

(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2005-290280

(P2005-290280A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/04	C09J 175/04	4J040
C09J 11/00	C09J 11/00	
C09J 161/18	C09J 161/18	
C09J 171/02	C09J 171/02	
C09J 193/04	C09J 193/04	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 15 頁)		

(21) 出願番号	特願2004-109596 (P2004-109596)	(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
(22) 出願日	平成16年4月2日(2004.4.2)	(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 EF101 EF111 EF131 EF291 EF301 JB01 JB02 KA26 KA29 KA35 KA42 LA05 LA06 LA07 NA11

(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、極性の低い基材への接着性を向上させ、さらに硬化後の架橋密度を上げて耐ドライクリーニング性、耐洗濯性を向上させ、繊維素材用途への使用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)とポリオール(B)からなる反応性ホットメルト接着剤において、該(B)がポリオレフィン系ポリオール(C)、キシレン樹脂(D)、ロジン類(E)、ポリエステルポリオール(F)、及びポリエーテルポリオール(G)を必須成分として含有することを特徴とす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）とポリオール（B）からなる反応性ホットメルト接着剤において、該（B）がポリオレフィン系ポリオール（C）、キシレン樹脂（D）、ロジン類（E）、ポリエステルポリオール（F）、及びポリエーテルポリオール（G）を必須成分として含有することを特徴とする反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 2】

前記（D）が活性水素を有するキシレン樹脂である請求項 1 記載の接着剤。

【請求項 3】

前記（E）が水酸基を有するロジン類である請求項 1 又は 2 記載の接着剤。

10

【請求項 4】

前記（G）が分子内に 3 又は 4 個の水酸基を有するポリエーテルポリオールである請求項 1～3 の何れか記載の接着剤。

【請求項 5】

さらに、前記（C）、（D）、（E）、（F）、（G）から選ばれる 1 種以上のポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合させて得られてなる重合体ポリオール（H）を加えてなる請求項 1～4 の何れか記載の接着剤。

【請求項 6】

さらに、粘着付与樹脂（I）を加えてなる請求項 1～5 の何れか記載の接着剤。

【請求項 7】

さらに、顔料、染料、充填剤、核剤、離型剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収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 1～6 の何れか記載の接着剤。

20

【請求項 8】

請求項 1～7 の何れか記載の接着剤を硬化させてなる硬化物。

【請求項 9】

請求項 1～7 の何れか記載の接着剤で接着されてなる被着体。

【請求項 10】

被着体の少なくとも一方が繊維素材である請求項 9 記載の接着体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【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、繊維素材からなる基材（繊維、織布、不織布、フィルム等）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、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。

従来、反応性ホットメルト接着剤としては、ポリエステル系又はポリエー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

50

1)。

【特許文献1】特許第2651640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、接着性について、極性の低い基材に対しては弱く、撥水加工された繊維生地等への接着には不向きであった。また、耐溶剤性、耐加水分解性に劣るため、接着後の耐ドライクリーニング性、耐洗濯性が要求される繊維生地の接着用途への使用には問題があった。

10

本発明の目的は、塗布後の接着可能時間の長さを維持し、極性の低い基材への接着性を向上させ、さらに硬化後の架橋密度を上げることで、耐ドライクリーニング性、耐洗濯性を向上させ、繊維素材用途への使用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。

すなわち、ポリイソシアネート(A)とポリオール(B)からなる反応性ホットメルト接着剤において、該(B)がポリオレフィン系ポリオール(C)、キシレン樹脂(D)、ロジン類(E)、ポリエステルポリオール(F)、及びポリエーテルポリオール(G)を

20

必須成分として含有することを特徴とす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、極性の低い基材への接着性が向上し、さらに耐ドライクリーニング性、耐洗濯性に優れるので、繊維素材用途への使用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】

【0006】

本発明において、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。

30

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

40

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。

【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。

50

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ト(TM XD 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MDI (ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDI)、ウレタン変性TDI、ピウレット変性HDI、イソシアヌレート変性HDI、イソシアヌレート変性IPDI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MDIとウレタン変性TDI (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、HDI、IPDI、TDI、MDI、XDI及びTM XD Iであり、特に好ましくは、HDI及びMDIである。

【0009】

ポリオール(B)は、ポリオレフィン系ポリオール(C)、キシレン樹脂(D)、ロジン類(E)、ポリエステルポリオール(F)、及びポリエーテルポリオール(G)を必須成分として含有するものである。

ポリオレフィン系ポリオール(C)としては、オレフィン類を重合して、末端に活性水素を有するポリオールが挙げられる。

(C)の具体例としては、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール、水添化ポリブタジエンポリオール、及び水添化ポリイソブレンポリオールが挙げられる。

これらの内で好ましくは、ポリブタジエンポリオール、及び水添化ポリブタジエンポリオールであり、より好ましくはポリブタジエンポリオールである。

分子中の水酸基数は、好ましくは1~4であり、より好ましくは2~3である。水酸基価は、好ましくは5~1200であり、より好ましくは22~340である。

数平均分子量(Mn)は、好ましくは200~10,000であり、より好ましくは500~5,000である。MnはGPC法による値である。

ポリブタジエンポリオールは、例えば日本曹達社より、「NISSO PB G-1000」、「NISSO PB G-3000」等の商品名で入手できる。

【0010】

上記のGPC法(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法)による数平均分子量(Mn)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(PEG)

サンプル濃度 : 0.25 wt/vol %

カラム温度 : 23

【0011】

キシレン樹脂(D)としては、分子中に活性水素を含むものと含まないものと両方が使用でき、例えば、キシレンとホルムアルデヒドの反応物や、メシチレンとホルムアルデヒドの反応物、キシレンとフェノールとホルムアルデヒドの反応物が挙げられる。このうち、活性水素を含むものは(A)と反応し、ウレタンプレポリマーを形成することができるので好ましい。この場合には、活性水素の量は好ましくは、1分子中に1~10個である。

水酸基価は、好ましくは0~1200であり、より好ましくは1~380である。Mnは、好ましくは200~20,000であり、より好ましくは300~10,000である。キシレン樹脂は、例えばフドー社より、「ニカノール KL-05」、「ニカノール K-100」等の商品名で入手できる。

10

20

30

40

50

【0012】

ロジン類 (E) としては、例えば、ウッドロジン、ガムロジン、水素添加ロジン、不均化ロジン、トール油ロジン、及びウッド系重合ロジン、ガム系重合ロジン、トール油系重合ロジン等の重合ロジン、及びこれらの混合物等が挙げられる。また、水酸基を有するロジン類は (A) と反応し、ウレタンプレポリマーを形成することができるので好ましい。このものとしては例えば、ロジン骨格を有するポリエステルポリオール、またはポリエーテルポリオールがあり、これらは、ポリエステルの酸成分としてロジン類を使用し、ポリオールと反応させて得るか、分子中にグリシジル基を有する化合物とロジン類を反応させて得ることができる。この場合には水酸基の数は好ましくは、1分子中に1~4個である。水酸基価は、好ましくは5~1200であり、より好ましくは10~570である。Mnは、好ましくは200~10,000であり、より好ましくは、300~5,000である。

10

上記の水酸基を有するロジン類は、(A) と反応し、ウレタンプレポリマーを形成できるので好ましい。ロジン類は、例えば荒川化学社より、「パインクリスタル D-6011」、「KE-615-3」等の商品名で入手できる。

【0013】

ポリエステルポリオール (F) としては、下記のアルコール類 (F1) とジカルボン酸類 (F2) 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、及びε-カプロラク톤を開環重合して得られるポリ-ε-カプロラク톤ポリオールが挙げられる。

20

【0014】

アルコール類 (F1) としては、好ましくは炭素数2~20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(4-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 (好ましくは1~2000モル) 付加物、さらに、炭素数6~30の2価フェノール類 (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、ピナフトール等) のアルキレンオキサイド (好ましくは1~2000モル) 付加物等が挙げられる。

30

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、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド (好ましくは1~2000モル) 付加物である。

【0015】

ジカルボン酸類 (F2) としては、炭素数2~20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。

40

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、メチルコハク酸、ジメチルマロン酸、ε-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。

【0016】

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、フェニルコハク酸、p-フェニルグルタル酸、m-フェニルアジピン酸、p-フェニルアジピン酸、ピフェニル-2,2'-ジカルボン酸、ピフェニル-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。

50

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。

【0017】

(F1)と(F2)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、4A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。これらの内で好ましくは2B金属、4A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、酸化物であり、生成物の色調の観点からより好ましくは三酸化アンチモン、モノブチル錫オキシド、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、酢酸亜鉛である。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、(F1)と(F2)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。

10

【0018】

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。

20

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水酸基価は好ましくは5~450であり、より好ましくは10~280である。Mn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。

30

【0019】

ポリエーテルポリオール(G)としては、フェノール類(G11)若しくはアルコール類(G12)に、炭素数2~4のアルキレンオキサイド(G2)を付加したものの、テトラヒドロフランを開環重合したものが挙げられる。

【0020】

フェノール類(G11)としては、好ましくは炭素数6~30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、ハイドロキノン、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1~10)、ハロゲン置換体等が挙げられる。好ましくは、ビスフェノールA、ビスフェノールFである。

40

【0021】

アルコール類(G12)としては、前記(F1)の炭素数2~20の2価以上のアルコール類；3価アルコール類(グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等)；4価アルコール類(ペンタエリスリトール等)、5官能以上の多価アルコール類(ソルビトール等)が挙げられる。好ましくは3~4価のアルコール類であり、より好ましくはグリセリン、トリメチロールプロパンである。

【0022】

50

アルキレンオキサイド (G2) としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-、1,3-、2,3-、若しくは1,4-ブチレンオキサイド等の炭素数2~4のアルキレンオキサイド及びこれらの2種以上の併用系〔ブロック付加(チップ型、バランス型、活性セカンダリ型等)、ランダム付加又はこれらの混合系〕が挙げられる。これらの内で好ましくはエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイドである。

(G2)の付加モル数は好ましくは1~200モル、より好ましくは2~50モルである。

上記アルキレンオキサイドの付加は、公知の方法で行うことができ、無触媒で、又は触媒(アルカリ触媒、アミン触媒、酸性触媒)の存在下で(特に付加の後半の段階で)、常圧又は加圧下に1段階又は多段階で行なわれる。

10

【0023】

該(B)中の(C)、(D)、(E)、(F)、(G)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。

【0024】

該(B)中の(C)、(D)、(E)、(F)、(G)の各々の配合割合は、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)の合計量に対して、好ましくは(C)が2~40重量%、(D)が2~40重量%、(E)が2~40重量%、(F)が20~95重量%、(G)が2~40重量%である。(C)が40重量%以下の場合、相溶性が良好であり、2重量%以上であると、得られる接着剤の低極性の基材に対する接着性が低下するという問題がない。(D)が40重量%以下の場合、得られる接着剤の塗布後の接着可能時間の長さが充分であり、2重量%以上であると、得られる接着剤の耐加水分解性が低下するという問題がない。(E)が40重量%以下の場合、得られる接着剤が高粘度にならず、2重量%以上であると、得られる接着剤の粘着性が低下するという問題がない。(F)が95重量%以下の場合、得られる接着剤の耐加水分解性が低下するという問題がなく、20重量%以上であると、得られる接着剤の初期接着力が低下するという問題がない。(G)が40重量%以下の場合、得られる接着剤の柔軟性が低下するという問題がなく、2重量%以上であると、得られる接着剤の耐溶剤性が低下するという問題がない。

20

30

【0025】

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る。ここで、(B)が(C)~(G)を必須成分として含有するとは、(C)~(G)を一度の混合したものでよいし、(A)との反応において(C)~(G)を順次に反応してもよいし、最終的に(C)~(G)が(A)と反応ないし混合されたものをすべて含むものとする。例えば、(D)及び/又は(E)が活性水素を含まない場合は、(A)と(C)、(F)、(G)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種類の方法が好ましい。

40

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

(ii); (C)、(D)、(E)、(F)、(G)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)で行うことがより好ましい。

【0026】

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-

50

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種以上の併用系が挙げられる。

10

【0027】

ウレタン化触媒の使用量は、(A) ~ (G)の合計質量を基準として、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) ~ (G)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、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) ~ (G)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。

20

得られる(A) ~ (G)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解時の熱安定性が良好となる。

【0028】

本発明のホットメルト接着剤は、(C)、(D)、(E)、(F)、(G)から選ばれる1種以上のポリオール中に初期接着力を向上させる目的で重合体ポリオール(H)を含有させることができる。重合体ポリオール(H)としては、前述(C)、(D)、(E)、(F)、(G)から選ばれる1種以上のポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合して得られる重合体ポリオール等があげられる。

30

上記エチレン性不飽和単量体としては、例えば、炭素数3 ~ 30の - オレフィン(ヘキセン、オクテン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、アイコセン、ヘンアイコセン、ドコセン、トリコセン、テトラコセン、ペンタコセン、ヘキサコセン等)、炭素数8 ~ 15の芳香族炭化水素単量体類(スチレン、 - メチルスチレン等)、不飽和ニトリル類[(メタ)アクリロニトリル等]、(メタ)アクリル酸エステル類{(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数が1 ~ 30)[メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ウンデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート、ドコシル(メタ)アクリレート等]、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル[ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等]}、エチレン性不飽和カルボン酸及びその誘導体[(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリルアミド等]、脂肪族炭化水素単量体(エチレン、プロピレン等)、フッ素含有ビニル単量体[パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等]、窒素含有ビニル単量体(ジアミノエチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート等)、グリシジル(メタ)アクリレート等があげられる。

40

【0029】

(H)を構成するエチレン性不飽和単量体の含量は、重合体ポリオールの重量に対して

50

好ましくは0.1~90重量%で、より好ましくは、5~80重量%である。

(H)の平均官能基数は、好ましくは2~8であり、より好ましくは2~4である。

(H)のMnは好ましくは300~30,000であり、より好ましくは500~20,000である。

【0030】

(H)の製造法としては、例えば、ポリオール中でエチレン性不飽和単量体を重合開始剤(ラジカル発生剤等)の存在下に重合させる方法(特公昭39-24737号、特公昭47-47999号、特開昭50-15894号公報等)が挙げられる。

【0031】

(H)を加える場合、該(B)中の(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)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。

【0032】

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水酸基を含有しない粘着付与樹脂(I)を含有させることができる。

(I)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、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Mn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(スペントC4~C5留分中のジエン成分を環化2量体化重合させた樹脂、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。

【0033】

(I)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。

(I)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質量%であり、より好ましくは5~60質量%であり、特に好ましくは10~50質量%である。添加量が70質量%を超えると接着強度が不足する。

【0034】

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、液状樹脂、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、使用時に溶解し、ホットメルト接着剤の溶解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(Mw)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。MwはGPC法により測定できる。

液状樹脂としては、Mw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、液状ポリイソブレン及びこれらの水添物が挙げられる。

10

20

30

40

50

ワックスとしては、Mw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、フィッシュートロブッシュワックス、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。

【0035】

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。

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)、紫外線吸収剤(例えば、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、トリアジン等)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。

【0036】

上記(B)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、通常の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。

【0037】

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方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。

【0038】

塗布に用いる装置としては、通常の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、リバーズロール等)、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。

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。

本発明のホットメルト接着剤を繊維製品(天然繊維、合成繊維、不織布等)、フィルム、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使用する場合、接着後の風合

10

20

30

40

50

いを良くするため、特にドット転写型のグラビアロールにて塗布するのが好ましい。

【0039】

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。

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。

【0040】

本発明のホットメルト接着剤は繊維製品（天然繊維、合成繊維、不織布等）、フィルム、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好適に使用できるが、これらに限定されるものではない。

【実施例】

【0041】

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。実施例中の「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0042】

（以下の実施例で使用する略記号の説明）

[C-1]：「NISSO PB G-1000」（日本曹達社製；ポリブタジエンジオール、水酸基価＝86.2、Mn＝1,300）

[C-2]：「NISSO PB G-3000」（日本曹達社製；ポリブタジエンジオール、水酸基価＝37.0、Mn＝3,000）

[D-1]：「ニカノール KL-05」（フドー社製；キシレン樹脂、水酸基価＝6.3、Mn＝4,500）

[D-2]：「ニカノール K-100」（フドー社製；キシレン樹脂、水酸基価＝89.0、Mn＝1,300）

[E-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）

[E-2]：「KE-615-3」（荒川化学工業社製；ロジン含有ポリオール、水酸基価＝59.0、Mn＝1,900）

[F-1]：「ニッポラン 4073」（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ポリオール；水酸基価＝55.0、Mn＝2,000）

[F-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＝55.7、Mn＝2,000）

[G-1]：「サンニックス TP-700」（三洋化成工業社製；トリメチロールプロパンのプロピレンオキサイド付加物、水酸基価＝239.0、Mn＝700）

[G-2]：「サンニックス FA-103」（三洋化成工業社製；グリセリンのエチレンオキサイド付加物、水酸基価＝51.3、Mn＝3,300）

10

20

30

40

50

[H - 1] : 「アルティフロー FS - 7001」(三洋化成工業社製 ; 重合体ポリオール、ポリマー含量 : 50%、水酸基価 = 32.6)

[I - 1] : 「クリアロン P - 85」(ヤスハラケミカル社製 ; 水素化テルペン樹脂、水酸基価 = 0、Mn = 630)

【0043】

実施例 1

温度制御装置、攪拌装置付きのセパブルフラスコに [C - 1] 15.0部、[D - 1] 15.0部、[E - 1] 10.0部、[F - 1] 50.0部及び [G - 1] 10.0部を仕込み、120 で溶解後、減圧脱水 (120、133 Pa、1時間) した。窒素雰囲気下、MDI 34.5部を投入し、80 で4時間熟成後取り出し、本発明のホットメルト接着剤 (NCO% : 3.88%、120 溶融粘度 : 3,000 mPa · s) を得た。

【0044】

実施例 2 ~ 8

表 1 に示されるような (A) 及び (C) ~ (I) 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。

【0045】

比較例 1 ~ 4

表 1 に示されるような (A) 及び (C) ~ (G) 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。

【0046】

【表 1】

成分	試料	実施例								比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4
ポリイソシアネート (A)	MDI	34.5	31.2	37.4	26.1	26.8		33.5	32.0	34.2	29.1	69.3	45.1
	HDI						23.2						
ポリオレフィン系ポリオール (C)	[C-1]	15.0		20.0	15.0		15.0	15.0	15.0		15.0	20.0	30.0
	[C-2]		15.0			10.0							
キシレン樹脂 (D)	[D-1]	15.0	15.0		15.0		15.0	15.0	15.0	20.0	15.0	15.0	
	[D-2]			10.0		20.0							
ロジン類 (E)	[E-1]	10.0	10.0		10.0		10.0	10.0	10.0	20.0	20.0	15.0	
	[E-2]			10.0		5.0							
ポリエステルポリオール (F)	[F-1]	50.0	50.0		50.0		50.0	40.0	40.0	50.0	50.0		50.0
	[F-2]			50.0		60.0							
ポリエーテルポリオール (G)	[G-1]	10.0	10.0	10.0			10.0	10.0	10.0	10.0		50.0	20.0
	[G-2]				10.0	5.0							
重合体ポリオール (H)	[H-1]							10.0					
粘着付与樹脂 (I)	[I-1]								10.0				

【0047】

< 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) 熱安定性 ; 評価するホットメルト接着剤を空気雰囲気下、温度 120 の恒温器に 8 時間放置し、粘度変化 (試験後 / 初期の粘度比で表示) を測定し、熱安定性とした。数

10

20

30

40

50

値が 1 に近いほど熱安定性が良好であることを示す。

3) 塗布後の接着可能時間; 評価するホットメルト接着剤を各々、温度 120 で溶融し、ドット転写型のグラビアロール塗工機を用いて(グラビアロール温度 120、グラビア圧 0.35 MPa、ラインスピード 10 m/min)、塗布量 30 g/m²で撥水加工ナイロン生地上に塗布し、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。

4) 初期接着力; 3)と同様にして撥水加工ナイロン生地(長さ 50 cm、幅 30 cm)上に塗布し、10秒後、ポリエステル生地(長さ 50 cm、幅 30 cm)を合わせ、23 雰囲気下、プレスロール(プレス圧 0.45 MPa、ラインスピード 10 m/min)にて貼り合わせた。23、50%RH 雰囲気下で 3 時間放置した後、塗布ラインの流れに平行な方向に試験片(長さ 150 mm × 幅 25 mm)を切り出し、180°剥離強度を測定した。

上記の初期接着力は、JIS K 6854 - 1999 に準じオートグラフを用いて、引張速度 50 mm/min の条件で測定した。

5) 養生後接着力; 4)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、4)と同様に 180°剥離強度を測定した。

6) 耐洗濯性; 4)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、4)と同様にして、試験片を得た。本試験片を JIS L 1089 - 1970 に準じ洗濯を行い、湿潤時に、4)と同様に 180°剥離強度を測定した。

7) 耐ドライクリーニング性; 4)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、4)と同様にして、試験片を得た。本試験片を JIS L 1089 - 1970 に準じ有機溶剤による洗濯(ただし有機溶剤としては、ペガソール AN - 45; 脂肪族/脂環式/芳香族炭化水素混合物、エクソンモービル社製を使用した)を行い、湿潤時に、4)と同様に 180°剥離強度を測定した。

8) 風合い; 4)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、貼り合わせた生地の柔軟性を手触りにて、下記基準で評価した。

評価基準 : 良い

x : 悪い

以上の結果を表 2、表 3 に示した。

【0048】

10

20

30

【表 2】

	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1) 溶融粘度(mPa・s)	3,000	5,000	3,000	5,000	6,000	2,000	4,000	3,000
2) 熱安定性	1.82	1.79	1.65	1.73	1.88	1.61	1.89	1.68
3) 塗布後の接着 可能時間/分	6	5	10	7	7	4	5	4
4) 初期接着力(kg/25mm) (破壊状態 ※1)	0.9 (I)	1.0 (I)	0.8 (I)	0.8 (I)	0.9 (I)	1.0 (I)	1.2 (I)	1.2 (I)
5) 養生後接着力 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	2.1 (II)	2.3 (II)	2.4 (II)	2.1 (II)	2.0 (II)	2.0 (II)	2.2 (II)	2.3 (II)
6) 耐洗濯性(kg/25mm) (破壊状態 ※1)	2.1 (II)	2.2 (II)	2.3 (II)	2.0 (II)	2.0 (II)	2.0 (II)	2.1 (II)	1.8 (II)
7) 耐ドライクリーニング性 (kg/25mm)(破壊状態 ※1)	1.7 (II)	1.8 (II)	2.0 (II)	1.7 (II)	1.8 (II)	1.8 (II)	1.8 (II)	1.6 (II)
8) 風合い	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

【0049】

【表 3】

	比較例			
	1	2	3	4
1) 溶融粘度(mPa・s)	3,000	5,000	2,000	※2
2) 熱安定性	1.83	1.61	3.09	
3) 塗布後の接着 (可能時間/分)	7	4	60以上	
4) 初期接着力 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	0.8 (I)	1.1 (I)	0.1 (I)	
5) 養生後接着力 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	1.1 (III)	2.0 (II)	2.3 (II)	
6) 耐洗濯性 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	1.0 (III)	0.9 (I)	2.2 (II)	
7) 耐ドライクリーニング性 (kg/25mm) (破壊状態 ※1)	0.8 (III)	0.7 (I)	2.0 (II)	
8) 風合い	○	○	×	

30

40

【0050】

- 1 (I) : 接着剤の凝集破壊
(II) : ポリエステル生地 of 材料破壊
(III) : 撥水加工ナイロン生地と接着剤層との界面破壊
- 2 120 溶融時相分離したため評価不可

【産業上の利用可能性】

50

【 0 0 5 1 】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、繊維素材からなる基材 { 繊維 (ポリエステル繊維、ナイロン繊維、綿、毛等)、織布、不織布、フィルム (ポリエステルフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリオレフィンフィルム等) } に好適に使用できる。