

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6078644号  
(P6078644)

(45) 発行日 平成29年2月8日(2017.2.8)

(24) 登録日 平成29年1月20日(2017.1.20)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 201/10 (2006.01)

C O 9 J 201/10

C O 9 J 11/06 (2006.01)

C O 9 J 11/06

請求項の数 15 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2015-524326 (P2015-524326)  
 (86) (22) 出願日 平成25年7月18日 (2013.7.18)  
 (65) 公表番号 特表2015-527441 (P2015-527441A)  
 (43) 公表日 平成27年9月17日 (2015.9.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/US2013/050977  
 (87) 国際公開番号 W02014/018349  
 (87) 国際公開日 平成26年1月30日 (2014.1.30)  
 審査請求日 平成28年7月15日 (2016.7.15)  
 (31) 優先権主張番号 61/674,884  
 (32) 優先日 平成24年7月24日 (2012.7.24)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 61/738,644  
 (32) 優先日 平成24年12月18日 (2012.12.18)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(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 40589 デュッセ  
 ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67  
 (74) 代理人 100106297  
 弁理士 伊藤 克博  
 (74) 代理人 100129610  
 弁理士 小野 暁子  
 (72) 発明者 スエン, ウー  
 アメリカ合衆国 08822 コネチカッ  
 ト州 フレミントン ジョンストン ドラ  
 イブ 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

シラン変性ポリマー、0.1重量%～15重量%の酸官能性ワックス、およびアミノシラン接着促進剤を含み、酸官能性ワックス由来の酸官能基とアミノシランのアミノ官能基とのモル比(R)が1.8以下であるシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

酸官能性ワックス由来の酸官能基とアミノシランのアミノ官能基とのモル比(R)が0.3～1.2である、請求項1に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】

イソシアネート官能基を含まない、請求項1または2に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 4】

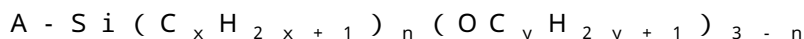
ロジンエステル、芳香族粘着付与剤およびこれらの混合物から選択される1種または複数の粘着付与剤；1種または複数のアクリルポリマー；および1種または複数の触媒をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 5】

シラン変性ポリマーが、室温で液体であり、かつ下式を有する少なくとも1つのシリル基を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

10

20

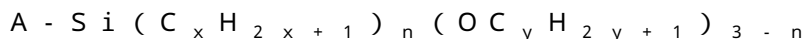


(式中、Aはシラン変性ポリマー主鎖への結合であり；xは1～12であり；yは1～12であり；nは0、1または2である。)

【請求項6】

シラン変性ポリマーが、それぞれ独立して下式を有する複数の末端シリル基を含み、前記シラン変性液状ポリマーのシリル基が末端官能基化されている、請求項1～5のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

10



(式中、Aはポリマー主鎖への結合であり；xは1～12であり；yは1～12であり；nは0、1または2である。)

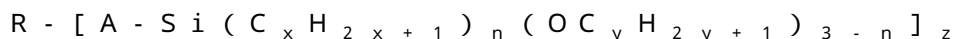
【請求項7】

シラン変性ポリマーが、ポリウレタン、ポリエーテル、ポリエステル、ポリアクリレートおよびポリオレフィンから選択される主鎖構造を有する、請求項1～6のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項8】

シラン変性ポリマーが、下式を有する、請求項1～7のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

20



(式中、Rは、ケイ素原子を含まないシラン変性ポリマーの有機主鎖であり、Aはシラン基をポリマー主鎖Rに連結する結合であり、n=0、1または2であり；xおよびyは、独立して1～12の数であり；zは、1以上である。)

【請求項9】

シラン変性ポリマーが、それぞれ独立して下式を有する複数のテレケリックシリル基を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

30



(式中、Aはポリマー主鎖への結合であり；xは1～12であり；yは1～12であり；nは0、1または2である。)

【請求項10】

完全にまたは部分的に水素化されたロジンエステルからなる群より選択されるロジン粘着付与剤をさらに含む、請求項1～9のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項11】

40

-メチルスチレン樹脂、C<sub>9</sub>炭化水素樹脂、脂肪族変性芳香族C<sub>9</sub>炭化水素樹脂、フェノール変性芳香族樹脂、C<sub>9</sub>芳香族ノレフィン由来脂肪族樹脂、およびこれらの混合物からなる群より選択される芳香族粘着付与剤をさらに含む、請求項1～10のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項12】

シラン変性ポリマーが低弾性シラン変性液状ポリマーである、請求項1～11のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項13】

水および溶剤を含まない、請求項1～12のいずれか1項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

50

## 【請求項 1 4】

酸官能性ワックスがマレイン化ワックスである、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 1 5】

酸官能性ワックスがポリオレフィンワックスである、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、改善されたグリーン強度を有するシラン反応性ホットメルト接着剤組成物、そのような接着剤の製造およびそのような接着剤の使用に関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

ホットメルト接着剤組成物は室温において固体であるが、熱を加えると、液体または流体状態に溶融し、その溶融形態において基材に塗布される。冷却すると、接着剤組成物はその固体形態を取り戻す。接着剤組成物を冷却した際に形成された硬質相があらゆる凝集力（強度、靱性、耐熱クリープ性）を最終的な接着剤に付与する。ホットメルト接着剤組成物は熱可塑性であり、繰り返し流体状態に加熱および固体状態に冷却することができる。ホットメルト接着剤組成物は水や溶剤を含まない。

## 【0003】

20

硬化性または反応性ホットメルト接着剤組成物もまた室温において固体であり、熱を加えると、液体または流体状態に溶融し、その溶融形態において基材に塗布される。冷却すると、接着剤組成物はその固体形態を取り戻す。接着剤組成物を冷却し硬化前に形成された硬質相が、初期またはグリーン強度を接着剤に付与する。接着剤組成物は、水分への曝露など、適切な条件にさらされると、化学的な架橋反応により硬化しうる。硬化前は、接着剤組成物は熱可塑性のままであり、再溶融および再固化することができる。硬化すると、接着剤組成物は不可逆の固体形態になり、もはや熱可塑性ではなくなる。架橋した接着剤組成物は、最終的な接着剤にさらなる強度、靱性、耐熱クリープ性をもたらす。ホットメルト硬化性接着剤組成物は、非硬化性ホットメルト接着剤組成物に比べてより高い強度および耐熱性をもたらすことができる。

30

## 【0004】

固化しているが未架橋であるような、冷却した反応性ホットメルト接着剤組成物が、部品を迅速に接着することができる能力を、グリーン強度と呼ぶ。グリーン強度を迅速に発現する接着剤組成物は、接着された部品をさらに迅速に処理できるので、工業使用において望ましい。反応性ホットメルト接着剤組成物は水分と反応し続け、その結果、部品間の接着の強度は上昇し続けることになる。高い硬化強度は、応力を加えられた部品の接着を可能にするので、工業使用において望ましい。ローラ塗工などのいくつかの適用例では、接着剤組成物は、ローラ塗工装置のタンク内で溶融され、ローラにより基材に薄膜として塗布される。ローラ塗工装置内で溶融した接着剤組成物は、空気中の水分と反応し、架橋し始める。やがて、部分的に架橋した接着剤組成物を除去し、装置を清掃できるように、装置を運転停止しなければならない点まで、架橋が進行する。部分的に架橋した接着剤組成物を清掃し損ねると、塗布不良につながり、最終的には組成物が装置内で完全に硬化および固化してしまい、装置の運転停止および徹底的な分解が必要となりうる。したがって、長い可使用時間が望ましい。いくつかの接着剤組成物では、塗工されたばかりの基材が塗布装置から離れる際に、塗工された基材と装置との間に糸を形成することもある。これらの熱い接着剤の糸は、装置に蓄積し、清掃を必要とするので望ましくない。したがって、糸引きを最小化することが望ましい。これらの要件は矛盾している。迅速に架橋して硬化強度を得る接着剤組成物は、短い可使用時間を有することになる。ゆっくりと架橋する接着剤組成物は、長い可使用時間を有するが、強度の発現がより遅くなり、以後の業務工程を遅らせる。グリーン強度、硬化強度、可使用時間および糸引き性の工業的に望ましい組合せを

40

50

有する１つの反応性ホットメルト接着剤組成物を見出すのは困難でありうる。

【０００５】

反応性ホットメルトの大部分は、湿気硬化性ウレタンホットメルト組成物である。ウレタンホットメルト組成物の反応性成分は、表面または空気中の水分と反応して鎖延長して新たなポリウレタンポリマーを形成するウレタン基および反応性イソシアネート基を含有するイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーから主になる。ポリウレタンプレポリマーは、通常、ジオールをジイソシアネートと反応させることによって得られる。冷却の際、ポリウレタンプレポリマー中のイソシアネート基は、環境からの水分と反応して、架橋した不可逆の固体接着剤を形成する。

【０００６】

10

湿気硬化性ウレタンホットメルト接着剤組成物は、いくつかの不利な点を有する。１つの不利な点は、ポリイソシアネート、より具体的には、より揮発性の高いジイソシアネートの残留モノマー分である。いくつかの湿気硬化性ウレタンホットメルト接着剤組成物は、かなりの量の未反応のモノマー性ジイソシアネートを含有することがある。ホットメルト塗布温度（通常、１００～１７０）において、モノマー性ジイソシアネートは、かなりの蒸気圧を有し、気体形態で一部は放出されうる。イソシアネート蒸気には毒性、刺激性がありえ、感作効果を有するので、塗布工程において予防策をとらなければならない。

【０００７】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物が開発され、イソシアネート反応性ホットメルト組成物に代わるものとなった。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物もまた、室温で固体であり、熱を加えた際、液体または流体状態に熔融し、その熔融形態において基材に塗布される。冷却した際、組成物はその固体形態を取り戻す。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、空気中などの水分にさらされたときシロキサン結合を形成する湿気反応性シラン基を含むシラン変性ポリマーをベースとしている。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、良好な硬化接着をもたらし、イソシアネートが存在しないため、イソシアネートモノマー蒸気の放出に対する懸念がない。しかしながら、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物よりも、グリーン強度を発現するのが遅い。

20

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

グリーン強度の迅速な発現、長い可使用時間および高い最終（硬化）強度を含む、工業用途に望ましい特性の組合せを有するシラン反応性ホットメルト接着剤組成物が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

シラン変性ポリマーおよび有効量の酸官能性ワックスを含むシラン反応性ホットメルト接着剤組成物が、より迅速にグリーン強度を発現し、酸官能性ワックスを含まない同じシラン変性ホットメルト接着剤組成物と比べて長い可使用時間を有することが発見された。一実施形態は、シラン変性ポリマーと、有効量の酸官能性ワックスと、シラン接着促進剤とを含むシラン反応性ホットメルト接着剤組成物に関する。

40

【００１０】

別の実施形態は、有効量の酸官能性ワックスを添加することにより、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物でのグリーン強度の発現を増強する方法に関する。

【００１１】

別の実施形態は、材料同士を接着するための方法であって、  
熔融形態のシラン反応性ホットメルト接着剤組成物を第１の基材に塗布するステップと、  
第２の基材を、第１の基材に塗布された熔融している組成物と接触させるステップと、

50

組成物が不可逆の固体形態に冷却および硬化するのを可能にする、水分を含む条件に、塗布された組成物をさらすステップと、を含む方法に関する。

【0012】

別の実施形態は、シラン変性ポリマーおよび制御された範囲の酸官能性ワックスから調製されたシラン反応性ホットメルト接着剤組成物の硬化反応生成物に接着された基材を含む製造物品に関する。

【0013】

開示された化合物には、すべての異性体および立体異性体も含まれる。一般に、特段の明記がない限り、開示された材料および方法は、本明細書において開示された任意の適切な構成要素、成分またはステップを含むか、これらからなるか、これらから本質的になるように、代替的に構築してもよい。開示された材料および方法は、追加的にまたは代替的に、従来の組成物において使用されるか、さもなければ本開示の機能および/または目的の達成に必要でない、任意の構成要素、材料、原料、助剤、成分、化学種およびステップが無い、または本質的に含まないように構築してもよい。

【0014】

「約」という用語が本明細書において使用される場合、本開示の機能および/または目的が達成される限り、それが修飾する量または条件が記述した量をいくらか超えて変動する可能性があることが意味される。当業者は、任意の範囲の広がり完全に調査する時間があることはまれであることを理解し、開示された結果が、少なくともいくらかは、1つまたは複数の開示された範囲を超えて拡張されうることを予期する。後に、本開示の利益を享受し、本明細書において開示された範囲および実施形態を理解することで、当業者は、発明的努力をすることなく、開示された範囲を超えて調査することができ、実施形態が予期しない特徴を全く有しないことが見出された場合、これらの実施形態は、本明細書において使用される約という用語の意味の範囲内である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書において引用したすべての文献の開示を、参照によりそれらの全体において組み込む。

【0016】

本明細書では、「不可逆の固体形態」とは、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物が水分と反応して生じる固体形態を意味し、硬化した、熱で硬化した、不溶性の物質である。

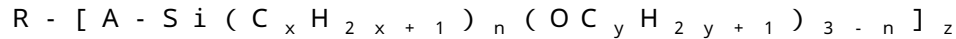
【0017】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、1種または複数のシラン変性ポリマーを含む。シラン変性ポリマーは、1つまたは複数の末端またはペンダントのシランまたはアルコキシ化シラン基を有する有機主鎖を有する。シラン基は、水によりシラノール基に加水分解され、これは互いにまたは被着材表面上の反応種と縮合しうる。シラン変性ポリマーは、ポリウレタン（例えばBayer製のBaycol 2458から誘導される。）  
、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテルエステル、ポリエステルエーテル、ポリオレフィン、ポリカプロラクトン、ポリアクリレート、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリエステルアミド、ポリチオエーテル、ポリオレフィンなどの1種または複数の様々なポリマー主鎖を用いて調製することができる。シラン変性ポリマーのための有利な主鎖には、ポリウレタンおよびポリエーテル、とりわけアクリレート変性ポリエーテル（例えば、その内容を参照により組み込む米国特許第6,350,345号において記載の通り調製される。）が挙げられる。シラン変性ポリマー主鎖は、ケイ素原子を含有しなくてもよい。シラン変性ポリマーは、硬化したニートポリマーに対するヤング率が50 p s i未満である低弾性シラン変性ポリマー；硬化したニートポリマーに対するヤング率が50 p s i以上である高弾性シラン変性ポリマー；または低弾性シラン変性ポリマーと高弾性シラン変性ポリマーの組合せであってよい。

## 【 0 0 1 8 】

シラン変性ポリマーは、下式により表すことができる。

## 【 0 0 1 9 】



( 式中、

R は有機主鎖であり；

A はシランをポリマー主鎖 R に連結する結合であり；

n = 0、1 または 2 であり；

x および y は、独立して 1 ~ 12 の数である。 )

## 【 0 0 2 0 】

シラン基の数 z は、好ましくは、1 分子につき 1 超であり（十分に硬化したネットワークを生成するため）、より好ましくは、1 分子につき少なくとも 2 である。より好ましくは、シラン官能性ポリマーはテレケリックまたは末端官能基化されており、ほとんどまたはすべての末端がシラン官能性である。シラン末端基当たりのシリルエーテル基の数、3 - n は、好ましくは 2 または 3（n = 1 または 0）である。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、水または水分への曝露中に硬化するが、このときシラン基はシラノール基に加水分解され、これは互いにまたは被着材表面上の反応種と縮合しうる。

## 【 0 0 2 1 】

シラン変性ポリマーは、例えば、Momentive Performance Material から SPUR の商品名で、Henkel Corporation から商品名 FLEXTEC で、また株式会社カネカから商品名 MS ポリマーおよびサイリルポリマーで市販されている。

## 【 0 0 2 2 】

シラン変性ポリマーは有利には室温で液体であり、これによりシラン反応性ホットメルト接着剤組成物中のシラン末端基のより迅速な反応をもたらし、反応性部位の可動性を促進し、このように一方または両方の基材の表面との共有結合での反応性を高める。

## 【 0 0 2 3 】

組成物中のシラン変性ポリマーの量は、その分子量および官能基に依存するが、通常、接着剤組成物の総重量に基づいて、20 ~ 80 重量%、有利には 25 ~ 60 重量%、より有利には 30 ~ 50 重量%となる。

## 【 0 0 2 4 】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、制御された量の酸官能性ワックスを含む。「酸官能性ワックス」とは、ワックスが、酸性である官能性部分を含むことを意味する。酸官能性ワックスは、末端またはペンダントの酸官能性部分を有することができる。

## 【 0 0 2 5 】

その内容を参照により本明細書に組み込む、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry が、ワックスについて記載している。使用することができるワックスの種類の中には、天然ワックス、部分合成ワックスおよび完全合成ワックスが挙げられる。天然ワックスは、生化学過程を通じて形成され、動物または植物の代謝の生成物である。部分合成ワックスは、天然ワックスを化学反応させることにより形成される。完全合成ワックスは、炭素、メタン、エタンまたはプロパンなどの低分子量の出発物質を重合させることにより調製される。完全合成ワックスの 2 つの主な分類は、フィッシュアトロプシュワックスと、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、およびこれらのコポリマーなどのポリオレフィンワックスである。

## 【 0 0 2 6 】

例えば、合成ワックスをカルボン酸や無水マレイン酸などの酸部分でグラフトすることにより、または部分合成ワックス中のエステルの開裂および/もしくはアルコールの酸化により、酸官能基をワックス分子に付加する。酸官能性ワックスは、約 90 未満、より有利には約 5 ~ 約 30 の鹸化価（mg KOH / gm ワックス）を有することができる。いくつかの有用な酸官能性マレイン化ワックスは、無水マレイン酸部分の約 50 % ~ 約 95

10

20

30

40

50

%がワックス主鎖に結合しており、残りの無水マレイン酸含量はワックス主鎖に結合していない。

#### 【0027】

酸官能性ワックスは、例えば、Clariant International Ltd、スイス；EPChem International Pte Ltd、シンガポール；Honeywell International Inc.、U.S.およびWestlake Chemical Corp、U.S.から市販されている。有利な酸官能性ワックスは、マレイン化ポリプロピレンワックスである。有用なマレイン化ポリプロピレンワックスの1つは、Honeywell International Incから入手可能なA-C 1325Pである。

10

#### 【0028】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、有効量の酸官能性ワックスを含有する。酸官能性ワックスの有効量とは、該組成物のその他の特性を有害に低下させることなく、シリル反応性ホットメルト接着剤組成物のグリーン強度を高めうる酸官能性ワックスの量である。驚くべきことに、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物により迅速にグリーン強度をもたらすために少量のワックスが必要とされる一方、過剰量のワックスの使用は硬化強度などの組成物の特性を有害に低下させる可能性がある。したがって、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物中の酸官能性ワックスの量は、制御された範囲内に保持しなければならない。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、0.1%～約15%の酸官能性ワックスを含有する。有利には、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、0.1%～約4%の酸官能性ワックスを含有する。

20

#### 【0029】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で粘着付与剤を含むことができる。粘着付与剤の選択は、シラン変性ポリマーの主鎖に依存する。粘着付与剤の選択肢には、参照により本明細書に組み込むC.W. Paul、「Hot Melt Adhesives」、Adhesion Science and Engineering - 2、Surfaces, Chemistry and Applications、M.C. HaudhuryおよびA.V. Pocius編、Elsevier、New York、2002、718ページにおいて記載されるような、天然および石油由来の材料ならびにこれらの組合せが挙げられる。

30

#### 【0030】

本発明の接着剤組成物に有用な粘着付与剤には、天然および変性ロジン、芳香族粘着付与剤またはこれらの混合物が挙げられる。有用な天然および変性ロジンには、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、水素化ロジン、二量化ロジン、樹脂酸塩、および重合ロジン；例えば、淡色ウッドロジンのグリセロールエステルとして、水素化ロジンのグリセロールエステル、重合ロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのペンタエリトリトールエステル、およびロジンのフェノール変性ペンタエリトリトールエステルを含めた天然および変性ロジンのグリセロールおよびペンタエリトリトールエステルが挙げられる。本発明を実施するのに使用される、市販されているロジンおよびロジン誘導体の例には、Arizona Chemicalから入手可能なSylvalite RE 110L、Sylvares RE 115およびSylvares RE 104；DRTからのDertocal 140；荒川化学からのLimed Rosin No. 1、GB-120およびペンセルCが挙げられる。好ましい天然および変性ロジンの1つは、荒川化学株式会社から入手可能なKE-100などのロジンエステル粘着付与剤である。別の好ましいロジンエステル粘着付与剤は、Komo resinsからのKomotac 2110である。有用な芳香族粘着付与剤には、スチレン系モノマー、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、 $t$ -ブチルスチレン、クロロスチレン、クマロン、インデンおよびメチルインデンを含めたインデンモノマーが挙げられる。フェノール変性芳香族樹脂、C<sub>9</sub>炭化水素樹脂、脂肪族変性芳香族C<sub>9</sub>炭化水素樹脂、C<sub>9</sub>芳香族/オレフィン由来の脂肪族である芳香族炭化水素樹脂が好まし

40

50

く、Sartomer and Cray Valleyから商品名Norsoleneで、またRutgersからTKシリーズで入手可能である。その他の好ましい芳香族粘着付与剤は、すべてEastman Chemical Co.から入手可能な、Kristalex 3100、Kristalex 5140、Hercolite 240などの - メチルスチレンタイプである。

#### 【0031】

粘着付与剤成分は、通常、接着剤組成物の総重量に基づいて、約20重量%～約90重量%、有利には約25重量%～約45重量%、より有利には約30重量%～約40重量%の量で存在しうる。ロジン粘着付与剤は、接着剤組成物の総重量に基づいて、0～30重量%、有利には約3～約20重量%で存在しうる。芳香族粘着付与剤は、接着剤組成物の総重量に基づいて、0～約60重量%、有利には約15～約40重量%で存在しうる。

10

#### 【0032】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択でアクリルポリマーまたはコポリマー（アクリルポリマー）を含むことができる。アクリルポリマーは、冷却したホットメルト接着剤組成物のグリーン強度を改善することができる。アクリルポリマーは、シラン反応性ポリマーまたは非反応性ポリマーのいずれであってもよい。シラン反応性ポリマーは、シラン部分と反応する基、例えばカルボン酸、アミン、チオール、ヒドロキシルなどを含む。好ましいシラン反応性基はカルボン酸である。基の数は、かなりの量、少なくとも5%のアクリルポリマーがシラン基を介してシラン変性ポリマーにグラフトされるように十分であるべきである。非シラン反応性アクリルポリマーは、シラン変性ポリマーと反応性がある基を含まない。

20

#### 【0033】

有用な反応性アクリルポリマーの1つは、INEOS Acrylics製のElvacite 2903である。Elvacite 2903は、酸およびヒドロキシル基を含み、酸価が5.2であり、ヒドロキシル価が9.5である固体アクリルコポリマーである。

#### 【0034】

接着剤組成物中の固体アクリルポリマーの量は、アクリルポリマーのガラス転移温度および分子量を含めたいくつかの要因に依存しうるが、通常、接着剤組成物の総重量に基づいて、約10～約45重量%の量で存在しうる。

30

#### 【0035】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で触媒を含んでよい。適切なシラン基のための硬化剤は米国特許公開第2002/0084030号において記載されており、参照により本明細書に組み込まれる。例示的な触媒には、カルボン酸ビスマスなどのビスマス化合物；ジネオデカン酸ジメチルスズ、酸化ジブチルスズ、二酢酸ジブチルスズなどの有機スズ触媒；チタンアルコキシド（DuPontから入手可能なTYZOR（登録商標）タイプ）；ビス（2-モルホリノエチル）エーテル、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル（DMDEE）およびトリエチレンジアミンなどの第三級アミン；ジルコニウム錯体（King Industries, Inc.から入手可能なKAT XC6212、K-KAT XC-A209）；アルミニウムキレート（King Industries, Inc.から入手可能なK-KAT 5218、K-KAT 4205）、KRタイプ（Kenrich Petrochemical, Inc.から入手可能）；ならびにZn、Co、Ni、およびFeをベースとしたその他の有機金属化合物などが挙げられる。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物中の触媒の量は、使用される触媒の種類に依存しうるが、接着剤組成物の総重量に基づいて、約0.05～約5重量%、有利には約0.1～約3重量%、より有利には約0.1～約2重量%の範囲とすることができる。

40

#### 【0036】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で、ビニルトリメトキシシランまたはメタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどの、可使時間を延長するための水分

50



捕捉剤を含むことができる。採用される水分捕捉剤の量は、接着剤組成物の総重量に基づいて、0～3%、好ましくは0～2%とすることができる。

#### 【0037】

接着剤組成物は、基材に対する組成物の接着を促進する接着促進剤またはカップリング剤を含んでよい。例えば、参照により本明細書に組み込まれる、Michel J. Owen、「Coupling agents: chemical bonding at interfaces」、Adhesion Science and Engineering-2、Surfaces, Chemistry and Applications、M. ChaudhuryおよびA. V. Pocius編、Elsevier、New York、2002、403ページにおいて記載されている。好ましい接着促進剤には、シラン官能性ポリマーを表面に連結することができるオルガノシラン、例えばアミノシラン、エポキシシランなどが挙げられる。いくつかの例示的なアミノシラン接着促進剤には、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、1-ブタンアミノ-4-(ジメトキシメチルシリル)-2,2-ジメチル、(N-シクロヘキシルアミノメチル)トリエトキシシラン、(N-シクロヘキシルアミノメチル)-メチルジエトキシシラン、(N-フェニルアミノエチル)トリメトキシシラン、(N-フェニルアミノメチル)-メチルジメトキシシランまたは-ウレイドプロピルトリアルコキシシランが挙げられる。特に好ましいアミノシランには、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。いくつかの例示的なエポキシシラン接着促進剤には、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランまたは-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが挙げられる。その他のシラン接着促進剤には、メルカプトシランが挙げられる。いくつかの例示的なメルカプトシラン接着促進剤には、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランまたは3-メルカプトプロピルトリエトキシシランが挙げられる。採用される接着促進剤の量は、0～10%、好ましくは0.1～5%、より好ましくは0.2～3%とすることができる。接着促進剤は、水分に対する反応性がシラン変性ポリマーよりも高い場合、水分捕捉剤としても機能することができる。

#### 【0038】

驚くべきことに、アミノシラン接着促進剤を含み、酸官能基とアミノシラン官能基との比(R)が限定された範囲にあるシラン反応性ホットメルト接着剤組成物が、グリーン強度、最終(硬化)強度および可使時間の有利な組合せをもたらすことが証明された。Rは、酸官能性ワックス由来の酸官能基とアミノシラン由来のアミノ官能基とのモル比と定義される。無水マレイン酸変性ワックスについては、各々の無水マレイン酸官能基が、2つのカルボン酸官能基を生成しうる。これは無水物の化学によるものであり、当業者には周知である。

#### 【0039】

RはR1/R2と定義される。

#### 【0040】

無水マレイン酸変性ワックスについて、

$R1 = \text{酸官能基のミリモル数} = \text{鹸化価} (mg \text{ KOH} / g) / 56.11$ 。

#### 【0041】

アミノシラン接着促進剤について、

$R2 = \text{アミノ官能基のミリモル数} = \text{アミノシランの重量} \times 1000 / 179$ 。

有利には、Rは0より大きく約1.8未満である。より有利には、Rは約0.3～約1.2の範囲内とすることができる。

#### 【0042】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で当業者に公知の通常の添加剤を含むことができる。本発明による組成物と相溶性がある通常の添加剤は、添加剤候補を組成物と組み合わせ、それが均質のままであることを確認することにより、単純に決定することができる。適切な添加剤の非限定的な例には、限定されるものではないが、充填剤、可塑剤、消泡剤、レオロジー調整剤、脱泡剤および難燃剤が挙げられる。

#### 【0043】

添加剤の総量は、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物に所望の特性を付与するのに必要な、各々の特定の添加剤の量に依存して変動しうる。添加剤の量は、0～50%とすることができる。

#### 【0044】

例示的なシラン反応性ホットメルト接着剤組成物を下に示す。

#### 【0045】

#### 【表1】

成分	範囲（重量%）	好ましい範囲（重量%）
シラン変性ポリマー	20 - 80	30-60
酸官能性ワックス	0.1 - 15	0.5 - 8
天然および変性ロジン粘着付与剤	0 - 30	3 - 20
芳香族粘着付与剤	0 - 60	10 - 35
アクリルポリマー	10 - 45	15 - 35
触媒	0.05 - 5	0.05 - 2
水分捕捉剤	0 - 3	0 - 1.5
接着促進剤	0 - 10	0.1 - 2
添加剤	0 - 50	5 - 40
R	0.1 - 1.8	0.3 - 1.2

#### 【0046】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、好ましくは、固体および/または溶融形態のいずれにおいても、水および/または溶剤を含まない。

#### 【0047】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、粘着付与剤、ワックスおよびその他の非反応性成分を、加熱しながら均一に混ざり合うまで混合することにより調製することができる。ミキサーを真空下に置いて水分を除去し、続いて反応性成分を加熱混合する。

#### 【0048】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、溶融形態のホットメルト接着剤組成物を第1の物品に塗布して、第2の物品を、第1の物品に塗布された溶融した組成物と接触させることにより、物品どうしを接着するのに使用することができる。第2の物品の適用後、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を固化する条件にさらし、第1の物品と第2の物品を接着する。液体溶融物が融点未満の温度、通常は室温にさらされるとき、固化が起こる。硬化前の固化に基づく接着を、グリーン強度と呼ぶ。固化後、該接着剤を、表面または空気中の水分などの条件にさらして、固化した組成物を不可逆の固体形態に硬化させる。

#### 【0049】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、多種多様な基材（材料）で構成された物品を接着するのに有用であり、基材には、木材、金属、ポリマー系プラスチック、ガラスお

よび布地が挙げられるがこれらに限定されない。非限定的な用途として、履き物（靴）の製造における用途、玄関扉、ガレージ扉などを含む扉の製造における用途、パネルの製造における用途、車両の外装部品の接着における用途などが挙げられる。

#### 【0050】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の塗布温度は、組成物の熱的安定性および基材の熱感度により決定される。好ましい塗布温度は、120 超 170 未満、より好ましくは150 未満、最も好ましくは140 未満である。

#### 【0051】

次いで、当技術分野において公知の様々な塗布技術を使用して、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を熔融形態で基材に塗布することができる。例として、ホットメルトグ  
10  
ルーガン、ホットメルトスロットダイ塗工、ホットメルトホイール塗工、ホットメルトローラ塗工、メルトブロー（melt blown）塗工、スパイラルスプレーなどが挙げられる。好ましい実施形態では、ホットメルト接着剤組成物は、ホットメルトローラコーターを使用して基材に塗布されるか、基材上に押し出される。

#### 【実施例】

#### 【0052】

本発明を、以下の非限定的な実施例によりさらに説明する。

#### 【0053】

実施例において以下の試験を使用した。

#### 【0054】

酸価（ASTM D - 1386） -

合成および天然ワックスの酸価（実験的）の標準試験方法

#### 【0055】

鹼化価（ASTM D - 1387） -

合成および天然ワックスの鹼化価（実験的）の標準試験方法

#### 【0056】

粘度 -

Thermoseal加熱ユニットおよびスピンドル27を備えたBrookfield  
粘度計を使用して、粘度を測定した。望ましくは、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の粘度は、250 ° Fにおいて5,000 ~ 20,000 cpsである。  
30

#### 【0057】

糸引き性 -

塗工されたばかりの基材とローラ塗工装置との間を伸べる接着剤組成物の糸の目視評価。  
望ましくは、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の糸引き性は中程度以下である。

#### 【0058】

ラップせん断接着試験（T L S）による最終（硬化）強度 -

接着剤を清浄なPVC基材に塗布した。ステンレス鋼製のドロウダウンアプリータ（BYK - Gardner）を使用して、0.020インチに厚みを制御した。0.010  
厚のガラスビーズスペーサを接着剤層の上面にばら撒き、最終のボンドライン厚を制御した。清浄なガラス片1インチ×4インチを、手で押さえて、塗布した接着剤に1インチ×  
1インチの貼り付け面積により接着した。完成した接着を、試験前の2週間、72 ° F / 50 % RHの条件下に置き、十分に水分硬化させた。引張り試料を、室温または180 ° Fのオープンで試料を0.5時間加熱した直後に、Instron引張り試験機において、  
40  
長軸に沿って0.5インチ/分で、破損するまで引っ張った。望ましくは、ガラス基材とPVC基材で、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の最終強度は、室温において60 psi超、180 ° Fにおいて20 psi超である。

#### 【0059】

T L Sによるグリーン強度 -

ラップせん断接着を作製し、上述の通りに試験したが、接着後短時間（2時間 ~ 1週間）で、大部分は未硬化で試験した。本試験は、完全硬化の前において、接着された構造物  
50

についての製造上の取扱いに耐える性能を評価する。ホットメルトは、工程在庫を最小化する、グリーン状態における高い強度という利点を有する。

【0060】

カンチレバー引張り試験 (Cantilever Pull Test) (CPT) によるグリーン強度 -

12インチ×2インチ×0.5インチ厚の新たに平削りした(24時間以内)パイン材基材2枚を準備する。一方の基材に10グラム/フィート<sup>2</sup>の溶融した接着剤をロール塗工する。3インチ×2インチの貼り付け面積が存在するように第2の試験片を塗工された試験片上に置き、重なっている箇所を軽く押さえる。接着された基材を短時間(通常5分、10分または1時間)静置し、接着剤を固化させる。一方の基材を固定し、接着が破損するまで、厚み方向(長さおよび幅方向に垂直)に漸増的に力を加える。

10

【0061】

可使時間 -

溶融したシラン反応性ホットメルト組成物が、相対湿度20%~80%の空気中の水分にさらされたときに、ローラ塗工装置からの除去が必要なほど十分にゲル化するのに要する時間。可使時間は、溶融したシラン反応性ホットメルト組成物中に約2~6インチのゲル化塊部分が形成されることにより、目視で決定される。

【0062】

実施例において以下の材料を使用した。

【0063】

20

A-C 1325P、Honeywell International Inc. から入手可能なマレイン化ポリプロピレンワックス。製造業者によると、A-C 1325Pは78%の無水マレイン酸が結合しており；鹼化価が18mg KOH/gmのワックスであり；190における粘度が1600cpsである。

【0064】

A-C 596P、Honeywell International Inc. から入手可能なマレイン化ポリプロピレンワックス。製造業者によると、A-C 596Pは、85%の無水マレイン酸が結合しており；鹼化価が50mg KOH/gmのワックスであり；190における粘度が150cpsである。

【0065】

30

MAX 951は、株式会社カネカから市販されている低弾性シラン末端ポリエーテルである。

【0066】

DMDEEは、VWR Inc. から入手可能なビス(2-モルホリノエチル)エーテルである。

【0067】

Elvacite 2903は、Ineos Acrylicsから入手可能な固体アクリルポリマーである。

【0068】

KE-100は、荒川化学株式会社から入手可能な水素化ロジンエステルである。

40

【0069】

Kristalex 3100は、Eastman Chemical Co. から入手可能な -メチルスチレン粘着付与剤である。

【0070】

Silquest A-174は、Momentive Performance Materialsから入手可能な水分捕捉剤である。

【0071】

Silquest A1110は、Momentive Performance Materialsから入手可能な接着促進剤である。

【0072】

50

K B M 5 0 3 は、信越シリコンから入手可能な接着促進剤である。

【 0 0 7 3 】

A 5 1 5 は、B Y K C h e m i e から入手可能な脱泡剤である。

【 0 0 7 4 】

例 1

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の試料を、下の表にしたがって調製した。試料 A は、酸官能性ワックスを含まない比較例である。脱泡剤、アクリルポリマーおよび粘着付与剤を合わせ、305 ° F まで加熱して、均一になるまで攪拌した。真空を適用して水を除去し、温度を280 ° F まで下げた。温度が280 ° F に達したとき、シラン変性ポリマーを添加して、均一になるまで真空混合した。3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび接着促進剤を添加して、均一になるまで真空混合した。触媒を添加して、均一になるまで真空混合した。最終的な目的の接着剤を容器に流し込み、室温に冷却して窒素下密封した。

【 0 0 7 5 】

【表 2】

材料	試料 (重量%)					
	A	1	2	3	4	5
シラン変性ポリマー <sup>1</sup>	43	43	43	41.5	42	40
粘着付与剤 <sup>2</sup>	26	26	26	25	25	24
アクリルポリマー <sup>3</sup>	22	22	21	21	21	20
粘着付与剤 <sup>4</sup>	6	6	6	5.9	6	6
3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン <sup>5</sup>	.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
脱泡剤 <sup>6</sup>	.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
接着促進剤 <sup>7</sup>	.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
触媒 <sup>8</sup>	.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酸官能性ワックス <sup>9</sup>	0	1.2	2.4	4.7	4.8	9.1
R (酸官能基／アミンのモル比)	0	0.38	0.92	1.15	1.84	3.68

1 M a x 9 5 1

2 K r y s t a l e x 3 1 0 0

3 E l v a c i t e 2 9 0 3

4 K E 1 0 0

5 K B M 5 0 3

6 A 5 1 5

7 S i l q u e s t A 1 1 1 0

8 D M D E E

9 A C 1 3 2 5 P

【 0 0 7 6 】

【表 3】

	試料					
特性	A	1	2	3	4	5
R	0	0.38	0.92	1.15	1.84	3.68
清澄性	清澄		清澄		清澄	清澄
粘度 (c p s @ 250° F)	6763	14050	8325	10250	8925	9700
糸引き性	非常に高度	非常に高度	中程度		非常に高度	中程度
CTPグリーン強度 (l b s)						
5 分	13	19	21	22	23	16
1 時間	23	30	22	34.5	32	23
2 時間	27	36	28	37	25	24
T L S 最終強度 (p s i) ガラス/PVC						
室温	138	115	125	126	19	4
180°F	27	18	20	25	0	---
可使時間 (分)	40	26	60	50	>60	>60

## 【 0 0 7 7 】

酸官能性ワックスを含まない試料 A ( R = 0 ) は、5 分におけるグリーン強度が 13 l b s と、許容できないほど低かった。試料 2 ( 2 . 4 % 酸官能性ワックス、R = 0 . 9 2 ) は、グリーン強度が 21 ポンドとまずまずで、可使時間が 60 分と長く、室温での最終 ( 硬化 ) 強度が 125 p s i と良好であった。試料 3 ( R = 1 . 1 5 ) でも良好な結果を得た。試料 4 ( R = 1 . 8 4 ) および試料 5 ( R = 3 . 6 8 ) の両方は、室温での最終 ( 硬化 ) 強度が 19 p s i 以下 ( 室温 )、0 p s i ( 180 F ) と、許容できないほど低かった。

## 【 0 0 7 8 】

## 例 2

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の試料を、下の表にしたがって調製した。試料 A は、酸官能性ワックスを用いない比較例である。

## 【 0 0 7 9 】

【表 4】

材料		試料（重量%）		
		A	6	7
シラン変性ポリマー <sup>1</sup>		43	42	42
粘着付与剤 <sup>2</sup>		26	25	25
アクリルポリマー <sup>3</sup>		22	21	21
粘着付与剤 <sup>4</sup>		6	6	6
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン <sup>5</sup>		.9	.9	.9
脱泡剤 <sup>6</sup>		.4	.4	.4
接着促進剤 <sup>7</sup>		.2	.1	.1
触媒 <sup>8</sup>		.2	.2	.2
酸官能性ワックス <sup>9</sup>		0	4.8	9.1
R（酸官能基／アミンのモル比）		0	5.11	10.22

- 1      M a x    9 5 1  
 2      K r y s t a l e x    3 1 0 0  
 3      E l v a c i t e    2 9 0 3  
 4      K E 1 0 0  
 5      K B M 5 0 3  
 6      A 5 1 5  
 7      S i l q u e s t A 1 1 1 0  
 8      D M D E E  
 9      A C 5 9 6 P

【 0 0 8 0 】

【表 5】

		試料		
特性		A	6	7
清澄性		清澄	清澄	清澄
粘度 (c p s @ 2 5 0 ° F)		6763	6413	8250
糸引き性		非常に高度	中程度	低度
CTPグリーン強度 (l b s)				
5 分		13	23	24
1 時間		23	34	28
2 時間		27	34	28
T L S 最終強度 (p s i) ガラス / P V C				
室温		138	3	6
180°F		27	0	0
可使時間 (分)		40	>60	>60

## 【 0 0 8 1 】

試料 6 および 7 において使用した A C 5 9 6 P は、鹼化価が 5 0 m g K O H / g のワックスであるマレイン化ポリプロピレンワックスである。したがって、A C 5 9 6 P は、試料 1 ~ 5 において使用した A C 1 3 2 5 P ワックスよりも高い無水マレイン酸含量を有する。試料 6 ( 4 . 8 重量 % 酸官能性ワックス、R = 5 . 1 1 ) および試料 7 ( 9 . 1 重量 % 酸官能性ワックス、R = 1 0 . 2 2 ) の両方が、良好なグリーン強度および可使時間を有したが、両方とも最終 ( 硬化 ) 強度が許容できないほど低かった。

## 【 0 0 8 2 】

グリーン強度に対する酸官能性ワックスの量の影響は、引張りラップせん断 ( T L S : t e n s i l e l a p s h e a r ) により試験した場合にもみられた。下の表は、いくつかの異なる試験基材についての T L S グリーン強度を示す。

## 【 0 0 8 3 】



【表 6】

TLSグリーン強度 (l b s)		試料	
		A	3
		0	1.15
HPLとCRS			
2 時間		3.5	22.5
24 時間		3.3	32
1 週間		34.2	60.3
HPLとPB			
2 時間		4	40
24 時間		8	39.5
1 週間		47	110
SMCとSMC			
2 時間		3.4	22
24 時間		4	41
1 週間		45.4	93.1

試験基材：

HPLは高圧積層物である。

CRSは冷間圧延鋼である。

PBはパーティクルボードである。

SMCはシート成形複合材である。

#### 【0084】

試料A（ワックスを含まない接着剤）と試料3（酸官能性ワックスを含む接着剤）との間でグリーン強度において非常に顕著な改善がみられた。上の表に示されるように、強度発現が試料3においてはるかに迅速であった。

#### 【0085】

当業者に明らかなように、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、本発明の多くの変更形態および変形形態を行うことができる。本明細書において説明した特定の実施形態は、単に例として提供されたものであり、本発明は、添付の特許請求の範囲の文言、ならびにそのような特許請求の範囲が権利を付与する等価物の全範囲によってのみ限定されるものである。

---

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 13/839,138  
(32)優先日 平成25年3月15日(2013.3.15)  
(33)優先権主張国 米国(US)

## 早期審査対象出願

審査官 佐藤 貴浩

- (56)参考文献 国際公開第2011/087741(WO,A1)  
特表2014-501811(JP,A)  
国際公開第2007/013185(WO,A1)  
米国特許出願公開第2004/0020589(US,A1)  
特表2008-546885(JP,A)  
特表2008-545909(JP,A)  
特表平10-500708(JP,A)  
特表2013-522416(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C09J 1/00-201/10  
C08L 1/00-101/14  
CAplus/REGISTRY(STN)