

(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2005-146231

(P2005-146231A)

(43) 公開日 平成17年6月9日(2005.6.9)

(51) Int. Cl.⁷

C09J 175/04

C09J 11/00

F I

C09J 175/04

C09J 11/00

テーマコード (参考)

4J040

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2003-390301 (P2003-390301)

(22) 出願日 平成15年11月20日 (2003.11.20)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 岩脇 英次

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

(72) 発明者 川上 貴教

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

Fターム(参考) 4J040 EF111 EF281 JA06 JB01 JB02

KA16 KA26 KA29 KA35 KA36

KA42 LA01 LA07 MA01 MA09

MA10 NA10 NA12

(54) 【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【課題】 塗布後の接着可能時間の長さを維持し、歪みのある被着体を接着した際の浮き、剥がれの防止及び耐水性、耐煮沸性の向上が可能となる反応性ホットメルト接着剤を提供する。

【解決手段】 ポリイソシアネート(A)、分子内に3又は4個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール(B)、その他のポリエステルポリオール(C)を反応させて得られてなる反応性ホットメルト接着剤である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリイソシアネート (A)、分子内に 3 又は 4 個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール (B)、その他のポリエステルポリオール (C) を反応させて得られてなる反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 2】

前記 (B) が数平均分子量 1 0 0 以上 3 , 0 0 0 以下のポリカプロラクトンポリオールである請求項 1 記載の接着剤。

【請求項 3】

前記 (B) の重量の (B) と (C) の合計重量に対する比率が 0 . 0 5 ~ 0 . 4 5 である請求項 1 又は 2 記載の接着剤。 10

【請求項 4】

さらに粘着付与樹脂 (D) を加えてなる請求項 1 ~ 3 の何れか記載の接着剤。

【請求項 5】

2 3 におけるタックフリータイムが 1 0 秒以上 1 8 0 秒以下であり、且つ、 1 2 0 における溶融粘度が 1 P a ・ s 以上 4 0 P a ・ s 以下である請求項 1 ~ 4 の何れか記載の接着剤。

【請求項 6】

さらに顔料、染料、充填剤、核剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤及び難燃剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する請求項 1 ~ 5 の何れか記載の接着剤。 20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 の何れか記載の接着剤を硬化させてなる硬化物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 の何れか記載の接着剤で接着されてなる被着体。

【発明の詳細な説明】 30

【技術分野】

【0001】

本発明は、反応性ホットメルト接着剤に関する。さらに詳しくは、建設用部材 (パネル、ボード、クロス等)、衣料用部材 (繊維、織布、フィルム等) の製造に好適に用いられるホットメルト接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤は、室温で固体且つ無溶剤タイプであり、加温する操作を伴うだけで使える等使いやすく有用なものである。また、反応性ホットメルト接着剤は、更に耐熱性、接着性を向上させたものとして近年注目されている。 40

従来、反応性ホットメルト接着剤としては、ジカルボン酸類とキシリレングリコール、ジカルボン酸類とキシリレングリコールのアルキレンオキサイド付加物等から構成されるポリエステル系ウレタンプレポリマーと低分子量キシレン樹脂からなるものが知られている (例えば、特許文献 1)。

【特許文献 1】特許第 2 6 5 1 6 4 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、この反応性ホットメルト接着剤は、塗布後の接着可能時間の長さ及び硬化後の弾性には優れるものの、初期接着力については、主として粘着性により初期接着力 50

を発現させていること、及び硬化前後共に樹脂強度が弱いことから、歪みのある被着体（建設用部材等）の貼り合わせに対しては、完全硬化前に被着体の浮き、剥がれが起ることがあった。また、耐水性、耐煮沸性が必要な用途においては、完全硬化後もポリエステル加水分解が原因で接着力の低下が起こる等の問題があった。

本発明の目的は、固化後の樹脂強度を向上させることで初期接着力を発現し、歪みのある被着体の浮き、剥がれを防止し、また耐水性、耐煮沸性の向上が可能となる反応性ホットメルト接着剤を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

10

すなわち本発明は、ポリイソシアネート（A）、分子内に3又は4個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール（B）、及びその他のポリエステルポリオール（C）を反応させて得られてなる反応性ホットメルト接着剤である。

【発明の効果】

【0005】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、従来のポリエステル系ウレタンプレポリマーと低分子量キシレン樹脂からなる反応性ホットメルト接着剤に比べ、歪みのある被着体の接着後の浮き、剥がれの防止、及び耐水性、耐煮沸性の向上が可能となるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0006】

本発明におけるポリイソシアネート（A）としては炭素数（NCO基中の炭素を除く、以下同様）6～20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2～18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4～15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8～15の芳香脂肪族ポリイソシアネート、これらのポリイソシアネートの変性物及びこれらの2種類以上の混合物が含まれる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1,3-及び/又は1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-及び/又は2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、粗製TDI、2,4'-及び/又は4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、4,4'-ジイソシアナトピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、粗製MDI、1,5-ナフチレ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、m-及びp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネート等が挙げられる。

30

【0007】

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エ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、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、ドデカメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス（2-イソシアナトエチル）フマレート、ビス（2-イソシアナトエチル）カーボネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトヘキサノエート等が挙げられる。

40

脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート（水添MDI）、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート（水添TDI）、ビス（2-イソシアナトエチル）-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボキシレート、2,5-及び/又は2,6-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

【0008】

芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-及び/又はp-キシリレンジイソシアネート（XDI）、, , ' , ' -テトラメチルキシリレンジイソシアネー

50

ト (T M X D I) 等が挙げられる。

また、ポリイソシアネートの変性物には、変性 M D I (ウレタン変性 M D I 、カルボジイミド変性 M D I 、トリヒドロカルビルホスフェート変性 M D I) 、ウレタン変性 T D I 、ピウレット変性 H D I 、イソシアヌレート変性 H D I 、イソシアヌレート変性 I P D I 等のポリイソシアネートの変性物；及びこれらの2種以上の混合物 [例えば変性 M D I とウレタン変性 T D I (イソシアネート含有プレポリマー) との併用] が含まれる。

これらの内で好ましくは、H D I 、 I P D I 、 T D I 、 M D I 、 X D I 及び T M X D I であり、特に好ましくは、H D I 及び M D I である。

【 0 0 0 9 】

分子内に3又は4個の水酸基を有するポリカプロラクトンポリオール (B) としては、
 - カプロラクトンを開環重合して得られるポリ - - カプロラクトントリオール、ポリ
 - - カプロラクトンテトラオールが挙げられる。好ましくはトリオールである。これらは、例えばダイセル化学工業 (株) より、「プラクセル 3 0 5 」、「プラクセル 3 1 2 」等の商品名で入手できる。数平均分子量は、好ましくは 1 0 0 ~ 3 , 0 0 0 であり、より好ましくは 3 0 0 ~ 2 , 0 0 0 である。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法 (G P C 法) による値である。

10

【 0 0 1 0 】

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (G P C 法) による数平均分子量の測定は以下の条件で行うことができる。

溶 媒 : テトラヒドロフラン

基準物質 : ポリエチレングリコール (P E G)

サンプル濃度 : 0 . 2 5 w t / v o l %

カラム温度 : 2 3

20

【 0 0 1 1 】

その他のポリエステルポリオール (C) としては上記 (B) 以外のポリエステルポリオールが挙げられるが、好ましくは下記のフェノール類 (C 1 1) 又はアルコール類 (C 1 2) とジカルボン酸類 (C 2) から構成される1種又は2種以上の縮合ポリエステルポリオールが挙げられる。

フェノール類 (C 1 1) としては、好ましくは炭素数 6 ~ 3 0 の2価フェノール類が使用でき、例えばカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、ジヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノール A 、ビスフェノール F 、ビスフェノール S 、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、ピナフトール、及びこれらのアルキル (炭素数 1 ~ 1 0) 、ハロゲン置換体、又はアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。好ましくは、ビスフェノール A 、ビスフェノール F 、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物である。

30

【 0 0 1 2 】

アルコール類 (C 1 2) としては、好ましくは炭素数 2 ~ 2 0 の2価アルコール類が挙げられる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ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, 6 - ヘキサジオール、1, 8 - オクタメチレンジオール、アルキルジアルカノールアミン、環状基を有する低分子ジオール類 [1, 4 - ビス (ヒドロキシメチル) シクロヘキサン、m - 及び p - キシリレングリコール、1, 4 - ビス (2 - ヒドロキシエトキシ) ベンゼン、1, 4 - ビス (- ヒドロキシイソプロピル) ベンゼン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシエトキシフェニル) プロパン等] 、及びこれらのアルキレンオキサイド付加物であり、好ましくは、エチレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオールである。

40

【 0 0 1 3 】

ジカルボン酸類 (C 2) としては、炭素数 2 ~ 2 0 のジカルボン酸が好ましく、例えば、脂肪族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸及び脂環式ジカルボン酸等が用いられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、

50

メチルコハク酸、ジメチルマロン酸、 α -メチルグルタル酸、エチルコハク酸、イソプロピルマロン酸、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、ウンデカンジ酸、ドデカンジ酸、トリデカンジ酸、テトラデカンジ酸及びイコサンジ酸等が挙げられる。

芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、フェニルマロン酸、ホモフタル酸、フェニルコハク酸、 α -フェニルグルタル酸、 α -フェニルアジピン酸、 β -フェニルアジピン酸、ビフェニル-2,2'-ジカルボン酸、ビフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

脂環式ジカルボン酸としては、例えば、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジ酢酸、1,3-シクロヘキサジ酢酸、1,2-シクロヘキサジ酢酸等が挙げられる。

これらの内、好ましくは、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸であり、より好ましくは、コハク酸、アジピン酸、テレフタル酸、フタル酸である。

【0014】

(C11)又は(C12)と(C2)とのモル比は好ましくは、101/100~2/1であり、より好ましくは、51/50~3/2である。エステル化反応は、無触媒でも、エステル化触媒を使用しても良い。エステル化触媒としては、リン酸等のプロトン酸、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、2B金属、4B金属及び5B金属の炭素数2~4の有機カルボン酸塩、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、酸化物、塩化物、水酸化物、アルコキシド等が挙げられる。これらの内で三酸化アンチモン、モノブチルスズオキシド、テトラブチルチタネート、テトラブチルジルコネート、酢酸ジルコニル、酢酸亜鉛等が生成物の色調の観点から好ましい。エステル化触媒の使用量は、所望の分子量が得られる量であれば特に制限はないが、反応性及び色調の観点から、(C11)又は(C12)と(C2)の合計量に対して、0.005~5重量%が好ましく、より好ましくは0.1~1.0重量%である。

【0015】

本エステル化反応は窒素等不活性ガス存在下又は減圧下(例えば133Pa以下)に行われる。また、反応を促進するため、有機溶剤を加えて還流することもできる。反応終了後は有機溶剤を除去する。なお、有機溶剤としては、水酸基のような活性水素を有していなければ特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤が挙げられる。

反応温度は好ましくは120~250、より好ましくは150~230である。反応時間は好ましくは1~40時間、より好ましくは3~24時間である。

反応の終点は酸価(AV)で測定できる。終点の酸価は好ましくは3以下、より好ましくは2以下である。得られる縮合ポリエステルポリオールの数平均分子量は好ましくは500~20,000であり、より好ましくは800~10,000である。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法(GPC法)で測定した値である。

【0016】

また、本発明のホットメルト接着剤は、製造工程あるいは製造後の任意の段階において、初期接着力を向上させる目的で粘着付与樹脂(D)を含有させることができる。

(D)としては、一般的にホットメルト接着剤に使用されているものが使用でき、例えば、石油樹脂、キシレン樹脂、ロジン系樹脂、スチレン系樹脂、テルペン系樹脂及びクマロン系樹脂等が挙げられる。これらの樹脂の数平均分子量は特に制約はないが、好ましくは200以上、15,000以下であり、より好ましくは300以上、5,000以下である。

石油樹脂としては、脂肪族石油樹脂(イソブチレン、ブタジエン、1,3-ペンタジエン、イソプレン、ピペリジン等のC4~C5モノ又はジオレフィンを主成分とする重合体等)、脂環式石油樹脂(スベントC4~C5留分中のジエン成分を環化2量体化重合させ

10

20

30

40

50

た樹脂、芳香族炭化水素樹脂を水添した樹脂等)、芳香族石油樹脂(ビニルトルエン、インデン、 α -メチルスチレン等のC9~C10のビニル芳香族炭化水素を主成分とした重合体等)、脂肪族-芳香族共重合体等の石油樹脂及びこれらの水添物等が挙げられる。

【0017】

(D)の環球法軟化点(測定法:JAI-7-1991に準拠)は、接着剤の使用温度によって選定されるが、好ましくは30~160、より好ましくは60~140である。

常温で液状のものを単独で使用すると凝集力が低下しすぎる場合があるが、常温固体のものと併用することで使用できる。

(D)の添加量は、本発明のホットメルト接着剤全体に対し、好ましくは0~70重量%であり、より好ましくは5~60重量%であり、特に好ましくは10~50重量%である。添加量が70重量%を超えると接着強度が不足する。

10

【0018】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、上記の(A)のイソシアネート(NCO)と、(B)、(C)の水酸基(OH)を反応させて得られてなるウレタンプレポリマーを主体とするものである。該(B)、(C)の合計のOH/(A)のNCO(イソシアネート)の当量比は、好ましくは1/1.01~1/5、より好ましくは1/1.2~1/4、特に好ましくは1/1.5~1/3である。(A)を過剰にすることによりNCO末端のウレタンプレポリマーとなりホットメルト接着剤として使用したときに反応性を有する。

(B)の重量の(B)と(C)の合計重量に対する比率は、好ましくは0.05~0.45であり、より好ましくは0.15~0.35である。(B)が0.45以下の場合、得られる接着剤の熱安定性が低下するという問題がなく、0.05以上であると、得られる接着剤の耐水性、耐煮沸性が低下するという問題がない。

20

【0019】

ウレタンプレポリマーの製法は、特に限定されず通常の方法で製造することができ、必要に応じて使用する(D)が活性水素を含まない場合は、(A)と(B)、(C)の反応の前後途中で混合してもよいが、活性水素を含む場合は、具体的には、下記の2種類の方法が例示できる。

(i);(A)と(B)、(A)と(C)及び(A)と(D)をそれぞれ個別に反応させた後、混練し製造する方法。

30

(ii);(B)、(C)、(D)の混合物と(A)を反応させ製造する方法。

上記方法のうち、製造プロセスの簡便性及び得られる接着剤の熱安定性の観点から(ii)で行うことが好ましい。

【0020】

ウレタンプレポリマーを製造する際には、ウレタン化触媒を使用しても良く、ウレタン化触媒としては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。

金属触媒、例えば錫系触媒[トリメチルチンラウレート、トリメチルチンヒドロキサイド、ジメチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルチンマレエート等]、鉛系触媒[オレイン酸鉛、2-エチルヘキサン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛等]、その他の金属触媒[ナフテン酸コバルト等のナフテン酸金属塩、フェニル水銀プロピオン酸塩等];及びアミン系触媒例えばトリエチレンジアミン、テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチルヘキシレンジアミン、ジアザピシクロアルケン類[1,8-ジアザピシクロ[5,4,0]ウンデセン-7(DBU(サンアプロ社製,登録商標))]等];ジアルキルアミノアルキルアミン類[ジメチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ジブチルアミノエチルアミン、ジメチルアミノオクチルアミン、ジプロピルアミノプロピルアミン等]又は複素環式アミノアルキルアミン類[2-(1-アジリジニル)エチルアミン,4-(1-ピペリジニル)-2-ヘキシルアミン等]の炭酸塩及び有機酸塩(ギ酸塩等)等;N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、トリエチルアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等;及びこれらの2種以上の併

40

50

用系が挙げられる。

【0021】

ウレタン化触媒の使用量は、(A)～(C)及び必要に応じて使用する(D)の合計重量を基準として、好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.05重量%以下、特に好ましくは0.01重量%以下である。1重量%以下であると最終的に得られる接着剤の熱安定性を損なうことがない。

反応条件としては例えば(A)～(C)及び必要に応じて使用する(D)及びウレタン化触媒を温度制御機能を備えた反応槽に仕込み、好ましくは30～1,000分間にわたって好ましくは50～200の温度で連続的に反応させる方法や、(A)～(D)及びウレタン化触媒を2軸エクスクルーダーに流し込み、好ましくは100～220の温度で連続的に反応させる方法等がある。

得られる(A)～(C)及び必要に応じて使用する(D)からなるウレタンプレポリマー中のイソシアネート基の含有量は、好ましくは0.2～10重量%であり、より好ましくは0.5～5.0重量%である。0.2重量%以上であると耐熱性が良好となり、10重量%以下であると加熱溶融時の熱安定性が良好となる。

【0022】

本発明のホットメルト接着剤の23におけるタックフリータイムは、好ましくは10秒以上180秒以下であり、より好ましくは10秒以上120秒以下である。180秒以下であると接着直後に被着体の浮き、剥がれが起こらず、10秒以上であると塗布後の接着可能時間が短くならず塗工条件が制限されにくい。

23におけるタックフリータイムとは、ホットメルト接着剤が120における加熱溶融状態から23の雰囲気下における放置状態で冷却固化され、表面の粘着性が消失するまでの時間を意味する。

本発明のホットメルト接着剤の120における溶融粘度は、好ましくは1Pa・s以上40Pa・s以下であり、より好ましくは1Pa・s以上25Pa・s以下である。1Pa・s以上40Pa・s以下であると問題なく塗工が可能である。

【0023】

本発明のホットメルト接着剤は、製造工程あるいは製造後の任意の段階において、低粘度化、粘着力及び固化速度等を調整する目的で軟化剤を添加することができる。

軟化剤としては、プロセスオイル、可塑剤、液状ゴム、ワックス等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を併用しても良い。軟化剤は常温で液体であるか、固体であり、使用時に溶融し、ホットメルト接着剤の溶融粘度を低下させたり、可塑化し粘着力を付与させたり、固化速度を遅延又は促進するものことである。

プロセスオイルとしては、動粘度(100)が1～100mm²/sのものが挙げられ、例えばパラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイル等が挙げられる。

可塑剤としては、重量平均分子量が100～5,000のものが挙げられ、例えばフタル酸エステル、安息香酸エステル、リン酸エステル、脂肪族グリコールポリエステル、トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

液状ゴムとしては、重量平均分子量が200～10,000のものが挙げられ、例えば液状ポリブテン、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン及びこれらの水添物が挙げられる。

ワックスとしては、重量平均分子量が100～10,000のものが挙げられ、例えばパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、フィッシュートロプッシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス及びこれらを酸化分解して得られる酸化ワックス、並びに(無水)マレイン酸、フマル酸、(メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸(無水物)をグラフト変性した酸変性ワックス等が挙げられる。

【0024】

さらに本発明の反応性ホットメルト接着剤は、製造工程あるいは製造後の任意の段階において、種々の目的及び用途に応じ、該組成物の特性を阻害しない範囲で他の樹脂用添加剤を任意に添加することができる。

10

20

30

40

50

該添加剤としては、顔料（例えば、酸化チタン、カーボンブラック等）、染料、充填剤（例えば、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等）、核剤（例えば、ソルビトール、ホスフェート金属塩、安息香酸金属塩、リン酸金属塩等）、滑剤（例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸ブチル、オレイン酸アミド等）、離型剤（例えば、カルボキシル変性シリコンオイル、ヒドロキシル変性シリコンオイル等）、酸化防止剤（例えば、フェノール系酸化防止剤、ホスファイト系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等）、光安定剤（例えば、ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン、ベンゾエート等）、ベンゾトリアゾール等）、熱安定剤（リン酸、リン酸エステル、マロン酸エステル等）及び難燃剤（例えば、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、アンチモン系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤等）等が挙げられる。

10

【0025】

上記（B）～（C）及び必要に応じて使用する（D）と（A）との反応に際しては、ウレタン化触媒、溶剤の他に、軟化剤、顔料、染料、充填剤、核剤、滑剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤及び難燃剤等を含有させても良い。

本発明のホットメルト接着剤の製造に当たっては、該接着剤の構成成分を加熱、溶融、混練が可能なもので有ればよく、通常ホットメルト製造設備が使用できる。

例えば、一軸又は二軸押出機、シグマブレードミキサー、リボンブレンダー、バタフライミキサー、ニーダー等が挙げられる。

混合温度は好ましくは60～250、より好ましくは80～200であり、樹脂劣化を防ぐための窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。

20

【0026】

このようにして得られた本発明の接着剤は、適宜、ブロック、ペレット、粉体、シートまたはフィルム等所望の形状に成形され、ホットメルト接着剤として使用することができる。

本発明のホットメルト接着剤の使用法としては特に限定されないが、例えば、該接着剤がブロック又はペレットの形状の場合には、該接着剤を溶融させた後、貼り合わせようとする基材に塗布して使用される。

【0027】

塗布に用いる装置としては、通常ホットメルト接着剤用のアプリケーションター、[例えば、加熱可能な溶融槽を有するロールコーター（グラビアロール、リバースロール等）、カーテンコーター、ビード、スパイラル、スプレー、スロット]及び押出機[例えば、単軸押出機、二軸押出機、ニーダールーダー等]等である。

30

前者のような装置の場合、被着体の一方又は両方に接着剤を塗布し、冷却固化する前に貼り合わせるか、冷却固化後、被着体を合わせ、再度加熱し貼り合わせる。貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。

後者のような装置の場合、被着体の一方又は両方に押し出し、冷却固化後、被着体を合わせ、再度加熱し貼り合わせる。貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。

また、被着体の間に共押し出しし、貼り合わせを同時に行うことができる。

【0028】

該接着剤が粉体の場合、被着体に散布後、加熱し貼り合わせて使用される。加熱温度は特に制約はないが、融点（又は軟化点）より10～20以上高い温度である方がよい。貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。加圧する圧力は十分な密着力が得られる限り特に制約はなく、好ましくは10kPa～5MPaである。粉体の目付量は所望の接着力が得られる限り特に制約はないが、好ましくは10～500g/m²である。

40

該接着剤がシート又はフィルムの場合には、該接着剤を貼り合わせようとする基材同士の間挟み込み、加熱溶融させて貼り合わせるか、一方又は両方に載せ、加熱溶融させ、冷却固化前に貼り合わせるか、冷却固化後、被着体を合わせ、再度加熱し貼り合わせる。加熱溶融時の加熱温度は特に制約はないが、融点（又は軟化点）より10～20以上高

50

い温度である方がよく、再度加熱する際の加熱温度は特に制約はないが、融点（又は軟化点）より10～20以上高い温度である方がよい。また、貼り合わせる際には加圧する方がよく、冷却固化後、圧力を解除することができる。加圧する圧力は所望の接着力が得られる限り特に制約はなく、好ましくは10kPa～5MPaである。

シート又はフィルムの大きさは特に制限はなく所望の面積を有するものであればよい。

シート又はフィルムの厚みは特に制限はないが、好ましくは10～500μmであり、より好ましくは30～300μmである。

以下、実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定するものではない。

【0029】

（以下の実施例で使用する略記号の説明）

10

[B-1]：「プラクセル 305」（ダイセル化学工業社製；ポリカプロラクトントリオール、水酸基価 = 305.0、Mn = 500）

[B-2]：「プラクセル 312」（ダイセル化学工業社製；ポリカプロラクトントリオール、水酸基価 = 135.0、Mn = 1,250）

[B-3]：「CAPA 4101」（ソルベイ社製；ポリカプロラクトンテトラオール、水酸基価 = 218.0、Mn = 1,000）

[C-1]：「ニッポラン 4018」（日本ポリウレタン工業社製；1,6-ヘキサジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール、水酸基価 = 23.3、Mn = 4,800）

[C-2]：「サンエスター 4620」（三洋化成工業社製；1,4-ブタンジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール、水酸基価 = 56.7、Mn = 2,000）

20

[D-1]：「パインクリスタル D-6011」（荒川化学工業社製；ロジン含有ポリオール、水酸基価 = 118.4、Mn = 950）

【実施例1】

【0030】

温度制御装置、攪拌装置付きのセパラブルフラスコに[B-1] 15.0g、[C-1] 85.0gを仕込み、120で溶解後、減圧脱水（120、133Pa、1時間）した。その後釜内を70に降温し窒素雰囲気下、MDI 29.2gを投入し、80で4時間攪拌熟成後取り出し、本発明のホットメルト接着剤（NCO%：2.79%、120溶融粘度：20Pa・s）を得た。

30

【0031】

実施例2～7

表1に示されるような(A)～(D)の組み合わせ及び重量部で、それぞれ実施例1と同様の操作を行い、本発明のホットメルト接着剤をそれぞれ得た。

【0032】

比較例1～3

表2に示されるような(A)～(D)の組み合わせ及び重量部で、それぞれ実施例1と同様の操作を行い、比較のホットメルト接着剤をそれぞれ得た。

【0033】

【表 1】

成分	試料	実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
ポリイソシアネート (A)	MDI	29.2	17.9	23.4	41.9	41.8		35.6
	HDI						19.7	
分子内に3又は4個の水酸基を 有するポリカプロラクトン ポリオール (B)	[B-1]	15.0			15.0	25.0	15.0	15.0
	[B-2]		15.0					
	[B-3]			15.0				
その他のポリエステル ポリオール (C) 粘着付与樹脂 (D)	[C-1]	85.0	85.0	85.0		75.0	85.0	70.0
	[C-2]				85.0			
	[D-1]							15.0
合計量		129.2	117.9	123.4	141.9	141.8	119.7	135.6
(B) と (C) の合計重量に対する (B) の重量比率		0.176	0.176	0.176	0.176	0.333	0.176	0.214

10

【0034】

20

【表 2】

成分	試料	比較例		
		1	2	3
ポリイソシアネート (A)	MDI	10.4	31.6	25.3
	HDI			
分子内に3又は4個の水酸基を 有するポリカプロラクトン ポリオール (B)	[B-1]			
	[B-2]			
	[B-3]			
その他のポリエステル ポリオール (C) 粘着付与樹脂 (D)	[C-1]	100.0	50.0	
	[C-2]			100.0
	[D-1]		50.0	
合計量		110.4	131.6	125.3
(B) と (C) の合計重量に対する (B) の重量比率		0	0	0

30

【0035】

40

< 試料の評価 >

1) 溶融粘度 ; 120 下で試料を15分温調した後、同温度でB型粘度計を用いて測定した。

2) 23 におけるタックフリータイム ; 本発明のホットメルト接着剤及び比較のホットメルト接着剤を各々、温度120 で溶融し、23 雰囲気下で、カーテンスプレー塗工機を用いて(ホットエア圧力1.5 kg/cm²、ホットエア温度140、ガンヘッド温度130、ガンヘッドと被着体との距離10cm)、塗布量100 g/m²でMDF(ミディアムデンシティファイバーボード)上に塗布し、表面の粘着が消失する(手触りにて評価)までの時間を測定した。

50

3) 初期接着力; 2)と同様にしてMDF(長さ10cm、幅10cm、厚さ1cm)上に塗布し、1分後、木製薄板(長さ10cm、幅10cm、厚さ0.5mm、形状に多少の波打ちが有るもの)を合わせ、23 雰囲気下、プレス圧5kgf/cm²、プレス時間2分の条件で貼り合わせた。その後、プレスを解き、23、50%RH雰囲気下で5時間放置し、接着体の状態を観察して、下記基準で評価した。

評価基準 : 木製薄板の浮き、剥がれ部分の面積が0cm²以上1cm²未満

: 木製薄板の浮き、剥がれ部分の面積が1cm²以上3cm²未満

x : 木製薄板の浮き、剥がれ部分の面積が3cm²以上

【0036】

4) 硬化後接着力; 3)と同様にして貼り合わせ、23、50%RHの恒温恒湿槽中で1週間放置した後、180°剥離強度を測定した。この時、破壊状態も同時に観察した。 10

上記の硬化後接着力は、JIS K6854-1999に準じオートグラフを用いて、引張速度100mm/minの条件で測定した。

5) 硬化後の耐水性; 3)と同様にして貼り合わせ、23、50%RHの恒温恒湿槽中で1週間放置した後、75mm×75mmの試験片を切り出した。本試験片を日本農林規格(JAS)浸漬剥離試験3類(35 2時間水浸漬、60 3時間乾燥後の状態観察)の適合基準(剥離しない部分が各接着層で50mm以上ならば合格)に準じ合否を判定した(:合格、x:不合格)。

6) 硬化後の耐煮沸性; 3)と同様にして貼り合わせ、23、50%RHの恒温恒湿槽中で1週間放置した後、75mm×75mmの試験片を切り出した。本試験片を日本農林規格(JAS)浸漬剥離試験1類(沸騰水4時間浸漬、60 20時間乾燥、さらに沸騰水4時間浸漬し、60 3時間乾燥後の状態観察)の適合基準(剥離しない部分が各接着層で50mm以上ならば合格)に準じ合否を判定した(:合格、x:不合格)。 20

以上の結果を表3に示した。

【0037】

【表 3】

	実施例						
	1	2	3	4	5	6	7
1) 溶融粘度 /Pa・s	20	22	28	5	18	12	27
2) 23℃における タックフリー タイム/秒	75	70	85	110	80	65	65
3) 初期接着力	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
4) 硬化後接着力 /kg/25mm (破壊状態 ※1)	1.2 (I)	1.3 (I)	1.3 (I)	1.1 (I)	1.3 (I)	1.2 (I)	1.2 (I)
5) 硬化後の耐水性	○	○	○	○	○	○	○
6) 硬化後の耐煮沸性	○	○	○	○	○	○	○

10

	比較例		
	1	2	3
1) 溶融粘度 /Pa・s	22	48	4
2) 23℃における タックフリー タイム/秒	65	5	200
3) 初期接着力	○	※2	×
4) 硬化後接着力 /kg/25mm (破壊状態 ※1)	1.2 (I)		0.5 (II)
5) 硬化後の耐水性	○		×
6) 硬化後の耐煮沸性	×		×

20

30

【0038】

1 (I) : 木製薄板の材料破壊、(II) : 接着剤層の凝集破壊

2 塗布後の接着可能時間が短いため、評価条件(MDFに塗布し、1分後木製薄板を合わせる)では接着不可

40

【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明のホットメルト接着剤の用途は特に限定されないが、例えば、木材、合成木材、木製化粧板、各種プラスチック成形品(成形体、フィルム、シート)、各種プラスチックフォーム(ポリウレタンフォーム、ポリオレフィンフォーム)、繊維製品(天然繊維、合成繊維、不織布等)、紙、天然若しくは合成皮革等の同種又は異種材料の接着に用いることができる。

具体的には、建設用部材(パネル、ボード、クロス等)の接着、衣料用部材(繊維、フィルム等)の接着等に好適に使用できるが、これらに限定されるものではない。

50

10

20

30