

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3700645号
(P3700645)

(45) 発行日 平成17年9月28日(2005.9.28)

(24) 登録日 平成17年7月22日(2005.7.22)

(51) Int.Cl.⁷

F I

C O 8 G 63/16

C O 8 G 63/16

C O 8 G 18/42

C O 8 G 18/42

Z

C O 8 L 67/02

C O 8 L 67/02

C O 9 J 175/06

C O 9 J 175/06

請求項の数 5 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2001-387015 (P2001-387015)
 (22) 出願日 平成13年12月20日(2001.12.20)
 (65) 公開番号 特開2003-183366 (P2003-183366A)
 (43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)
 審査請求日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(73) 特許権者 000000206
 宇部興産株式会社
 山口県宇部市大字小串1978番地の96
 (72) 発明者 市橋 秀樹
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
 宇部興産株式会社
 宇部研究所内
 (72) 発明者 金子 幸夫
 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
 宇部興産株式会社
 宇部研究所内
 審査官 森川 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 相溶化剤およびそれを含むポリエステルポリオール混合物ならびにこの混合物を使用した溶融接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ドデカン二酸、アジピン酸および1,6-ヘキサンジオールを含み、
 ドデカン二酸とアジピン酸の使用比率が、モル比で90:10~10:90
 であるポリエステルポリオールからなり、

(1) アジピン酸と1,6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオールと、

(2) ドデカン二酸と1,6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオールとの混合物用の相溶化剤。

【請求項2】

(1) アジピン酸と1, 6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール

10～90重量部

(2) ドデカン二酸と1, 6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール

90～10重量部

トータル(1)+(2)

100重量部に対し、

(3) 請求項1記載の相溶化剤

5～100重量部

10

(4) ポリアルキレングリコール

0～50重量部、

を含むポリエステルポリオール混合物。

【請求項3】

(4) ポリアルキレングリコールがポリプロピレングリコールである請求項2記載のポリエステルポリオール混合物。

【請求項4】

(4) ポリアルキレングリコールの平均分子量が700～5000である請求項3記載のポリエステルポリオール混合物。

【請求項5】

20

請求項2～4いずれか1項記載のポリエステルポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させて得られる溶融接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ドデカン二酸、アジピン酸および1, 6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール混合物を作る際の相溶化剤、これを用いたポリエステルポリオール混合物およびこれから得られる溶融接着剤に関する。

本発明は、使用時の取り扱いの容易さと接着時間の短さを考慮したポリエステルポリオール混合物の提供であり、得られる溶融接着剤は、接着時間が短く、種々の用途に使用される。

30

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルは産業上良く知られた化合物であり、様々なものが使用されている。特に、ポリエステルポリオールは、種々の架橋剤、例えばイソシアナート化合物によって架橋、硬化させることが可能で、塗料、接着剤、インク及びシーラントとして多用されている。これらのうち、結晶性のポリエステルポリオールは、力学的性質に優れることに加え、融点以上の温度では比較的粘度の液体として扱うことができること、結晶化温度以下に冷却すると再結晶化のため短い時間で固化するという特性を有している。この特性ゆえ、反応性ホットメルト接着剤やホットメルト用のインクジェットインク等の成分としての利用が拡大している。

40

特に、反応性ホットメルト接着剤は、強度、接着速度に優れ、組み立て産業におけるライン化適性が高いことに加え、脱溶剤化、省エネルギー化が図れるという社会的要請にも適合するため急速に伸長している。それと共に、継続作業性の向上の要求も強く、より速い硬化速度を有する反応性ホットメルト接着剤が求められている。

この要求に応えるため、ポリエステルポリオールの結晶化度がその硬化速度に影響を与えることが知られ、接着、1984年、28巻、8号、5頁やADHESIVES AG、1987年、11月号、32頁等が開示されている。すなわち、硬化速度の向上のためには結晶化度の高いポリエステルポリオールが極めて有利なのである。

これらのポリエステルポリオールの原料としては、多価カルボン酸成分として、テレフタ

50

ル酸、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸など、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが知られている。これらのモノマーの組み合わせから得られるポリエステルポリオールの内では、例えば、特開平2-88686号公報には、改善された硬化速度を持つ反応性ホットメルト接着剤の製造原料としてドデカン二酸と1,6-ヘキサジオールを用いたもの、セバシン酸と1,6-ヘキサジオールを用いたものやドデカン二酸とエチレングリコールを用いたポリエステルポリオール等が開示されている。特に、ドデカン二酸と1,6-ヘキサジオールを用いたポリエステルポリオールでは、硬化速度は従来にくらべ極めて短くはなったが、ドデカン二酸が高価である為、その使用量に限界がある。

10

また、結晶性が高いポリエステルポリオールを用いた反応性ホットメルト接着剤は吸湿速度が遅く、水分による架橋反応による接着強度を増すために放置に時間がかかるなどの問題点も残されている。

特開平4-304223号公報では、ドデカン二酸を用いたポリエステルポリオールを安価なアジピン酸等を原料に用いたポリエステルポリオールと混合して使用するウレタンプレポリマー混合物が開示されている。

しかしながら、ドデカン二酸を用いたポリエステルポリオールはアジピン酸を用いたポリエステルポリオールとの相溶性が悪く、ポリエステルポリオールの混合物を作った際に相分離が生じる。このことは、ポリエステルポリオールの混合物にポリイソシアネートを反応させてウレタンプレポリマーを製造する際に、反応が不均一になり作業性の悪さを生じる。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、ドデカン二酸の物性を生かしつつ、容易に入手可能なアジピン酸を併用した、経済性のあるポリエステルポリオール混合物に必要な相溶化剤を提供すること、および、これを使用して得られる使用時の取り扱いの容易さと接着時間の短さを考慮したポリエステルポリオール混合物を提供すること、さらに、ポリイソシアネートと反応させて、接着時間が短い溶融接着剤を提供することを課題とする。

【0004】

30

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、ドデカン二酸、アジピン酸および1,6-ヘキサジオールを含み、ドデカン二酸とアジピン酸の使用比率が、モル比で90:10~10:90からなるポリエステルポリオールが、上記ポリエステルポリオール混合物の相溶化剤として優れ、これを含むポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られる反応性ホットメルト接着剤は、ドデカン二酸の持つ短い接着時間を低下させないことを見出し、本発明に至った。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

40

【0006】

本発明で相溶化剤として使用する(3)ドデカン二酸、アジピン酸および1,6-ヘキサジオールを含むポリエステルポリオールは、ジカルボン酸であるドデカン二酸とアジピン酸の使用比率が、モル比で90:10~10:90からなるポリエステルポリオールである。好ましくは、80:20~20:80、より好ましくは70:30~30:70である。

これらのポリエステルポリオールは、ランダム共重合ポリエステルポリオール及び/又はブロック共重合のポリエステルポリオールが好ましい。

ドデカン二酸とアジピン酸の使用比率が、モル比で90:10より高い、または、モル比で10:90より小さいと、(1)アジピン酸と1,6-ヘキサジオールを含むポリエ

50

ステルポリオールと(2)ドデカン二酸と1,6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオールとの混合物の相溶性の効果が認められず、混合物は分離してしまう。

【0007】

本発明で使用する(1)アジピン酸と1,6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール中のアジピン酸および1,6-ヘキサンジオールの含有割合は、全ジカルボン酸および全ジオールに対して、それぞれ10モル%以上、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上である。

【0008】

本発明で使用する(2)ドデカン二酸と1,6-ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール中のドデカン二酸および1,6-ヘキサンジオールの含有割合は、全ジカルボン酸および全ジオールに対して、それぞれ80モル%以上であり、好ましくは90モル%以上、より好ましくは95モル%以上である。

10

【0009】

(1)、(2)および(3)のポリエステルポリオールは、アジピン酸、ドデカン二酸および1,6-ヘキサンジオールを、公知の脱水重縮合させることにより得ることができる。通常、1,6-ヘキサンジオールのヒドロキシル基とアジピン酸及び/又はドデカン二酸のカルボキシル基の当量比(ヒドロキシル基/カルボキシル基)は、1.02~1.5が好ましく、1.05~1.3がより好ましい。具体的には所定量のアジピン酸及び/又はドデカン二酸と1,6-ヘキサンジオールを、触媒の存在下または不存在下に150~250程度の温度範囲で、3~20時間程度、脱水重縮合することによりエステル化を行う。

20

この際の触媒としては、たとえば、チタンテトラブトキシドなどのチタン系触媒、ジブチルスズオキシサイドなどのスズ系の触媒の存在下に行うことも脱水重縮合を促進し、好ましい。触媒は1,6-ヘキサンジオールおよびアジピン酸及び/又はドデカン二酸と共に仕込んで良いし、無触媒で予備重合を進めた後、加えても良い。ポリエステルポリオールの製造においては両末端をほとんどヒドロキシル基にし、カルボン酸末端を生成しない様にすることが望ましく、この目的のために、予備重合を行った後に前述の触媒を加えることは、特に効果があり好ましい。

(1)、(2)および(3)のポリエステルポリオールの数平均分子量は、1500から15000のポリエステルポリオールである。好ましくは2000から10000である。この範囲より小さい場合は、耐熱性、耐薬品性や硬化時の強度が十分でなく、この範囲より大きい場合は、熔融時の粘度が高くなり扱い難くなる。

30

【0010】

本発明で使用することもできる(4)ポリアルキレングリコールは、特に制限はなく、通常のアルキレンオキシサイドの重合体が挙げられる。具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール(エチレンオキシサイドで末端を封鎖したポリプロピレングリコールを含む)、ポリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。好ましくは、ポリプロピレングリコールである。

(4)ポリアルキレングリコールの数分子量は、特に制限はないが、取り扱いの容易さから700~5000、好ましくは1000~4000、より好ましくは1500~2500である。

40

あまりに数平均分子量が低いと、得られるポリエステルポリオールの相溶性は良いが、取り扱い時にポリアルキレングリコールの一部が飛散し、十分な接着強度を保つことができない場合がある。あまりに数平均分子量が大きいと得られるポリエステルポリオール混合物の相溶性が悪くなり分離や不均化などが生じる傾向がでてくる。

【0011】

本発明で使用するポリエステルポリオール混合物は、(1)及び(2)で得られたポリエステルポリオールに(3)の相溶化剤及び(4)のポリアルキレングリコールを所定量混合したものである。

(1)及び(2)のポリエステルポリオールの使用量は、(1)+(2)=100重量部

50

となるように調製され、好ましくはそれぞれ10～90重量部であり、より好ましくは20～80重量部、さらに好ましくは40～60重量部である。

(3)の相溶化剤の使用量は、ポリエステルポリオール混合物の総使用量(1)+(2)=100重量部に対して、5～100重量部であり、好ましくは8～60重量部、より好ましくは10～40重量部である。

(3)の使用量が少なすぎる場合には、ポリエステルポリオール混合物の十分な相溶性が得られず、使用量が多すぎる場合には、得られるポリエステルポリオール混合物がもつ結晶性を阻害し、硬化速度が低下するので好ましくない。

【0012】

(4)のポリアルキレングリコールの使用比率も、(1)+(2)=100重量部に対し、0～50重量部である。好ましくは、5～40、より好ましくは10～35重量部である。

(4)ポリアルキレングリコールの使用量が、あまりに多すぎると相溶性が悪くなり、且つ接着強度が不十分となり好ましくない。

ポリアルキレングリコールをまったく使用しなくても、相溶性については問題はないが、溶融接着剤とした場合に、接着部位の柔軟性が乏しくなる場合がある。また、吸湿硬化に時間がかかりすぎるなどの影響が出る場合がある。

ポリアルキレングリコールを3重量部以上使用すれば、これらの問題点は特に認められないが、好ましくは5重量部以上である。

【0013】

本発明で使用されるポリイソシアネートは、通常よく知られている芳香族、脂肪族および環式脂肪族ジイソシアネートや高官能性もしくは高分子ポリイソシアネートが使用される。具体的には、1,5-ナフチレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-フェニレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ブタン-1,4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、メチルシクロヘキサジイソシアネートおよびその誘導体が挙げられる。

【0014】

ポリエステルポリオール混合物とポリイソシナネートの使用範囲は、特別な制限はなく、通常の範囲内で使用される。即ち、ポリエステルポリオール混合物のOH基対ポリイソシアネートのNCO基のモル比が1:1.2～1:3.0、好ましくは1:1.5～1:2.5である。反応条件も特別な制限はなく、通常の範囲内で実施される。具体的には、50～150の温度範囲で、1～5時間程度である。なお、反応は、溶媒中で行うこともできる。

【0015】

本発明のポリエステルポリオール混合物とポリイソシナネートを反応させて得られる溶融接着剤の粘度については、120で10000cps以下、好ましくは1000～5000cps、より好ましくは2000～4000cpsである。

【0016】

本発明で得られる溶融接着剤は、そのまま使用することもできるが、通常の溶融接着剤に使用される可塑剤、熱可塑性ポリマー、粘着付与剤、充填剤、老化防止剤等を添加して使用することもできる。

【0017】

本発明で得られる溶融接着剤は、接着時間が調整できるため、連続作業での接着工程に向いている。例えば、製靴工業、材木加工工業、製紙工業、金属工業、樹脂加工工業が挙げ

10

20

30

40

50

られる。

【 0 0 1 8 】

【実施例】

以下、本発明を実施例挙げて具体的に説明するが、これに制限されるものではない。

【 0 0 1 9 】

分析方法

(1) 水酸基価、酸価および数平均分子量

ポリエステルポリオールの水酸基価および酸価は、J I S K 1 5 5 7 に準拠して測定し、数平均分子量はこの水酸基価から算出した。

(2) 融点および結晶化温度

ポリエステルポリオールの融点および結晶化温度は、示差熱分析(D S C)における最大の吸熱ピークおよび放熱ピークの温度から求めた。D S C の測定は、加熱速度 1 0 / m i n および冷却速度 - 1 0 / m i n で行った。

【 0 0 2 0 】

参考例 1 ~ 3 (ポリエステルポリオールの合成)

ドデカン二酸(D D A と記載する) 1 1 4 . 3 4 g (0 . 4 9 6 m o l)、アジピン酸(A A と記載する) 1 0 8 . 8 2 g (0 . 7 4 5 m o l)、1 , 6 - ヘキサンジオール(H D と記載する) 1 6 0 . 0 0 g (1 . 3 5 4 m o l) を蒸留装置を備えた 5 0 0 m l のフラスコに仕込み、フラスコ内を窒素置換した。このフラスコを 1 6 0 まで加熱すると水が留去し始めた。そのまま 1 6 0 で 1 時間攪拌した後、さらに 1 7 0 で 2 時間。1 8 0 で 3 時間攪拌し、この温度でフラスコ内を 1 0 0 m m H g の減圧下で 0 . 5 時間、5 0 m m H g で 1 時間、更に 1 0 m m H g 下で 3 時間攪拌した。一度、常圧下に戻し、チタンテトラブトキシド 1 0 m g を加え、再び 1 0 m m H g の減圧下で 8 時間攪拌し、脱水縮合反応を終了した。続いて、1 / 1 0 N のリン酸ジブチルトルエン溶液をポリエステルポリオール合成に使用したチタンブトキシド量の 1 . 2 倍モル添加して、1 3 0 で 2 時間攪拌し、触媒の失活処理を行った。

得られたポリエステルポリオール(D D A / A A = 4 0 / 6 0 と記載する) の融点、結晶化温度、水酸基値、酸化および分子量は表 1 にまとめて示した。

(表 1 の参考例 3 (3) に対応する。)

以下、アジピン酸と 1 , 6 - ヘキサンジオールをモル比(A A : H D = 1 : 1 . 1)で合成したポリエステルポリオール(参考例 1 (1)) とドデカン二酸と 1 , 6 - ヘキサンジオールをモル比(D D A : H D = 1 : 1 . 1)で合成したポリエステルポリオール(参考例 2 (2)) の物性値を表 1 に併せて示した。

【表 1】

	使用ジカルボン酸	使用ジオール	酸価 KOHmg/g	水酸基価 KOHmg/g	分子量	融点 ℃	結晶化温度 ℃
参考例1 (1)	AA	HD	0.04	31.0	3600	57.3	40.4
参考例2 (2)	DDA	HD	0.20	33.4	3300	70.4	57.3
参考例3 (3)	DDA/AA (40/60)モル比	HD	0.21	35.3	3200	61.3	37.0

参考例1において、AAとHDの使用割合はモル比で1:1.1である。

参考例2において、DDAとHDの使用割合はモル比で1:1.1である。

【 0 0 2 1 】

実施例 1

(相溶性)

参考例 1、参考例 2 および参考例 3 からなるポリエステルポリオール混合物の相溶性を検討した。

表 1 の参考例 1 で合成されたアジピン酸と 1, 6 - ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール (A A - H D と記載する) 5 0 重量部、参考例 2 で合成されたドデカン二酸と 1, 6 - ヘキサンジオールを含むポリエステルポリオール (D D A - H D と記載する) 5 0 重量部、計 1 0 0 重量部と、参考例 3 で合成されたポリエステルポリオール (D D A / A A = 4 0 / 6 0) 2 3 重量部を全体重量で 3 0 g になるように計り取り、内径 3 5 m m 、容量 1 0 0 m l のガラスビンに入れ、120 で溶融し、加熱したままの状態ガラス棒で 1 0 分間攪拌した。攪拌を止め、120 で 2 4 時間放置した後の状態を目視で観察した。

10

三成分の混合物が透明かつ均一に相溶している状態を○、白濁を、層状もしくは粒状に分離している状態を×として評価した。

得られたポリエステルポリオール混合物は透明、均一に相溶しており、溶融状態で静置した後も状態の変化が見られなかった。結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 2 】

実施例 2 ~ 5

相溶化剤のポリエステルポリオール (参考例 3) を変化させること以外は、実施例 1 と同様の手順のポリエステルポリオール混合物を作成した。得られた結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 3 】

比較例 1

相溶化剤のポリエステルポリオール (参考例 3) を用いないこと以外は、実施例 1 と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。相溶化剤を用いない場合、ポリエステル混合物は相溶性が悪く、溶融状態で静置することにより上下に分離した。得られた結果を表 2 に示した。

20

【 0 0 2 4 】

実施例 6 および 7

参考例 1 のポリエステルポリオール ((1) A A + H D) と参考例 2 のポリエステルポリオール ((2) D D A + H D) の比率を変化させること以外は、実施例 1 と同様の手順のポリエステルポリオール混合物を作成した。得られた結果を表 2 に示した。

【 0 0 2 5 】

30

【 表 2 】

	(1) AA-HD 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA/AA:モル比) 重量部	相溶性
比較例1	50	50	—	×
実施例2	50	50	(40/60) 8	△
実施例3	50	50	(40/60) 11	○
実施例4	50	50	(40/60) 14	○
実施例1	50	50	(40/60) 23	○
実施例5	50	50	(40/60) 50	○
実施例6	80	20	(40/60) 23	○
実施例7	20	80	(40/60) 23	○

【0026】

参考例 4

(ブロック共重合体の作成方法)

(1) AAとHDからなるポリエステルポリオールと(2) DDAとHDからなるポリエステルポリオールを重量比50:50で、合計300gを500mlのフラスコに仕込み、フラスコ内を窒素置換した。このフラスコを180℃まで加熱した。チタンテトラブトキシド10mgを加え、混合物を1時間攪拌し、エステル交換反応を行った。その後、フラスコ内の温度を130℃まで下げ、1/10Nのリン酸ジブチルトルエン溶液をチタンテトラブトキシドの1.2倍モル添加して、2時間攪拌し、触媒の失活を行った。

【0027】

実施例 8 および 9

実施例 1、4 で使用したポリエステルポリオール参考例 3 のランダム共重合体ポリエステルポリオールの代わりに、参考例 4 で得られたブロック共重合体を相溶化剤として用いること以外は、同様の手順によりポリエステルポリオール混合物を作成した。得られた結果を表 3 に示した。

【0028】

【表 3】

10

20

30

40

	(1) AA-HD 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA-HD/AA-HD:重量比) 重量部	相溶性
実施例8	50	50	(50/50) 14	○
実施例9	50	50	(50/50) 23	○

10

【0029】

実施例10

参考例1のポリエステルポリオール代わりに、表4に示すAA、HD以外の成分を含むポリエステルポリオールを用いること以外は、実施例1と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。ポリエステルポリオール混合物は白濁しており、24時間の静置後も状態の変化はなかった。結果を表4に示した。

【0030】

20

実施例11

参考例1のポリエステルポリオール代わりに、表4に示すAA、HD以外の成分を含むポリエステルポリオールを用いること以外は、実施例5と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。ポリエステルポリオール混合物は白濁しており、24時間の静置後も状態の変化はなかった。結果を表4に示した。

【0031】

比較例2～4

参考例1のポリエステルポリオール代わりに、表4に示すポリエステルポリオールを用いること以外は、実施例1と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。ポリエステルポリオール混合物は24時間の静置後、上下に分離していた。結果を表4に示した。

30

【0032】

【表4】

	(1) 組成 (モル比) 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA/AA:モル比) 重量部	相溶性
実施例10	AA/TPA/IPA-HD/EG/NPG (60/20/20-35/50/15) 50	50	(40/60) 23	△
実施例11	AA/TPA-HD (40/60-100) 50	50	(40/60) 50	△
比較例2	AA/PA-EG/NPG (20/80-40/60) 50	50	(40/60) 23	×
比較例3	IPA/TPA-HD/EG/BD (60/40-40/30/30) 50	50	(40/60) 23	×
比較例4	PA/IPA-EG/NPG (50/50-50/50) 50	50	(40/60) 23	×

AA:アジピン酸、PA:フタル酸、IPA:イソフタル酸、TPA:テレフタル酸、
HD:1,6-ヘキサジオール、BD:1,4-ブタンジオール、
EG:エチレングリコール、NPG:ネオペンチルグリコール

【0033】

実施例12

(1)、(2)、(3)のポリエステルポリオールおよび(4)のポリアルキレングリコールからなる混合物の相溶性を検討した。

(1)(AA+HD)のポリエステルポリオール50重量部、(2)(DDA+HD)のポリエステルポリオール50重量部、合計100重量部と、(3)ポリエステルポリオール(DDA/AA=40/60)23重量部、および(4)平均分子量2000のポリプロピレングリコール(PPG(2000)と記載する)31重量部を全体重量で30gになるように計り取り、内径35mm、容量100mlのガラスビンに入れ、120℃で溶融し、加熱したままの状態ではガラス棒で10分間攪拌した。攪拌を止め、120℃で24時間放置した後の状態を目視で観察した。

得られたポリエステルポリオール混合物は透明、均一に相溶しており、溶融状態で静置した後も状態の変化が見られなかった。結果を表5に示した。

【0034】

実施例13～16

(3)のポリエステルポリオールおよび(4)PPG(2000)の比率を変化させること以外は、実施例12と同様の手順のポリエステルポリオール混合物を作成した。得られた結果を表5に示した。

【0035】

比較例5

(3)のポリエステルポリオールを用いないこと以外は、実施例12と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。(3)のポリエステルポリオールを用いない場合、ポリエステルポリオールの混合物は相溶性が悪く、溶融状態で静置することにより上下に分離した。得られた結果を表5に示した。

【0036】

比較例6

(3)のポリエステルポリオールおよび(4)PPG(2000)の添加比率が高いこと以外は、実施例12と同様の手順のポリエステルポリオール混合物を作成した。(3)のポリエステルポリオールの添加量が多い場合、ポリエステルポリオールの混合物は相溶性

10

20

30

40

50

は良好であったが、後に示すように、これを用いて得られる接着剤の硬化速度は低いものである。得られた結果を表5に示した。

【0037】

実施例17および18

(1)のポリエステルポリオールと(2)のポリエステルポリオールの比率を変える以外は、実施例12と同様の手順のポリエステルポリオール混合物を作成した。得られた結果を表5に示した。

【0038】

【表5】

	(1) AA-HD 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA/AA:モル比) 重量部	(4) PPG 重量比	相溶性
比較例5	50	50	—	25	×
実施例13	50	50	(40/60) 8	27	△
実施例14	50	50	(40/60) 11	28	○
実施例15	50	50	(40/60) 14	29	○
実施例12	50	50	(40/60) 23	31	○
実施例16	50	50	(40/60) 50	38	○
比較例6	50	50	(40/60) 150	63	○
実施例17	80	20	(40/60) 23	31	○
実施例18	20	80	(40/60) 23	31	○

【0039】

実施例19および20

実施例12、15で、(3)ポリエステルポリオールに参考例3のランダム共重合体ポリエステルポリオールを用いる代わりに、参考例4のブロック共重合体を相溶化剤として用いること以外同様の手順によりポリエステルポリオール混合物を作成した。得られた結果を表6に示した。

【0040】

【表6】

	(1) AA-HD 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA-HD/AA-HD:重量比) 重量部	(4) PPG 重量部	相溶性
実施例19	50	50	(50/50) 14	29	○
実施例20	50	50	(50/50) 23	31	○

10

【0041】

実施例21

(1)のポリエステルポリオール代わりに、表7に示すAA、HD以外の成分を含むポリエステルポリオールを用いること以外は、実施例12と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。ポリエステルポリオール混合物は白濁しており、24時間の静置後も状態の変化はなかった。結果を表7に示した。

【0042】

実施例22

(1)のポリエステルポリオール代わりに、表7に示すAA、HD以外の成分を含むポリエステルポリオールを用いること以外は、実施例16と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。ポリエステルポリオール混合物は白濁しており、24時間の静置後も状態の変化はなかった。結果を表7に示した。

20

【0043】

比較例7～9

(1)のポリエステルポリオール代わりに、表7に示すポリエステルポリオールを用いること以外は実施例12と同様の手順でポリエステルポリオール混合物を作成した。ポリエステルポリオール混合物は24時間の静置後、上下に分離していた。結果を表7に示した。

30

【0044】

【表7】

	(1) 組成 (モル比) 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA/AA:モル比) 重量部	(4) PPG 重量部	相溶性
実施例21	AA/TPA/IPA-HD/EG/NPG (60/20/20-35/50/15) 50	50	(40/60) 23	31	△
実施例22	AA/TPA-HD (40/60-100) 50	50	(40/60) 50	38	△
比較例7	AA/PA-EG/NPG (20/80-40/60) 50	50	(40/60) 23	31	×
比較例8	IPA/TPA-HD/EG/BD (60/40-40/30/30) 50	50	(40/60) 23	31	×
比較例9	PA/IPA-EG/NPG (50/50-50/50) 50	50	(40/60) 23	31	×

AA:アジピン酸、PA:フタル酸、IPA:イソフタル酸、TPA:テレフタル酸、

HD:1,6-ヘキサンジオール、BD:1,4-ブタンジオール、

EG:エチレングリコール、NPG:ネオペンチルグリコール

【0045】

実施例23

(接着剤の合成)

(1)表1参考例1のポリエステルポリオール(AA-HD)50重量部、(2)参考例2のポリエステルポリオール(DDA-HD)50重量部、計100重量部と、(3)参考例3のポリエステルポリオール(DDA/AA=40/60)23重量部、および(4)PPG(2000)31重量部を、合計重量が80gになるように計り取り、500mlのセパラブルフラスコに入れ、窒素置換し、これを120℃で加熱溶解した。更に、250rpmで攪拌しながら120℃、50mmHgで1時間脱水処理し、10分間の窒素置換を行なった。4成分のこの温度での相溶性は、透明で均一であった。その後、前もって60℃に加温しておいた4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDIと記載する)(仕込みのポリエステルポリオール混合物のOH基に対し、1.1倍モル)を一度に添加し、窒素雰囲気下、さらに120℃、1.5時間攪拌して接着剤を合成した。得られた接着剤については、下記の物性測定法によりイソシアネート基含有率およびセットタイムの測定を行った。その結果を表8に示した。

【0046】

物性測定法

(1)イソシアネート基含有率

上記の方法で合成した接着剤のイソシアネート基の含有率は以下の方法で算出した。

合成した接着剤3~6gを300ml共栓付三角フラスコに入れ、秤量し、トルエン25mlに完全に溶解する。これにジブチルアミンのトルエン溶液(ジブチルアミン26gを乾燥トルエン200mlに溶解して調製)10mlを加えて良く振り混ぜる。15分静置後、2-プロパノール100mlとプロモクレゾールグリーン指示薬を加え、攪拌しながらN/2の塩酸で滴定する。

$$\text{イソシアネート含有率(\%)} = 21.01 \times (B - A) \times f \times 100 / S \times 1000$$

A:試料の滴定に要したN/2塩酸の量(ml)

B:空試験の滴定に要したN/2塩酸の量(ml)

S : ポリエステルポリオールの重量 (g)

f : N / 2塩酸のファクター

(2) セットタイムの測定

日本接着工業会規格 J A I 7 の A 法に準じて測定した。被着材には段ボール (クラフトライナー B フルート) を使用した。試験片は幅 5 0 m m 、長さ 1 0 0 m m とし、フルートの方向は幅に対して並行 (試験片材料 C) と直角 (試験片材料 D) の 2 種類を作成した。溶融温度 1 2 0 に調整した接着剤を、試験片材料 C の表面に、フルートに対して並行に紐状に塗布し、試験片材料 D の裏面でフルートがクロスするように貼り合わせ、圧縮して試験片とした。接着の条件は、接着剤塗布量 3 g / m 、オープンタイム 2 秒、圧縮荷重 2 k g である。接着剤の塗布位置は、試験片材料 C の長さ方向の端部から 2 5 m m の位置とした。圧縮時間をストップウォッチで計時しながら、一定時間経過ごとに圧縮を開放し、その直後に接着試験片の接着部をはく離形式で破壊させた。このとき、破壊様式が材料破壊を示し、8 0 % 以上の接着試験片で材料破壊率 8 0 % を示す最短の圧縮経過時間を、セットタイムとして測定した。なお、セットタイムの測定は、室温 2 3 の環境下で行った。得られた結果を表 8 に示した。

10

【 0 0 4 7 】

実施例 2 4 ~ 2 6

(3) のポリエステルポリオールおよび (4) P P G (2 0 0 0) の比率を変化させること以外は、実施例 2 3 と同様の手順で接着剤を作成した。結果を表 8 に示した。

【 0 0 4 8 】

20

比較例 1 0

(3) のポリエステルポリオールを用いないこと以外は、実施例 2 3 と同様の手順で接着剤を作成した。得られた結果を表 8 に示した。

【 0 0 4 9 】

比較例 1 1

(3) のポリエステルポリオールおよび (4) P P G (2 0 0 0) の比率を変化させること以外は、実施例 2 3 と同様の手順で接着剤を作成した。結果を表 8 に示した。(3) のポリエステルポリオールを多く添加した接着剤はセットタイムが遅いものであった。

【 0 0 5 0 】

比較例 1 2

30

ポリエステルポリオールとして (3) のポリエステルポリオールのみを使用し、それ以外は、実施例 2 3 と同様の手順で接着剤を作成した。(3) のポリエステルポリオールとポリプロピレングリコール (P P G) の混合物は良好な相溶性を示したが、得られた接着剤はセットタイムが遅いものであった。得られた結果を表 8 に併せて示した。

【 0 0 5 1 】

【 表 8 】

	(1) AA-HD 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA/AA-モル比) 重量部	(4) PPG 重量部	DDA mmol/g	NCO wt%	セットタイム 秒	ポリエステルポリオール 混合物の相溶性
比較例10	50	50	—	25	1.21	2.89	4	×
実施例24	50	50	(40/60) 11	27	1.20	2.93	4	○
実施例25	50	50	(40/60) 14	29	1.20	2.91	4	○
実施例23	50	50	(40/60) 23	31	1.20	2.76	5	○
実施例26	50	50	(40/60) 50	38	1.19	2.94	10	○
比較例11	50	50	(40/60) 150	63	1.17	2.60	18	○
比較例12	-	-	(40/60) 100	25	1.15	2.46	40	○

10

【0052】

実施例27および28

実施例23、25で、(3)のポリエステルポリオールとして参考例3のランダム共重合体ポリエステルポリオールを用いる代わりに、参考例4のブロック共重合体を相溶化剤として用いたポリエステルポリオール混合物を使用して溶融接着剤を作成した。得られた結果を表9に示した。

20

【0053】

【表9】

	(1) AA-HD 重量部	(2) DDA-HD 重量部	(3) DDA/AA-HD (DDA-HD/AA-HD:重量比) 重量部	(4) PPG 重量部	DDA mmol/g	NCO wt%	セットタイム 秒	ポリエステルポリオール 混合物の相溶性
実施例27	50	50	(50/50) 14	29	1.21	2.91	4	○
実施例28	50	50	(50/50) 23	31	1.21	2.76	5	○

30

【0054】

【発明の効果】

本発明により、ドデカン二酸の物性を生かしつつ、容易に入手可能なアジピン酸を併用した、経済性のあるポリエステルポリオール混合物に必要な相溶化剤を提供すること、および、これを使用して得られる使用時の取り扱いの容易さと接着時間の短さを考慮したポリエステルポリオール混合物を提供すること、さらに、ポリイソシアネートと反応させて、接着時間が短い溶融接着剤を提供することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-070538(JP,A)
米国特許第5407517(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 18/42

C08G 63/00- 63/91

C08L 67/00- 67/02

C09J175/06

WPI/L(QUESTEL)