

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4026559号

(P4026559)

(45) 発行日 平成19年12月26日(2007.12.26)

(24) 登録日 平成19年10月19日(2007.10.19)

(51) Int. Cl.		F I
C O 9 J 167/00	(2006.01)	C O 9 J 167/00
C O 9 J 133/04	(2006.01)	C O 9 J 133/04
C O 9 J 171/00	(2006.01)	C O 9 J 171/00
C O 9 J 175/04	(2006.01)	C O 9 J 175/04

請求項の数 9 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-270278 (P2003-270278)	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成15年7月2日(2003.7.2)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開2004-35890 (P2004-35890A)		ROHM AND HAAS COMPA N Y
(43) 公開日	平成16年2月5日(2004.2.5)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
審査請求日	平成15年10月1日(2003.10.1)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウェスト 1 0 0
(31) 優先権主張番号	60/393602	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成14年7月3日(2002.7.3)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100117570
			弁理士 近藤 実
		(74) 代理人	100101281
			弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリーン強度を改善した反応性ホットメルト接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 つのポリオール、少なくとも 1 つのポリイソシアネート、および 3 級アルキルアミド官能基を有する少なくとも 1 つのアクリルポリマーを含んでいる成分を混和することにより形成される水分反応性ホットメルトポリマー組成物であって、

当該 3 級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーが、アクリルモノマー、メタアクリルモノマー、スチレン、置換スチレン、ビニルアセテートおよびエチレンからなる群から選択される 1 以上のモノマーの重合により形成される、水分反応性ホットメルトポリマー組成物。

【請求項 2】

前記アクリルポリマーが前記組成物の合計重量基準で前記組成物の 1 から 9 0 重量パーセントである、請求項 1 の組成物。

【請求項 3】

前記アクリルポリマーが N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタアクリルアミド、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタアクリルアミド、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 3 級アルキルアミド官能性モノマーを包含する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記ポリオールが少なくとも 1 つのポリエステルポリオールと少なくとも 1 つのポリエー

10

20

テルポリオールを含んでいる、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記アクリルポリマーが前記組成物の合計重量基準で前記組成物の 1 から 90 重量パーセントであり、前記アクリルポリマーが N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタアクリルアミド、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタアクリルアミド、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 3 級アルキルアミド官能性モノマーを包含し、そして前記ポリオールが少なくとも 1 つのポリエステルポリオールと少なくとも 1 つのポリエーテルポリオールを含んでいる、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 6】

少なくとも 1 つのポリオール、少なくとも 1 つのポリイソシアネート、および 3 級アルキルアミド官能基を有する少なくとも 1 つのアクリルポリマーを含んでいる成分を混和することを含んでいる水分反応性ホットメルト組成物を製造する方法であって、

当該 3 級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーが、アクリルモノマー、メタアクリルモノマー、スチレン、置換スチレン、ビニルアセテートおよびエチレンからなる群から選択される 1 以上のモノマーの重合により形成される、水分反応性ホットメルトポリマー組成物を製造する方法。

【請求項 7】

前記アクリルポリマーが前記組成物の合計重量基準で前記組成物の 1 から 90 重量パーセントであり、前記アクリルポリマーが N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタアクリルアミド、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタアクリルアミド、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 3 級アルキルアミド官能性モノマーを包含し、そして前記ポリオールが少なくとも 1 つのポリエステルポリオールと少なくとも 1 つのポリエーテルポリオールを含んでいる、請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 8】

(a) 少なくとも 1 つのポリオール、少なくとも 1 つのポリイソシアネート、および 3 級アルキルアミド官能基を有する少なくとも 1 つのアクリルポリマーを含んでいる成分を混和することを含んでいる水分反応性ホットメルト組成物であって、当該 3 級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーが、アクリルモノマー、メタアクリルモノマー、スチレン、置換スチレン、ビニルアセテートおよびエチレンからなる群から選択される 1 以上のモノマーの重合により形成される、水分反応性ホットメルトポリマー組成物を製造し；

30

(b) 前記ホットメルト組成物を加熱し；

(c) 前記加熱されたホットメルト組成物を第 1 の基材に適用し；

(d) 前記適用された加熱されたホットメルト組成物を第 2 の基材と接触させ；そして

(e) 前記ホットメルト組成物を冷却するか、あるいは冷却させる

ことを含んでいる基材を結合する方法。

【請求項 9】

前記アクリルポリマーが前記組成物の合計重量基準で前記組成物の 1 から 90 重量パーセントであり、前記アクリルポリマーが N-tert-ブチルアクリルアミド、N-tert-ブチルメタアクリルアミド、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタアクリルアミド、N-tert-オクチルアクリルアミド、N-tert-オクチルメタアクリルアミド、およびこれらの混合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの 3 級アルキルアミド官能性モノマーを包含し；そして前記ポリオールが少なくとも 1 つのポリエステルポリオールと少なくとも 1 つのポリエーテルポリオールを含んでいる、請求項 8 の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

(発明の背景)

本発明は、ウレタンポリマー組成物、特に接着剤として有用な水分反応性ホットメルトウレタンポリマー組成物、このような組成物を製造する方法、および基材をこのような組成物により結合する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

いくつかの水分反応性ホットメルトポリマー組成物は反応性ホットメルト接着剤として有用である。このような接着剤のいくつかの望ましい性質は、高グリーン強度、高最終強度、および長いオープンタイムである。グリーン強度は水分との反応を完結する前の結合強度であり；最終強度は水分との反応が本質的に完結した後の接着強度であり；そしてオープンタイムはこのホットメルト接着剤を一つあるいはそれ以上の基材に適用した後、最終強度の損失無しで、次の基材をこの接着剤と接触させることができる間の時間である。

10

米国特許第5,021,507号(特許文献1)は、特定の分子量を持ち、このポリマーが活性水素のあるモノマーを含有しないアクリルコポリマーによるポリウレタン反応性ホットメルトの変成を開示している。米国特許第5,827,926号(特許文献2)は、活性水素を含有しない結晶性アクリルポリマーの使用を開示している。

【0003】

【特許文献1】米国特許第5,021,507号明細書

【特許文献2】米国特許第5,827,926号明細書

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

良好なグリーン強度を達成した過去に行われたアプローチは、また、望ましくない短いオープンタイムも有する。本発明者が直面する問題は、有用な高グリーン強度を維持する一方で、望ましい長いオープンタイムを達成する水分反応性ホットメルト接着剤組成物の提供である。驚くべきことには、本発明者は、3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーを包含させることにより、所望のバランスの性質がもたらされることを見出した。

【課題を解決するための手段】

30

【0005】

(発明の説明)

本発明の第1の実施形態においては、少なくとも1つのポリオール、少なくとも1つのポリイソシアネート、および3級アルキルアミド官能基を有する少なくとも1つのアクリルポリマーを含んでいる成分を混和することにより形成される水分反応性ホットメルトポリマー組成物が提供される。

【0006】

本発明の第2の実施形態においては、少なくとも1つのポリオール、少なくとも1つのポリイソシアネート、および3級アルキルアミド官能基を有する少なくとも1つのアクリルポリマーを含んでいる成分を混和することを含んでいる水分反応性ホットメルト組成物を製造する方法が提供される。

40

【0007】

本発明の第3の実施形態においては、

(a) 少なくとも1つのポリオール、少なくとも1つのポリイソシアネート、および3級アルキルアミド官能基を有する少なくとも1つのアクリルポリマーを含んでいる成分を混和することを含んでいる水分反応性ホットメルト組成物を製造し；

(b) 前記ホットメルト組成物を加熱し；

(c) 前記加熱されたホットメルト組成物を第1の基材に適用し；

(d) 前記適用された加熱されたホットメルト組成物を第2の基材と接触させ；そして

(e) 前記ホットメルト組成物を冷却するか、あるいは冷却させる

50

ことを含んでいる基材を結合する方法が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

(詳細な説明)

本発明の組成物は、接着剤として有用な水分反応性ホットメルト組成物である。「水分反応性」は、この組成物が水と反応して、この組成物の分子量の増加に望ましく影響を及ぼし、および／またはこの組成物の架橋に影響を及ぼして、水と接触した後にこの組成物の強度性能を増大させる能力のあるイソシアネート基を含有することをこの明細書では意味する。「ホットメルト」は、有利には、固体、半固体、または粘性物体であってもよい組成物を加熱して、基材への適用および接着に好適な粘度の流体接着剤をもたらすことをこの明細書では意味する。

10

【0009】

本発明の水分反応性ホットメルト組成物は、少なくとも1つのポリイソシアネート、すなわち少なくとも2個のイソシアネート基を担持するイソシアネートを包含する成分を混和することにより形成される。使用してもよいポリイソシアネートは、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート、およびこれらの組み合わせを包含する。好適なポリイソシアネートは、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメ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、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1-メトキシ-2,4-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4',4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、2,4,6-トリエンントリイソシアネート、4,4'-ジメチル-ジフェニルメタントライソシアネート、2000未満のMnを有し、そして少なくとも2個のイソシアネート基を担持するプレポリマー、およびこれらの混合物を包含する。好ましいのは4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(4,4'-MDIとも呼ばれる)、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4'-MDIとも呼ばれる)、およびこれらの混合物であり、更に好ましいのは4,4'-MDIである。

20

30

【0010】

本発明の水分反応性ホットメルト組成物は、少なくとも1つのポリオールを包含する成分を混和することにより形成される。ポリオールは2個あるいはそれ以上のヒドロキシル官能基を持つ化合物である。好適なポリオールは広範な種々の化合物を包含し、これらの一部は「Polyurethane Handbook, 2nd edition, edited by G. Oertel, Hanser Publishers, 1994」に記述されている。このヒドロキシル官能基に加えて、好適なポリオールは、例えばカルボニル、カルボキシル、アンハイドライド、不飽和、または他の官能基などのこれ以外の官能基を含有してもよい。好適なポリオールは、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール(時にはポリエーテルエステルポリオールおよび／またはポリエステルエーテルポリオールと呼ばれる)、脂肪ポリオール、およびこれらの混合物を包含する。好適なポリオールは結晶性、半結晶性、あるいは非晶性ポリオールから独立に選ばれてもよい。

40

【0011】

本発明での使用に好適なポリエステルポリオールは、ジ酸、またはこれらのモノエステル、ジエステル、またはアンハイドライドの相当品、およびジオールから形成されるものを包含する。このジ酸は分岐、非分岐、あるいは環状の材料を含む飽和したC₄-C₁₂の脂肪族酸、および／またはC₈-C₁₅の芳香族酸であってもよい。好適な脂肪族酸の

50

例は、例えば、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、1, 12-ドデカンジオン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、および2-メチルペンタンジオン酸を包含する。好適な芳香族酸の例は、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルアミドジカルボン酸、およびこれらの混合物を包含する。このジオールはC₂-C₁₂の分岐、非分岐、あるいは環状の脂肪族ジオールであってもよい。好適なジオールの例は、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 2-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, 3-ブタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジメタノール、1, 12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、およびこれらの混合物を包含する。この種々の好適なポリエステルポリオールの混合物は、また、本発明での使用に好適である。この好ましいポリエステルポリオールは、1, 6-ヘキサジオールアジペート；1, 6-ヘキサジオールネオペンチルグリコールアジペート；ネオペンチルグリコールアジペートおよびこれらの混合物である。このポリエステルポリオールは、好ましくは250から8, 000までの、更に好ましくは300から6, 000までの、一層更に好ましくは400から5, 000までの、そして最も好ましくは500から4, 000までの重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した「M_w」）を有する。

10

【0012】

本発明での使用に好適なポリエーテルポリオールは、分岐および非分岐アルキレン基を含むポリオキシ-C₂-C₆-アルキレンポリオールを包含する。好適なポリエーテルポリオールの例は、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールまたはこれらのポリエーテルのランダムあるいはブロックコポリマー、およびこれらの混合物を包含する。この種々の好適なポリエーテルポリオールの混合物も本発明での使用に好適である。この好ましいポリエーテルポリオールは、ポリプロピレンオキシドとしても知られているポリプロピレングリコールである。このポリエーテルポリオールは、好ましくは800から8, 000までの、更に好ましくは900から4, 000までの重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定した「M_w」）を有する。

20

【0013】

本発明のいくつかの実施形態においては、この成分は少なくとも1つの脂肪ポリオールを包含する。「脂肪」は、この明細書では脂肪酸の1つあるいはそれ以上の残基を含有するいかなる化合物も意味する。脂肪酸は当業界でよく知られている。これらは例えば、「R. A. Burns, Fundamentals of Chemistry, Third Edition (Prentice Hall, 1999)」に記述されている。脂肪酸は、少なくとも4個の炭素原子の鎖長を持つ長鎖のカルボン酸である。通常の脂肪酸は、4から18個の炭素原子の鎖長を有するが、あるものは更に長鎖を有する。線状、分岐、あるいは環状の脂肪族基をこの長鎖に結合させてもよい。脂肪酸残基は、飽和あるいは不飽和であってもよく、そして天然起源であるか、あるいは添加されたものである、例えばアルキル基、エポキシド基、ハロゲン、スルホネート基、またはヒドロキシル基を包含する官能基を含有してもよい。好適な脂肪ポリオールは、この化合物がポリオールである限り、例えば、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、およびこれらの混合物を包含する。好適な脂肪ポリオールの更なる例は、この脂肪化合物がポリオールである限り、例えば、脂肪酸のダイマー、トリマー、オリゴマー、あるいはポリマー；脂肪酸エステルのダイマー、トリマー、オリゴマー、あるいはポリマー；脂肪酸アミドのダイマー、トリマー、オリゴマー、あるいはポリマー；脂肪酸、脂肪酸エステル、および脂肪酸アミド混合物のダイマー、トリマー、オリゴマー、あるいはポリマー；またはこのようなダイマー、トリマー、オリゴマー、またはポリマーの混合物を包含する。好適な脂肪ポリオールのヒドロキシル残基は、脂肪酸残基、この分子の他の部分、またはその両方の上に存在してもよい。

30

40

50

【0014】

脂肪ポリオールを使用する本発明の実施形態においては、ある好ましい脂肪ポリオールは、ヒマシ油、不飽和、あるいはポリ不飽和天然油のヒドロキシル化生成物、不飽和、あるいはポリ不飽和ポリヒドロキシ天然油の水素化生成物、アルキルヒドロキシ脂肪酸のポリヒドロキシルエステル、重合天然油、および脂肪酸のアルキルヒドロキシル化アミドである。更に好ましいのは、ヒマシ油、ヒドロキシル化大豆油、水素化ヒマシ油、重合ヒマシ油、ヒドロキシエチルリシノレエート、およびヒドロキシエチルリシノールアミドである。最も好ましいのはヒマシ油である。

【0015】

本発明の実施において、この好ましいポリオールは、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、脂肪ポリオール、およびこれらの混合物である。更に好ましいのは、少なくとも1つのポリエーテルポリオールと少なくとも1つのポリエステルポリオールを含有する混合物である。一層更に好ましいのは、少なくとも1つのポリエーテルポリオール、少なくとも1つのポリエステルポリオール、および少なくとも1つの脂肪ポリオールを含有する混合物である。ポリエーテルポリオールとポリエステルポリオールを両方使用する場合には、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの好ましい重量比は、0.5:1から12:1までであり；更に好ましいのは0.6:1から10:1であり；一層更に好ましいのは0.7:1から8:1であり；最も好ましいのは0.8:1から5:1である。脂肪ポリオールを他のポリオールに加えて使用する場合には、すべての他のポリオールと脂肪ポリオールとの好ましい重量比は、0.005:1から5:1であり；更に好ましいのは0.008:1から1:1であり；一層更に好ましいのは0.01から0.5:1であり、そして最も好ましいのは0.02:1から0.1:1である。

【0016】

本発明の水分反応性ホットメルト組成物は、3級アルキルアミド官能基を含有する少なくとも1つのアクリルポリマーを包含する成分を混和することにより形成される。アクリルポリマーは、1つあるいはそれ以上の（メタ）アクリルモノマーの重合により形成されるポリマーである。これらのモノマーは、アクリル酸、メタアクリル酸、これらのエステル、アミド、およびこれらの誘導体を包含する。モノマー混合物の重合により製造されるポリマーは、これらのモノマーの各々を「包含」と言われる。この明細書では、「（メタ）アクリル」は「アクリルまたはメタアクリル」を意味し；そして「（メタ）アクリレート」は「アクリレートまたはメタアクリレート」を意味する。本発明のアクリルポリマーに包含されるのに好適ないくつかのアクリルモノマーは、例えば、（メタ）アクリル酸、またはエステル基が1から70個の炭素原子の線状、分岐あるいは環状のアルキル基からなる、アルキル（メタ）アクリレートエステルである。また、アリール（メタ）アクリレートエステル、ハロゲン化アルキルあるいはアリール（メタ）アクリレートエステル、他の（メタ）アクリレートエステル、窒素原子上に2個の置換基を持つN置換（メタ）アクリルアミド、これらの誘導体、またはこれらの混合物も好適である。アクリルポリマーは、例えばスチレン、置換スチレン、ビニルアセテートまたはエチレンなどのアクリルモノマー以外のモノマーを包含してもよい。

【0017】

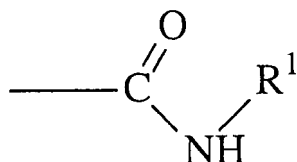
本発明の3級アルキルアミド官能基を含有するアクリルポリマーのある実施形態は、1つあるいはそれ以上のアルキルメタアクリレートエステルを包含するアクリルポリマーであり；アルキルメタアクリレートエステルを使用する場合には、好ましくはエステル基が1から70個、更に好ましくは1からの10個の炭素原子；そして最も好ましくは1から4個の炭素原子の炭素原子を有する線状、分岐あるいは環状のアルキル基からなるエステルである。また、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、モノメチルイタコネート、モノメチルマレエート、モノブチルマレエート、無水マレイン酸、またはこれらの混合物などの1つあるいはそれ以上の酸官能性モノマーを包含するアクリルポリマーも好ましく；酸官能性モノマーを使用する場合には、好ましいのはアクリル酸、メタアクリル酸、およびこれらの混合物である。好ましいのは、

ヒドロキシル官能基を殆どあるいは全く含有しないアクリルポリマーであり；すなわち、酸基の部分でないヒドロキシル基は、このアクリルポリマー上の官能基として望ましくないと考えられる。

【0018】

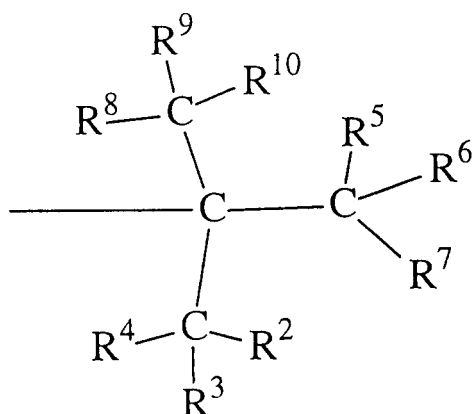
本発明の3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーは、このポリマー鎖に結合して、構造

【化1】



10

(ここで、R¹ は構造
【化2】



20

を有し、R² - R¹⁰ は、独立に、水素または有機基である) の少なくとも1つの官能基を有するアクリルポリマーである。このアミド窒素に結合した R¹ の炭素原子は、3級アルキル炭素原子であり、そこでこの官能基は「3級アルキルアミド官能基」を有すると言われる。R² - R¹⁰ のいずれかが有機基である場合には、これらは、独立に、アルキル、シクロアルキル、アリール、アルキルアリール、不飽和であってもよく、および／または1つあるいはそれ以上のハロゲン、アミド、スルホン酸、カルボニル、またはその他の基により置換されてもよい。この生成ポリマーがこのホットメルト組成物の水分硬化反応を望ましくなく妨害するものでない限り、いかなる置換基も好適である。

30

【0019】

本発明をいかなる特定の理論または機構に限定するのではないが、このアミド窒素に結合した水素原子は反応性であるが、その反応性はアミド窒素上の3級アルキル基により制限されると考えられるため、3級アルキルアミド官能基が望ましいと考えられる。この3級アルキル基は立体障害をもたらし、これがこのアミド窒素上の水素原子を過度に反応性とすることなく、望ましい程度に反応性とすると考えられる。

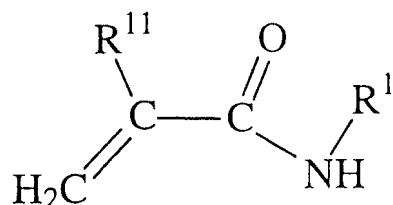
40

【0020】

本発明の3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーは、例えば、アクリルコポリマーを製造し、次に化学反応を行って、所望の3級アルキルアミド官能基をこのポリマー鎖に付加することを包む、当業界で既知のいかなる手段によっても製造されてもよい。それに代わって、あるいはそれに加えて、本発明の3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーは、3級アルキルアミド官能基を有する少なくとも1つのモノマーを包含するモノマーを重合させることにより製造されてもよい。3級のアルキルアミド官能基

50

を有する好適なモノマーの一つの基は、構造
【化 3】



10

(ここで、 R^{11} は水素またはメチルであり、そして R^1 は前記で定義されている)
を有する置換 (メタ) アクリルアミドの基である。3級アルキルアミド官能基を有する好ましいモノマーは、2-アクリルアミド 2-メチルプロパンスルホン酸、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N-tert-ブチル (メタ) アクリルアミド、N-tert-オクチル (メタ) アクリルアミド、およびこれらの混合物であり、更に好ましいのは、N-tert-ブチルメタアクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、およびこれらの混合物であり、そして最も好ましいのは N-tert-ブチルアクリルアミドである。

【0021】

本発明の 3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーを 3級アルキルアミド官能性モノマーの包含により製造する場合には、このポリマー中への包含に好適なこのようなモノマーの量は、このポリマーの重量基準で 0.1 から 20 重量%までである。好ましいのは 1 から 10 % であり；更に好ましいのは 2 から 7 % であり；最も好ましいのは 4 から 6 % である。

20

【0022】

本発明の 3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーは、「K. J. Sunders, Organic Polymer Chemistry, Chapman and Hall, London, 1973」により教示されているように、例えばバルク重合、溶液重合、懸濁重合、または乳化重合を包含するいかなる方法によっても製造されてもよい。水をこの重合で使用する場合には (例えば、水性の懸濁あるいは乳化重合)、このアクリルポリマーを本発明の水分反応性組成物中に包含する前に、この水の大部分または全部をこのアクリルポリマーから除去しなければならない。溶液重合を使用する場合には、この溶媒は、モノマーまたは生成ポリマーと好適な相溶性を有するいかなる溶媒であってもよい。トルエンが好適であることが知られている。例えば、液体ポリオールなどの本発明の他の成分のいずれかがアクリルモノマーおよびアクリルポリマーと好適な相溶性を有する場合には、その成分をこのアクリルポリマーの重合溶媒として使用してもよい。

30

【0023】

本発明の 3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーは、非晶性、結晶性、または非晶性および結晶性の混合物であってもよく；好ましいのは非晶性ポリマーである。「L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, 2nd edition, Wiley, 1992」により教示されているように、結晶性ポリマーは測定可能な融点を持つポリマーであり、非晶性ポリマーは結晶性でないポリマーである。

40

【0024】

本発明での使用に好ましい本発明の 3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーの量は、このホットメルト組成物の重量基準で 1 から 95 重量%であり；更に好ましいのは 1 から 90 % であり；一層更に好ましいのは 10 から 60 % であり；最も好ましいのは 20 から 30 % である。このアクリルポリマーの好ましい分子量 (ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定される数平均分子量、または M_n) は、10,000 から 100,000 であり；更に好ましいのは 15,000 から 80,000 であり；最も好ましいのは 30,000 から 40,000 である。このアクリルポリマーの好ましいガラ

50

ス転移温度（動的走査型熱量法により測定される T_g ）は 20°C から 120°C であり；更に好ましいのは 30°C から 90°C であり；一層更に好ましいのは 40°C から 80°C であり；最も好ましいのは 50°C から 70°C である。

【0025】

本発明の3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーを本発明の成分の一つでない溶媒中での溶液重合により製造する場合には、所望ならば、このポリマーを本発明の他の成分に添加する前にこの溶媒を除去してもよい。あるいは、このアクリルポリマーを含有する溶液を本発明の一つあるいはそれ以上の成分に添加してもよく、そして所望ならば、例えば完全な真空または部分的な真空を印加するなどの当業界で既知の手段によりおよび／または加熱によりこの溶媒をこの混合物から除去してもよい。

10

【0026】

本発明の成分は、好ましくはこの成分の全重量基準で1重量%未満の水、更に好ましくは0.2重量%未満の水、一層更に好ましくは0.1重量%未満の水を含有する。

【0027】

慣用の、あるいは他の手段により、好ましくは、不活性な乾燥雰囲気中でこの成分を混合してもよい。この成分を一度に一緒に混合してもよく（「1段」法で）；あるいは、ある成分および／または成分の一部を一つの操作（あるいは「段階」）で一緒に混合し、他の成分および／または成分の一部を追加の段階で添加してもよい。通常、この成分を室温以上で加熱する。混合工程の前、間、あるいは後にこの成分を加熱してもよい。成分の添加および／または混合および／または加熱の一つ以上の段階を使用する場合には、次の段階を追加する前の時間一つの段階の混合物を加熱してもよい。好ましい加熱温度は 50°C から 130°C である。一つ以上の段階を使用する場合には、各段階の温度を独立に選んでもよい。混合および／または加熱段階のいずれかの間、完全な真空または部分的な真空を印加してもよく；また、窒素ガスまたは他の乾燥および／または不活性ガスを使用して、この混和物の表面を覆ってもよい。

20

【0028】

本発明の成分の混合および／または加熱の間、本発明の3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーをこの段階のいずれかにも添加してもよい。一つの実施形態においては、3級アルキルアミド官能基を有するアクリルポリマーの溶液を一つあるいはそれ以上のポリエーテルポリオールに添加し、そしてこの混合物を真空下で加熱し；次に他の成分を一つあるいはそれ以上の段階で添加する。この反応混合物に添加する材料のいずれかが固体である場合には、好ましくはこのポリイソシアネートと混和する前に、少なくとも1つの非イソシアネート含有成分と加熱混合することにより、これを可溶化する。加えて、成分の混合のいずれかの一つあるいはそれ以上の段階の前、間、あるいは後に、例えば、場合によっては3級アミンまたはスズベースの触媒などの触媒をこの成分と混和してもよい。このようなオプションの触媒を使用する場合には、通常の使用レベルは、この混和成分の全重量基準で0.3重量%未満である。NCO官能性組成物である本発明の接着剤組成物を好ましくは不活性な、乾燥雰囲気下で使用するまで貯蔵する。

30

【0029】

維持するのが望ましいNCO官能基の反応性に適切に配慮しながら、充填剤、顔料、粘着剤、可塑剤、流動性調整剤、熱可塑性アクリル樹脂などの追加の慣用成分を混和することにより、このホットメルト組成物を配合してもよい。

40

【0030】

基材を結合するための本発明の方法においては、ポンプ輸送または重力供給などによりこの接着剤を塗布装置まで輸送するのに、そして水分の存在下でこの接着剤を第1の基材に適用するのに好適な粘度を得るために、この水分反応性ホットメルト組成物を加熱する。この温度は、好適な粘度を得るほど充分高いが、過度の劣化またはこの接着剤に及ぼす他の望ましくない影響を避けるほど充分低くなければならない。通常の実用な温度は、 40°C から 160°C の、好ましくは 50°C から 150°C の、そして更に好ましくは 100°C から 140°C の範囲内にある。

50

【0031】

例えば、加熱噴霧塗布機、加熱ビーズ塗布機、加熱ノズル、および加熱ロールコーターなどの慣用の手段によりこの接着剤の塗布を行って、所望によって連続的あるいは不連続な接着剤フィルムを形成してもよい。また、手で、例えばスパチュラまたは他の塗布機などの手持のツールでこの接着剤を基材に適用してもよい。この基材の一つが布である場合には、この接着剤を $1-50\text{ g/m}^2$ などの低いレベルで適用してもよいけれども、通常、これを 50 から 250 g/m^2 ($4-20\text{ g/ft}^2$) のレベルで適用してもよい。

【0032】

次に、この適用した接着剤を第2の基材と接触させ、複合構造物を提供する。好ましくは、この接着剤が実質的に室温以上の温度を有する間に、この接着剤を第2の基材と接触させる。これをローラーの間を通して、基材の接着剤との接触を増大されるなどにより、このように形成された複合構造物に印加圧力の場合によっては加え、そして次にこの複合構造物を冷却するか、あるいは冷却させる。別の実施形態においては、この接着剤を第1の基材の2つの表面に同時にあるいは順次に適用し、次に、接着剤で被覆した表面を同一であるか、あるいは異なってもよい2つの更なる基材に同時にあるいは順次に結合してもよい。この明細書中で述べた方法の前あるいは後に、同一のあるいは異なる接着剤を用いて、引き続いてこの複合構造物を他の基材に結合してもよいと更に考えられる。本発明の方法で結合対象となる基材は同一であるか、あるいは異なってもよく、そして平滑な、あるいは構造化された表面を有してもよく、そしてロール、シート、フィルム、箔などの形で提供される、例えば、金属、木材、統合木材製品、紙、エラストマー、織布と不織布、およびプラスチックを包含する。本発明の方法で結合対象となる基材は、例えば、ラワンマホガニー合板、含浸紙、押出しポリスチレンフォーム、発泡ポリスチレンフォーム、ガラス繊維補強ポリエステル、ポリエステル布、高圧あるいは低圧積層板、合板、アルミニウム、鋼、ポリ塩化ビニル、合成ゴム、ポリマーブレンド、およびエンジニアリングプラスチックを包含する。

【0033】

水分、すなわち、NCO官能基との反応を行って、それにより適用した接着剤の最終凝集強さを増大させると予期される水を、当業界で既知の種々の方法のいずれかにより本発明の水分反応性ホットメルト組成物に暴露してもよいと考えられる。例えば、第2の基材と接触する前であるが、このホットメルト組成物を一つの基材に適用した後、例えば周囲湿度、人工的に増加したあるいは制御した加湿空気、水滴のミスト、適用された接着剤に接触する液体の水の噴霧、またはこれらの組み合わせを含む、種々の方法でこのホットメルト組成物を水分に暴露してもよい。これに代わって、あるいはこれに加えて、第2の基材をこのホットメルト組成物に接触した後、基材とホットメルト組成物の複合構造物を前記の方法のいずれかあるいはすべてにより水分に暴露させてもよい。一つあるいはそれ以上のこの基材が例えば木材、紙、またはテキスタイルなどの水蒸気透過性である材料である場合には、この複合構造物を水分に暴露する方法は特に有用である。

【0034】

NCO官能基相互の反応に加わるか、触媒するか、あるいは別な方法で促進する他の成分により、この水分を増強してもよいと更に考えられる。硬化工程のいずれか、あるいはすべての間このような構成成分を水分と合体させてもよい。このような構成成分の例は、ビウレット結合の形成によりNCO官能基と一緒に結合することが知られているあるアミンである。また、いくつかの触媒は、NCO官能基相互の反応を増進することが知られている。機構に無関係に、このような構成成分を使用してこの水分硬化反応を増強することが本発明において考慮される。

【0035】

本発明のある実施形態においては、結合される基材は相対的に薄くて、平らであり、そしてこのような場合には、この複合物品は積層物または積層構造物と呼ばれる。

【0036】

本発明の明細書と特許請求の範囲の目的には、明細書で主張する範囲と比の限度は、結

10

20

30

40

50

合的であることを理解すべきである。例えば、特定のパラメーターに対して60から120および80から110の範囲を主張する場合には、60から110および80から120の範囲も考慮することが理解されるべきである。

【実施例】

【0037】

下記の実施例においては、次の試験手順を使用する。

【0038】

（グリーン強度）

この接着剤を120℃で平衡まで加熱する。次に、これを0.125インチ（3.2mm）厚の樺材の積層合板に0.004インチ（0.10mm）の厚さで適用する。同一の合板の第2の片を1インチ²（645mm²）の重なり面積で第1の片に積層する。この積層板を10psi（69kPa）の圧力下でチャック締めする。休止時間の後、この積層板の強度を引張り試験機により0.05インチ/分（1.3mm/分）の引っ張り速度を用いて重ねせん断モードで測定する。示した量は最大力を重なり面積で割ったものである。5、10、30、および60分の休止時間で測定を3回行うのに十分な積層板を作製する。

10

【0039】

グリーン強度は望ましくは少なくとも5分で0.3psi（2.1kPa）であり、休止時間を長くして試験するに従って、望ましくは増加する。

【0040】

20

（オープンタイム）

この試験手順における木材片は、3インチ×6インチ×0.125インチ（76mm×152mm×3.2mm）の樺材積層合板である。この接着剤を120℃で平衡まで加熱し、次に木材片に0.004インチ（0.1mm）の厚さで適用する。他の木材片を1、3、5、7、および9分の時間間隔で10psi（69kPa）の圧力下で第1の木材片に積層する。各木材片に対する重なり面積は1インチ²（645mm²）である。積層板を一定の温度（25℃）および湿度（50%RH）の室中で1日間または7日間貯蔵し、引張り試験機で0.05インチ/分（1.3mm/分）の引っ張り速度により重ねせん断モードで測定する。オープンタイムを引張り試験後75%未満の接触性（contactability）または木材の引き裂きが観察される時間間隔として選んだ。

30

【0041】

（Surlyn（登録商標）樹脂への接着）

この接着剤を120℃で平衡まで加熱し、次にポリカーボネート/ABSのベース材料に130g/m²で適用し、その後5分のオープンタイムの後、Surlyn（登録商標）アイオノマー樹脂（E. I. Du Pont de Nemours and Companyからの）からなる第2の基材と積層する。次に、試料を25℃および50%の相対湿度で5日間硬化させる。次に、基材を引張り試験機により50mm/分の90°剥離モードで剥離した。示した量は最大力を試料の幅で割ったものである。

【0042】

（フィルムの性質）

40

接着剤の膜をシリコン剥離性裏紙上に0.006インチ（0.15mm）の厚さでキャストする。この膜を7日間硬化し、次に引張り試験機により引っ張りで試験する。示した量は（1）T100、100%伸び時の力を試料の断面積で割ったもの；（2）T破断、破断時の力を試料の断面積で割ったもの；および（3）E最大、破断時の伸びである。

【0043】

（実施例）

（実施例1（比較例））

この構成成分は次の通りであった。

（1）ポリプロピレングリコール（Mw2000） 168.58g

（2）ヒマシ油 9.72g

50

(3) アクリルポリマー (T g 60℃; 3級アルキルアミド官能性モノマーを包含せず)
155.00 g

(4) メチレンビスフェニルジイソシアネート 51.63 g

(5) 1, 6ヘキサンジオールアジペート (Mw 3500) 115.07 g

(6) 2, 2'ジモルホリノエチルエーテル 0.30 g

1リットルの樹脂缶に原材料(1)から(3)を添加した。このアクリルポリマーをトルエン中の60重量%溶液として添加した。この缶に機械的スターラーと反応器頭部を取り付けた後、この缶に熱を加えて、温度を85℃まで上げた。この時点で、20インチHg (67 kPa)の真空をこの缶に印加して、このトルエンを除去した。この溶媒の大部分を除去した後、温度を110℃までゆっくりと上げ、真空を27インチHg (91 kPa) 10
まで増加して、残存溶媒と水分を除去した。この条件下で30分後、温度を100℃まで下げ、真空を乾燥窒素により解除した。次に、品目(4)を添加し、再び真空を印加した。温度を再平衡させて100℃とし、この温度で、この反応を90分間保持した。真空を乾燥窒素によりもう一度解除し、この時点で品目(5)を添加した。真空を再び印加した後、反応を100℃で30分間継続した。次に、品目6を添加し、この混合物を追加の30分間加熱した。この反応性ホットメルトを115℃まで加熱し、1ポイント(0.47リットル)のプラスチック容器の中に注入し、窒素で覆い、シールした。

【0044】

(実施例2)

このアクリルポリマーがこのアクリルポリマーの重量基準で5重量%量のN-tert-ブチルアクリルアミドを包含していたことを除いて実施例1と同じであった。 20

【0045】

(実施例3 (比較例))

この構成成分は次の通りであった。

(1) ポリプロピレングリコール (Mw 1000) 106.61 g

(2) ポリプロピレングリコール (Mw 2000) 137.62 g

(3) ヒマシ油 15.74 g

(4) アクリルポリマー (実施例1の通り) 132.00 g

(5) メチレンビスフェニルジイソシアネート 92.03 g

(6) 1, 6ヘキサンジオールアジペート (Mw 2000) 65.99 g 30

(7) 2, 2'ジモルホリノエチルエーテル 0.33 g

1リットルの樹脂缶に原料(1)から(4)を添加した。この缶に機械的スターラーと反応器頭部を取り付けた後、この缶に熱を加えて、温度を85℃まで上げた。この時点で、20インチHg (68 kPa)の真空をこの缶に印加して、このトルエンを除去した。この溶媒の大部分を除去した後、温度を110℃までゆっくりと上げ、真空を27インチHg (91 kPa) まで増加して、残存溶媒と水分を除去した。この条件下で30分後、温度を100℃まで下げ、真空を乾燥窒素により解除した。次に、品目(5)を添加し、再び真空を印加した。温度を再平衡させて100℃とし、この温度で、この反応を90分間保持した。真空を乾燥窒素によりもう一度解除し、この時点で品目(6)を添加した。真空を再び印加した後、反応を100℃で30分間継続した。次に、品目7を添加し、この混合物を追加の30分間加熱した。この反応性ホットメルトを115℃まで加熱し、1ポイント(0.47リットル)のプラスチック容器の中に注入し、窒素で覆い、シールした。 40

【0046】

(実施例4)

このアクリルポリマーが実施例2で使用したものと同一であったことを除いて実施例3と同じであった。

【0047】

(実施例5 (比較例))

この構成成分は次の通りであった。

- (1) ポリプロピレングリコール (Mw 2000) 116.90 g
 (2) ヒマシ油 9.65 g
 (3) アクリルポリマー (実施例1の通り) 112.00 g
 (4) メチレンビスフェニルジイソシアネート 49.68 g
 (5) 1,6ヘキサンジオールネオペンチルグリコールアジペート (Mw 2000)
 111.76 g
 (6) 2,2'ジモルホリノエチルエーテル 0.24 g

この成分を混合、加熱するのに使用した手順は実施例1におけるのと同じであった。

【0048】

(実施例6)

このアクリルポリマーが実施例2で使用了たものと同一であったことを除いて実施例5と同じであった。

【0049】

(実施例7)

グリーン強度とオープンタイム試験の結果は次の通りであった。

【表1】

実施例	グリーン強度 psi (kPa)				オープンタイム(分)
	5分	10分	30分	60分	
1 (比較例)	77 (531)	77 (531)	100 (690)	103 (710)	<1
2	3.0 (21)	4.7 (32)	90 (617)	110 (758)	6
3 (比較例)	0.8 (5.5)	1.5 (10.3)	12.7 (87.6)	14.7 (101)	<30
4	0.4 (2.8)	0.6 (4.1)	0.7 (4.8)	3.5 (24.1)	>30
5 (比較例)	9.0 (62)	14.7 (101)	14.6 (101)	16.3 (112)	<1
6	1.5 (10.3)	1.5 (10.3)	2.4 (15.5)	4.4 (30.3)	>9

本発明の各実施例(2、4、および6)は、有用な高グリーン強度を示しつつ、比較例の相当品(それぞれ、1、3、および5)よりも長いオープンタイムを示した。

【0050】

(実施例8)

引っ張り特性試験の結果は次の通りであった。

10

20

30

40

【表 2】

実施例	T100, psi (Pa)	T破断 (Pa)	E最大 %
3 (比較例)	819 (5.65)	2129 (14.7)	602
4	667 (4.60)	2136 (14.7)	642
5 (比較例)	365 (2.52)	1011 (6.97)	630
6	354 (2.44)	1234 (8.51)	762

10

本発明の各実施例（実施例 4 および 6）は、相当する比較例（それぞれ、実施例 3 および 5）に同等の引っ張り特性を示した。

【0051】

（実施例 9）

S u r l y n（登録商標）への接着試験の結果は次の通りであった。

【表 3】

実施例	Surlyn ^(登録商標) 樹脂への接着 lbf/インチ (N/m)
3 (比較例)	4.7 (0.21)
4	13 (0.57)

20

【0052】

本発明の実施例 4 は、相当する比較例の実施例 3 よりも良好な S u r l y n（登録商標）への接着を示した。

フロントページの続き

(74)代理人 100112586

弁理士 橋本 幸治

(72)発明者 マーク・アラン・ケッセルメイヤー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州19438, ハーレーズビル, グリーン・バンク・ウェイ・103

審査官 山田 泰之

(56)参考文献 特開平05-017736 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 167/00

C09J 133/04

C09J 171/00

C09J 175/04