

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月20日(20.06.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/128232 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 175/04 (2006.01) *D06M 17/10* (2006.01)
D06M 17/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/044502

(22) 国際出願日: 2023年12月12日(12.12.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-200325 2022年12月15日(15.12.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田中 花歩(**TANAKA, Kaho**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社 レゾナック内 Tokyo (JP). 斉藤 晃一(**SAITO, Koichi**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社 レゾナック内 Tokyo (JP). 小宮 聡一郎(**KOMIYA, Souichirou**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社 レゾナック内 Tokyo (JP). 大和 亮介(**YAMATO, Ryosuke**); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社 レゾナック内 Tokyo (JP). 角 奈那子(**SUMI, Nanako**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社 レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,

LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** REACTIVE HOT-MELT ADHESIVE AND STRUCTURE

(54) 発明の名称: 反応性ホットメルト接着剤及び構造体

(57) **Abstract:** This reactive hot-melt adhesive contains a urethane prepolymer and satisfies at least one of the following condition A or condition B. Condition A: the proportion of aromatic rings in the total amount of the urethane prepolymer is 22 mass% or less. Condition B: the glass transition temperature in a cured state is 25 °C or less.

(57) 要約: ウレタンプレポリマーを含み、下記条件 A 又は条件 B の少なくともいずれかを満たす、反応性ホットメルト接着剤。条件 A: ウレタンプレポリマー全量に占める芳香環の割合が 22 質量%以下である 条件 B: 硬化状態でのガラス転移温度が 25 °C 以下である



WO 2024/128232 A1

明 細 書

発明の名称： 反応性ホットメルト接着剤及び構造体

技術分野

[0001] 本発明は、反応性ホットメルト接着剤及び構造体に関する。

背景技術

[0002] インナー、スポーツウェア等の衣料品を縫製ではなく接着剤を用いて作製する技術が提案されている。例えば、特許文献1には伸縮性を有する素材を接着するためのシート状又はテープ状のホットメルト接着剤が記載されている。

[0003] ホットメルト接着剤は常温で固体であり、加熱により液状化した状態で被着体に接触させ、冷却固化によって接着力を発現する接着剤である。ホットメルト接着剤は主成分として熱可塑性樹脂を含むものと反応性樹脂を含むものの2種に大別できる。反応性樹脂を含むホットメルト接着剤（以下、反応性ホットメルト接着剤ともいう）としては、ウレタンプレポリマーを含むホットメルト接着剤が知られている。ウレタンプレポリマーを含むホットメルト接着剤は、冷却固化により短時間である程度の接着力を発現するのに加え、ウレタンプレポリマーの末端イソシアネート基が空气中又は被着体の表面に存在する水分と反応して硬化する。その結果、熱可塑性樹脂を含むホットメルト接着剤では達成できない強固な接着力を発現する。

[0004] 特許文献1：特開2017-179195号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 反応性ホットメルト接着剤は、高速接着性と優れた接着力を活かした衣料品用の接着剤として有望な材料である。一方で、反応性ホットメルト接着剤には衣料品用の接着剤に求められる伸縮性等の特性において未だ改善の余地がある。

上記事情に鑑み、本開示の一態様は、硬化後の伸縮性に優れる反応性ホッ

トメルト接着剤、及び硬化後の伸縮性に優れる反応性ホットメルト接着剤を用いて得られる構造体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための手段には、以下の実施形態が含まれる。

<1>ウレタンプレポリマーを含み、下記条件A又は条件Bの少なくともいずれかを満たす、反応性ホットメルト接着剤。

条件A：ウレタンプレポリマー全量に占める芳香環の割合が22質量%以下である

条件B：硬化状態でのガラス転移温度が25℃以下である

<2>前記ウレタンプレポリマーのポリオールに由来する構造単位に占める非晶性ポリオールに由来する構造単位の割合が70質量%以上である、<1>に記載の反応性ホットメルト接着剤。

<3>前記ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリオールの水酸基(OH)に対するポリイソシアネートのイソシアネート基(NCO)の当量比(NCO/OH)は2.0以下である、<1>又は<2>に記載の反応性ホットメルト接着剤。

<4>伸縮性を有する物体を接着するための、<1>~<3>のいずれか1項に記載の反応性ホットメルト接着剤。

<5>伸縮性を有する2以上の物体と、前記2以上の物体を接着している<1>~<4>のいずれか1項に記載の反応性ホットメルト接着剤の硬化物と、を備える構造体。

<6>前記2以上の物体は布帛である、<5>に記載の構造体。

<7>衣料品である、<5>に記載の構造体。

発明を実施するための形態

[0007] 以下、本開示の実施形態について説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0008] 本開示において「ポリオール」は、分子内に水酸基を2個以上有する化合物を意味する。

本開示において「ポリイソシアネート」は、分子内にイソシアネート基を2個以上有する化合物を意味する。

本開示において「ウレタンプレポリマー」は、ポリオールとポリイソシアネートとの反応生成物であり、分子の末端にイソシアネート基を有する化合物を意味する。すなわち、「ウレタンプレポリマー」はポリオールに由来する構造単位及びポリイソシアネートに由来する構造単位を含む重合鎖を含み、重合鎖の末端基としてイソシアネート基を有する化合物を意味する。

[0009] <反応性ホットメルト接着剤>

本開示の反応性ホットメルト接着剤は、ウレタンプレポリマーを含み、下記条件A又は条件Bの少なくともいずれかを満たす、反応性ホットメルト接着剤である。

条件A：ウレタンプレポリマー全量に占める芳香環の割合が22質量%以下である

条件B：硬化状態でのガラス転移温度が25℃以下である

[0010] 本開示の反応性ホットメルト接着剤は、反応性成分としてウレタンプレポリマーを含む。このため、加熱溶融後の冷却固化に起因する接着性とともにウレタンプレポリマーと水分との硬化反応に起因する接着性を発現し、優れた接着強度を示す。

さらに、本開示の反応性ホットメルト接着剤では、ウレタンプレポリマー全量に占める芳香環の割合（以下、ウレタンプレポリマーの芳香環比率ともいう）が22質量%以下であるか、又は硬化状態でのガラス転移温度が25℃以下である。

[0011] 本発明者らの検討の結果、ウレタンプレポリマーの芳香環比率が22質量%以下であるか、又は硬化状態でのガラス転移温度が25℃以下である反応性ホットメルト接着剤は、これらの条件のいずれも満たさない反応性ホットメルト接着剤に比べて硬化後の伸縮性に優れることが明らかとなった。

[0012] ウレタンプレポリマーの芳香環比率は、伸縮性以外の特性とのバランスを考慮して設定できる。たとえば、ウレタンプレポリマーの芳香環比率は20

質量％以下であってもよい。

ウレタンプレポリマーの芳香環比率の下限值は特に制限されない。たとえば、ウレタンプレポリマーの芳香環比率は5質量％以上であってもよい。

[0013] 芳香環を含むウレタンプレポリマーは、ポリオールに由来する構造単位とポリイソシアネートに由来する構造単位のそれぞれが芳香環を含んでいても、ポリオールに由来する構造単位とポリイソシアネートに由来する構造単位のいずれかのみが芳香環を含んでいてもよい。

芳香環を含むウレタンプレポリマーは、ポリオールに由来する構造単位として芳香環を含む構造単位と芳香環を含まない構造単位とを含んでいてもよく、いずれかのみを含んでいてもよい。

芳香環を含むウレタンプレポリマーは、ポリイソシアネートに由来する構造単位として芳香環を含む構造単位を含んでいてもよい。

[0014] ウレタンプレポリマーの芳香環比率は、下記式により算出される値である。下記式において「ウレタンプレポリマーの原料のトータル質量」は、芳香環を含まない原料を含む質量を意味する。原料のポリオールとしてポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオールを使用しない場合は、使用しないポリオールの項目を省略できる。芳香環の分子量は78（ベンゼン環の場合）である。

[0015] ウレタンプレポリマーの芳香環比率（％）＝ {（芳香環を有するポリエステルポリオールの芳香環比率×芳香環を有するポリエステルポリオールの質量）＋（芳香環を有するポリエーテルポリオールの芳香環比率×芳香環を有するポリエーテルポリオールの質量）＋（芳香環を有するポリイソシアネートの芳香環比率×ポリイソシアネートの質量）／ウレタンプレポリマーの原料のトータル質量} × 100

[0016] 上記式において、芳香環を有するポリエステルポリオールの芳香環比率は、下記式により算出される。

芳香環を有するポリエステルポリオールの芳香環比率＝（芳香環の分子量×芳香環を有するポリカルボン酸の原料カルボン酸中のモル構成割合（％）

）／（各ポリカルボン酸の分子量×原料カルボン酸中のモル構成割合（％）
）＋（各多価アルコールの分子量×原料アルコール中のモル構成割合（％）
）

[0017] 上記式において、芳香環を有するポリエーテルポリオールは芳香環比率は、下記式により算出される。

芳香環を有するポリエーテルポリオールは芳香環比率＝芳香環の分子量×
ポリエーテルポリオール 1 モル中の芳香環のモル数／ポリエーテルポリオール
の分子量

[0018] 上記式において、芳香環を有するポリイソシアネートの芳香環比率は、下記式により算出される。

芳香環を有するポリイソシアネートの芳香環比率＝芳香環の分子量×ポリ
イソシアネート 1 モル中の芳香環のモル数／ポリイソシアネートの分子量

[0019] 硬化後の伸縮性の観点からは、反応性ホットメルト接着剤の硬化状態でのガラス転移温度は 25℃以下であることが好ましい。硬化状態でのガラス転移温度が 25℃以下であると、25℃以上の環境において反応性ホットメルト接着剤の硬化物がゴム状態となり、優れた伸縮性を示す。

反応性ホットメルト接着剤の硬化状態でのガラス転移温度は、実施例に示した方法で測定される。

[0020] 本発明者らの検討の結果、反応性ホットメルト接着剤の硬化状態でのガラス転移温度は、反応性ホットメルト接着剤に含まれるウレタンプレポリマーの芳香環比率が小さいほど低くなる傾向にあることがわかった。したがって、反応性ホットメルト接着剤に含まれるウレタンプレポリマーの芳香環比率によってガラス転移温度を制御することができる。

[0021] 硬化後の伸縮性の観点からは、ウレタンプレポリマーのポリオールに由来する構造単位は非晶性ポリオールに由来する構造単位を含むことが好ましい。

本開示において結晶性ポリオールは DSC 測定を行った際に融解を伴う吸熱ピーク（融点 T_m ）が存在するポリオールを意味し、非晶性ポリオールは

DSC測定を行った際に融解を伴う吸熱ピーク（融点 T_m ）が存在しないポリオールを意味する。

ウレタンプレポリマーのポリオールに由来する構造単位に占める非晶性ポリオールに由来する構造単位の割合は、70質量%以上、80質量%以上又は95質量%であってもよい。

[0022] 反応性ホットメルト接着剤の固化時間及び粘度調整の観点からは、ウレタンプレポリマーは、ポリオールに由来する構造単位としてポリエステルポリオールに由来する構造単位を含むことが好ましい。すなわち、ウレタンプレポリマーの原料はポリオールとしてポリエステルポリオールを含むことが好ましい。

[0023] ポリエステルポリオールとしては、多価アルコールとポリカルボン酸との重縮合反応によって生成する化合物を用いることができる。ポリエステルポリオールは、例えば、2～15個の炭素原子及び2又は3個の水酸基を有する多価アルコールと、2～14個の炭素原子（カルボキシル基中の炭素原子を含む）を有し、2～6個のカルボキシル基を有するポリカルボン酸との重縮合物であってもよい。

[0024] ポリエステルポリオールとしては、ジオールとジカルボン酸とから生成する直鎖ポリエステルジオールであってもよく、トリオールとジカルボン酸とから生成する分岐ポリエステルトリオールであってもよい。また、分岐ポリエステルトリオールは、ジオールとトリカルボン酸との反応によって得ることもできる。

[0025] 多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオールの各異性体、ペンタンジオールの各異性体、ヘキサジオールの各異性体、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチルプロパンジオール、2,4,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族又は脂環族ジオール；4,4'-ジヒドロキ

シジフェニルプロパン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン等の芳香族ジオールなどが挙げられる。多価アルコールは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、好ましくは脂肪族ジオール、より好ましくは2～6個の炭素原子を有する脂肪族ジオールである。

[0026] ポリカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、アコニット酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサジエン-1, 2-ジカルボン酸等の脂肪族又は脂環族ポリカルボン酸などが挙げられる。ポリカルボン酸は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] 上述したポリカルボン酸に代えて、カルボン酸無水物、カルボキシル基の一部がエステル化された化合物等のポリカルボン酸誘導体を用いることもできる。ポリカルボン酸誘導体としては、例えば、ドデシルマレイン酸及びオクタデセニルマレイン酸が挙げられる。

[0028] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリエステルポリオールは1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0029] ポリエステルポリオールの数平均分子量 (M_n) は、反応性ホットメルト接着剤の硬化物の防水性及び接着強度を向上させる観点から、好ましくは500～10000の範囲、より好ましくは1000～8000の範囲、さらに好ましくは1500～6000の範囲である。

[0030] 本開示においてポリオールの数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定され、標準ポリスチレン換算した値である。GPCの測定は、以下の条件で行うことができる。カラム：「Gel pack GLA130-S」、「Gel pack GLA150-S」及び「Gel pack GLA160-S」（昭和電工マテリアルズ株式会社

製、HPLC用充填カラム)

溶離液：テトラヒドロフラン

流量：1.0 mL／分

カラム温度：40℃

検出器：RI

- [0031] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリエステルポリオール量は、例えば、ポリオール全体の70質量%～100質量%の範囲内であってもよい。
- [0032] 反応性ホットメルト接着剤の塗布時の作業性並びに硬化後の接着性、防水性及び柔軟性の観点からは、ウレタンプレポリマーは、ポリオールに由来する構造単位としてポリエーテルポリオールに由来する構造単位を含むことが好ましい。すなわち、ウレタンプレポリマーの原料はポリオールとしてポリエーテルポリオールを含むことが好ましい。
- [0033] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ビスフェノール骨格を有するポリエーテルポリオール等の芳香族ポリエーテルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ポリプロピレングリコール等が挙げられる。
- [0034] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリエーテルポリオールは1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。
- [0035] ポリエーテルポリオールのM_nは、初期接着強度、硬化後の接着強度、及び塗布後の適度なオープンタイムの観点から、好ましくは500～2000の範囲、より好ましくは700～2000の範囲、さらに好ましくは1000～2000の範囲である。
- [0036] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリエーテルポリオールの量は、例えば、ポリオール全体の0質量%～10質量%の範囲内であってもよい。
- [0037] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリイソシアネートは、特に

制限されない。ポリイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートなどが挙げられる。反応性及び接着性の観点からは、ポリイソシアネートとしては芳香族ジイソシアネートが好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートがより好ましい。

[0038] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリイソシアネートは1種のみであってもよく、2種以上であってもよい。

[0039] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリオールの水酸基（OH）に対するポリイソシアネートのイソシアネート基（NCO）の当量比（NCO/OH）は、2.0以下であることが好ましい。NCO/OHの比が2.0以下であると、ポリオールとポリイソシアネートを反応させる際に未反応のポリイソシアネートの残存が抑制され、硬化後の伸縮性が良好に維持される。

[0040] ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリオールの水酸基（OH）に対するポリイソシアネートのイソシアネート基（NCO）の当量比（NCO/OH）は、1.6以上であることが好ましい。NCO/OHの比が1.6以上であると、得られるウレタンプレポリマーの溶融時の粘度が高くなり過ぎず、作業性が良好に維持される。

[0041] ポリオールとポリイソシアネートとを反応させる際の温度及び時間は、例えば、85～120℃及び1分間～48時間であってよい。ポリオールとポリイソシアネートとを混合する際は、減圧脱泡を行ってもよい。

[0042] 反応性ホットメルト接着剤は、ウレタンプレポリマーの硬化反応を促進する観点から、触媒をさらに含有していてもよい。触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチルチオンオクテート、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリオクチルアミン、ジモルホリノジ

エチルエーテル（ビス（２－モルホリノエチル）エーテル）等が挙げられる。

触媒の含有率は、たとえば、反応性ホットメルト接着剤全体の０質量％～０．５質量％であってもよい。

[0043] 反応性ホットメルト接着剤は、硬化物のゴム弾性を高め、耐衝撃性をより向上させる観点から、熱可塑性ポリマーをさらに含有していてもよい。熱可塑性ポリマーとしては、例えば、ポリウレタン、エチレン系共重合体、プロピレン系共重合体、塩化ビニル系共重合体、アクリル共重合体、スチレンー共役ジエンブロック共重合体等が挙げられる。

[0044] 反応性ホットメルト接着剤は、硬化物により強固な接着性を付与する観点から、粘着付与樹脂をさらに含有していてもよい。粘着付与樹脂としては、例えば、ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペン樹脂、石油樹脂、水添石油樹脂、クマロン樹脂、ケトン樹脂、スチレン樹脂、変性スチレン樹脂、キシレン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0045] 反応性ホットメルト接着剤は、必要に応じて、酸化防止剤、顔料、紫外線吸収剤、界面活性剤、難燃剤、シランカップリング剤、充填剤等の成分を含有していてもよい。

[0046] 反応性ホットメルト接着剤の硬化物を得る方法は、特に制限されない。例えば、温度２０℃～３０℃、相対湿度４０％～６０％の環境下でウレタンプレポリマーの硬化反応を生じさせ、硬化物を得てもよい。

[0047] 塗布時の作業性の観点からは、反応性ホットメルト接着剤の１２０℃における回転粘度計を用いて測定される粘度は２０Pa・s以下であることが好ましく、１５Pa・s以下であることがより好ましく、１０Pa・s以下であることがさらに好ましい。反応性ホットメルト接着剤の１２０℃における回転粘度計を用いて測定される粘度の下限值は限定されないが、例えば、１Pa・s以上であってよい。

[0048] 本開示の反応性ホットメルト接着剤は、使用前は固体の状態である。固体

の状態である反応性ホットメルト接着剤の形態は、特に制限されない。例えば、ペレット状、ブロック状、粉末状、シート状等であってもよい。

[0049] 本開示の反応性ホットメルト接着剤は、常温で固体であり、使用の際に加熱して液状化させる。液状化した反応性ホットメルト接着剤を対象物に付与する方法は、特に制限されない。例えば、液状化した反応性ホットメルト接着剤をディスペンサー等を用いて対象物に接触させてもよく、接着剤シートなどの液状化していない反応性ホットメルト接着剤を対象物に接触させた状態で加熱して液状化させてもよい。

[0050] 本開示の反応性ホットメルト接着剤は、硬化後の伸縮性に優れている。したがって、本開示の反応性ホットメルト接着剤は伸縮性を有する物体を接着するための接着剤として有用である。

伸縮性を有する物体の材質は特に制限されない。例えば、天然繊維、合成繊維、プラスチック等であってもよい。

ある実施態様では、伸縮性を有する物体は編地、織物等の布帛であってもよく、衣料品用の布帛であってもよい。

[0051] <構造体>

本開示の構造体は、伸縮性を有する2以上の物体と、前記2以上の物体を接着している上述した反応性ホットメルト接着剤の硬化物と、を備える構造体である。

[0052] 本開示の構造体において、2以上の物体を接着している反応性ホットメルト接着剤の硬化物は優れた伸縮性を示す。

伸縮性を有する物体の材質は特に制限されない。例えば、天然繊維、合成繊維、プラスチック等であってもよい。

ある実施態様では、伸縮性を有する物体は編地、織物、不織布等の布帛であってもよく、衣料品用の布帛であってもよい。

[0053] 本開示の構造体を作製する方法は、特に制限されない。例えば、一方の物体の所定の領域に加熱した反応性ホットメルト接着剤を接触させ、もう一方の物体を反応性ホットメルト接着剤に接触させ、この状態で反応性ホットメ

ルト接着剤を冷却固化させる。次いで、反応性ホットメルト接着剤に含まれるウレタンプレポリマーの硬化反応を生じさせる。これにより、2以上の物体が反応性ホットメルト接着剤の硬化物で接着された構造体を得ることができる。

実施例

[0054] 以下に、本開示を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0055] <組成物の調製>

ウレタンプレポリマーの原料としてのポリオールを表1に示す配合量（質量部）で反応容器に加えて混合した。次いで、ポリイソシアネートを表1に示す配合量（質量部）で反応容器にさらに加えて混合し、110℃で1時間反応させた。その後、さらに110℃で1時間減圧脱泡撹拌することによって、ウレタンプレポリマーを含む組成物を得た。

[0056] [表1]

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
ポリオール1	0	48	48	48	48	48	68	68	78	88
ポリオール2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ポリオール3	98	50	40	30	50	50	0	30	20	10
ポリオール4	0	0	10	20	0	0	0	0	0	0
ポリオール5	0	0	0	0	0	0	30	0	0	0
ポリイソシアネート	12.1	16.8	16.8	16.7	19	22	22	22	22	22
NCO/OH	1.9	1.7	1.7	1.7	1.9	2.2	1.9	1.9	1.8	1.7
芳香環比率（質量%）	7.5	17	17	17	18	19	22	22	23	25
ガラス転移温度（℃）	-30	2	-6	2	4	2	14	18	26	32
伸長力減衰率（%）	85	89	85	85	90	80	87	88	67	27

[0057] 表1に示すポリオール及びポリイソシアネートの詳細は、下記の通りである。

ポリオール1：ジカルボン酸（イソフタル酸およびアジピン酸）とジオール（エチレングリコールおよびネオペンチルグリコール）とを主成分とする、芳香環を有する非晶性ポリエステルポリオール（水酸基数：2、数平均分子量：2000、芳香環を有する化合物に由来する構成単位の含有量：25モル%（非晶性ポリエステルポリオールを構成する構成単位全量基準）、5

0 モル％（ジカルボン酸に由来する構成単位全量基準））

ポリオール 2：芳香環を有する結晶性ポリエーテルポリオール（ビスフェノール A・PO 系）（株式会社 ADEKA 製、商品名：BPX-11、水酸基数：2、融点：3℃）

ポリオール 3：ジカルボン酸（アジピン酸）とジオール（1,4-ブタンジオールおよびネオペンチルグリコール）とを主成分とする、芳香環を有しない非晶性ポリエステルポリオール（水酸基数：2、数平均分子量：5000）

ポリオール 4：ジカルボン酸（アジピン酸）とジオール（1,6-ヘキサジオール）とを主成分とする、芳香環を有しない結晶性ポリエステルポリオール（水酸基数：2、数平均分子量：5500）

ポリオール 5：ジカルボン酸（アジピン酸）とジオール（メチルペンタンジオール）とを主成分とする、芳香環を有しない非晶性ポリエステルポリオール（水酸基数：2、数平均分子量：4000）

ポリイソシアネート：ジフェニルメタンジイソシアネート（東ソー株式会社製、商品名：ミリオネート MT、イソシアネート基数：2）

[0058]（ガラス転移温度）

ウレタンプレポリマーのガラス転移温度は、動的粘弾性測定（DMA：Dynamic Mechanical Analysis）により、下記の条件に従い測定したときの $\tan \delta$ のピークトップ温度とした。

試験装置：TA instruments 社製 RSA-G2

試験モード：引張り

試験温度：-100℃～250℃

昇温速度：5℃/min

周波数：1 Hz

ひずみ：0.05%

雰囲気：窒素中

[0059]（伸長力減衰率）

調製した組成物から厚みが約100 μ mの硬化皮膜を形成し、ダンベル1号型の試験片を作製した。この試験片を用いてJIS L 1096:2010（織物及び編物の生地試験方法）に準拠する繰返し定速伸長法により、伸長力減衰率（%）を測定した。具体的には、試験片の両端を引張試験機の掴み具で掴み（掴み間隔：100mm）、引張速度300mm/分で試験片の伸び率が40%になるまで試験片を伸長させた（工程1）。次いで、同じ引張速度で掴み具をもとの位置に戻した（工程2）。工程1において試験片の伸び率が30%となるときの荷重（荷重1）と、工程2において試験片の伸び率が30%となるときの荷重（荷重2）とから、下記式により試験片の伸長力減衰率（%）を求めた。結果を表1に示す。

$$\text{伸長力減衰率（\%）} = (\text{荷重2} / \text{荷重1}) \times 100$$

[0060] 表1に示すように、本開示の反応性ホットメルト接着剤の条件を満たす実施例1～6の組成物は、本開示の反応性ホットメルト接着剤の条件を満たさない比較例1、2の組成物に比べて硬化皮膜の伸長力減衰率が大きく、優れた伸縮性を示した。

[0061] 日本国特許出願第2022-200325号の開示は、その全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に援用されて取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタンプレポリマーを含み、下記条件 A 又は条件 B の少なくともいずれかを満たす、反応性ホットメルト接着剤。
- 条件 A：ウレタンプレポリマー全量に占める芳香環の割合が 22 質量％以下である
- 条件 B：硬化状態でのガラス転移温度が 25℃以下である
- [請求項2] 前記ウレタンプレポリマーのポリオールに由来する構造単位に占める非晶性ポリオールに由来する構造単位の割合が 70 質量％以上である、請求項 1 に記載の反応性ホットメルト接着剤。
- [請求項3] 前記ウレタンプレポリマーの原料として使用するポリオールの水酸基（OH）に対するポリイソシアネートのイソシアネート基（NCO）の当量比（NCO／OH）は 2.0 以下である、請求項 1 に記載の反応性ホットメルト接着剤。
- [請求項4] 伸縮性を有する物体を接着するための、請求項 1 に記載の反応性ホットメルト接着剤。
- [請求項5] 伸縮性を有する 2 以上の物体と、前記 2 以上の物体を接着している請求項 1 ～請求項 4 のいずれか 1 項に記載の反応性ホットメルト接着剤の硬化物と、を備える構造体。
- [請求項6] 前記 2 以上の物体は布帛である、請求項 5 に記載の構造体。
- [請求項7] 衣料品である、請求項 5 に記載の構造体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044502

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C09J 175/04**(2006.01)i; **D06M 17/00**(2006.01)i; **D06M 17/10**(2006.01)i

FI: C09J175/04; D06M17/10; D06M17/00 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09J175/00-175/16; D06M17/00; D06M17/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/138893 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 18 July 2019 (2019-07-18) claims 1-5, paragraphs [0025], [0048], [0054]-[0056], table 1, examples 1-6	1-7
X	JP 2003-138243 A (NIPPON POLYURETHANE IND CO LTD) 14 May 2003 (2003-05-14) claims 1-2, paragraphs [0043], [0045], table 1, examples 1, 4	1-7
X	US 2021/0171812 A1 (HENKEL AG & CO. KGAA) 10 June 2021 (2021-06-10) claims 1, 12, examples, table 1	1-7
X	CN 114989772 A (WUXI BOJIN POLYMER RES AND DEVELOPMENT CO LTD) 02 September 2022 (2022-09-02) claims 1, 10, paragraphs [0049]-[0057], example 1	1-7
X	JP 2020-33405 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 05 March 2020 (2020-03-05) claim 1, paragraphs [0044]-[0050], table 1, fig. 1	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 February 2024

Date of mailing of the international search report

05 March 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/044502

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-203008 A (ASAHI KASEI FIBERS CORPORATION) 16 September 2010 (2010-09-16) claim 1, paragraphs [0031], [0033], table 1	1-7
P, X	JP 2023-16602 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 02 February 2023 (2023-02-02) claim 1, paragraphs [0009], [0036], [0051]-[0056], [0068], table 1, examples 1-10	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/044502

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/138893	A1	18 July 2019	TW 201934702 A	
JP	2003-138243	A	14 May 2003	(Family: none)	
US	2021/0171812	A1	10 June 2021	WO 2020/037581 A1	
				EP 3841177 A1	
				CN 112601792 A	
				KR 10-2021-0049796 A	
				TW 202020093 A	
CN	114989772	A	02 September 2022	(Family: none)	
JP	2020-33405	A	05 March 2020	(Family: none)	
JP	2010-203008	A	16 September 2010	(Family: none)	
JP	2023-16602	A	02 February 2023	WO 2023/002992 A1	
				TW 202305083 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 175/04(2006.01)i; D06M 17/00(2006.01)i; D06M 17/10(2006.01)i FI: C09J175/04; D06M17/10; D06M17/00 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C09J175/00-175/16; D06M17/00; D06M17/10 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/138893 A1（日立化成株式会社）18.07.2019（2019-07-18） 請求項1-5、[0025][0048][0054]-[0056]、表1、実施例1-6	1-7
X	JP 2003-138243 A（日本ポリウレタン工業株式会社）14.05.2003（2003-05-14） 請求項1-2、[0043][0045]、表1、実施例1,4	1-7
X	US 2021/0171812 A1（HENKEL AG & CO. KGAA）10.06.2021（2021-06-10） Claims 1,12、Examples、TABLE 1	1-7
X	CN 114989772 A（WUXI BOJIN POLYMER RES AND DEVELOPMENT CO LTD）02.09.2022 （2022-09-02） 請求項1,10、[0049]-[0057]、実施例1	1-7
X	JP 2020-33405 A（日立化成株式会社）05.03.2020（2020-03-05） 請求項1、[0044]-[0050]、表1、図1	1-3
A	JP 2010-203008 A（旭化成せんい株式会社）16.09.2010（2010-09-16） 請求項1、[0031][0033]、表1	1-7
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “I” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.02.2024	国際調査報告の発送日 05.03.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 澤村 茂実 4Z 9158 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, X	JP 2023-16602 A (大日精化工業株式会社) 02.02.2023 (2023 - 02 - 02) 請求項1、[0009][0036][0051]-[0056][0068]、表1、実施例1-10	1-7

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/044502

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/138893	A1	18.07.2019	TW	201934702	A	
JP	2003-138243	A	14.05.2003	(ファミリーなし)			
US	2021/0171812	A1	10.06.2021	WO	2020/037581	A1	
				EP	3841177	A1	
				CN	112601792	A	
				KR	10-2021-0049796	A	
				TW	202020093	A	
CN	114989772	A	02.09.2022	(ファミリーなし)			
JP	2020-33405	A	05.03.2020	(ファミリーなし)			
JP	2010-203008	A	16.09.2010	(ファミリーなし)			
JP	2023-16602	A	02.02.2023	WO	2023/002992	A1	
				TW	202305083	A	