

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-190286

(P2011-190286A)

(43) 公開日 平成23年9月29日(2011.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/04 (2006.01)	C09J 175/04	4J040
C09J 11/08 (2006.01)	C09J 11/08	
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	
C09J 151/00 (2006.01)	C09J 151/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-54816 (P2010-54816)	(71) 出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成22年3月11日 (2010.3.11)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
		(74) 代理人	100118762 弁理士 高村 順
		(72) 発明者	齋木 文章 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
		(72) 発明者	渡辺 次郎 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 被着材に対する接着強度を向上させ、接着性が改善されたホットメルト接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 ホットメルト組成物(A)に、コア層をシェル層で被覆したコアシェル粒子(B)を含有してなるホットメルト接着剤組成物であり、ホットメルト組成物(A)100質量部に対して、コアシェル粒子(B)を1質量部以上200質量部以下含有し、前記ホットメルト組成物(A)がウレタンプレポリマーであることを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホットメルト組成物 (A) に、コア層をシェル層で被覆したコアシェル粒子 (B) を含有してなることを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

ホットメルト組成物 (A) 100 質量部に対して、コアシェル粒子 (B) を 1 質量部以上 200 質量部以下含有してなることを特徴とする請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】

前記ホットメルト組成物 (A) がウレタンプレポリマーであることを特徴とする請求項 2 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 4】

さらに無機充填剤 (C) を含有してなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか一項に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 5】

さらに無官能性の熱可塑性樹脂 (D) を含有してなることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載の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、自動車や車両、建材・木工、電気及び製本包装等のホットメルト接着剤として好適に用いられるホットメルト接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、建材・木工、自動車、電気及び製本包装等の分野では、溶剤系、エマルジョン系、エポキシ系またはウレタン系の接着剤組成物が用いられている。また、イソシアネート基と大気中の水分との硬化反応を利用する湿気硬化型のウレタン系のホットメルト接着剤組成物が知られている。

【0003】

ウレタン系ホットメルト接着剤組成物は、例えば、分子内に複数の活性水素基を有する活性水素基含有化合物と、分子内に複数のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物とを反応させて得られるウレタンプレポリマーを含むものである。通常、ウレタンプレポリマーは、単独のイソシアネート化合物と、活性水素基を有する化合物とイソシアネート化合物とがいくつか反応した化合物との混合物からなっており、末端に活性イソシアネート基を備えている。

【0004】

ウレタン系ホットメルト接着剤組成物は、被着材に塗布された後、冷却固化し、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基が被着材又は大気中の水分と反応してイソシアネート基の反応が進行してポリウレタン樹脂となり、架橋構造が形成され、硬化する。この湿気硬化型のウレタン系ホットメルト接着剤組成物では、ウレタンプレポリマーの分子成長反応により、他のホットメルト接着剤に比べて、高い接着強度及び耐熱性が発現される (例えば、特許文献 1、2 参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004 - 155860 号公報

【特許文献 2】特開 2008 - 248018 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

20

30

40

50

しかしながら、接着剤として更に好適に用いるためには、被着材に対する接着強度を更に向上させ、接着性を改善したホットメルト接着剤組成物が求められている。

【0007】

本発明は、前記問題に鑑み、被着材に対する接着強度を向上させ、接着性が改善されたホットメルト接着剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、次に示す(1)～(6)である。

(1) ホットメルト組成物(A)に、コア層をシェル層で被覆したコアシェル粒子(B)を含有してなることを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

(2) ホットメルト組成物(A)100質量部に対して、コアシェル粒子(B)を1質量部以上200質量部以下含有してなることを特徴とする上記(1)に記載のホットメルト接着剤組成物。

(3) 前記ホットメルト組成物(A)がウレタンプレポリマーであることを特徴とする上記(2)に記載のホットメルト接着剤組成物。

(4) さらに無機充填剤(C)を含有してなることを特徴とする上記(1)～(3)の何れか一項に記載のホットメルト接着剤組成物。

(5) さらに無官能性の熱可塑性樹脂(D)を含有してなることを特徴とする上記(1)～(4)の何れか一項に記載のホットメルト接着剤組成物。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ホットメルト組成物(A)に、コアシェル粒子(B)を添加することにより、破壊モードが凝集破壊となり、被着材に対する接着強度を向上させ、且つ接着性を改善することができる。また、ホットメルト組成物(A)に取り込まれた大気中の空気をコアシェル粒子(B)によりホットメルト組成物(A)の外部に押し出すことができるため、樹脂内の発泡を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、各組成物の硬化前の硬度、引張強度、伸び、CF%の関係を示す図である。

【図2】図2は、各組成物を間硬化させた後、65、95%RH下で1日間放置した後の発泡状態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、この発明について詳細に説明する。なお、この実施例によりこの発明が限定されるものではない。また、下記実施例における構成要素には、当業者が容易に想定できるもの、あるいは実質的に同一のものが含まれる。

【0012】

本発明は、ホットメルト組成物(A)に、コア層をシェル層で被覆したコアシェル粒子(B)を含有してなることを特徴とするホットメルト接着剤組成物である。このような本発明のホットメルト接着剤組成物を、以下、「本発明の組成物」ともいう。

【0013】

<ホットメルト組成物(A)>

ホットメルト組成物(A)について説明する。

本発明の組成物に含有されるホットメルト組成物(A)としては、ウレタンプレポリマー、ポリエステルプレポリマー、ポリエステル-ウレタンプレポリマーの何れかを用いるのが好ましい。

【0014】

(ウレタンプレポリマー)

本発明の組成物に含有されるホットメルト組成物(A)は、分子内に複数のイソシアネ

10

20

30

40

50

ート基末端を有するウレタンプレポリマーを用いることができる。ウレタンプレポリマーは、取り扱いの観点から室温で液状であるものが好ましい。ウレタンプレポリマーは、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させて得られる反応生成物であって、複数のイソシアネート基を分子末端に含有するポリマーである。このイソシアネート基は、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素のいずれに結合していてもよい。

【0015】

ポリオール化合物としては、特に限定されるものではなく、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、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、その他のポリオールのいずれであってもよい。また、これらのポリオールは単独で使用しても複数を混合して使用してもよい。ポリオール化合物として、具体的には、ポリプロピレンエーテルジオール、ポリエチレンエーテルジオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオール、ポリオキシブチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリマーポリオール、ポリ(エチレンアジペート)、ポリ(ジエチレンアジペート)、ポリ(プロピレンアジペート)、ポリ(テトラメチレンアジペート)、ポリ(ヘキサメチレンアジペート)、ポリ(ネオペンチレンアジペート)、ポリ-ε-カプロラクトン、ポリ(ヘキサメチレンカーボネート)、シリコンポリオール等が挙げられる。また、ヒマシ油などの天然系のポリオール化合物を使用してもよい。

10

【0016】

また、ポリオール化合物は、組成物の粘度および該組成物の硬化物の物性に優れることから、数平均分子量が1000以上15000以下のポリエーテルポリオールが好ましく、数平均分子量が1000以上10000以下のポリエーテルポリオールがより好ましく、数平均分子量が1000以上5000以下のポリエーテルポリオールが更に好ましい。尚、本発明においては、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法(Gel permeation chromatography:GPC)によって測定されたものである。

20

【0017】

本発明に用いられるホットメルト組成物(A)を合成するのに用いるポリイソシアネート化合物としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(2,6-TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート(2,4-MDI)、1,4-フェレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート(TODI)、1,5-ナフタレンジイソシアネート(NDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)などが挙げられる。ポリイソシアネート化合物は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。ポリイソシアネート化合物としては、入手し易く、安価である点から、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。

30

【0018】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との組み合わせは、特に限定されるものではなく、ポリオール化合物のそれぞれと、ポリイソシアネート化合物のそれぞれとを任意の組み合わせにすることができる。例えば、ポリプロピレングリコールと、MDIとから得られるウレタンプレポリマーが、物性調整、コスト、入手の容易さの点から好ましい。

40

【0019】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との混合比は、ポリオール化合物中のヒドロキシ(OH)基に対するポリイソシアネート化合物中のイソシアネート(NCO)基のモル比(NCO/OH)が1.05以上2.50以下であるのが好ましく、1.1以上2.3以下であるのがより好ましい。このような範囲の場合、ウレタンプレポリマーの粘

50

度が適度であり、硬化物の伸びが優れている。

【0020】

ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物との反応は、特に制限されるものではなく、例えば、上述の量比のポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを、50 以上100 以下で加熱し攪拌して製造する方法が挙げられる。

【0021】

(ポリエステルジオール)

また、本発明の組成物に含有されるホットメルト組成物(A)としては、ポリエステルジオールを用いることができる。ポリエステルジオールは、ジオールとジカルボン酸とを脱水縮合させた生成物である。ポリエステルジオールは、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノールその他の低分子ジオールの1種または2種以上と、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ダイマー酸その他の低分子カルボン酸またはオリゴマー酸の1種または2種以上との縮合重合体；プロピオンラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン等の開環重合体等が挙げられる。これらのポリエステルジオールは、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0022】

ホットメルト組成物(A)の製造に際しては、ポリエステルジオールとして、その数平均分子量が1000以上20000以下のものを用いる。数平均分子量が1000未満であると、十分な初期強度が得られない。また、数平均分子量が20000を越えると、溶融温度が高くなり混練が困難になるためである。また、ポリエステルジオールの製造条件は、特に限定されない。

20

【0023】

(ポリエステル-ウレタンプレポリマー)

また、本発明の組成物に含有されるホットメルト組成物(A)は、ウレタンプレポリマーのポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを反応させたウレタンプレポリマーに、ポリエステルジオールを反応させたポリエステル-ウレタンプレポリマーを用いることができる。ポリエステル-ウレタンプレポリマーは、ウレタンプレポリマーにポリエステルジオールを反応させたウレタン化合物である。ウレタンプレポリマーとしては、上述のようなウレタンプレポリマーが用いられ、ポリエステルジオールとしては、上述のようなポリエステルジオールが用いられる。

30

【0024】

本発明に用いられるホットメルト組成物(A)の製造方法は、公知の製造方法により製造することができる。例えば、ウレタンプレポリマーを製造する場合には、ポリオール化合物にポリイソシアネート化合物を、ポリオール化合物中のヒドロキシ(OH)基に対するポリイソシアネート化合物中のイソシアネート(NCO)基のモル比(NCO/OH)が1.05以上2.5以下になる量を加え、攪拌して得ることができる。また、ポリエステル-ウレタンプレポリマーを製造する場合には、ポリオール化合物とポリイソシアネート化合物とを混合したウレタンプレポリマーにポリエステルジオールを加え、攪拌して得ることができる。このときもNCO/OHが1.1以上2.5以下となる量を加える。

40

【0025】

<コアシェル粒子(B)>

コアシェル粒子(B)について説明する。本発明の組成物が含有するコアシェル粒子(B)は、コア層およびシェル層の少なくとも2層を有する構造を備えるもので、ゴム弾性を示す架橋ゴム層(コア層)を、ゴム弾性を示さない架橋ポリマー(シェル層)で被覆した構造であることが好ましい。例えばコアシェル粒子(B)が2層構造の略球形粒子である場合、中心にガラス転移点が-30 以下のコア層を有し、コア層を覆うようにガラス転移点が50 以上のシェル層を有する。アクリル系重合体微粒子(B)は3層以上の構造を有していてもよい。例えば上記コア層の内部にガラス転移点が50 以上の層を有す

50

る3層構造であってもよい。

【0026】

コアシェル粒子(B)を構成する各層について説明する。初めにコア層について説明する。上記のようにコア層はコアシェル粒子(B)の中心付近に存在する部分である。コア層を形成する物質は特に限定されないが、ガラス転移点が -30 以下の物質であることが好ましい。この温度は $-110 \sim -30$ であることがより好ましく、 -110 以上 -40 以下であることがさらに好ましい。低温での弾性率を下げ、剥離強度を上げることができるからである。なお、コアシェル粒子(B)が3層以上を有する構造であって、中間層が存在する場合、中間層はガラス転移点が -30 以下の物質からなることが好ましい。

10

【0027】

コア層は共役ジエンおよび/またはアルキル基の炭素数が $2 \sim 8$ であるアルキルアクリレートが重合してなるポリマー、またはこれらと共重合可能なモノマーとが共重合したポリマーからなることが好ましい。共役ジエンとしてはブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を挙げることができ、中でもブタジエンが好ましい。アルキル基の炭素数が 2 から 8 であるアルキルアクリレートとしては、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、 2 -エチルヘキシルアクリレート等を挙げることができ、中でもブチルアクリレートが好ましい。

【0028】

また、共役ジエンまたはアルキルアクリレートと共重合可能なモノマーとして、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、シアン化ビニリデン、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルメタクリレート等の芳香族(メタ)アクリレートが挙げられる。また、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、アミノ基などの官能基を持ったモノマーを共重合させることができる。例えばエポキシ基を持つモノマーとしては、グリシジルメタクリレートが挙げられ、カルボキシ基を持つモノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸が挙げられる。また、水酸基を持つモノマーとしては、 2 -ヒドロキシメタクリレート、 2 -ヒドロキシアクリレートが挙げられる。

20

30

【0029】

また、共役ジエンまたはアルキルアクリレートと共重合可能なモノマーとして、架橋性モノマーまたはグラフト用モノマーを少量用いることが好ましい。層間の結合が得られ、加熱時においても粒子が変形し難いからである。具体的には、架橋性モノマーまたはグラフト用モノマーを $10 \text{ wt} \%$ 以内で用いることができる。

【0030】

次にシェル層について説明する。上記のようにシェル層はコア層を覆う層であり、コアシェル粒子の凝集を防ぐための層である。そのためシェル層を形成する物質は架橋性モノマーまたはグラフト用モノマーを $10 \text{ wt} \%$ 以内で使用したメチルメタクリレートおよび/またはスチレンのモノマーが重合してなるポリマー、またはこれらと共重合可能なモノマーとが共重合したポリマーからなる。層間の結合が得られ、加熱時においても粒子が変形し難いからである。ガラス転移点は 50 以上の物質であることが好ましい。この温度は 50 以上 200 以下であることがより好ましく、 80 以上 200 以下であることがさらに好ましい。より接着性を備える本発明の組成物が得られるからである。なお、ガラス転移点は、動的な粘弾性測定における $\tan \delta$ のピーク値の温度をいう。コア層およびシェル層におけるガラス転移点も同様とする。

40

【0031】

メチルメタクリレートまたはスチレンと共重合可能なモノマーとして、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳

50

香族ビニル、芳香族ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル、シアン化ビニリデン等のビニル重合性モノマーを挙げることができる。中でもエチルアクリレート又はアクリロニトリルが好ましい。また、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基などの官能基を持ったモノマーを共重合させることができる。例えばエポキシ基を持つモノマーとしては、グリシジルメタクリレートが挙げられ、カルボキシル基を持つモノマーとしては、メタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸が挙げられる。また、水酸基を持つモノマーとしては、2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシアクリレートが挙げられる。

【0032】

架橋性モノマーとしては、例えばジビニルベンゼン等の芳香族ジビニル化合物、ヘキサンジオールジアクリレート、ノルボルネンジメチロールジメタクリレート等のアルカンポリオールポリアクリレートなどを挙げることができる。グラフト用モノマーとしては、例えば、アリルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アリルエステルなどを挙げることができる。

【0033】

コアシェル粒子(B)は、1次粒子径の平均が50nm以上500nm以下であることが好ましく、50nm以上300nm以下であることがより好ましい。コアシェル粒子が凝集し難いので作業性が良好だからである。また、本発明の組成物の接着強度がより高まるからである。

なお、コアシェル粒子の1次粒子径の平均値はゼータ電位 粒度分布測定装置(ベックマン・コールター社)を用いて測定して得た値を意味するものとする。

【0034】

コアシェル粒子(B)は、一般的なコアシェルポリマーを製造するための公知の方法に準じて製造することができる。例えば公知のシード重合法に従い、所定の単量体を段階的に反応系に添加することによって、コア層、中間層及びシェル層を順次形成させることにより製造することができる。

【0035】

<無機充填剤(C)>

本発明の組成物は、更に、無機充填剤(C)を含有するのが好ましい態様の1つである。無機充填剤(C)を含有することにより硬化物を強固なものにすることができ、例えばモルタル、金属等に対しても優れた接着性を発現することができる。無機充填剤(C)としては、特に限定されず、従来より公知の無機充填剤を用いることができ、各種形状の無機のもものが挙げられる。例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ、けいそう土、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー、カーボンブラック等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、所望の特性を付与するために、カーボンブラックと炭酸カルシウムを用いることが好ましい。これらのカーボンブラックおよび炭酸カルシウムとしては、特に限定されず、通常市販されているものを用いることができる。例えば、カーボンブラックは、米国材料試験協会規格における、N110、N220、N330、N550、N770等あるいはこれらの混合物が挙げられ、炭酸カルシウムは、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム等が挙げられる。

【0036】

<無官能性の熱可塑性樹脂(D)>

本発明の組成物は、更に、無官能性の熱可塑性樹脂(D)を含有するのが好ましい態様の1つである。無官能性の熱可塑性樹脂(D)としては、従来より公知の無官能性の熱可塑性樹脂(D)を用いることができ、例えば、熱可塑性アクリル樹脂が挙げられる。

【0037】

また、本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、上述した各成分以外に、必要に応じて、各種の添加剤を含有することができる。添加剤としては、例えば、無機充

10

20

30

40

50

填剤（C）以外の充填剤、可塑剤、シランカップリング剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着性付与剤、安定剤、分散剤、溶剤が挙げられる。これらの中の２種類以上を含有してもよい。

【0038】

無機充填剤（C）以外の充填剤としては、特に限定されず、従来より公知の無機充填剤（C）以外のものを用いることができる。例えば、カーボネート類、有機ベントナイト、ハイスチレン樹脂、クマロン-インデン樹脂、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、変性メラミン樹脂、環化ゴム、リグニン、エポナイト粉末、セラック、コルク粉末、骨粉、木粉、セルローズパウダー、ココナツ椰子がら、木材パルプ等の有機質充填剤が挙げられる。これらの充填剤は、１種単独でも２種以上を併用しても使用することができる。

10

【0039】

可塑剤としては、例えば、ジオクチルフタレート（DOP）、ジブチルフタレート（DBP）；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等を用いることができる。また、連鎖移動剤を用いず、150以上350以下の重合温度で重合され、数平均分子量が500以上5000以下のアクリル重合体を用いることができる。

【0040】

シランカップリング剤としては、例えば、トリメトキシビニルシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランが、特に湿潤面への接着性を向上させる効果に優れ、更に汎用化合物であることから好適に挙げられる。

20

【0041】

顔料は、無機顔料および有機顔料のいずれでも両方でもよい。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトポン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩の無機顔料；ネオザボンブラックRE、ネオブラックRE、オラゾールブラックCN、オラゾールブラックBa（いずれもチバ・ガイギー社製）、スピロンプルー2BH（保土谷化学社製）等の有機顔料等を用いることができる。

【0042】

染料は、特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。例えば、樹脂成形品が黒色である場合には、黒色染料、黄色染料、赤色染料、青色染料、褐色染料が挙げられる。

30

【0043】

老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物が挙げられる。酸化防止剤としては、例えば、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）が挙げられる。帯電防止剤としては、例えば、第四級アンモニウム塩；ポリグリコール、エチレンオキサイド誘導体等の親水性化合物が挙げられる。

【0044】

難燃剤としては、例えば、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネオペンチルプロマイド-ポリエーテル、臭素化ポリエーテルが挙げられる。接着性付与剤としては、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン-フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂が挙げられる。安定剤としては、例えば、脂肪酸シリルエステル、脂肪酸アミドトリメチルシリル化合物等が挙げられる。

40

【0045】

分散剤は、固体を微細な粒子にして液中に分散させる物質をいい、ヘキサメタリン酸ナトリウム、縮合ナフタレンスルホン酸ナトリウム、界面活性剤等が挙げられる。

【0046】

本発明の組成物を製造する方法は特に限定されないが、例えば、上記各成分を減圧下ま

50

たは窒素等の不活性ガス雰囲気下で、ロール、ニーダー、押出し機、万能かくはん機、混合ミキサー等の攪拌装置を用いて十分に混練し、均一に分散させる等により混合する方法が挙げられる。得られた本発明の組成物は、密閉容器中で貯蔵され、使用時に空気中の湿気により常温で硬化物を得ることができる。

【0047】

このように、本発明の樹脂組成物は、ホットメルト組成物(A)に、コア層をシェル層で被覆したコアシェル粒子(B)とを含有してなることを特徴とするホットメルト接着剤組成物である。ホットメルト組成物(A)に、コアシェル粒子(B)を添加することにより、破壊モードが凝集破壊となり、被着材に対する接着強度を向上させ、且つ接着性を改善することができる。また、組成物の強度が向上し、ホットメルト組成物(A)のイソシアネート基と大気中の水分との反応により発生する二酸化炭素による樹脂内の発泡を低減することができる。

10

【0048】

本発明の組成物は、湿気硬化型であり、1液型、2液型の組成物として使用することができる。また、本発明の組成物は、反応性ホットメルト接着剤組成物であり、反応性ホットメルト接着剤組成物は、反応基を分子内に有し、ホットメルトの特性に反応性の特性を有するものである。反応性ホットメルト接着剤組成物は、結晶性の高いポリエステル樹脂を骨格とするイソシアネート基末端のウレタンプレポリマーを主成分とし、硬化前は、通常のホットメルト接着剤のように加熱により溶解するが、塗布後、ウレタンプレポリマー中のイソシアネート基が被着材又は大気中の水分(湿気)と反応してイソシアネート基の反応が進行して、架橋構造が形成され、硬化するため、密着性、耐熱性の高い接着が可能となる。また、反応性ホットメルト接着剤組成物は、硬化後は軟化を防ぐことができる。

20

【0049】

本発明の組成物の製造方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法で製造することができる。例えば、ホットメルト組成物(A)、アクリル系重合体微粒子(B)および必要に応じて無機充填剤(C)、無官能性の熱可塑性樹脂(D)、硬化促進剤等のその他の成分を、室温で均質に混合することで得ることができる。

【0050】

本発明の組成物の用途は特に限定されないが、本発明の組成物は、以上のような優れた特性を有することから、自動車や車両(新幹線、電車)、建材・木工、電気及び製本包装等の用途に使用することができる。自動車関連の用途としては、天井、ドア、シート等の内装材の接着、ランプなどの自動車照明灯具、サイドモール等の外装材の接着等を挙げることができる。具体的には、自動車照明灯具を製造する際にレンズとハウジングとを接着、シールするのに好適に用いることができる。また、建材・木工関係での用途としては、建築現場、建材の工場製造におけるドア、アクセスフロア、複層床、家具組立、縁貼り、プロファイルラッピング等の接着、木質材料・モルタル等の表面補修及び注入補修等を挙げることができる。また、電気関連の用途としては、ランプシェイド、スピーカ等の組立等を挙げることができる。

30

【実施例】

【0051】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

40

【0052】

< 1. ホットメルト組成物(A)の調整 >

まず、ホットメルト組成物(A)を調整した。110、10mmHgにて6時間減圧脱水したポリプロピレングリコール(数平均分子量Mw:2000)4500gを80まで冷却し、80に加熱溶解させた4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート2160gを添加した後、80で24時間攪拌した。次に、予め110、10mmHgにて6時間減圧脱水したポリエステルジオール(数平均分子量Mw:1000)を2250g加え、120で1時間攪拌した後、上記と同様のポリエステルジオールを2250g

50

加えて3時間攪拌した。これにより、ホットメルト組成物(A)であるプレポリマーを得た。尚、ポリプロピレングリコールのOH基に対する4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのNCO基のモル比(NCO/OH)で含まれる割合は、1.25倍であった。また、このプレポリマーのNCO基含有量は1.23%であった。上述のように、ホットメルト組成物(A)を調整する際に用いた各成分の添加量(質量部)を「表1」に示す。また、ポリプロピレングリコールのOH基に対する4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートのNCO基のモル比(NCO/OH)で含まれる割合も「表1」に示す。

【0053】

【表1】

(表1)

成分	数平均分子量(Mw)	添加量(g)
ポリプロピレングリコール	2000	4500
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート		2160
ポリエステルジオール	1000	2250(1st)
		2250(2nd)
NCO/OH		1.25

10

【0054】

上記表1に示される各成分は、以下のとおりである。

- ・ポリプロピレングリコール：Exceno12020、旭硝子社製
 - ・4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート：ミリオネートMT、日本ポリウレタン工業社製
 - ・ポリエステルジオール：HS2F-136P、豊国製油社製
- < 2. ホットメルト接着剤組成物の製造 >

20

[実施例1]

次に、このようにして得られたプレポリマーであるホットメルト組成物(A)800gを90に加熱した5Lプラネタリーミキサーへ収め、30分溶融させた。そこへアクリル系重合体微粒子(B)200gを投入し、10mmHg以下で減圧しながら90で1時間攪拌した。攪拌を止め、窒素ガスで復圧し、以下に示す組成物の硬化前の硬度、引張強度、伸び、破壊状態(CF%)、発泡状態の各種試験に使用した。

30

[比較例1]

また、ホットメルト組成物(A)1000gにアクリル系重合体微粒子(B)を添加せず、上述と同様に操作し、「表2」に示される組成物を調製した。

[比較例2-4]

また、上述と同様に、ホットメルト組成物(A)800gに、アクリル系重合体微粒子(B)の代わりに、フィラーとして重質炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルクの何れかを各々「表2」に示す添加量(質量部)で、配合しこれらを均一に混合して、「表2」に示される組成物を調製した。各々の実施例、比較例における各成分の添加量(質量部)を「表2」に示す。

40

【0055】

【表 2】

(表2)

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
ホットメルト組成物(A)	800	1000	800	800	800	
アクリル系重合体微粒子(B)	200	-	-	-	-	
重質炭酸カルシウム	-	-	200	-	-	
焼成クレイ	-	-	-	200	-	
タルク	-	-	-	-	200	
物性						
硬化前 (測定温度20°C)	硬度(JIS A)	70	30	49	42	64
	引張強度(N)	188	100	132	166	133
	伸び(mm)	28	100	34	28	24
	CF(%) ^[PC基板]	100	60	90	80	80
	CF(%) ^[PP基板]	100	100	100	100	100
	硬度(JIS A)	75	59	74	76	70
23°C/60%RH/7日間 硬化後 (測定温度20°C)	引張強度(N)	106	100	107	109	95
	伸び(mm)	88	100	100	100	113
	CF(%) ^[PC基板]	100	100	100	100	40
	CF(%) ^[PP基板]	MF	MF	MF	MF	100
	引張強度(N)	91	117	65	74	74
	伸び(mm)	55	100	80	65	115
23°C/60%RH/7日間 硬化後 (測定温度80°C)	CF(%) ^[PC基板]	100	100	100	100	100
	CF(%) ^[PP基板]	95	98	100	100	100
発泡状態						
硬化前に右の条件に置いたとき	23°C/60%RH/7日	無し	無し	無し	無し	無し
	40°C温水中/1日	無し	発泡少	発泡少	発泡少	無し
	40°C温水中/1日	無し	無し	無し	無し	無し
	65°C/95%RH/1日	発泡極少	発泡多い	発泡多い	発泡多い	発泡多い

【0056】

上記表 2 に示される各成分は、以下のとおりである。

- ・アクリル系重合体微粒子(B)：メタブレンKW-4426、三菱レイヨン社製
- ・重質炭酸カルシウム：スーパーSS、丸尾カルシウム社製
- ・焼成クレイ：アイスバーグ、バーグスピグメント社製
- ・タルク：TALC-99、富士タルク工業社製

【0057】

< 3. 評価 >

[組成物の硬度、引張強度、伸び、破壊状態 (CF)]

上記のようにして得られた各組成物について、以下に示す方法 (1-1)、(1-2) で、組成物の硬化前の硬度、引張強度、伸び、破壊状態 (CF) を以下の通り評価した。CF は、硬化物の一端を把持して 180° 剥離し、硬化物を剥離した部分の面積に対する硬化物の凝集破壊が起きた面積 (%) である。

(1-1) 上記のようにして得られた各組成物を加熱溶解してタルク入りポリプロピレン (PP) 基板 (2.0 × 25 × 100 mm) に塗布し、ポリカーボネート (PC) 基板を上から貼り付けた (のりしろ 12.5 mm) 後、20 で引張剪断強度試験を測定した。引張剪断強度試験により、20 における各組成物の硬化前の硬度、引張強度、伸び、PP 基板、PC 基板の破壊状態 (CF) を測定した。

10

(1-2) また、上記のようにして得られた各組成物を、上記と同様に、加熱溶解してタルク入りポリプロピレン基板 (2.0 × 25 × 100 mm) に塗布し、ポリカーボネート基板を上から貼り付けて (のりしろ 12.5 mm)、23、60% RH 下で 7 日間硬化させ、両基板を接着した。接着した基板を用い、20、80 の各温度で 30 分間保持させた後に引張剪断強度を測定した。引張剪断強度試験により、20、80 の各温度における各組成物の硬化後の硬度、引張強度、伸び、PP 基板、PC 基板の破壊状態 (CF) を測定した。

【0058】

硬化前後の組成物の引張剪断強度試験 (硬度、引張強度、伸び、CF) の評価結果を「表 2」に示す。また、用いた各組成物の硬化前の硬度、引張強度、伸び、CF% の関係を図 1 に示す。

20

【0059】

図 1、表 2 に示すように、実施例 1 の組成物は、比較例 1 ~ 4 の組成物に比べ、硬化前の状態における硬度、引張強度は上昇し、伸びは低下した。また、PC 基板の凝集破壊については、硬化前では、重質炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルクなどのフィラーが添加されていない比較例 1 では、CF が 60% 程度であり、無機フィラーとして重質炭酸カルシウム、焼成クレイ、タルクの何れかを添加した比較例 2 - 4 では、CF が 80% から 90% であった。比較例 2 - 4 のように無機フィラーを添加すれば、比較例 1 のようにフィラー無添加よりも、CF が 1.3 倍程度向上するが、実施例 1 のようにコアシェル粒子 (B) を添加すれば、CF が 100% であり、比較例 1 のようにフィラー無添加に対して CF が 1.67 倍程度と更に向上した。

30

【0060】

[組成物の発泡状態]

また、上記のようにして得られた各組成物について、以下に示す方法 (2-1) - (2-4) で、組成物の硬化前後の発泡状態を以下の通り評価した。

(2-1) 上記のようにして得られた各組成物を硬化させる前に、23、60% RH 下で 7 日間放置した後、20 における各組成物の発泡状態を観察した。

(2-2) 上記のようにして得られた各組成物を硬化させる前に、40 程度の温水に 24 時間浸漬させた後、20 における各組成物の発泡状態を観察した。

(2-3) 上記のようにして得られた各組成物を 23、60% RH 下で 7 日間硬化させた後、40 程度の温水に 24 時間浸漬させた後、20 における各組成物の発泡状態を観察した。

40

(2-4) 上記のようにして得られた各組成物を 23、60% RH 下で 7 日間硬化させた後、65、95% RH 下で 1 日間放置した後、20 における各組成物の発泡状態を観察した。

【0061】

上記のようにして行った各組成物の発泡状態の評価結果を「表 2」に示す。また、用いた各組成物のうち、23、60% RH 下で 7 日間硬化させた後、65、95% RH 下で 1 日間放置した後の発泡状態を図 2 に示す。

【0062】

50

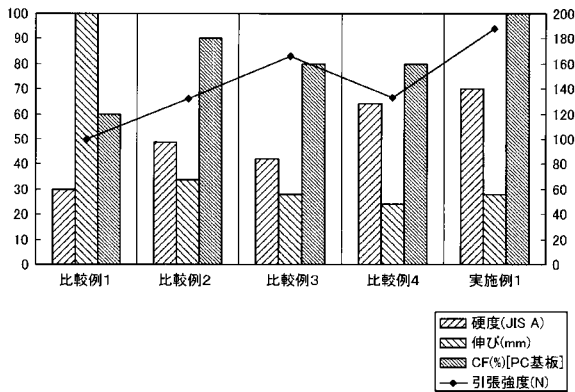
図2、表2に示すように、実施例1の組成物は、硬化前に、23、60%RH下で7日間放置した後、40の温水中に1日浸漬した後でも発泡は無かった。また、23、60%RH下で7日間硬化させた後、40の温水中に1日浸漬した後でも発泡は無かった。また、23、60%RH下で7日間硬化させた後、65、95%RH下で1日放置した後では、発泡が極少々見られた。一方、比較例1~4の組成物では、硬化前に、40の温水中に1日浸漬した後では発泡が少し見られた。また、23、60%RH下で7日間硬化させた後、65、95%RH下で1日放置した後では、発泡が多く見られた。よって、実施例1の組成物は、比較例1~4の組成物に比べ、発泡を抑制することができた。

【産業上の利用可能性】

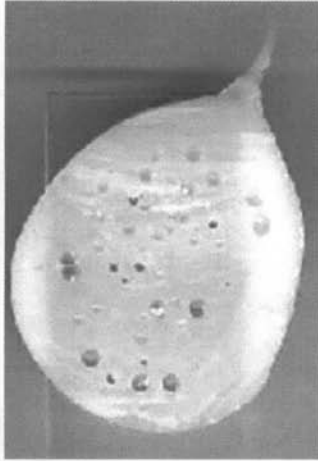
【0063】

以上のように、本発明にかかるホットメルト接着剤組成物は、樹脂に対する接着強度を向上させ、且つ接着性が改善されるので、自動車や車両などの反応性ホットメルト接着剤組成物として好適に用いることができる。

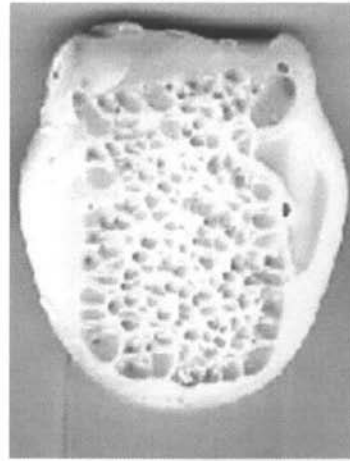
【図1】



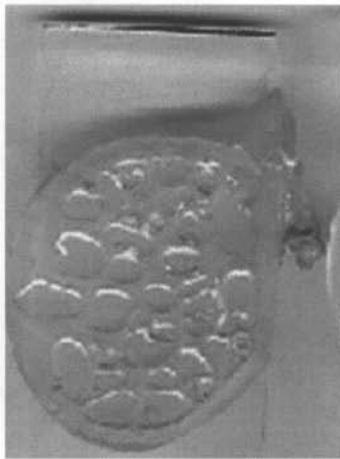
【 図 2 】



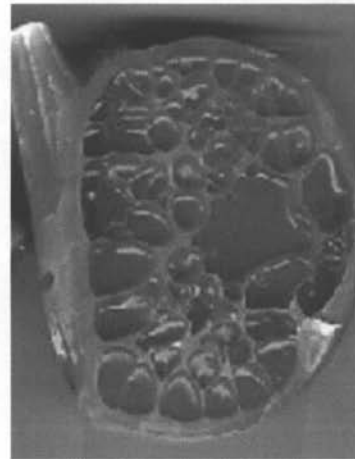
実施例1
(硬化後、65°C、95%RH下で1日放置)



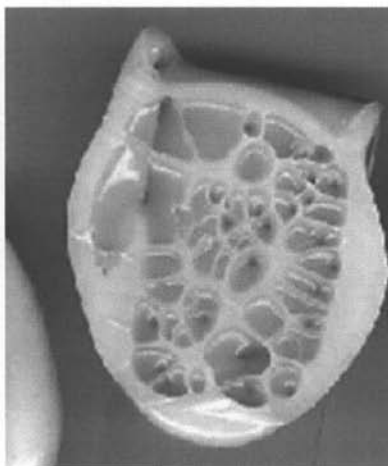
比較例3
(硬化後、65°C、95%RH下で1日放置)



比較例1
(硬化後、65°C、95%RH下で1日放置)



比較例4
(硬化後、65°C、95%RH下で1日放置)



比較例2
(硬化後、65°C、95%RH下で1日放置)

フロントページの続き

(72)発明者 若松 博之

神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4J040 DL042 DL112 EF111 EF121 EF131 GA05 GA20 HA196 HA306 HA356
JB01 KA42 LA06 NA06 NA12 NA16 NA19