯熱熔物之特性						
NCO%	2.3	2.2	2.3	2.3	2.4	2.4
熔融黏度(mPa·s、125°C)	5,600	4,000	4,100	3,000	3,950	3,950
塗布加工性	C	A	A	A	-	-
塗布後的保型性	A	C	A	A	-	-
可使用時間(分鐘)	6	15	5	3	-	-
柔軟性之評價	B	A	C	B	-	-
機械特性						
100%彈性模數 (MPa)	8	3	10	6	-	-
斷裂點應力 (MPa)	22	25	16	25	-	-
斷裂點伸長率 (%)	800	1,300	700	900	-	-
對基材的接著強度(N/inch)						
ABS	20	20	5	10	-	-
PC	20	20	10	10	-	-
丙烯酸酯	29	15	10	10	-	-
速硬化性 (抗蠕變試驗)						
1小時後	N	N	N	N	-	-
2小時後	N	N	N	N	-	-
3小時後	Y	Y	Y	Y	-	-
4小時後	Y	Y	Y	Y	-	-
防水性	N	N	N	N	-	-

【0085】說明表1~2中的縮寫。

「結晶性PEs-1」：使1,6-己二醇與己二酸進行反應而成者，數量平均分子量：2,000

「非晶性PEs-2」：使新戊二醇、二乙二醇、1,6-己二醇及己二酸進行反應而成者，數量平均分子量：2,000)

【0086】[實施例8]

於配備有溫度計、攪拌機、惰性氣體導入口及回流冷凝器的四口燒瓶中，進料15質量份的PPG1000、15質量份的PPG2000、10質量份的結晶性PEs-1、10質量份的結晶性PEs-2、15質量份的非晶性PEs-1、20質量份的丙烯酸多元醇-1、2.5質量份的(甲基)丙烯酸樹脂-1(以[丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸2-羥乙酯]=69.65/25/5/0.35(質量比)進行反應而成者，數量平均分子量13,000、玻璃轉移溫度：-30.3℃)，在減壓條件下脫水至水分含有率達0.05質量%以下。

接下來，在容器內溫度冷卻至70℃後，添加16.5質量份的4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)，升溫至100℃，到NCO基含有率達一定量爲止使其反應約3小時，得到具有異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物。

接下來，對該胺基甲酸酯預聚物添加0.1質量份的雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚，得到濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。

【0087】[實施例9~19、比較例7~12]

除了將多元醇之種類及/或量、聚異氰酸酯之量、硬化觸媒之種類及/或量變更爲如表3~5所示以外，與實施

例8同樣地進行，得到濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物。

【0088】[耐落下衝擊性之評價方法]

將實施例及比較例所得到之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物以120℃熔融，使用預先加熱至120℃之內徑0.6mm的點膠針(「VALVE MASTER ME-5000VT」，武藏Engineering製)，以吐出壓力：0.3MPa、速度：50mm/秒，在PC板(5cm×5cm)的模板上描繪出4cm×4cm的正方形般進行塗布，接下來貼合ABS板，在23℃、65%RH之條件下放置3天。

接下來，以DuPont式落下衝擊試驗機，從ABS板透過撞針，以荷重：300g、高度：30cm施加5次衝擊之條件，目視觀察PC板有無脫離之發生，如下述般判斷。

「Y」：未發生脫離。

「N」：發生脫離。

【0089】[表 3]

表3	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13	實施例14
多元醇(A)							
聚醚多元醇(A-1)							
PPG1000	15	15	15	20	10	10	
PPG2000	15	15	15	20	10	10	
PTMG1000							15
PTMG2000							15
結晶性聚酯多元醇(A-2)							
結晶性PEs-1	10	10	10				
結晶性PEs-2	10	10	10	15	20	10	20
非晶性聚酯多元醇(A-3)							
非晶性PEs-1	15	15	15	10	20	20	15
非晶性PEs-2							
丙烯酸多元醇(A-4)							
丙烯酸多元醇-1	20	20	20	20	20	30	20
聚異氰酸酯(B)							
MDI	16.5	16.0	15.5	17.0	15.0	14.5	16.0
硬化觸媒(ii)							
雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
二味啉基二乙基醚							
(甲基)丙烯酸樹脂(iii)							
(甲基)丙烯酸樹脂-1	2.5	5	10	5	5	5	5
(甲基)丙烯酸樹脂-2							
(甲基)丙烯酸樹脂-3							
聚胺基甲酸酯熱熔物之特性							
NCO%	2.2	2.0	1.8	2.2	2.4	2.4	2.4
熔融黏度(mPa·s、125°C)	4,400	4,100	3,900	3,900	4,500	4,600	4,600
塗布加工性	B	A	A	A	A	A	A
塗布後的保型性	A	A	A	A	A	A	A
可使用時間(分鐘)	7	8	6.5	9	6	7	6
柔軟性之評價	A	A	A	A	A	A	A
機械特性							
100%彈性模數 (MPa)	5.0	4.8	4.6	4.8	5.2	5.5	4.5
斷裂點應力 (MPa)	28	27.1	25.9	29.3	30.1	31	25.4
斷裂點伸長率 (%)	1,156	1,251	1,249	1,090	980	985	1,195
對基材的接著強度(N/inch)							
ABS	30	32	35	32	42	45	34
PC	30	32	35	32	43	45	33
丙烯酸酯	30	32	35	33	40	40	38
速硬化性 (抗蠕變試驗)							
1小時後	N	N	N	N	N	N	N
2小時後	N	N	N	N	N	N	N
3小時後	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
4小時後	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
防水性	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y
耐落下衝擊性	Y	Y	Y	Y	Y	Y	Y

【0090】[表 4]

表4	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19
多元醇(A)					
聚醚多元醇(A-1)					
PPG1000	15	15	15	15	15
PPG2000	15	15	15	15	15
PTMG1000					
PTMG2000					
結晶性聚酯多元醇(A-2)					
結晶性PEs-1		10	10	10	10
結晶性PEs-2	20	10	10	10	10
非晶性聚酯多元醇(A-3)					
非晶性PEs-1	7.5	15	15	15	15
非晶性PEs-2	7.5				
丙烯酸多元醇(A-4)					
丙烯酸多元醇-1	20	20	20	20	20
聚異氰酸酯(B)					
MDI	16	16	16	16	16
硬化觸媒(ii)					
雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚	0.1	0.1	0.5		0.1
二味啉基二乙基醚				0.1	
(甲基)丙烯酸樹脂(iii)					
(甲基)丙烯酸樹脂-1	5		5	5	
(甲基)丙烯酸樹脂-2		5			
(甲基)丙烯酸樹脂-3					5
聚胺基甲酸酯熱熔物之特性					
NCO%	2.3	2.0	2.0	2.0	2.0
熔融黏度(mPa·s、125°C)	4,000	4,100	4,100	4,100	4,100
塗布加工性	A	A	A	A	A
塗布後的保型性	A	A	A	A	A
可使用時間(分鐘)	8	8	8	8	8
柔軟性之評價	A	A	A	A	A
機械特性					
100%彈性模數 (MPa)	4.2	4.6	4.5	4.5	4.4
斷裂點應力 (MPa)	24	26.2	24.4	24.1	24.0
斷裂點伸長率 (%)	1,191	1,181	1,212	1,229	1,250
對基材的接著強度(N/inch)					
ABS	40	38	40	40	40
PC	41	40	41	38	38
丙烯酸酯	44	41	40	41	41
速硬化性 (抗蠕變試驗)					
1小時後	N	N	N	N	N
2小時後	N	N	Y	N	N
3小時後	Y	Y	Y	Y	Y
4小時後	Y	Y	Y	Y	Y
防水性	Y	Y	Y	Y	Y
耐落下衝擊性	Y	Y	Y	Y	Y

【0091】[表 5]

表5	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
多元醇(A)						
聚醚多元醇(A-1)						
PPG1000		15	15	15	15	15
PPG2000		15	15	15	15	15
結晶性聚酯多元醇(A-2)						
結晶性PEs-1						
結晶性PEs-2	30		25	30	20	20
非晶性聚酯多元醇(A-3)						
非晶性PEs-1	25	20		25	7.5	7.5
非晶性PEs-2					7.5	7.5
丙烯酸多元醇(A-4)						
丙烯酸多元醇-1	30	30	30		20	20
聚異氰酸酯(B)						
MDI	14	16	15.0	18	15.5	15.5
硬化觸媒(ii)						
雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚	0.1	0.1	0.1	0.1		
二味啉基二乙基醚						
其他觸媒						
二月桂酸二丁錫					0.1	
三辛胺						0.1
(甲基)丙烯酸樹脂(iii)						
(甲基)丙烯酸樹脂-1	10	5	5	5	5	5
(甲基)丙烯酸樹脂-2						
聚胺基甲酸酯熱熔物之特性						
NCO%	2.6	2.5	2.3	2.2	2.4	2.4
熔融黏度(mPa·s、125°C)	5,500	4,100	3,900	3,000	3,950	3,950
塗布加工性	B	A	A	A	-	-
塗布後的保型性	A	B	A	A	-	-
可使用時間(分鐘)	6	15	5	3	-	-
柔軟性之評價	C	A	C	B	-	-
機械特性						
100%彈性模數 (MPa)	12	4	11	7	-	-
斷裂點應力 (MPa)	20	22	17	23	-	-
斷裂點伸長率 (%)	800	1230	800	850	-	-
對基材的接著強度(N/inch)						
ABS	18	18	7	11	-	-
PC	18	23	13	13	-	-
丙烯酸酯	23	17	12	10	-	-
速硬化性 (抗蠕變試驗)						
1小時後	N	N	N	N	-	-
2小時後	N	N	N	N	-	-
3小時後	Y	N	Y	Y	-	-
4小時後	Y	Y	Y	Y	-	-
防水性	N	N	N	N	-	-
耐落下衝擊性	N	N	N	N	-	-

【0092】說明表3~5中的縮寫。

「PTMG1000」:聚四亞甲基二醇,數量平均分子量:1,000

「PTMG2000」:聚四亞甲基二醇,數量平均分子量:2,000

「(甲基)丙烯酸樹脂-2」:以[丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸2-羥乙酯=74.65/25/0.35(質量比)]進行反應而成者,玻璃轉移溫度:-31℃

「(甲基)丙烯酸樹脂-3」:以[丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸丁酯]=75/25進行反應而成者,玻璃轉移溫度:-31.6℃

【0093】本發明之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物的實施例1~7,可知具有優良的防水性、速硬化性、柔軟性、對各種基材之接著性、塗布加工性、塗布後之保型性、及可使用時間。

【0094】而在濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物中進一步含有丙烯酸樹脂(iii)之實施例8~12,可知進一步聚優良的耐落下衝擊性。

【0095】另一方面,比較例1及7爲不含聚醚多元醇(A-1)之態樣,可知防水性、接著性等不良。

【0096】比較例2及8爲不含結晶性聚酯多元醇(A-2)之態樣,可知防水性、可使用時間、接著性等不良。

【0097】比較例3及9爲不含非晶性聚酯多元醇(A-3)之態樣,可知防水性、柔軟性、及接著性等不良。

【0098】比較例4及10爲不含丙烯酸多元醇(A-4)之態樣,可知防水性、接著性、及可使用時間等不良。

【0099】而比較例5及11係使用金屬觸媒之二月桂酸二丁錫作爲硬化觸媒之態樣,係造成凝膠化。

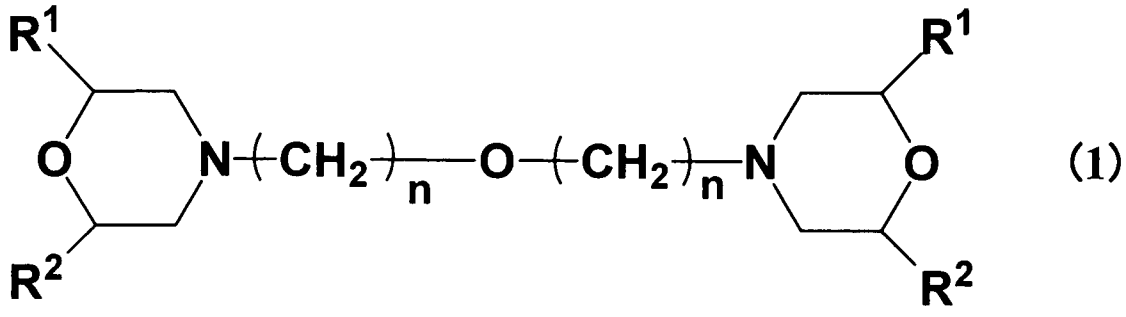
【0100】而比較例6及12係使用三級胺觸媒之三辛胺作爲硬化觸媒之態樣，係發泡並造成凝膠化。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1.一種濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其特徵爲：其係包含：具有使含有聚醚多元醇(A-1)、結晶性聚酯多元醇(A-2)、非晶性聚酯多元醇(A-3)及丙烯酸多元醇(A-4)之多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)進行反應所得到的異氰酸酯基之胺基甲酸酯預聚物(i)，及以下述通式(1)所表示之硬化觸媒(ii)：



(1)

(式中，R^1及R^2係各自獨立地表示氫原子或烷基，n係各自獨立地表示1~6之整數)。

2.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述丙烯酸多元醇(A-4)的數量平均分子量係在5,000~50,000之範圍。

3.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述丙烯酸多元醇(A-4)的玻璃轉移溫度係在5~150℃之範圍。

4.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述丙烯酸多元醇(A-4)的使用量，相對於100質量份的前述聚醚多元醇(A-1)，係在20~400質量份之範圍。

5.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述非晶性聚酯多元醇(A-3)係使

雙酚A的環氧烷加成物與多元酸進行反應所得到之物。

6.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述硬化觸媒(ii)係從包括二味啉基二乙基醚及雙(2,6-二甲基味啉基乙基)醚之群組中所選出的1種以上。

7.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述硬化觸媒(ii)的使用量，相對於100質量份的前述胺基甲酸酯預聚物(i)，係在0.05~5.0質量份之範圍。

8.如申請專利範圍第1項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其係進一步包含丙烯酸樹脂(iii)。

9.如申請專利範圍第8項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述丙烯酸樹脂(iii)的玻璃轉移溫度係在0℃以下。

10.如申請專利範圍第8項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物，其中前述丙烯酸樹脂(iii)的使用量，相對於100質量份的前述多元醇(A)，係在0.5~50質量份之範圍。

11.一種接著劑，其係使用如申請專利範圍第1至10項中任一項之濕氣硬化型聚胺基甲酸酯熱熔樹脂組成物所得到。

12.一種物品，其係將至少2個構件以如申請專利範圍第11項之接著劑貼合而成。