

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成17年6月23日(2005.6.23)

【公開番号】特開2003-105194(P2003-105194A)

【公開日】平成15年4月9日(2003.4.9)

【出願番号】特願2002-202021(P2002-202021)

【国際特許分類第7版】

C 08 L 75/04

C 08 G 18/65

C 08 G 81/02

C 08 K 5/13

C 08 K 5/49

C 08 K 5/57

C 09 J 11/06

C 09 J 153/02

C 09 J 175/06

// C 08 J 5/00

【F I】

C 08 L 75/04

A

C 08 G 81/02

C 08 K 5/13

C 08 K 5/49

C 08 K 5/57

C 09 J 11/06

C 09 J 153/02

C 09 J 175/06

C 08 J 5/00

C F F

【手続補正書】

【提出日】平成16年9月24日(2004.9.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

上記した高分子ポリオールの数平均分子量は、500～10,000の範囲内であることが必要である。かかる数平均分子量を有する高分子ポリオールからなるポリウレタンブロック(口)を有するブロック共重合体(a)を使用することにより、非粘着性、溶融成形性、溶融接着性などの物性に優れた熱可塑性重合体組成物を確実に得ることができる。高分子ポリオールの数平均分子量は、700～8,000の範囲内であることが好ましく、800～5,000の範囲内であることがより好ましい。なお、本明細書でいう高分子ポリオールの数平均分子量は、JIS K-1557に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

官能基含有ブロック共重合体の製造方法は、何ら限定されるものではないが、例えば、アニオン重合やカチオン重合などのイオン重合法、シングルサイト重合法、ラジカル重合法などにより製造することができる。アニオン重合法による場合は、例えば、アルキルリチウム化合物などを重合開始剤として用いて、n-ヘキサンやシクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中で、芳香族ビニル化合物、共役ジエン化合物を逐次重合させ、所望の分子構造および分子量に達した時点で、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ステレンオキサイド等のオキシラン骨格を有する化合物；-カブロラクトン、-プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン(ピバロラクトン)、メチルバレロラクトン等のラクトン化合物などを付加させ、次いで、アルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素含有化合物を添加して重合を停止させることにより製造することができる。そして、得られたブロック共重合体を、好ましくは、n-ヘキサン、シクロヘキサンなどの不活性有機溶媒中でアルキルアルミニウム化合物とコバルト、ニッケル等からなるチーグラー触媒などの水素添加反応触媒の存在下に、反応温度20～150、水素圧力1～150kg/cm²の条件下で水素添加することによって、水素添加物としてもよい。また、所望により、水素添加前または水素添加後のブロック共重合体を、無水マレイン酸等によって変性してもよい。官能基含有ブロック共重合体は、その製造工程にもよるが、芳香族ビニル化合物系重合体ブロックと共にジエン系重合体ブロックを有し、上記した官能基を有していないブロック共重合体を包含し得る。

官能基含有ブロック共重合体としては、市販されているものを使用することも可能である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

官能基含有ブロック共重合体の数平均分子量は、15,000～300,000の範囲内であることが好ましく、20,000～100,000の範囲内であることがより好ましい。なお、官能基含有ブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)により標準ポリスチレン換算で測定した値である。

また、官能基含有ブロック共重合体の230、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は、0.01～100g/10分の範囲内であることが好ましい。かかるメルトフローレート(MFR)を有する官能基含有ブロック共重合体を使用することにより、非粘着性、溶融成形性、溶融接着性などの物性が優れる熱可塑性重合体組成物を得ることができる。官能基含有ブロック共重合体の230、2.16kg荷重下で測定したメルトフローレート(MFR)は、0.05～80g/10分の範囲内であることがより好ましい。なお、官能基含有ブロック共重合体のメルトフローレート(MFR)は、ASTM D-1238に準拠して測定した値である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0111】

積層構造体(イ)、積層構造体(ロ)および積層構造体(ハ)の製造法としては、何ら限定されるものではないが、例えば、

[1]樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物および樹脂層(B)用の重合体を用いるか[積層構造体(イ)を製造する場合]、樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合

体組成物および樹脂層(C)用の重合体を用いるか[積層構造体(口)を製造する場合]、または樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物、樹脂層(B)用の重合体および樹脂層(C)用の重合体を用いて[積層構造体(ハ)を製造する場合]、それらを溶融共押出成形して、押出成形と同時に積層させて積層構造体を製造する方法；

[2] 樹脂層(B)および樹脂層(C)を構成するフィルム、シート、その他の成形品を射出成形や押出成形などにより予め製造しておき、樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融押出成形しながら予め製造しておいた樹脂層(B)用の成形品および／または樹脂層(C)用の成形品と積層して一体化させて積層構造体を製造する方法；

[3] 樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物、樹脂層(B)を構成する重合体、樹脂層(C)を構成する重合体を用いて、射出成形や押出成形などによりそれぞれの重合体よりなるフィルム、シート、その他の成形品を予め製造しておき、予め成形した樹脂層(A)を構成する成形品と樹脂層(B)または樹脂層(C)を構成する成形品を積層した後、または予め成形した樹脂層(B)を構成する成形品、樹脂層(A)を構成する成形品および樹脂層(C)を構成する成形品をこの順序で積層した後、高周波接着装置や加熱溶封機(ヒートシーラ)などを用いて加熱下に接着、一体化して、積層構造体を製造する方法；

[4] 樹脂層(B)および／または樹脂層(C)を構成する成形品を射出成形や押出成形などにより予め製造し、それを金型内に配置(インサート)しておき、そこに樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融下に充填し、接着、一体化させて、積層構造体を製造する方法；

[5] 樹脂層(B)を構成する重合体、樹脂層(C)を構成する重合体を用いて、射出成形や押出成形などによりそれぞれの重合体よりなるフィルム、シート、その他の成形品を予め製造しておき、樹脂層(B)を構成する成形品および樹脂層(C)を構成する成形品の一方に本発明の熱可塑性重合体組成物の溶液を塗布した後、樹脂層(B)／樹脂層(A)／樹脂層(C)の順序になるように積層し、有機溶剤を蒸発させて接着、一体化して、積層構造体を製造する方法；

[6] 射出成形や押出成形などにより樹脂層(B)を構成するフィルム、シート、その他の成形品を予め製造し、次いで樹脂層(A)用の本発明の熱可塑性重合体組成物を溶融押出成形しながら積層一体化して積層構造体(イ)を製造し、得られた積層構造体(イ)に塗料用や接着剤用に変性された前記極性樹脂を塗布した後、乾燥、硬化などにより接着、一体化して樹脂層(C)を形成することにより、積層構造体(ハ)を製造する方法；などを挙げることができる。

【手続補正 5 】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 2】

上記した[1]～[4]の場合には、有機溶剤を使用することなく、溶融した樹脂層(A)によって、樹脂層(A)と樹脂層(B)の間、または樹脂層(A)と樹脂層(C)の間の接着、一体化を行うことができるので、有機溶剤による自然環境の破壊や、作業環境の悪化、溶剤の回収などの問題や手間を生ずることなく、目的とする積層構造体を製造することができる。

また、上記した[5]の場合には、有機溶剤を使用するものの、樹脂層(B)の表面に対し、プライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの活性化処理を施す手間を省くことができるので、目的とする積層構造体を効率的に製造することができる。

さらに、上記した[6]の場合には、溶融した樹脂層(A)によって樹脂層(A)と樹脂層(B)の間を接着、一体化するので、樹脂層(B)の表面に対し、プライマー処理、コロナ放電処理、プラズマ処理などの活性化処理を施す手間を省くことができ、作業の効率化が図れる。また、有機溶剤を使用しないので、自然環境の破壊や、作業環境の悪化、

溶剤の回収などの問題や手間を削減することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0127

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0127】

実施例1

(1) (熱可塑性重合体組成物の製造)

ジブチルスズジアセテート(CAT-1)を10ppm含有する高分子ポリオール(POH-1)、鎖伸長剤(BD)および有機ジイソシアネート化合物(MDI)を、POH-1:BD:MDIのモル比が1.0:3.5:4.5(窒素原子含有率は4.3重量%)で、かつこれらの合計供給量が90g/分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュー型押出機(30mm、L/D=36;加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた)の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260の連続溶融重合でポリウレタン形成反応を実施した。官能基含有ブロック共重合体(TPS-1)を110g/分となるようにして上記の二軸スクリュー型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記のポリウレタン形成反応による反応混合物と反応させた。

次に、上記の二軸スクリュー型押出機の後部にジステアリルホスフェート(INACT)を添加(供給量:0.013g/分)し、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80度4時間除湿乾燥することにより、熱可塑性重合体組成物1を得た。熱可塑性重合体組成物1の溶融粘度を上記した方法で測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求めたところ、下記の表1に示すとおりであった。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0130

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0130】

実施例2

高分子ポリオール(POH-2)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)、官能基含有ブロック共重合体(TPS-2)、CAT-1(化合物(b))およびINACT(化合物(c))を、下記の表1に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物2を製造した。熱可塑性重合体組成物2について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表1に示す。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0133

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0133】

実施例3

高分子ポリオール(POH-1)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)、官能基含有ブロック共重合体(TPS-1)、CAT-1(化合物(b))およびINACT(化合物(c))を、下記の表1に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物3を製造した。熱可塑性重合体組成物3について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表1に示す。

【手続補正 9】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0136**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0136】****比較例 1**

高分子ポリオール（P O H - 1）、鎖伸長剤（B D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 1）およびC A T - 1（化合物（b））を下記の表 1 に示す割合で使用し、I N A C T（化合物（c））を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物 C 1 を製造した。熱可塑性重合体組成物 C 1 について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【手続補正 10】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0139**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0139】****比較例 2**

高分子ポリオール（P O H - 2）、鎖伸長剤（B D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 1）およびI N A C T（化合物（c））を下記の表 1 に示す割合で使用し、C A T - 1（化合物（b））を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物 C 2 を製造した。熱可塑性重合体組成物 C 2 について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【手続補正 11】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0142**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0142】****比較例 3**

高分子ポリオール（P O H - 1）、鎖伸長剤（B D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 2）、C A T - 1（化合物（b））およびI N A C T（化合物（c））を、下記の表 1 に示す割合で使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物 C 3 を製造した。熱可塑性重合体組成物 C 3 について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表 1 に示す。

【手続補正 12】**【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0146**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0146】****実施例 4**

高分子ポリオール（P O H - 3）、鎖伸長剤（B D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 1）、C A T - 1（化合物（b））およびI N A C T（化合物（c））を、下記の表 2 に示す割合で使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物 4 を製造した。熱可塑性重合体組成物 4 に

ついて、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表2に示す。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0149】

実施例5

高分子ポリオール(POH-3)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)、官能基含有ブロック共重合体(TPS-2)、CAT-1(化合物(b))およびINACT(化合物(c))を、下記の表2に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物5を製造した。熱可塑性重合体組成物5について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表2に示す。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0152

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0152】

比較例4

高分子ポリオール(POH-3)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)、官能基含有ブロック共重合体(TPS-1)およびCAT-1(化合物(b))を下記の表2に示す割合で使用し、INACT(化合物(c))を使用しなかったこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物C4を製造した。熱可塑性重合体組成物C4について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表2に示す。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0155】

比較例5

高分子ポリオール(POH-3)、鎖伸長剤(BD)、有機ジイソシアネート化合物(MDI)、官能基含有ブロック共重合体(TPS-2)、CAT-1(化合物(b))およびINACT(化合物(c))を、下記の表2に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物C5を製造した。熱可塑性重合体組成物C5について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率(a_2 / a_1)を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表2に示す。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0157】

比較例6

(1) CAT-1(化合物(b))を50ppm、およびINACT(化合物(c))を285ppm含有する高分子ポリオール(POH-3)、鎖伸長剤(BD)および有機ジ

イソシアネート化合物（MDI）を、POH-3 : BD : MDIのモル比が1.0 : 2.6 : 3.6（窒素原子含有率は3.2重量%）で、かつこれらの合計供給量が110g / 分となるようにして同軸方向に回転する二軸スクリュー型押出機（30mm、L/D = 36；加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260で連続溶融重合を実施した。官能基含有ブロック共重合体（TPS-2）を90g / 分となるようにして上記の二軸スクリュー型押出機の加熱ゾーンの中央部に連続供給し、上記の反応混合物と反応させ、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80で4時間除湿乾燥することにより、熱可塑性重合体組成物C6を得た。熱可塑性重合体組成物C6の溶融粘度を上記した方法で測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表2に示す。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0162

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0162】

実施例6

(1) 官能基含有ブロック共重合体（TPS-1）〔供給量：110g / 分〕、CAT-1（化合物（b））を10ppm含有する高分子ポリオール（POH-1）、鎖伸長剤（BD）および有機ジイソシアネート化合物（MDI）〔POH-1 : BD : MDI = 1.0 : 3.5 : 4.5（モル比、窒素原子含有率は4.3重量%）；POH-1、BDおよびMDIの合計供給量：90g / 分〕を同軸方向に回転する二軸スクリュー型押出機（30mm、L/D = 36；加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260の連続溶融重合でポリウレタン形成反応を実施した。

次に、上記の二軸スクリュー型押出機の後部にINACT（化合物（c））を添加（供給量：0.003g / 分）し、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80で4時間除湿乾燥することにより、熱可塑性重合体組成物6を得た。熱可塑性重合体組成物6の溶融粘度を上記した方法で測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表3に示す。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0166

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0166】

(2) 热可塑性重合体組成物の製造

官能基含有ブロック共重合体（TPS-2）〔供給量：110g / 分〕および上記（1）で得られた熱可塑性ポリウレタン（供給量：90g / 分）を同軸方向に回転する二軸スクリュー型押出機（30mm、L/D = 36；加熱ゾーンは前部、中央部、後部の3つの帯域に分けた）の加熱ゾーンの前部に連続供給して、260で反応させた。

次に、上記の二軸スクリュー型押出機の後部にINACT（化合物（c））を添加（供給量：0.01g / 分）し、得られた溶融物をストランド状で水中に連続的に押し出し、次いでペレタイザーで切断し、ペレットを得た。得られたペレットを80で4時間除湿乾燥することにより、熱可塑性重合体組成物7を得た。熱可塑性重合体組成物7について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表3に示す。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0172

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0172】

実施例8

高分子ポリオール（P O H - 2）、鎖伸長剤（B D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 3）、C A T - 1（化合物（b））およびI N A C T（化合物（c））を、下記の表4に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により熱可塑性重合体組成物8を製造した。得られた熱可塑性重合体組成物8について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表4に示す。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0174

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0174】

実施例9

高分子ポリオール（P O H - 1）、鎖伸長剤（M P D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 3）、C A T - 1（化合物（b））およびI N A C T（化合物（c））を、下記の表4に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物9を製造した。熱可塑性重合体組成物9について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表4に示す。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0176

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0176】

実施例10

高分子ポリオール（P O H - 2）、鎖伸長剤（B D）、有機ジイソシアネート化合物（M D I）、官能基含有ブロック共重合体（T P S - 2）、C A T - 2（化合物（b））およびI N A C T（化合物（c））を、下記の表4に示す割合で使用したこと以外は実施例1と同様の方法により、熱可塑性重合体組成物10を製造した。得られた熱可塑性重合体組成物10について、上記した方法により溶融粘度を測定し、溶融粘度比率（ a_2 / a_1 ）を求め、溶融滞留安定性を評価した。結果を表4に示す。