

(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2006-104468

(P2006-104468A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 175/04 (2006.01)	C09J 175/04	4J040
C09J 175/06 (2006.01)	C09J 175/06	
C09J 5/06 (2006.01)	C09J 5/06	

審査請求 有 請求項の数 10 O L 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-289707 (P2005-289707)	(71) 出願人	590002035
(22) 出願日	平成17年10月3日 (2005.10.3)		ローム アンド ハース カンパニー
(31) 優先権主張番号	60/615668		ROHM AND HAAS COMPAN Y
(32) 優先日	平成16年10月4日 (2004.10.4)		アメリカ合衆国 19106-2399
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ
			ンディペンデンス モール ウェスト 1
			00
		(74) 代理人	100073139
			弁理士 千田 稔
		(74) 代理人	100112586
			弁理士 橋本 幸治

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) 【要約】

【課題】構造部材を結合させるために要求される特性の予期しない均衡を提供する特定された方法において、それぞれに対応する成分が調整されている、ホットメルト接着剤組成物を提供する。

【解決手段】(a) 30,000 ~ 100,000 の間の重量平均分子量を有する 1 以上のポリマー；(b) 1 以上の多官能性ポリオール；(c) 少なくとも二つのヒドロキシ基を有する 1 以上の有機化合物；及び(d) 1 以上のポリイソシアネートを含み、イソシアネート基のヒドロキシル基に対する比率(NCO/OH)が2.1 ~ 6.0の間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして3.5重量パーセントより大である反応性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】

(a) 30,000 ~ 100,000 の間の重量平均分子量を有する 1 以上のポリマー；(b) 1 以上の多官能性ポリオール；(c) 少なくとも二つのヒドロキシ基を有する 1 以上の有機化合物；及び (d) 1 以上のポリイソシアネートを含み、イソシアネート基のヒドロキシ基に対する比率 (NCO/OH) が 2.1 ~ 6.0 の間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして 3.5 重量パーセントより大である反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

多官能性ポリオールが、対応するモノエステル、ジエステル、又は無水物を含む二酸とジオールから調製される、半結晶性ポリエステルポリオール、非晶質ポリエステルポリオール、又は半結晶性ポリエステルポリオールと非晶質ポリエステルポリオールの混合物であり；二酸は、飽和 C₄ ~ C₁₂ 脂肪酸、C₈ ~ C₁₅ 芳香族酸、脂肪酸、コハク酸、グルタル酸、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、1,12

ドデカンジオン酸、1,4 シクロヘキサンジカルボン酸、2 メチルペンタンジオン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4,4' ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4' ジフェニルアミンジカルボン酸、及びこれらの混合物からなる群から選択され；ジオールは、エチレングリコール、1,3 プロピレングリコール、1,2 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、1,3 ブタンジオール、ヘキサジオール、2 メチル 2,4 ペンタンジオール、シクロヘキサン 1,4 ジメタノール、1,12 ドデカンジオール及びこれらの混合物からなる群から選択される C₂ ~ C₁₂ 分岐、非分岐又は環状脂肪族ジオールである、請求項 1 に記載の反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】

30,000 ~ 100,000 の間の重量平均分子量を有する該 1 以上のポリマーが、(メタ)アクリルポリマー、コポリマー及びターポリマー、ポリウレタンポリマー及びコポリマー、ポリシロキサンポリマー、ポリエステル、ポリビニルポリマー、ポリスチレンコポリマー、ジビニルベンゼンコポリマー、エチレンのコポリマー及びターポリマー、ポリエーテルアミド、ポリエーテル及び熱可塑性ポリマーのブレンド、からなる群から選択される任意の好適な熱可塑性ポリマー、並びに 20,000 未満の重量平均分子量を有するポリビニルアルコール、および対応するコポリマー、ポリ(ヒドロキシ)アクリレートポリマー、ポリビニルエーテル/ポリビニルアルコールコポリマー、化学骨格がバイオマスから誘導される熱可塑性ポリマー、それらの熱可塑性ポリマーブレンド、及び該ヒドロキシ官能性を有する熱可塑性ポリマーとヒドロキシ官能性を有しない熱可塑性ポリマーとのポリマーブレンド、からなる群から選択されるヒドロキシ官能性を有する熱可塑性ポリマーである請求項 1 に記載の反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 4】

少なくとも一つのヒドロキシ基を有する該 1 以上の有機化合物は 500 ~ 10,000 の間の重量平均分子量を有する有機化合物であって、かつ不飽和脂肪酸のエステル、飽和脂肪酸のエステル、脂肪、油、綿実油、亜麻仁油、オリーブ油、パーム油、トウモロコシ油、落花生油、大豆油及びヒマシ油、水素化及びポリオキシアルケンポリマー及びポリオキシエチレンポリマーにより変性された油、水素化油、部分水素化油、ポリオキシエチレン油並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 に記載の反応性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 5】

(a) 30,000 ~ 100,000 の間の重量平均分子量を有する 1 以上のポリマー；(b) 1 以上の多官能性ポリオール；(c) 少なくとも二つのヒドロキシ基を有する 1 以上の有機化合物；及び (d) 1 以上のポリイソシアネート、を含む成分であって、イソシアネート基のヒドロキシ基に対する比率 (NCO/OH) が 2.1 ~ 6.0 の間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして 3.5 重量パーセントより

10

20

30

40

50

大である当該成分を混合する工程を含む、反応性ホットメルト接着剤を製造する方法。

【請求項 6】

多官能性ポリオールが反応性ホットメルト接着剤の重量を基準にして 0 ~ 20 重量 % の量で使用される非晶質又は半結晶性ポリエステルポリオールであり；ポリマー成分が反応性ホットメルト接着剤の重量を基準にして 0 ~ 30 重量 % の量で使用され；及びポリイソシアネートが反応性ホットメルト接着剤の重量を基準にして 15 ~ 30 重量 % の量で使用され；及び組成物の遊離 NCO 含量が組成物の総重量を基準にして 3.5 重量 % より大である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

多官能性ポリオールが半結晶性ポリエステルポリオールであり、30,000 ~ 100,000 の間の重量平均分子量を有する 1 以上のポリマーが、(メタ)アクリルポリマー、コポリマー及びターポリマー、ポリウレタンポリマー及びコポリマー、ポリシロキサンポリマー、ポリエステル、ポリビニルポリマー、ポリスチレンコポリマー、ジビニルベンゼンコポリマー、エチレンのコポリマー及びターポリマー、ポリエーテルアミド、ポリエーテル及び熱可塑性ポリマーのブレンド、からなる群から選択される任意の好適な熱可塑性ポリマー、並びに 20,000 未満の重量平均分子量を有するポリビニルアルコール、および対応するコポリマー、ポリ(ヒドロキシ)アクリレートポリマー、ポリビニルエーテル/ポリビニルアルコールコポリマー、化学骨格がバイオマスから誘導される熱可塑性ポリマー、それらの熱可塑性ポリマーブレンド、及び該ヒドロキシ官能性を有する熱可塑性ポリマーとヒドロキシ官能性を有しない熱可塑性ポリマーとのポリマーブレンド、からなる群から選択されるヒドロキシ官能性を有する熱可塑性ポリマーである請求項 5 に記載の方法。

【請求項 8】

(a) (i) 30,000 ~ 100,000 の間の重量平均分子量を有する 1 以上のポリマー；(ii) 1 以上の多官能性ポリオール；(iii) 少なくとも二つのヒドロキシ基を有する 1 以上の有機化合物；及び(iv) 1 以上のポリイソシアネートを含む成分であって、イソシアネート基のヒドロキシル基に対する比率(NCO/OH)が 2.1 ~ 6.0 の間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして 3.5 重量パーセントより大である当該成分を混合することにより反応性ホットメルト接着剤を形成する工程；

(b) 当該ホットメルト接着剤を加熱する工程；

(c) 当該ホットメルト接着剤を水分の存在下で第一基体に適用する工程；

(d) 適用されたホットメルト接着剤を少なくとも第二基体と接触させる工程；及び

(e) 結合されたホットメルト接着剤を冷却する工程

を含む、1 以上の基体を結合する方法。

【請求項 9】

第一及び第二基体は、同一又は異なっており、かつ金属、木材、合板製品、紙、織布及び不織布、プラスチック及びこれらの複合物からなる群から選択され；該基体は平滑又は構造的表面を有し、かつ合板、木材パーティクルボード、木材複合体、含浸紙、押し出しポリスチレン発泡体、膨張ポリスチレン発泡体、ファイバーガラス強化ポリエステル、ポリエステル繊維、高圧もしくは低圧積層体、合板、アルミニウム、スチール、PVC、及びエンジニアリングプラスチック及びこれらの組み合わせからなる群から選択される、ロール、シート、フィルム、箔の形態で提供される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

多官能性ポリオールが反応性ホットメルト接着剤の重量を基準にして 0 ~ 20 重量 % の量で使用される非晶質又は半結晶性ポリエステルポリオールであり；ポリマー成分が反応性ホットメルト接着剤の重量を基準にして 0 ~ 30 重量 % の量で使用され；及びポリイソシアネートが反応性ホットメルト接着剤の重量を基準にして 15 ~ 30 重量 % の量で使用され；及び組成物の遊離 NCO 含量が組成物の総重量を基準にして 3 重量 % である、請求項 8 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はホットメルト接着剤に関し、特に反応性ホットメルト接着剤組成物、そのホットメルト接着剤組成物を形成する方法、及びそのホットメルト接着剤組成物を使用して、これらに限られないが構造部材をはじめとする基体を結合する方法に関する。より詳細には、本発明は、1以上の高分子量成分、高レベルの1以上の多官能性ポリオール及び高レベルの1以上のポリイソシアネートの組み合わせを含むホットメルト接着剤組成物に関し、それぞれに対応する成分は望ましい特性の均衡を付与する特定された方法で調整される。

10

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤は、迅速な硬化時間及び他の種類の接着剤に流動性を提供する水性媒体又は溶剤媒体の不存在下で硬化させるのに望ましいものとして知られている。イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに基づいた水分反応性ホットメルト接着剤は、容易な取り扱い及び施工のための比較的低い溶融粘度を生じさせ；水分と反応して接着剤の最終特性を増加させるよう設計され得る。しかしながら、水分反応性ホットメルト接着剤は、ある状況においては不適当な場合があり、即ち、長期に亘る持続的応力に付されたときの遅延性歪みに対する抵抗の場合である（かかる抵抗は当該技術分野では「クリープ抵抗」として知られている）。

20

【0003】

米国特許第5,939,488号は、低ヒドロキシル価及び高分子量ポリエステルジオールを含む速硬性ポリウレタンホットメルト接着剤を開示する。これらの接着剤は、良好な「硬化速度」（30秒未満）を達成し、靴製造に使用される皮革／ゴム部材を結合させるために設計される。しかしながら、それらの「グリーン強度」（即ち、水分との反応完了前の接着強度）及びクリープ抵抗は教示されてなく、及びその接着剤はある種の他の構造部材に使用に対し十分なグリーン強度クリープ及び／又はクリープ抵抗を提供しない。反応性ホットメルト接着剤の一つの利点は、グリーン強度が発現する速度であり、それは結合された構造部材がさらに加工され得る速度を決定する。それ故、構造部材を結合するための、グリーン強度、硬化時間及びクリープ抵抗の要求される均衡を有する代替の反応性ホットメルト接着剤を提供することは望ましいことである。

30

【0004】

【特許文献1】米国特許第5,939,488号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

発明者等は、改良したクリープ抵抗及び良好な基体への接着性を有する代替の水分反応性ホットメルト接着剤組成物を見出した。1以上の高分子量成分、高レベルの1以上の多官能性ポリオール、及び高レベルの1以上のポリイソシアネートの組み合わせであって、それぞれに対応する成分が特定された方法で調整されている組み合わせを含むホットメルト接着剤組成は、構造部材を結合させるために要求される特性の予期しない均衡を提供することが見出された。

40

【課題を解決するための手段】

【0006】

従って、本発明は、(a)30,000と100,000の間の重量平均分子量を有する1以上のポリマー；(b)1以上の多官能性ポリオール；(c)少なくとも二つのヒドロキシ基を有する1以上の有機化合物；及び(d)1以上のポリイソシアネートを含み、イソシアネート基のヒドロキシル基に対する比率(NCO/OH)が2.1と6.0との間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして3.5重量パーセントより大きい反応性ホットメルト接着剤組成物を提供する。

50

【 0 0 0 7 】

本発明は、(a) 30,000と100,000の間の重量平均分子量を有する1以上のポリマー；(b) 1以上の多官能性ポリオール；(c) 少なくとも二つのヒドロキシ基を有する1以上の有機化合物；及び(d) 1以上のポリイソシアネートを含み、イソシアネート基のヒドロキシル基に対する比率(NCO/OH)が2.1と6.0の間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして3.5重量パーセントより大である化学成分を混合する工程を含む反応性ホットメルト接着剤を製造する方法を提供する。

【 0 0 0 8 】

本発明は、また、(a)(i) 30,000と100,000の間の重量平均分子量を有する1以上のポリマー；(ii) 1以上の多官能性ポリオール；(iii) 少なくとも二つのヒドロキシ基を有する1以上の有機化合物；及び(iv) 1以上のポリイソシアネートを含み、イソシアネート基のヒドロキシル基に対する比率(NCO/OH)が2.1と6.0の間であり、遊離イソシアネート基の量が組成物の総重量を基準にして3.5重量パーセントより大である成分を混合することにより反応性ホットメルト接着剤を形成する形成工程；(b) その反応性ホットメルト接着剤を加熱する工程；(c) ホットメルト接着剤を水分の存在下で第一基体に適用する工程；(d) 適用されたホットメルト接着剤を少なくとも第二基体と接触させる工程；及び(e) 結合されたホットメルト接着剤を冷却する工程を含む1以上の基体を結合する方法を提供する。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 9 】

本発明に従い有用に使用される組成物は、水分反応性ホットメルト接着剤組成物である。本明細書において「水分反応性」とは、組成物が望ましくは水と反応して接着剤組成物の分子量の増加をもたらす、及び/又は水と接触した後に接着剤の強度特性を増すように接着剤組成物の架橋をもたらすことができるイソシアネート基を含有することを意味する。本明細書において「ホットメルト」とは、固体、半固体又は粘性塊であり得る接着剤が有益に加熱されて基体への適用及び付着に好適な粘度の流動体接着剤を提供し得ることを意味する。

【 0 0 1 0 】

本反応性ホットメルト組成物は、1以上の高分子量ポリマー成分を含む。好適な高分子量成分としては、これらに限定されないが、例えば、30,000と100,000の間の重量平均分子量(Mw)を有するポリマー(45,000と100,000の間のMwを有するポリマーを含む)が挙げられる。高分子量ポリマーの例としては、これらに限られないが、例えば任意の好適な熱可塑性ポリマー、例えば(メタ)アクリルポリマー、コポリマー及びターポリマー、ポリウレタンポリマー及びコポリマー、ポリシロキサンポリマー、ポリエステル、ポリビニルポリマー、ポリスチレン(PS)、PSコポリマー、ジビニルベンゼンポリマー及びコポリマー、エチレンのコポリマー及びターポリマー、ポリエーテルアミド、ポリエーテル及びかかる熱可塑性ポリマーのブレンドが挙げられる。他の好適な高分子量ポリマー成分は、少なくとも一つのヒドロキシ官能性を含む。ヒドロキシル官能性を有する高分子量ポリマー成分は、0~15のヒドロキシル価を有する。組成物のヒドロキシル価を決定する方法についての記載は、当該技術分野でよく知られているテキスト、例えば、G. Woodsの「The ICI Polyurethanes Book」、第2版、ICI Polyurethanes、オランダ(1990)中に見出される。好適な例としては、これらに限られないが、例えば、20,000未満のMwを有するポリビニルアルコール(PVOH)、PVOHコポリマー、ポリ(ヒドロキシ)アクリレートポリマー、ポリビニルエーテル/ポリビニルアルコールコポリマー、化学骨格がバイオマスから誘導される熱可塑性ポリマー、それらのポリマーブレンド、及びヒドロキシ官能性を有する熱可塑性ポリマーとヒドロキシ官能性を有しない熱可塑性ポリマーのポリマーブレンドが挙げられる。反応性ホットメルト(RHM)組成物は、組成物の総重量を基準にして0~30重量パーセント量の1以上の高分子量ポリマー成分を含む。

【0011】

反応性ホットメルト組成物は、また、1以上の多官能性ポリオールを含む。用語「多官能性ポリオール」とは、少なくとも二つのヒドロキシル基を有するポリオールを意味する。好適な多官能性ポリオールとしては、これらに限定されないが、ジオール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、それらのポリエーテルアミンポリオールポリマーブレンド及びそれらの混合物が挙げられる。多官能性ポリオール成分は、RHM接着剤組成物の総重量を基準にして0～30重量パーセントの量で存在する。好適なポリオール成分としては、これらに限定されないが、例えば、400と5,000の間の重量平均分子量(Mw)を有するポリマー(2,000と4,000の間のMwを有するポリマーを含む)が挙げられる。好適なポリオールの他の例は、ヒドロプロパン酸から調製されるオリゴマー及びポリマー並びにバイオマスの他の発酵生成物(例えば、糖)が挙げられる。

10

【0012】

本発明の使用に好適なポリエステルポリオールは、二酸、又はそれらのモノエステル、ジエステル、又は無水物対応物とジオールから形成されるものを含む。二酸は、分岐、非分岐又は環状物質を含む飽和C₄～C₁₂脂肪酸、及び/又はC₈～C₁₅芳香族酸であり得る。好適な脂肪酸の例としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、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、1,12-ドデカン二酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸及び2-メチルペンタン二酸が挙げられる。好適な芳香族酸の例としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルアミンジカルボン酸、及びこれらの混合物が挙げられる。ジオールは、C₂～C₁₂分岐、非分岐又は環状脂肪族ジオールであり得る。好適なジオールの例としては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-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、1,3-ブタンジオール、ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、1,12-ドデカンジオール及びこれらの混合物が挙げられる。本発明に従い有用に使用される他の好適なポリエステルポリオールは、酸ダイマー及び/又はダイマージオールから調製されたポリオールを含む。種々の好適なポリエステルポリオールの混合物も、また、本発明の使用に好適である。

20

【0013】

本発明の一態様に従い、ポリエステルポリオールは半結晶性乃至結晶性である。別の態様に従えば、ポリエステルポリオールは非晶質であり、このことはそれらが周囲条件下で結晶化しないことを意味する。半結晶性及び非晶質ポリオール双方は、好ましくはゲル浸透クロマトグラフィーにより測定して250～8,000(250～5,000を含む)の重量平均分子量を有し、5未満の酸価(2未満の酸価を含む)を有する。非晶質ポリエステルポリオールは、好ましくは芳香族、例えば無水フタル酸及びジエチレングリコールから形成されるものである。非晶質ポリエーテルポリオールは、酸化アルキレンと多価アルコールとの反応により調製され得る。また、種々の好適な半結晶性及び非晶質ポリエステルポリオールの混合物は、本発明の使用に好適である。少なくとも一つの非晶質、又は半結晶性ポリエステルの量は、接着剤組成物の重量を基準にして30～70重量%の間である。

30

40

【0014】

本発明における使用に好適なポリエーテルポリオールとしては、分岐及び非分岐アルキレン基を含むポリオキシC₂～C₆アルキレンポリオールが挙げられる。好適なポリエーテルポリオールの例としては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリ(1,2-及び1,3-プロピレンオキシド)、ポリ(1,2-ブチレンオキシド)、エチレンオキシド及び1,2-プロピレンオキシドのランダム又はブロックコポリマー及びこれらの混合物が挙げられる。好ましいポリエーテルポリオールはポリプロピレングリコールである。ポリエーテルポリオールは、好ましくはゲル浸透クロマトグラフィーにより測定して400～8,000、より好ましくは1,000～3,000の重量平均分子量(Mw)を

50

有する。種々の好適なポリエーテルポリオールは、また、本発明における使用に好適である。

【0015】

反応性ホットメルト組成物は、また、少なくとも二つのヒドロキシ基を有する1以上の有機化合物が含まれる。好適な有機化合物は、500と10,000の間の重量平均分子量 M_w を有する(500と5,000の間の(M_w)を有するポリマーを含む)。少なくとも二つのヒドロキシル官能性を有する有機成分は、1~250のヒドロキシル価(1~100、1~50、及び1~15のヒドロキシル価を含む)を有する。好適な有機化合物としては、これらに限定されないが、例えば、ジオール、トリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオール、不飽和脂肪酸エステル、飽和脂肪酸エステル、脂肪、油、綿実油、亜麻仁油、オリーブ油、パーム油、トウモロコシ油、落花生油、大豆油及びヒマシ油が挙げられる。油類は、水素化により変性された油及びポリオキシエチレンポリマーをはじめとするポリオキシアルキレンポリマーが挙げられ、及び例えば、水素化油、部分水素化油及びポリオキシエチレン油が挙げられる。

10

【0016】

反応性ホットメルト組成物は、また、少なくとも二つのイソシアネート基を有する1以上のポリイソシアネートを含む。好適なポリイソシアネートとしては、これらに限定されないが、例えば、芳香族、脂肪族、脂環式ポリイソシアネート及びこれらの組み合わせ、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、ヘキサメ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、1,4-シクロヘキサジイソシアネート、ヘキサヒドロトルエンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1-メトキシ-2,4-フェニ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、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ビス(フェニル)ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビス(フェニル)ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビス(フェニル)ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロ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、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネート、ポリメチレンポリイソシアネート、ポリフェニレンポリイソシアネート、2,4,6-トルエントリイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタンテトライソシアネート、2,000未満の数平均分子量 M_n を有し、及び少なくとも二つのイソシアネート基を有するプレポリマー及びこれらの混合物等が挙げられる。ポリイソシアネート成分は、RHM接着剤組成物の総重量を基準にして15~30重量%の量で存在する。

20

30

【0017】

当量ベースでの、混合された全成分からの反応性ホットメルト接着剤組成物群における、イソシアネート基のヒドロキシ基に対する比率(NCO/OH)は、過剰のイソシアネート基を有する接着剤組成物を提供するために、2.1と6.0の間(2.2~4.0を含み、3.0より大を含み及び3.5以上を含む)である。

【0018】

本発明の成分の混合物を特徴付ける他の有用な方法は、遊離NCO含量である。遊離NCO含量は、混合物の総重量を基準にした遊離NCOの重量%である。遊離NCOは、1:1当量ベースで、混合物中のOH基に適合するのに必要とされる量を超えたNCOの量である。本発明の実施において、好適な組成物は、少なくとも3.5%(3.5%~20%、及び3.5~7%を含む)の遊離NCO含量を有する。理論に限定されることなく、NCO/OH比及び遊離NCO含量を増加させることは、より高い架橋濃度を有する硬化された接着剤組成物をもたらす、言い換えれば、増加したクリープ抵抗をもたらすと考えられる。

40

【0019】

本成分は、好ましくは不活性、乾燥雰囲気中で慣用の手段により混合され、かつ好まし

50

くは50 ~ 120 の温度において、本質的に全てのヒドロキシ基が対応するウレタン基に変換するのに十分な時間の間、反応させられる。ポリマー成分は、ポリイソシアネートとの反応前に、加熱し、少なくとも一つの非イソシアネート含有成分と混合することにより可溶化される。任意に、例えば、第三級アミン又はスズベース触媒をはじめとする触媒は、接着剤組成物を形成する反応の前、反応過程、又は反応後のいずれかでその成分と混合され得る。かかる任意の触媒が使用されるとき、通常の使用レベルは混合された成分の総重量を基準にして0.3重量%未満である。NCO官能性接着剤である本発明の接着剤組成物は、好ましくは使用するまで不活性、乾燥雰囲気下で保管される。

【0020】

ホットメルト接着剤組成物は、NCO官能性基の反応性が望ましく維持されることに十分に配慮しつつ、連鎖延長剤、充填剤、顔料、粘着付与剤、可塑剤、レオロジー変性剤等をはじめとする追加の慣用の成分を混合することにより処方され得る。一態様に従い、添加される連鎖延長剤の量は、RHM接着剤組成物の重量を基準にして0と10重量%の間である。

10

【0021】

本発明の一態様に従い、本成分は、1以上の脂肪酸の、少なくとも一つのヒドロキシル官能性トリグリセリド又は少なくとも一つの三官能性ポリオールを含む。脂肪酸のヒドロキシル官能性トリグリセリドは、化学式 CH_2OR^1 CHOR^1 CH_2OR^3 を有し、ここで R^1 、 R^2 および R^3 は脂肪酸残基であり、それらは同一又は異なってもよく、その少なくとも一つはヒドロキシル官能性を有する。

20

【0022】

本発明の基体を結合する方法において、水分反応性ホットメルト接着剤は、例えばポンプにより又は重力供給により適用機器まで接着剤を移送するために、かつ水分の存在下、第一基体に接着剤を塗布するために好適な粘度を達成するため加熱される。その温度は、好適な粘度を達成するほど十分高く、しかし過剰な劣化又は接着剤に付いて他の望ましくない影響を避けるほど十分低くあるべきである。典型的に有用な温度は、40 ~ 200、好ましくは50 ~ 160 及びより好ましくは100 ~ 150 の範囲である。接着剤の適用は、例えば、加熱スプレー塗布器、加熱ビーズ塗布器、加熱ノズル及び加熱ロールコーター等の慣用の手段により実施され、望ましい接着剤の連続又は不連続フィルム形成することができる。接着剤は、典型的には50 ~ 250 g / 平方メートル (4 ~ 20 g / 平方フィート) のレベルで塗布され得るが、基体の一つが繊維の場合には1 ~ 50 g / 平方メートルの低いレベルで塗布され得る。NCO官能基と反応してそれにより塗布接着剤の最終的粘着強度を増加させると予期される水分、即ち水は、例えば、接着剤と接触する、周囲湿度、人工的に増加し又は調節された加湿された空気、水滴の霧又は塗布液体水のスプレーの結果であり得ると想定される。さらに水分はアミンをはじめとする他のNCO官能基反応性成分により増加され得ると想定される。

30

【0023】

適用された接着剤は、第二基体と接触して複合構造物を提供する。そのように形成された複合構造物は、圧力の適用 (例えば複合構造物をローラー間に通して基体と接着剤との接触を増加させることによる) に任意に付され、次いで、複合構造物は冷却され又は冷却するに任せられる。別の態様において、接着剤は同時にまたは逐次的に第一基体の二つの表面に適用されることができ、次いでその接着剤で被覆された表面は、同一でも異なってもよい二つの更なる基体と同時にまたは逐次的に結合され得る。複合構造物は、その後、本明細書において記載されるプロセスの前または後に同一又は異なる接着剤を使用して他の基体と逐次的に結合されることが想定される。本発明の方法において結合される第一及び第二基体は、同一又は異なってもよく、例えば、金属、木材、合板製品、紙、織布及び不織布、及びプラスチックが挙げられ、これらは平滑な又は構造的表面を有していても良く、ロール、シート、フィルム、箔等の形態で提供されていてもよい。それらは、例えば、ラワンマホガニー合板、含浸紙、押し出しポリスチレン発泡体、膨張ポリスチレン発泡体、ファイバーガラス強化ポリエステル、ポリエステル繊維、高又は低圧積層体、

40

50

合板、アルミニウム、スチール、PVC及びエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

【0024】

本発明の幾つかの態様においては、結合される基体は比較的薄くかつ平坦であり、そのような場合には、複合成品は積層体又は積層構造物と呼ばれている。

【0025】

下記の実施例は、本発明及び試験手順により得られた結果を説明するために提示される。

【実施例】

【0026】

試験片の調製：

試験片は、国際建築主事会議 (International Conference of Building Officials) (ICBO) により発表された、「サンドイッチパネル接着剤用許容規準 (Acceptance Criteria For Sandwich Panel Adhesives)」#AC05における手順に従い調製された、配向性ストランドボード (OSB)、接着剤、膨張ポリスチレン発泡体、接着剤及びOSBのサンドイッチ型積層体である。

【0027】

ハンド破損：

サンドイッチ型積層体試験片は、約5～7.5cm(2～3インチ)の幅に切断される。OSBの一片は固定され、OSBの他の一片はサンドイッチ構造が分離するまで手で力が加えられ、破損態様が観察される。「合格」破損態様は、ポリスチレン発泡体が分離する場合である。「失敗」破損態様は、任意の結合表面における接着剤の接着剤破損である。

【0028】

クリープ：

ICBO手順AC05章8.6.1に従い、サンドイッチ試験片は345キロパスカル(50psi)の応力に付され、歪みが観察される。「合格」性能は、初期時間(first hour)において1cm当たり0.002cm(1インチ当たり0.002インチ)未満の平均歪み、及び試験持続時間(duration of test)については1cm当たり0.005cm(1インチ当たり0.005インチ)未満の平均歪みを要求する。試料は70(158°F)において1週間の間、章8.6.3に従い試験される。

【0029】

高温クリープ：

ICBO許容基準AC05 8.6に従い、サンドイッチ試験片は345キロパスカル(50psi)の応力に付され、歪みが観察された。合格するためには、クリープは初期時間においては0.002インチ/インチ(0.0508mm/mm)で試験持続時間については平均0.005インチ/インチ(0.127mm/mm)に限定される。試料は、木製の基体のクリープを測定するとき、章8.6.3に従い158°F(70)において1週間、又は結合された金属表面が関与するときは、182°F(83)において1週間、試験される。

【0030】

高温ラップシエア(High temperature Lap Shear)：

ICBO許容基準AC05 8.4に従い、コンディショニングされたサンドイッチ試験片は182°F(83)の接着剤層温度(glue line temperature)に平衡化され、ラップシエア強度が試験された。合格するためには、73°F(23.7)における接着剤層について試験された場合、試験片は少なくとも80%のラップシエア強度を保持しなければならない。

【0031】

10

20

30

40

50

加速エージング：

ＩＣＢＯ許容基準ＡＣ０５ ７．２に従い、サンドイッチ試験片は、室温で４８時間、水に浸漬させ、続いて１４５°Ｆ（６３℃）において８時間乾燥に付された。試料は、その後室温で１６時間、３サイクルの浸漬を受け、１４５°Ｆ（６３℃）において８時間乾燥された。試料は試験前に章６．０に従い、７日間、コンディショニングされた。合格するためには、試料は加速エージングを受けない試験片の元の接着強度の少なくとも８０％を保持しなければならない。

【００３２】

実施例

本発明のホットメルト接着剤組成物は、下記の通り調製された。１．５Ｌの樹脂ケトルにポリオール原料が添加され、続いて必要に応じて消泡剤が添加された。混合物は、その後窒素雰囲気下で１５０℃に加熱された。その温度で２時間保持された後で、混合物は１１５℃に冷却され、完全真空（２７～２９水銀柱インチ）が余分な水分を除去するため適用された。１時間後、温度は１０５～１１０℃まで下げられ、真空は乾燥窒素により解除された。次いで、ポリイソシアネートが添加された。真空が再度適用され、温度は１００℃に平衡化された。１時間後、真空が乾燥窒素で解除され、Jeffcat DMD EEが添加された。反応は窒素下１００℃において更に１時間、継続された。

【００３３】

本発明の接着剤組成物（実施例１～２１）を使用して、数個のサンドイッチ積層体試料が調製された。

【００３４】

原料：

熱可塑性ポリマーＡ：７５℃のＴ_g及び５０，０００の重量平均分子量を有するアクリルターポリマー。

熱可塑性ポリマーＢ：４５℃のＴ_g及び６０，０００の重量平均分子量を有するアクリルターポリマー。

【００３５】

10

20

【表 1】

原 料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13
	12752	2817	2818	2819	2821	2788	12883	12875	128XX	12682	2789	12775	128XX
Dynapol S1402	231.10	178.45	231.09	126.01	231.03	178.49	233.63	231.45	231.11	-	-	-	115.76
Dynapol S320	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	157.50	-	-
Mor-Ester 49014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	157.59	-	-	-
Stepanpol PH 56	173.19	84.03	84.03	84.03	84.01	84.02	175.03	164.47	116.38	-	-	289.91	166.11
Stepanpol PD-200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52.52	-	-	-
Stepanpol PD-56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	157.54	-	-
Desmophen S105-30	420.41	596.78	518.87	650.07	584.18	609.18	424.96	420.51	423.97	478.58	555.59	321.09	421.72
Dynacoll 7390	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	178.66	115.76
Dyancoll 7340	-	-	-	-	-	-	-	-	-	157.60	-	-	-
ヒマシ油	38.04	23.31	34.73	11.40	10.73	23.70	38.46	38.15	42.40	28.74	26.09	33.79	42.17
連鎖延長剤	-	-	-	-	-	-	-	-	17.46	-	-	-	-
Foamblast 20F	-	-	-	-	-	-	0.11	-	0.11	-	-	0.11	0.11
4,4' MDI	187.27	167.42	181.27	178.49	140.04	154.60	175.03	195.42	218.68	174.98	153.18	226.68	188.49
触媒	0.66	0.63	0.63	0.63	0.63	0.66	0.66	0.66	0.66	0.63	0.66	0.66	0.66
% NCO	3.88	3.82	3.88	3.82	2.70	2.98	3.48	4.18	3.51	3.37	2.73	4.64	3.69
NCO/OH	2.83	2.75	3.00	3.00	2.50	2.55	2.66	3.00	2.00	2.5	2.25	3.67	2.57
クレープ (w-w, w-Al)													
加速エージング													
高温シエア													

10

20

30

40

【表 2】

原 料	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
	12889	12891	12893	128XX	12767	12769
Dyanpol S1402	231.47	232.79	232.48	231.06	179.61	126.63
Stepanpol PH 56	123.97	172.09	178.42	230.17	341.42	253.27
Desmophen S105-30	420.46	421.55	422.70	420.66	317.70	464.32
Acclaim 3300N	97.96	-	-	-	-	-
Arcol HLT 240	-	26.83	-	-	-	-
Multranol 9170	-	-	18.56	-	-	-
Foamblast 20F	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
4,4' MDI	176.14	196.73	197.84	142.90	162.61	154.50
Mondur MR ライト	-	-	-	26.63	52.82	51.50
触媒	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
% NCO	3.77	4.18	4.18			
NCO/OH	3.00	2.96	2.93			
クリープ						
加速エージング						
高温シェア						

10

20

【 0 0 3 7 】

【表 3】

原 料	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
	12673	12680	12816	12818
ポリプロピレングリコール(OH# 56)	309.59	333.75	159.32	125.53
Desmophen S105-30	326.30	306.45	192.5	192.5
熱可塑性樹脂 A	210.00	-	-	-
熱可塑性樹脂 B	-	262.50	121.00	121.00
ひまし油	35.35	12.94	6.76	19.52
Irganox 245	?	?	0.17	0.17
消泡剤	?	?	0.06	0.06
4,4' MDI	168.76	134.36	70.42	91.45
触媒			0.33	0.33
% NCO	2.45	2.17	2.13	3.39
NCO/OH	1.83	2.01	1.98	2.53
クリープ				
加速エージング				
高温ラップシエア				

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 マーク・エイ・ケッセルメイヤー

アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 4 3 8 , ハーレーズビル, グリーン・バンク・ウェイ・ 1 0
3

(72)発明者 ジェームズ・エル・リチャーズ

アメリカ合衆国イリノイ州 6 0 0 9 8 , ウッドストック, エス・ジェファーソン・ストリート・ 9
2 4

F ターム(参考) 4J040 EF05 EF08 EF11 EF13 EF16 EF17 EF18 JB01 LA01 LA02
MA02 MA08 MA09 MA10 MA11 PA30

【外国語明細書】

2006104468000001.pdf

2006104468000002.pdf

2006104468000003.pdf