

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012234 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 220/14 (2006.01) C09J 11/08 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C09J 133/10 (2006.01)
C08L 33/12 (2006.01) C09J 175/04 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022951

(22) 国際出願日: 2017年6月22日(22.06.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-139954 2016年7月15日(15.07.2016) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮川 明子 (MIYAGAWA Akiko);
〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 近藤徹(KONDOU Tooru); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 恵里子(SATOU Eriko);
〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 伸一郎, 外(TANAKA Shinichiro et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内3

丁目3番1号 新東京ビル 中村合同特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: ACRYLIC RESIN POWDER AND RESIN COMPOSITION FOR HOT MELT ADHESIVES, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ホットメルト接着剤用アクリル系樹脂粉体ならびに樹脂組成物、及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an acrylic resin powder which is dissolved in a polyol component such as a polyalkylene glycol faster than ever before, and which is suitable for hot melt adhesives; and a resin composition which is able to be produced with a lower energy than ever before. This problem is solved by using an acrylic resin powder which contains a copolymer containing a methyl methacrylate unit, and which is configured such that: the volume average particle diameter of primary particles is 0.1-10 μm ; the volume average particle diameter of secondary particles is 20-80 μm ; the mass average molecular weight is 100,000 to 500,000; and the acrylic resin powder is soluble in a polypropylene glycol having a mass average molecular weight of 1,000 at a concentration of 10% by mass at 60°C by means of 60-minute stirring.

(57) 要約: 従来に比べてポリアルキレングリコール等のポリオール成分に対して溶解が速いホットメルト接着剤に好適なアクリル系樹脂粉体、及び従来に比べて低エネルギーで製造可能な樹脂組成物を提供することを課題とし、メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体を含むアクリル系樹脂粉体であって、一次粒子の体積平均粒子径が0.1~10 μm 、二次粒子の体積平均粒子径が20~80 μm であり、質量平均分子量が1万~50万であり、10質量%濃度、60°C、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶であるアクリル系樹脂粉体を用いることにより課題を解決する。



WO 2018/012234 A1

明 細 書

発明の名称：

ホットメルト接着剤用アクリル系樹脂粉体ならびに樹脂組成物、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ホットメルト接着剤用アクリル系樹脂粉体ならびに樹脂組成物、及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ホットメルト接着剤は、室温では固体又は半固体であり、加熱により溶融して流動性を持つようになる接着剤である。特に、イソシアネート基を末端に有するウレタンプレポリマーを主成分とするものを反応性ホットメルト接着剤といい、その多くは湿気硬化性ウレタン接着剤であり、通常、ポリオール成分とイソシアネート成分を縮合重合させた、イソシアネート基含有ウレタンプレポリマー形態のものである。

これらの反応性ホットメルト接着剤は、加熱溶融状態で基材へ塗布され、冷却固化した後に、イソシアネート基と水との化学的架橋反応による湿気硬化が起き、強靱な、耐熱性及び耐薬品性を持つ皮膜（接着層）を形成する。

従来の反応性ホットメルト接着剤は、湿気硬化により化学的架橋が形成された際には優れた接着性を発現する。しかし、反応性ホットメルト接着剤は、塗布直後は化学的架橋が殆ど起きていず、また、加熱溶融直後では接着剤の温度も高いので、熱可塑性ポリマーの特性上流動性があるため、基材への初期接着強度が充分でない。尚、初期接着強度とは、基材へ塗布した後、2～5分後の接着強度のことを意味する。

初期接着強度を高くする手段として、熱可塑性樹脂をホットメルト接着剤に配合し、初期凝集力を向上させる方法が知られている。特許文献1には、アクリル樹脂を添加することで、ウレタンホットメルト接着剤の凝集力及び接着強度を改善することが開示されている。しかし、特許文献1のホットメ

ルト接着剤は懸濁重合により得られたアクリル樹脂を用いているため、アクリル樹脂をポリプロピレングリコール等に溶解させるために多くの時間とエネルギーを要するものであった。また、良好な初期接着性のためには質量平均分子量が高く、ガラス転移温度が高いアクリル樹脂が好まれるが、そのようなアクリル樹脂はポリプロピレングリコールに溶解させるためにより多くの時間とエネルギーを要する。

更に、近年自動車内装材に使用される接着剤としては、人体に影響を与える揮発性有機化合物が少ない接着剤が望まれている。しかしながら、特許文献1のホットメルト接着剤にはアクリル樹脂由来の揮発性有機化合物が多く含まれる場合が多い。

[0003] 一方で、アクリル樹脂粉体としては、プラスチック用アクリル系重合体微粒子（特許文献2）、熱可塑性樹脂用添加剤（特許文献3）が知られている。

特許文献2には、30℃で良好な貯蔵安定性を示す重合体粒子とポリアルキレングリコールを含むプラスチック組成物が開示されている。これらは、ポリアルキレングリコールに溶解させるには多くのエネルギーを必要とするものであり、また溶解後も粘度が非常に高くなるため、ホットメルト接着剤への適応は難しいものであった。

特許文献3には、熱可塑性樹脂用滑剤として還元粘度が低いアクリル系重合体が開示されている。これらは、ポリアルキレングリコールへの溶解やホットメルト接着剤への適応の例はなく、またガラス転移温度が室温以下であるため良好な初期接着強度を示すものではなかった。

このように、良好な初期接着性を示し、溶解が速く、かつ揮発性有機化合物の少ないホットメルト接着剤用アクリル樹脂の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-248278号公報

特許文献2：国際公開第2003/004568号

特許文献3：特開平2－120306号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明はこのような課題を解決すべくなされたものである。即ち、本発明の目的は、従来に比べてポリアルキレングリコール等のポリオール成分に対して溶解が速い、ホットメルト接着剤に好適なアクリル系樹脂粉体、及び従来に比べて低エネルギーで製造可能な樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体を含むアクリル系樹脂粉体であって、一次粒子の体積平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、二次粒子の体積平均粒子径が $20 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、質量平均分子量が1万～50万であり、10質量％濃度、60℃、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶なアクリル系樹脂粉体、を提供する。

本発明はまた、メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体及びウレタンプレポリマーの混合物を含んでなるホットメルト接着剤であって、ビニル系単量体の含有量が250ppm以下である、ホットメルト接着剤を提供する。

- [0007] より具体的には、本発明は以下のとおりである。

<1> メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体を含むアクリル系樹脂粉体であって、一次粒子の体積平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、二次粒子の体積平均粒子径が $20 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、質量平均分子量が1万～50万であり、10質量％濃度、60℃、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶であるアクリル系樹脂粉体。

<2> 水媒体中で5分間超音波を照射した後の体積平均粒子径が $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ である、<1>記載のアクリル系樹脂粉体。

<3> ビニル系単量体の含有量が1000ppm以下である、<1>または<2>記載のアクリル系樹脂粉体。

<4> <1>~<3>のいずれか一記載のアクリル系樹脂粉体とポリアルキレングリコールとを含む樹脂組成物。

<5> ポリアルキレングリコールの質量平均分子量が200~5000である<4>記載の樹脂組成物。

<6> 更にポリエステルポリオールを含む<4>または<5>記載の樹脂組成物。

<7> 更にイソシアネートを含む<4>~<6>のいずれか一記載の樹脂組成物。

<8> <4>~<7>のいずれか一記載の樹脂組成物を含むホットメルト接着剤。

<9> ビニル系単量体の含有量が250ppm以下である、<8>記載のホットメルト接着剤。

<10> メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体及びウレタンプレポリマーの混合物を含んでなるホットメルト接着剤であって、ビニル系単量体の含有量が250ppm以下である、ホットメルト接着剤。

<11> 以下の工程を含む、アクリル系樹脂粉体の製造方法：

[工程I (イ)]

水を主成分とする媒体中で、臨界ミセル濃度以下の乳化剤の存在下で、20℃において前記媒体に対して0.02質量%以上の溶解度を有し、且つその重合体は前記媒体に溶解しない単量体混合物(a)を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合し、重合体分散液(A)を得る工程、

[工程I (ロ)]

重合体分散液(A)に対して、メタクリル酸メチルを含む単量体混合物(b)及び(b)100質量部に対し0.1~3質量部の連鎖移動剤を滴下して重合し、重合体分散液(B)を得る工程、

ここで[工程I]の水溶性ラジカル重合開始剤は単量体混合物(a)及び(b)の総量を100質量部としたとき0.1質量部以上であり、

[工程I Ⅰ]

重合体分散液（B）を噴霧乾燥することによって樹脂粉体を得る工程。

<12> アクリル系樹脂粉体が、10質量%濃度、60℃、60分の攪拌において、質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶である、<11>記載の製造方法。

<13> 水溶性ラジカル重合開始剤が過硫酸塩である、<11>または<12>記載の製造方法。

<14> <11>～<13>のいずれか一記載の製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに溶解させる工程を含む、樹脂組成物の製造方法。

<15> <11>～<13>のいずれか一記載の製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体を、ポリアルキレングリコールに溶解させ樹脂組成物を得る工程、更にイソシアネートを混合し、ウレタンプレポリマーを得る工程を含むホットメルト接着剤の製造方法。

[0008] 本発明はまた以下の態様を提供する。

（1） メタクリル酸メチル単位、及びメタクリル酸C₄～C₈アルキルエステル単位を含有する共重合体からなるアクリル系樹脂粉体であって、一次粒子径が0.1～10μm、二次粒子径が20～80μmであり、質量平均分子量が1万～20万であり、10質量%濃度、60℃、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶であるアクリル系樹脂粉体。

（2） （1）記載のアクリル系樹脂粉体とポリアルキレングリコールとを含む樹脂組成物。

（3） ポリアルキレングリコールの質量平均分子量が200～5000である（2）記載の樹脂組成物。

（4） 更にポリエステルポリオールを含む（2）または（3）記載の樹脂組成物。

（5） 更にイソシアネートを含有（2）～（4）のいずれか一に記載の樹脂組成物。

(6) (2)～(5)のいずれかに記載の樹脂組成物を含むホットメルト接着剤。

(7) 以下の工程を含む、アクリル系樹脂粉体の製造方法：

[工程Ⅰ(イ)]

水を主成分とする媒体中で、臨界ミセル濃度以下の乳化剤の存在下で、20℃において前記媒体に対して0.02質量%以上の溶解度を有し、且つその重合体は前記媒体に溶解しない単量体混合物(a)を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合し、重合体分散液(A)を得る工程、

[工程Ⅰ(ロ)]

重合体分散液(A)に対して、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸C₄～C₈アルキルエステルを含む単量体混合物(b)及び(b)100質量部に対し0.1～3質量部の連鎖移動剤を滴下して重合し、重合体分散液(A)を被覆する重合体分散液(B)を得る工程、

ここで[工程Ⅰ]の水溶性ラジカル重合開始剤は単量体(a)(b)の総量を100質量部としたとき0.1質量部以上であり、

[工程ⅠⅠ]

重合体分散液(B)を噴霧乾燥することによって重合体を回収する工程。

(8) (7)記載の製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに溶解させる工程を含む、樹脂組成物の製造方法。

(9) (7)記載の製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに溶解させ樹脂組成物を得る工程、更にイソシアネートを混合し、ポリウレタンプレポリマーを得る工程を含むホットメルト接着剤の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明のアクリル系樹脂粉体は、従来に比べてポリアルキレングリコールに対して溶解が速いため、ホットメルト接着剤に好適である。また、本発明のアクリル系樹脂粉体は、従来に比べてより低いエネルギーで溶解することができるため、低エネルギーで製造可能な接着剤組成物を提供することがで

きる。本発明のアクリル系樹脂粉体を用いれば、生産性に優れたホットメルト接着剤が得られる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳細に説明する。

アクリル系樹脂粉体

本発明は一つの形態において、メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体を含むアクリル系樹脂粉体であって、一次粒子の体積平均粒子径が0.1～10 μ m、二次粒子の体積平均粒子径が20～80 μ mであり、質量平均分子量が1万～50万であり、10質量%濃度、60℃、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶であるアクリル系樹脂粉体、である。

攪拌とは、例えば、ポリプロピレングリコールとアクリル系樹脂粉体を合計で100g使用する場合には、容器として満量144mL、胴径55mm、全高95mmのガラスサンプル瓶を用い、マグネティックスターラーと、直径8mm、長さ40mmのオクタゴン型攪拌子を用いて250rpmで攪拌させることをいう。

[0011] 「10質量%濃度、60℃、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶である」とは、下記の判定方法AかつBにより「ポリプロピレングリコールに可溶である」と判断されるものである。即ち、判定方法A及びBの双方においていずれも可溶であると判定されるものである。

判定方法A：アクリル系樹脂粉体/ポリプロピレングリコール（質量平均分子量1000）＝10/90（質量%）の配合で、60℃の水浴上で60分攪拌して溶解し、得られた樹脂組成物をポリプロピレングリコール（質量平均分子量1000）で5倍希釈し、ナイロンメッシュ紗（300メッシュ）上で吸引濾過を行い、濾過残渣が樹脂組成物に対して1質量%以下となる場合にアクリル系樹脂粉体がポリプロピレングリコールに可溶であると判定する、

判定方法B：アクリル系樹脂粉体/ポリプロピレングリコール（質量平均分子量1000）＝10/90（質量％）の配合で、60℃の水浴上で60分攪拌して溶解し、得られた樹脂組成物をポリプロピレングリコール（質量平均分子量1000）で5倍希釈したものについて、JIS K5600-2-5記載の測定方法による分散度が、20μm以下となる場合にアクリル系樹脂粉体がポリプロピレングリコールに可溶であると判定する。

[0012] （共重合体組成）

本発明のアクリル系樹脂粉体は、メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体を含む。

メタクリル酸メチル単位を含むことで、ホットメルト接着剤の初期接着強度が向上する。

メタクリル酸メチル単位は、20～100質量％でもよく、20～80質量％であることがより好ましい。

[0013] （その他の共重合可能な単量体）

メタクリル酸メチル単位以外の、その他の共重合可能な単量体単位としては、例えば、アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸i-ブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単位；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボルニル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル単位；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル単位；（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロフタル酸、5-メチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-（メタ）

）アクリロイルオキシプロピルフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルマレイン酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルコハク酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルシュウ酸、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルシュウ酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、ソルビン酸等のカルボキシル基含有単量体単位；（メタ）アクリル酸2-アセトアセトキエチル等のカルボニル基含有（メタ）アクリル酸エステル単位；（メタ）アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル単位；（メタ）アクリル酸2-ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸2-ジエチルアミノエチル等のアミノ基含有（メタ）アクリル酸エステル単位；スチレン及びその誘導体等が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。尚、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸とメタクリル酸の総称である。

[0014] ポリアルキレングリコールとの相溶性が良好となることから、炭素数が4～8の脂肪族アルコールとメタクリル酸とのエステルであるメタクリル酸 $C_4 \sim C_8$ アルキルエステル単位を含むことが好ましい。メタクリル酸 $C_4 \sim C_8$ アルキルエステル単位の例としては、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチルの単位が挙げられる。中でも安価で入手しやすいメタクリル酸ブチル単位を用いると、工業的に有利である。

メタクリル酸 $C_4 \sim C_8$ アルキルエステル単位を含む場合、アクリル系樹脂粉末を構成する単量体単位全量（100質量％）に対する各単量体単位は以下に示すような質量比が好ましい。

メタクリル酸メチル単位は、20～80質量％であることが好ましく、35～70質量％であることがより好ましい。

メタクリル酸 $C_4 \sim C_8$ アルキルエステル単位は、20～80質量％であることが好ましく、30～65質量％であることがより好ましい。

その他の共重合可能な単量体単位は、0～20質量%であることが好ましく、0～10質量%であることがより好ましい。

このような質量比にすることで、ポリアルキレングリコールへの溶解性とホットメルト接着剤の初期接着強度が両立できる。

[0015] 更に、樹脂組成物中のイソシアネートとポリオールを反応を促進することができ、またホットメルト接着剤塗布時の基板への初期接着性及び硬化後の接着強度が向上することから、カルボキシル基含有単量体単位を含むことが好ましい。メタクリル酸メチル単位、及びメタクリル酸C₄～C₈アルキルエステル単位との共重合性が良好であることから、メタクリル酸単位を含むことが好ましい。

メタクリル酸C₄～C₈アルキルエステル単位及びメタクリル酸単位を含む場合、アクリル系樹脂粉体を構成する単量体単位全量（100質量%）に対する各単量体単位の質量比は、以下の範囲が好ましい。

メタクリル酸メチル単位は、20～79.9質量%であることが好ましく、35～69.7質量%であることがより好ましい。

メタクリル酸C₄～C₈アルキルエステル単位は、20～80質量%であることが好ましく、30～64.7質量%であることがより好ましい。

メタクリル酸単位は、0.1～5質量%であることが好ましく、0.3～1質量%であることがより好ましい。

その他の共重合可能な単量体単位は、0～20質量%であることが好ましく、0～10質量%であることがより好ましい。

このような質量比にすることで、ホットメルト接着剤の初期接着強度をより高めることができる。

[0016] （一次粒子の体積平均粒子径）

本発明のアクリル系樹脂粉体の一次粒子の体積平均粒子径は、0.1～10 μm であり、0.1～5 μm が好ましく、0.2～2 μm がより好ましい。

本明細書中における一次粒子とは、アクリル系樹脂粉体を構成する最小単位の重合体粒子を指す。一次粒子の体積平均粒子径が10 μm 以下であると

、粒子の表面積が大きくなり、ポリアルキレングリコール等の媒体に溶解性が良好となる。また、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であると粉体とした場合の二次粒子の体積平均粒子径の熱融着が抑えられポリアルキレングリコール等の媒体への分散性が良好となる。

[0017] (二次粒子の体積平均粒子径)

本発明のアクリル系樹脂粉体の二次粒子の体積平均粒子径は $20\sim 80\ \mu\text{m}$ であり、 $20\sim 60\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $30\sim 50\ \mu\text{m}$ がより好ましい。

本明細書中の二次粒子とは一次粒子が多数集合した凝集粒子を指す。 $20\ \mu\text{m}$ 以上であれば、粉立ちが抑えられるため取り扱いが容易となる。また、 $80\ \mu\text{m}$ 以下であれば、ポリアルキレングリコールへの溶解性が良好となる。

このような凝集構造の場合、一次粒子同士が強固に結合せず、緩く凝集しているものが好ましい。具体的には、水媒体中で超音波を照射した後の体積平均粒子径が $0.2\sim 20\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、この範囲内であれば、ポリアルキレングリコールに溶解させる際に、溶解より分散が先行し、結果として表面積が大きくなり、溶解が速くなるため好ましい。

[0018] (質量平均分子量)

本発明のアクリル系樹脂粉体のGPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ) 法により求められる質量平均分子量は1万～50万である。 $2\text{万}\sim 20\text{万}$ が好ましく、 $3\text{万}\sim 15\text{万}$ がより好ましく、 $3\text{万}\sim 10\text{万}$ がさらに好ましい。 1万 以上であれば、接着剤の初期接着強度が良好な傾向となり、 50万 以下であれば、樹脂組成物及び接着剤の粘度が抑えられる。

(アクリル系樹脂粉体に含まれるもの)

本発明のアクリル系樹脂粉体は、消泡剤など必要に応じて添加剤を含んでいてもよい。

[0019] (アクリル系樹脂粉体中のビニル系単量体の含有量)

本発明のアクリル系樹脂粉体中に含まれる、ビニル系単量体の含有量は $1000\ \text{ppm}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $500\ \text{ppm}$ 以下

である。ビニル系単量体とは、未反応の単量体であり、具体的にはメタクリル酸メチルと（その他共重合可能な単量体）で示した単量体である。ビニル系単量体の含有量が1000ppm以下であると、本発明のアクリル系樹脂粉体を用いたホットメルト接着剤中の揮発性有機化合物の含有量を低く抑えることができる傾向にあり好ましい。

[0020] （ポリアルキレングリコール）

本発明の樹脂組成物は、アクリル系樹脂粉体と、ポリオール成分としてポリアルキレングリコールを含有していてもよい。

[0021] ポリアルキレングリコール成分として、具体的には、ポリ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、ポリヘキサメチレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサライドの共重合体等の2種以上のグリコール単位を有するポリアルキレングリコール、グリセリン等の多官能アルコールを用いた分岐状ポリアルキレングリコールが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0022] ポリアルキレングリコールの分子量は200～5000が好ましく、700～3000がより好ましい。200以上であると、ホットメルト接着剤の硬化後の接着強度が良好となり、5000以下であると、樹脂組成物の粘度が低く、塗工性が良好となる。

[0023] （ポリエステルポリオール）

本発明の樹脂組成物は更に、ポリエステルポリオールを含有することができる。ポリエステルポリオールとして、結晶性ポリエステルポリオール及び非晶性ポリエステルポリオールが知られており、それらの具体例としては、脂肪族ポリエステルポリオール、芳香族ポリエステルポリオールが挙げられる。結晶性ポリエステルポリオールと非晶性ポリエステルポリオールとは、DSCでも容易に区別される。結晶性ポリエステルポリオールの融点は、DSC測定によって、昇温時に吸熱ピークとして観察され、降温時には発熱ピークとして観察される。

非晶性ポリエステルポリオールの融点はDSCで測定すると、明確に観察

されないことから、結晶性ポリエステルポリオールと区別することは可能である。

[0024] 脂肪族ポリエステルポリオールは、脂肪族ジカルボン酸とジオールとの反応で得ることができる。

脂肪族ジカルボン酸として、例えば、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカメチレンジカルボン酸を例示できる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ジオールとしては、エチレングリコール、1-メチルエチレングリコール、1-エチル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、ヘキサンジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサジメタノール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール等の炭素原子数が、2～12の低分子量ジオールが含まれる。

エチレングリコール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、オクタンジオール及びデカンジオールから選択される少なくとも1種が好ましい。これらのジオールは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

脂肪族ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンドデカネート、ポリブチレンアジペートが挙げられる。

[0025] 芳香族ポリエステルポリオールは、芳香族ポリ（又はジ）カルボン酸と上記のジオールとの反応で得られるものが好ましい。芳香族ポリ（又はジ）カルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

芳香族ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリアルキレンフタレート、ポリアルキレンイソフタレート、ポリアルキレンテレフタレートが挙げられる。

[0026] ポリオール成分として、ポリエーテルポリオールは、粘度が低く、取り扱い

い性が良好であり、アクリル系樹脂粉体の溶解に適している。また、ポリエステルポリオールは、耐熱性、耐溶剤性が高く、高強度であることから、ポリアルキレングリコールとポリエステルポリオールを併用することが好ましい。

[0027] (イソシアネート)

本発明の樹脂組成物は、更に、イソシアネートを含有することができる。

本発明に用いるイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブ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、トルエンジイソシアネート、シクロペンチレン-1, 3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 4-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1, 2-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, 2'-ジフェニルプロパン-4, 4'-ジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 4-ナフチレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレンジイソシアネート、フルフリレンジイソシアネート、1-クロロベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、4, 4', 4''-トリイソシアネート-トリフェニルメタン、1, 3, 5-トリイソシアネート-ベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネート-トルエン及び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が挙げられる。

[0028] イソシアネートとして、一分子あたりに含まれるイソシアネート基の数が平均1～3個のものが好ましく、特に、二官能性イソシアネート、いわゆるジイソシアネートが好ましい。イソシアネートは、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

中でも、湿気硬化後の接着強度が高いという点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが好ましい。

モノオールやモノイソシアネート、三官能性ポリオール及び三官能性イソシアネートを用いることもできるが、樹脂組成物の粘度の観点から、二官能性ポリオール（ジオール）及び二官能性イソシアネート（ジイソシアネート）が好ましい。

尚、1モルの二官能性ポリオールに対して2モルの二官能性イソシアネートを用いると、比較的容易に目的とするウレタンプレポリマーを製造できるので好ましい。

[0029] ホットメルト接着剤

本発明の樹脂組成物はホットメルト接着剤として適応できる。

[0030] （配合比）

ホットメルト接着剤は少なくとも、アクリル系樹脂粉体とポリオール成分としてポリアルキレングリコールを含む。他のポリオール成分を含んでいてもよく、さらにイソシアネートを含んでいてもよい。

ホットメルト接着剤が、アクリル系樹脂粉体、ポリオール及びイソシアネートを含む場合、アクリル系樹脂粉体、ポリオール及びイソシアネートの合計量100質量部に対して、アクリル系樹脂粉体が1～50質量部、ポリオールとイソシアネートとの合計量が50～99質量部であることが好ましく、更に、アクリル系樹脂粉体が5～30質量部、ポリオールとイソシアネートとの合計量が70～95質量部であることが好ましい。

アクリル系樹脂粉体が1質量部以上である場合、初期接着強度が良好となる傾向にある。また、50質量部以下である場合、硬化後の接着強度が向上する傾向にある。

[0031] （その他の添加剤）

ホットメルト接着剤に対するその他添加剤として、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジペート等の可塑剤；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の酸化防止剤；酸化チタン、カーボンブラック等の顔料；ベンゾトリアゾール、ヒンダードアミン、ベンゾエート、ベンゾトリ

アゾール等の光安定剤；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の難燃剤；金属系触媒、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、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンマレエート等）、鉛系触媒（オレイン酸鉛、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛等）、その他の金属系触媒（ナフテン酸コバルト等のナフテン酸金属塩等）、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、ジアザビシクロアルケン類、ジアルキルアミノアルキルアミン類、ビス（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、ジモルホリノジエチルエーテル等の硬化触媒；パラフィンワックスやマイクロクリスタリンワックス等のワックスが挙げられる。

また、必要に応じて湿潤剤、増粘剤、消泡剤、レオロジー調整剤等も添加することができる。

[0032] （接着剤中のビニル系単量体量）

本発明のホットメルト接着剤中に含まれる、ビニル系単量体の含有量は 250 ppm 以下であることが好ましい。ビニル系単量体とは、未反応の単量体であり、具体的にはメタクリル酸メチルと（その他共重合可能な単量体）で示した単量体である。本発明のアクリル系樹脂粉体を用いることで、ホットメルト接着剤中の揮発性有機化合物の含有量を低く抑えることができるためである。

[0033] アクリル系樹脂粉体の製造方法

本発明は一つの形態において、以下のアクリル系樹脂粉体の製造方法を提供する。

[工程 I（イ）]

水を主成分とする媒体中で、臨界ミセル濃度以下の乳化剤の存在下で 20℃において上記媒体に対して 0.02 質量%以上の溶解度を有し、且つその重合体は上記媒体に溶解しない単量体混合物（a）を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合し、重合体分散液（A）を得る工程と、

[工程 I (ロ)]

重合体分散液 (A) に対して、単量体混合物 (b) 及び (b) 100 質量部に対し 0.1 ~ 3 質量部の連鎖移動剤を滴下して重合し、重合体分散液 (B) を得る工程、

ここで [工程 I] の水溶性ラジカル重合開始剤は単量体混合物 (a) 及び (b) の総量を 100 質量部としたとき 0.1 質量部以上であり、

[工程 I I]

重合体分散液 (B) を噴霧乾燥することによって重合体を回収する工程。

[0034] [工程 I (イ)]

[工程 I (イ)] は水を主成分とする媒体中で、臨界ミセル濃度以下の乳化剤の存在下で 20℃において上記媒体に対して 0.02 質量%以上の溶解度を有し、且つその重合体は上記媒体に溶解しない単量体混合物 (a) を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合し、重合体分散液 (A) を得る工程である。

[0035] 水を主成分とする媒体中で、臨界ミセル濃度以下の乳化剤の存在下で行うことにより比較的大きな粒子径を有するシード粒子を調製できる。比較的大きな粒子径を有するシード粒子を調整しておくことで、続く [工程 I (ロ)] で新粒子の発生が抑制でき、得られる重合体の粒子径が比較的大きくなり、結果として [工程 I I] で得られるアクリル系樹脂粉体のポリアルキレングリコール等の媒体への分散性が良好となる。

[0036] (乳化剤)

上記製造方法において用いる乳化剤としては、例えばアニオン性界面活性剤またはノニオン性界面活性剤が挙げられる。

アニオン性界面活性剤の具体例としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、脂肪酸金属塩、ポリオキシアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンカルボン酸エステル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩 (例えばジオクチルス

ルホコハク酸ジナトリウム等)が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0037] ノニオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルグリセリンホウ酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル、ポリオキシエチレン等のポリオキシエチレン鎖を分子内に有し界面活性能を有する化合物や、これら化合物のポリオキシエチレン鎖がオキシエチレン及びオキシプロピレンの共重合体で代替されている化合物、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリンエステル、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステルが挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0038] 臨界ミセル濃度は新版・界面活性剤ハンドブック(平成12年・4版、工業図書(株)編)の値を採用することができる。例えば、*n*-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの臨界ミセル濃度は1.2 mmol/L (75℃)、ジオクチルスルホコハク酸ジナトリウムの臨界ミセル濃度は0.7 g/L (25℃)である。

[0039] (単量体混合物(a))

単量体混合物(a)は、水を主成分とする媒体中で、20℃において上記媒体に対して0.02質量%以上の溶解度を有し、且つその重合体は上記媒体に溶解しない単量体の混合物である。媒体に対して0.02質量%未満の溶解度しか有さない単量体の場合はシード重合自体がきわめて進行しにくく、また単量体から得られる重合体が媒体に溶解してしまう場合、粒子の形成が行われなため、そもそもシード粒子を得ることができない。

[0040] 単量体混合物(a)に用いる単量体としては、上記媒体に対して0.02質量%以上の溶解度を有するものであればよく、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキ

シル、（メタ）アクリル酸オクチル等のアクリル酸アルキルエステル；（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-ヒドロキシブチル等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリル酸エステルが挙げられ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合安定性の点から、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸C₄～C₈アルキルエステルを組み合わせて用いることが好ましい。

[0041] （水溶性ラジカル重合開始剤）

水溶性ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；2, 2' アゾビス（2-アミジノプロパン）三塩酸塩、4, 4' -アゾビス（4-シアノペンタン酸）等の水溶性アゾ化合物；過酸化水素等の熱分解系重合開始剤；過酸化水素とアスコルビン酸、tert-ブチルヒドロパーオキシドとロンガリット、過硫酸カリウムと金属塩、過硫酸アンモニウムと亜硫酸水素ナトリウム等のレドックス系重合開始剤等が挙げられる。これら重合開始剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

中でも、比較的大きなシード粒子を得られるソープフリー重合に好適なことから過硫酸塩を用いることが好ましい。

[0042] [工程 I（ロ）]

[工程 I（ロ）] は重合体分散液（A）に対して単量体混合物（b）及び（b）を100質量部とした場合0.1～3質量部の連鎖移動剤を滴下して重合し、重合体分散液（A）に対して被覆された重合体分散液（B）を得る工程である。

[0043] （単量体混合物（b））

単量体混合物（b）は、メタクリル酸メチルを含む。その他の単量体として、「その他の共重合可能な単量体」として例示した単量体と同様のものを含んでいてもよい。

[0044] (連鎖移動剤)

得られるポリマーの分子量の調整のために、連鎖移動剤を使用することが好ましい。

連鎖移動剤としては、例えば、*n*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；チオグリコール酸オクチル等のチオグリコール酸エステル類； α -メチルスチレンダイマー、ターピノーレンが挙げられる。中でも、一級又は二級のメルカプト化合物であると、懸濁重合して得られるポリマーが初期接着強度、基材への密着性が良好になるので好ましい。

一級又は二級のメルカプト化合物としては、例えば、*n*-ブチルメルカプタン、*sec*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクタデシルメルカプタン等のアルキルメルカプタン類；チオグリコール酸2-エチルヘキシル、チオグリコール酸メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス（チオグリコレート）等のチオグリコール酸エステル類； β -メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシル、 β -メルカプトプロピオン酸3-メトキシブチル、トリメチロールプロパントリス（ β -チオプロピオネート）等のメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、連鎖移動定数の大きい*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸2-エチルヘキシルが好ましい。

[0045] 連鎖移動剤の使用量は、単量体混合物（b）100質量部に対して、0.1～3質量部の範囲内であることが好ましく、0.3～2質量部の範囲内であるとより好ましい。

連鎖移動剤の使用量が0.1質量部以上であれば、ラジカルの連鎖移動により共重合体の分子量が低下し、基材への密着性が向上する。また、連鎖移動剤の使用量が3質量部以下であれば、未反応の単量体や連鎖移動剤の残存量が減少し、臭気が減少する。

[0046] 単量体混合物（b）に混合して添加してもよいし、単量体混合物（b）の

滴下中に同時に滴下して添加してもよい。

[0047] (乳化剤)

[工程 I (ロ)] では乳化剤を用いてもよい。用いる乳化剤としては、[工程 I (イ)] で用いることができるものとして例示した乳化剤と同様のものを用いることができる。

[0048] (重合)

[工程 I (ロ)] ではラジカル重合開始剤を用いてもよい。用いるラジカル重合開始剤としては、[工程 I (イ)] で用いることができるものとして例示した水溶性ラジカル重合開始剤と同様のものを用いることができる。

[0049] (重合開始剤量)

[工程 I] で用いる水溶性ラジカル重合開始剤は、単量体混合物 (a)、(b) の合計の質量を 100 としたとき、0.1 質量部以上であると、ポリアルキレングリコールへの溶解性が良好なアクリル系樹脂粉体を得られ、またポリアルキレングリコールに溶解した樹脂組成物の粘度が減少し粘度が減少して取り扱い性が良好となる。より好ましくは、単量体混合物 (a)、(b) の合計の質量を 100 としたとき、0.2～1.0 質量部である。

[0050] [工程 I (イ)]、[工程 I (ロ)] の重合温度は、重合開始剤の種類や重合条件に応じて設定すればよい。例えば、重合開始剤として過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性無機過酸化物を単独で使用する場合は、重合開始剤の 10 時間半減期温度以上の温度であれば重合が可能である。

特に、重合開始剤の 10 時間半減期温度よりも 5 度以上高い温度が、重合の安定性や時間短縮の点から好ましい。

[0051] [工程 I (イ)]、[工程 I (ロ)] の重合時間は、重合開始剤の種類や重合条件に応じて設定すればよい。重合温度によって、適した重合時間は異なるが、重合開始剤の熱分解が起こりラジカルを発生できる時間内に重合を行うことが好ましい。

[0052] [工程 I I] は、上記の重合体分散液 (B) を噴霧乾燥することによって重合体を回収する工程である。

本発明のアクリル系樹脂粉体は、上記の重合体分散液（A）に対して単量体混合物（b）を滴下して被覆された一次粒子からなっていれば、二次以上の高次構造は特に限定されず、例えば一次粒子が弱い凝集力で凝集した粒子、強い凝集力で凝集した粒子、熱により相互に融着した粒子といった二次構造をとることが可能であり、更にはこれらの二次粒子を顆粒化等の処理によってより高次の構造を持たせることも可能である。

これらの高次構造は、例えば、粉体の粉立ちを抑制したり流動性を高めたりする等、作業性を改善する目的で行うこともできるし、粉体のポリアルキレングリコールに対する分散状態を改善する等、物性の改善のために行うこともでき、用途と要求に応じて設計することが可能である。

例えば、噴霧乾燥法（スプレードライ法）や酸凝固や塩凝固させた後に乾燥させることにより、粉体として成形することができる。特に一次粒子同士が強固に結合せず、弱い剪断力で容易に一次粒子の状態にできる点から、噴霧乾燥法が好ましい。

[0053] 上記製造方法により得られたアクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに溶解させ樹脂組成物を得ることができる。

溶解の方法としては、例えば、ポリアルキレングリコールにアクリル系樹脂粉体を添加し、分散させた後、加熱混合することで溶解させることができる。

加熱温度としては、アクリル系樹脂粉体が溶解する温度であれば特に限定されないが、懸濁重合により得られたアクリル系樹脂粉体を用いる場合より、低温または短時間で溶解させることができる。アクリル系樹脂粉体とポリエステルポリオールと同時に添加して溶解させてもよい。その後、必要に応じて脱泡剤を添加し、真空ポンプ等を利用して、減圧下で加熱しながら攪拌し、樹脂組成物中の水分を十分に除去するのが好ましい。

[0054] 用いるポリアルキレングリコールとしては、本発明の樹脂組成物に含まれていてもよいポリアルキレングリコールの項で例示したものと同様のものを用いることができる。ポリエステルポリオールを併用してもよい。ポリエス

テルポリオールとしては本発明の樹脂組成物に含まれていてもよいポリエステルポリオールの項で例示したものと同様のものを用いることができる。

[0055] 上記製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに溶解させた後、イソシアネートを加えて加熱混合することで、ウレタンプレポリマーを得ることができる。

ポリエステルポリオールは、アクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに加え、加熱混合して溶解させてもよいし、その後イソシアネートと同時に加え、加熱混合してもよい。

[0056] ウレタンプレポリマーを形成するポリオールとイソシアネートとの反応に悪影響を与えない範囲で、その他の添加剤を含むことができる。添加する時期は、特に制限されるものではないが、例えば、ウレタンプレポリマーを合成する際に、ポリオール、イソシアネートと一緒に添加してもよいし、先に、ポリオールとイソシアネートとを反応させてウレタンプレポリマーを合成し、その後、添加してもよい。添加剤としては、ホットメルト接着剤に対するその他の添加剤として例示した添加剤と同様のものを用いることができる。

加熱の温度としては、好ましくは80～140℃、より好ましくは90～110℃の範囲内である。この加熱温度範囲内であると、各成分の溶解が良好であり、粘度が減少し取り扱い性が良好となる。更に、イソシアネート及びポリアルキレングリコールの反応が充分に進行する。

[0057] (接着剤の用途)

得られた樹脂組成物はホットメルト接着剤として適応できる。建築内装分野（または建築分野）及び電子材料分野、自動車内装分野等、従来からホットメルト接着剤が使用されている分野で用いることができる。

[0058] 上記ホットメルト接着剤の用途は、自動車内装部材の貼付や、化粧材料を建築内装部材に貼り付ける際に好適であるが、特に限定されるものではなく、木工用、紙加工用、繊維加工用、一般用等として用いることもできる。

[0059] 本発明のホットメルト接着剤は、従来のホットメルト接着剤と同様の方法

を用いて使用することができ、その使用方法は特に制限されるものではない。また、例えば、基材に被着体を貼り付ける際、ホットメルト接着剤は、基材側及び／又は被着体側に塗布してよい。

[0060] 被着体及び基材は、通常使用されているものでよく、例えば、成形材料、フィルムシート、及び合成繊維や天然繊維を紡績機で編み、シート状にした繊維質材料等が例示できる。

[0061] 成形材料、フィルム及びシートは、特に限定されるものではないが、熱可塑性樹脂が好ましい。例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アセテート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂等を例示できる。ポリオレフィン樹脂として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンを例示でき、ポリエステル樹脂として、例えば、ポリエチレンテレフタレートを例示できる。

[0062] 被着体と基材とを、本発明のホットメルト接着剤で貼り合わせることで得られた積層品は、具体的に、建築、電子材料及び自動車分野等、種々の用途に利用可能である。積層品を製造するために、特別な装置を使う必要はなく、搬送機、コーター、プレス機、ヒーター、裁断機を含む一般的に既知の製造装置を用いて製造することができる。例えば、積層品は以下のように製造することができる。基材及び被着体を搬送機で流しながら、本発明のホットメルト接着剤をコーターで基材若しくは被着体に塗布する。塗布する時の温度は、ヒーターで所定の温度に制御する。被着体をプレス機で基材に軽く押し付け、ホットメルト接着剤を介して、被着体と基材とを貼り合わせる。その後、貼りあわされた被着体と基材を放冷し、そのまま搬送機で流して、ホットメルト接着剤を固化させる。その後、被着体が貼られた基材を裁断機で適当な大きさに裁断加工する。

[0063] これら積層品は、本発明のホットメルト接着剤の初期接着強度が高く、湿気硬化後の耐熱性に優れているので、夏場であっても、基材と被着体とが剥がれ難くなる。

尚、コーターを使わずに、作業者が接着剤を塗工し、積層品を製造するこ

とも可能である。

実施例

[0064] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

各種測定及び評価方法は以下の通りである。

[0065] [質量平均分子量]

得られた樹脂粉体のGPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）法により、以下の条件で測定したポリスチレン換算値を、重合体の質量平均分子量とした。

- ・装置：東ソー（株）製、高速GPC装置HLC-8220GPC
- ・カラム：東ソー（株）製、TSK gel SuperHZM-Mを4本直列に連結
- ・オーブン温度：40℃
- ・溶離液：テトラヒドロフラン
- ・試料濃度：0.1質量%
- ・流速：0.35mL／分
- ・注入量：1μL
- ・検出器：RI（示差屈折計）

[0066] [一次粒子の体積平均粒子径、二次粒子の体積平均粒子径]

堀場製作所製、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-960を用いて、得られた重合体分散液及びアクリル系樹脂粉体の粒子径を測定した。本明細書中における粒子径は、メジアン径（体積平均粒子径）を用いた。樹脂粒子と分散媒の相対屈折率はすべて1.12とした。分散媒にはイオン交換水を用いた。

[0067] [超音波照射後の体積平均粒子径]

堀場製作所製、レーザ回折／散乱式粒子径分布測定装置LA-960を用い、イオン交換水中で超音波（強度3）を5分間照射した後、アクリル系樹脂粉体の粒子径を測定した。

[0068] [アクリル樹脂粉体中のビニル系単量体の含有量]

得られたアクリル系樹脂粉体中に残存するビニル系単量体の含有量を Agilent 社製、ガスクロマトグラフ HP-7890A (カラム: Agilent 社製、HP-5) にて測定した。

[0069] [濾過残渣 (判定方法 A)]

アクリル系樹脂粉体/ポリプロピレングリコール (質量平均分子量 1000) = 10 g / 90 g の配合で、60℃の水浴上で30分または60分攪拌して溶解した。攪拌は、容器として満量 144 mL、胴径 55 mm、全高 95 mm のガラスサンプル瓶を用い、マグネティックスターラーと、直径 8 mm、長さ 40 mm のオクタゴン型攪拌子を用いて 250 rpm で行った。

得られた樹脂組成物をポリプロピレングリコール (質量平均分子量約 1000、商品名 アデカポリエーテル P-1000、ADEKA 製) で 5 倍希釈したものをナイロンメッシュ紗 (300 メッシュ) 上で吸引濾過し、組成物に対しての濾過残渣を質量%で算出した。

濾過残渣 (質量%) = 濾過残渣 (g) / 希釈前樹脂組成物 (g) × 100

[0070] [分散度 (判定方法 B)]

アクリル系樹脂粉体/ポリプロピレングリコール (質量平均分子量 1000) = 10 / 90 (質量%) の配合で、60℃の水浴上で30分または60分攪拌して溶解した。攪拌は、容器として満量 144 mL、胴径 55 mm、全高 95 mm のガラスサンプル瓶を用い、マグネティックスターラーと、直径 8 mm、長さ 40 mm のオクタゴン型攪拌子を用いて 250 rpm で行った。

得られた樹脂組成物をポリプロピレングリコール (質量平均分子量約 1000、商品名 アデカポリエーテル P-1000、ADEKA 製) で 5 倍希釈したものについて JIS K 5600-2-5 記載の方法で、樹脂組成物中の粒子の分散度を測定した。グラインドメーター双溝、0~50 μm (太佑機材 (株) 製) を用いて行い、斑点が観察された場合は 3 mm 幅に 5 箇所以上の斑点が観察された点を、粒子の筋が観察された場合は 3 mm 幅に筋の開始点が 5 箇所以上観察された点を記録し、3 回の試験結果を平均した。

[0071] [初期接着強度]

木製平棒（幅 2 c m、長さ 7. 5 c m、厚さ 1. 5 m m）を 2 本用意し、その一方に、1 2 0℃で加熱溶融したホットメルト接着剤を 2 c m×1 6. 3 c mの面積に塗布する。そのまま 3 0 秒保持した後、もう一本の木製平棒を重ね合わせダブルクリップで挟み、4 分間静置してホットメルト接着剤を冷却固化させる。静置後ダブルクリップを外し、ただちに下記の引張試験機で引張せん断試験を行い、初期接着強度を測定した。

引張試験機：精密万能試験機 A G S－X、島津製作所製

測定条件：引張速度 5. 0 m m／m i n

チャック間距離 5 0 m m

[0072] 得られた測定値から、下記基準にて初期接着強度を判定した。初期接着強度は 0. 1 M P a 以上あれば良好である。

評価

◎：0. 2 0 M P a 以上

○：0. 1 5 M P a 以上 0. 2 0 M P a 未満

△：0. 1 0 M P a 以上 0. 1 5 M P a 未満

×：0. 1 0 M P a 未満

[0073] [破断面の判定]

J I S K 6 8 6 6 記載の破壊様式にならい、以下のように判定した。

C F：凝集破壊

S C F：特殊凝集破壊（薄層凝集破壊）

A F：接着面破壊（界面剥離）

[0074] [オープンタイム]

初期接着強度と同様に接着剤を塗布し、1 分、2 分、5 分、1 0 分保持後に、もう一本の木製平棒を重ね合わせブルクリップで挟み、4 分間静置してホットメルト接着剤を冷却固化させる。静置後、初期接着強度と同様の方法で、引張せん断試験を行った。接着強度が 0. 1 0 M P a 未満となる、または破断面が C F でなくなった時点をオープンタイムの限界とした。

[0075] <実施例 1> アクリル系樹脂粉体 (P-1)

[工程 I (イ)]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗及び冷却管を装備した 2 リットルの 4 つ口フラスコに、イオン交換水 544 g を入れ、30 分間窒素ガスを通気し、イオン交換水中の溶存酸素を置換した。次いで、窒素ガスの通気を停止し、200 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温した。内温が 80℃ に達した時点で、メタクリル酸メチル 26.1 g 及びメタクリル酸 n-ブチル 19.9 g からなる単量体混合物 (a) を一括投入し、過硫酸カリウム 0.80 g とイオン交換水 32 g を投入し、45 分間保持し、重合体分散液 (A) を得た。上記単量体混合物 (a) のイオン交換水への溶解度は 0.99 質量% (0.02 質量%以上) であった。

[0076] [工程 I (ロ)]

[工程 I (イ)] で得た重合体分散液 (A) に、過硫酸カリウム 1.6 g とイオン交換水 64 g を投入し、その 15 分後にメタクリル酸メチル 529.1 g、メタクリル酸 n-ブチル 220.1 g、メタクリル酸 4.8 g、ペレックス O T-P (ジオクチルスルホコハク酸ジナトリウム、有効成分 70%、花王 (株) 製) 6.9 g、n-オクチルメルカプタン 8 g 及びイオン交換水 400 g からなるアクリル系単量体混合物 (b) を 5 時間かけて滴下した。1 時間 80℃ に保持して重合を完了し、重合体分散液 (B-1) を得た。重合は毎分 25 ml の窒素ガスを通気した環境下で行った。

[0077] [工程 I (ハ)]

この重合体分散液 (B-1) を、L-8 i 型スプレードライヤー (大川原化工機 (株) 製) を用いて入口温度/出口温度 = 150/65℃ 及びディスク回転数 20,000 rpm の条件で噴霧乾燥してアクリル系樹脂粉体 (P-1) を得た。

アクリル系樹脂粉体 (P-1) は、質量平均分子量 57000、一次粒子の体積平均粒子径 0.53 μm 、二次粒子の体積平均粒子径 38.2 μm 、超音波照射後の体積平均粒子径は 0.8 μm であった。アクリル系樹脂粉体

(P-1) 中のビニル系単量体の含有量は 380 ppm であった。

[0078] ポリプロピレングリコール（質量平均分子量約 1000、商品名 アデカポリエーテル P-1000、ADEKA 製）90 g をスターラーで攪拌しながらアクリル系樹脂粉体（P-1）10 g を加えた。60℃の水浴上で更に 30 分間攪拌し、樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.2 質量%、分散度は 15 μ m であった。結果を表 1-1 に示す。

容器として満量 144 mL、胴径 55 mm、全高 95 mm のガラスサンプル瓶を用い、マグネティックスターラーと、直径 8 mm、長さ 40 mm のオクタゴン型攪拌子を用いて 250 rpm で攪拌した。

[0079] <実施例 2> アクリル系樹脂粉体（P-2）

アクリル系単量体混合物（b）と連鎖移動剤を表 1 に示す質量にした以外は、実施例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体（P-2）を製造した。

アクリル系樹脂粉体（P-2）を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.1 質量%、分散度は 16 μ m であった。結果を表 1-1 に示す。

[0080] <実施例 3> アクリル系樹脂粉体（P-3）

アクリル系単量体混合物（b）と連鎖移動剤を表 1 に示す質量にした以外は、製造例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体（P-3）を製造した。

アクリル系樹脂粉体（P-3）を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.1 質量%、分散度は 15 μ m であった。結果を表 1-1 に示す。

[0081] <実施例 4> アクリル系樹脂粉体（P-4）

連鎖移動剤を表 1 に示す質量にした以外は、製造例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体（P-4）を製造した。

アクリル系樹脂粉体（P-4）を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.1 質量%、分散度は 12 μ m であった。結果を表 1-1 に示す。

[0082] <実施例 5> アクリル系樹脂粉体（P-5）

連鎖移動剤を表 1 に示す質量にした以外は、製造例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体 (P-5) を製造した。

アクリル系樹脂粉体 (P-5) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.1 質量%、分散度は 15 μm であった。結果を表 1-1 に示す。

[0083] <実施例 6> アクリル系樹脂粉体 (P-6)

[工程 I (イ)] で乳化剤としてペレックス O T-P (ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、有効成分 70%、花王 (株) 製) を 0.05 部用いた以外は、製造例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体 (P-6) を製造した。

アクリル系樹脂粉体 (P-6) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.1 質量%、分散度は 18 μm であった。結果を表 1-2 に示す。

[0084] <実施例 7> アクリル系樹脂粉体 (P-7)

[工程 I (イ)] で乳化剤としてネオペレックス G-15 (ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、有効成分 15%、花王 (株) 製) を 0.15 部用いた以外は、製造例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体 (P-7) を製造した。

アクリル系樹脂粉体 (P-7) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣は 0.1 質量%、分散度は 18 μm であった。結果を表 1-2 に示す。

[0085] <実施例 8> アクリル系樹脂粉体 (P-8)

連鎖移動剤を表 1-2 に示す質量にした以外は、製造例 1 と同様の方法でアクリル系樹脂粉体 (P-8) を製造した。

アクリル系樹脂粉体 (P-8) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分間加熱攪拌した後の濾過残渣 16.7 質量%、分散度は 50 μm より大きい値であった。濾過残渣は添加量の 10 質量%を超えており、アクリル系樹脂粉体にポリプロピレングリコールが膨潤した状態

であった。更に30分加熱攪拌した後の濾過残渣0.3質量%、分散度は $17\mu\text{m}$ であった。結果を表1-2に示す。

[0086] <実施例9> アクリル系樹脂粉体 (P-9)

連鎖移動剤を表1に示す質量にし、[工程I (ロ)]で重合開始剤を追加しないこと以外は、製造例1と同様の方法でアクリル系樹脂粉体 (P-9) を製造した。

アクリル系樹脂粉体 (P-9) を用いた以外は全て実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。30分間加熱攪拌した後の濾過残渣27.1質量%、分散度は $50\mu\text{m}$ より大きい値であった。濾過残渣は添加量の10質量%を超えており、アクリル系樹脂粉体にポリプロピレングリコールが膨潤した状態であった。更に30分加熱攪拌した後の濾過残渣は0.4質量%、分散度は $16\mu\text{m}$ であった。結果を表1-2に示す。

[0087] <比較例1> アクリル系樹脂粉体 (P-10)

[工程I (イ)]の重合開始剤を表1に示す質量にし、[工程I (ロ)]で重合開始剤を追加せず、連鎖移動剤を用いないこと以外は、製造例1と同様の方法でアクリル系樹脂粉体 (P-10) を製造した。(P-10)は、質量平均分子量80,3000、一次粒子の体積平均粒子径 $0.58\mu\text{m}$ 、二次粒子の体積平均粒子径 $40.2\mu\text{m}$ であった。

アクリル系樹脂粉体 (P-10) を用いた以外は全て実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。30分攪拌後の濾過残渣は12.0質量%であり、グラインドメーターでは $50\mu\text{m}$ より大きな値において顕著な粒子の筋が確認された。その後更に30分攪拌したが、濾過残渣は31.1%、グラインドメーターでは $50\mu\text{m}$ から顕著な粒子の筋が確認され、溶解は完了しなかった。結果を表1-2に示す。

[0088]

[表1-1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
			P-1	P-2	P-3	P-4	P-5
工程I(イ)	単量体混合物(a) (g)	MMA	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1
		n-BMA	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
	乳化剤 (g)	G-15	—	—	—	—	—
		OT-P	—	—	—	—	—
工程I(ロ)	重合開始剤(g)	KPS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	重合開始剤(g)	KPS	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	単量体混合物(b) (g)	MMA	529.1	289.1	529.1	529.1	529.1
		n-BMA	220.1	460.1	220.1	220.1	212.1
		n-BA	—	—	—	—	8.0
	乳化剤(g)	MAA	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
		OT-P	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
溶解性	60℃×30分	連鎖移動剤(g)	4.0	2.4	8.0	16.0	8.0
		n-OM	—	—	—	—	—
	60℃×60分	質量平均分子量(万)	5.7	8.0	4.0	3.6	3.7
		一次粒子の体積平均粒子径(μm)	0.53	0.63	0.57	0.58	0.68
		二次粒子の体積平均粒子径(μm)	38.2	41.5	44.0	39.9	44.5
		超音波照射後の体積平均粒子径(μm)	0.8	39.0	0.8	0.8	0.8
		ビニル系単量体含有量(ppm)	380	250	370	240	340
		水溶性開始剤量(質量部) (単量体(a)(b)合計を100とする)	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
溶解性	60℃×30分	連鎖移動剤量(質量部) (単量体(b)を100とする)	0.53	0.32	1.06	2.12	1.06
		ろ過残渣(質量%)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
	60℃×60分	分散度(μm)	15	16	15	12	15
		ろ過残渣(質量%)	—	—	—	—	—
溶解性	60℃×60分	分散度(μm)	—	—	—	—	—
		ろ過残渣(質量%)	—	—	—	—	—

[0089] [表1-2]

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1
			P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
工程I(イ)	単量体混合物(a) (g)	MMA	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1
		n-BMA	19.9	19.9	19.9	19.9	19.9
	乳化剤 (g)	G-15	—	1.2	—	—	—
		OT-P	0.4	—	—	—	—
工程I(ロ)	重合開始剤(g)	KPS	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4
	重合開始剤(g)	KPS	1.6	1.6	1.6	—	—
	単量体混合物(b) (g)	MMA	529.1	529.1	529.1	529.1	529.1
		n-BMA	220.1	220.1	220.1	220.1	220.1
		n-BA	—	—	—	—	—
	乳化剤(g)	MAA	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
		OT-P	6.9	6.9	6.9	6.9	6.9
溶解性	60℃×30分	連鎖移動剤(g)	8.0	8.0	0.8	0.8	—
		n-OM	—	—	—	—	—
	60℃×60分	質量平均分子量(万)	5.8	5.2	12.1	18.8	80.3
		一次粒子の体積平均粒子径(μm)	0.48	0.27	0.57	0.59	0.58
		二次粒子の体積平均粒子径(μm)	42.6	44.8	41.2	40.3	40.2
		超音波照射後の体積平均粒子径(μm)	1.5	38.4	0.8	0.8	0.8
		ビニル系単量体含有量(ppm)	<100	<100	660	650	400
溶解性	60℃×30分	水溶性開始剤量(質量部)	0.30	0.30	0.30	0.10	0.05
		連鎖移動剤量(質量部)	1.06	1.06	0.11	0.11	0
	60℃×60分	ろ過残渣(質量%)	0.1	0.1	16.7	27.1	12.0
		分散度(μm)	18	18	>50	>50	>50
溶解性	60℃×60分	ろ過残渣(質量%)	—	—	0.3	0.4	16.0
		分散度(μm)	—	—	17	16	>50

[0090] <製造例1> 懸濁重合用分散剤

攪拌機、冷却管、温度計を備えた1 Lの4つ口フラスコに、イオン交換水

900 g、メタクリル酸 2-スルホエチルナトリウム 60 g、メタクリル酸カリウム 10 g 及びメタクリル酸メチル 12 g を入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、50℃に昇温した。その中に、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩 0.08 g を添加し、更に 60℃に昇温した。昇温後、メタクリル酸メチル 18 g を 75 分間で滴下した。反応溶液を 60℃で 6 時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液として懸濁重合用分散剤(固形分 10 質量%)を得た。

[0091] <比較例 2> アクリル系樹脂粉体 (P-11)

攪拌機、冷却管、温度計を備えた 2 L の 4 つ口フラスコに、イオン交換水 1020 g、硫酸ナトリウム 0.6 g 及び懸濁重合用分散剤(固形分 10 質量%) 0.09 g を入れて攪拌し、均一な水溶液とした。次に、メタクリル酸 3.6 g、メタクリル酸メチル 416.4 g、メタクリル酸 n-ブチル 180 g、n-ドデシルメルカプタン 3.3 g 及び 2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1.8 g を加え、水性懸濁液とした。次に、フラスコを窒素置換し、70℃に昇温して約 1 時間反応し、更に重合率を上げるため、95℃に昇温して 30 分間保持した。その後、反応液を 40℃に冷却して、重合体を含む水性懸濁液を得た。この水性懸濁液を目開き 45 µm のナイロン製濾過布で濾過し、濾過物をイオン交換水で洗浄し、脱水し、40℃で 16 時間乾燥して、アクリル系樹脂粉体 (P-11) を得た。(P-11) は、質量平均分子量 28,000、一次粒子の体積平均粒子径 85.8 µm であった。

アクリル系樹脂粉体 (P-11) を用いた以外は全て実施例 1 と同様にして樹脂組成物を得た。30 分攪拌後の濾過残渣は 11.3 質量%、グラインドメーターでは 50 µm より大きな値において顕著な粒子の筋が確認された。その後更に 30 分攪拌したが、濾過残渣は 12.4 質量%、グラインドメーターでは 50 µm より大きな値において顕著な粒子の筋が確認され、溶解は完了しなかった。結果を表 2 に示す。

[0092] <比較例 3> アクリル系樹脂粉体 (P-12)

単量体混合物、連鎖移動剤の種類と質量を表2に示したものとした以外は、製造例12と同様の方法でアクリル系樹脂粉体（P-12）を製造した。

（P-12）は、質量平均分子量65,000、一次粒子の体積平均粒子径86.3 μ mであった。

アクリル系樹脂粉体（P-12）を用いた以外は全て実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。30分攪拌後の濾過残渣は13.5質量%であり、グラインドメーターでは50 μ mより大きな値において顕著な粒子の筋が確認された。その後更に30分攪拌したが、濾過残渣は15.6質量%、グラインドメーターでは50 μ mより大きな値において顕著な粒子の筋が確認され、溶解は完了しなかった。結果を表2に示す。

[0093] [表2]

			比較例2	比較例3
			P-11	P-12
単量体混合物 (g)	MMA		416.4	236.4
	n-BMA		180.0	360.0
	MAA		3.6	3.6
連鎖移動剤(g)	n-DM		3.3	
	OTG			6.5
重合開始剤(g)	AIBN		1.8	1.8
質量平均分子量(万)			2.8	6.5
一次粒子径(体積平均、 μm)			85.8	86.3
二次粒子径(体積平均、 μm)			—	—
超音波照射後粒子径(体積平均、 μm)			—	—
ビニル系単量体含有量(ppm)			3300	2100
水溶性開始剤量(質量部) (単量体合計を100する)			0	0
連鎖移動剤量(質量部) (単量体合計を100とする)			0.55	1.08
溶解性	60℃×30分	ろ過残渣(質量%)	11.3	13.5
		分散度(μm)	>50	>50
	60℃×60分	ろ過残渣(質量%)	12.4	15.6
		分散度(μm)	>50	>50

[0094] <比較例4> アクリル系樹脂粉体（P-13）

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗及び冷却管を装備した2リットルの4つ口フラスコに、イオン交換水1120gを入れ、30分間窒素ガスを通気し、イオン交換水中の溶存酸素を置換した。次いで、窒素ガスの通気を停止し、200rpmで攪拌しながら65°Cに昇温した。ペレックスO

T-P (ジオクチルスルホコハク酸ジナトリウム、有効成分70%、花王(株)製) 6 g、n-オクチルメルカプタン0.4 g及びメタクリル酸メチル120 gを仕込み、内温が65℃に達した時点で過硫酸アンモニウム8 gとイオン交換水40 gを投入し、2時間攪拌した。次いで70℃に昇温し、スチレン144 g、アクリル酸ブチル96 g、n-オクチルメルカプタン2 gの混合物を1時間にわたって滴下した後、2時間保持した。メタクリル酸メチル40 gとn-オクチルメルカプタン0.2 gの混合物を30分間にわたって滴下した後、2時間保持し、重合を終了した。

得られた重合体分散液は噴霧乾燥による回収が不可であったため、重合体分散液に塩化アルミニウムを用いて塩析し、濾過、洗浄、乾燥してアクリル系樹脂粉体(P-13)を得た。(P-13)は、質量平均分子量73,000、一次粒子の体積平均粒子径0.10 μm、二次粒子の体積平均粒子径134.2 μm、超音波照射後の体積平均粒子径は128.6 μmであった。結果を表3に示す。

[0095] アクリル系樹脂粉体(P-13)は、特許文献3記載のアクリル系樹脂粉体である。

アクリル系樹脂粉体(P-13)を用いた以外は全て実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。30分攪拌後の濾過残渣は1.6質量%であったが、グラインドメーターでは50 μmより大きな値において粒子の筋の存在が確認された。その後更に30分攪拌したが、濾過残渣は0.3質量%と減少したが、グラインドメーターでは50 μmより大きな値において粒子の存在が確認され、溶解は完了しなかった。結果を表3に示す。

[0096]

[表3]

			比較例4
			P-13
工程I(イ)	単量体混合物(a)(g)	MMA	120.0
	乳化剤(g)	OT-P	6.0
	連鎖移動剤(g)	n-OM	0.4
	重合開始剤(g)	KPS	—
		APS	8.0
工程I(ロ)	単量体混合物(b-1)(g)	n-BA	24.0
		St	144.0
	連鎖移動剤(g)	n-OM	2.0
	単量体混合物(b-2)(g)	MMA	40.0
	連鎖移動剤(g)	n-OM	0.2
質量平均分子量(万)			7.3
一次粒子の体積平均粒子径(μm)			0.10
二次粒子の体積平均粒子径(μm)			134.2
超音波照射後の体積平均粒子径(μm)			128.6
ビニル系単量体含有量(ppm)			305
水溶性開始剤量(質量部) (単量体(a)(b)合計を100する)			2.44
連鎖移動剤量(質量部) (単量体(b)合計を100とする)			1.06
溶解性	60℃×30分	ろ過残渣(質量%)	1.6
		分散度(μm)	>50
	60℃×60分	ろ過残渣(質量%)	0.7
		分散度(μm)	>50

[0097] 表中の略称は以下の化合物を示す。

- ・「MMA」：メタクリル酸メチル（三菱レイヨン（株）製）
- ・「n-BMA」：メタクリル酸n-ブチル（三菱レイヨン（株）製）
- ・「MAA」：メタクリル酸（三菱レイヨン（株）製）
- ・「n-BA」：アクリル酸n-ブチル（三菱化学（株）製）
- ・「St」：スチレン（NSスチレンモノマー（株）製）
- ・「n-OM」：n-オクチルメルカプタン（和光純薬工業（株）製）
- ・「n-DM」：n-ドデシルメルカプタン（和光純薬工業（株）製）
- ・「OTG」：チオグリコール酸オクチル（淀化学（株）製）
- ・「KPS」：過硫酸カリウム（三菱ガス化学（株）製）
- ・「APS」：過硫酸アンモニウム（シグマアルドリッチ製）
- ・「AIBN」：2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）（和光純薬工業（株）製）
- ・「OT-P」：ペレックスOT-P、ジオクチルスルホコハク酸ジナトリ

ウム、有効成分 70% (花王 (株) 製)

・「G-15」: ネオペレックス G-15、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、有効成分 15% (花王 (株) 製)

[0098] <実施例 10>

[溶解工程]

温度計、攪拌棒、及び冷却管を装備した 300 ミリリットルの 4 つ口フラスコに、ポリオールとして質量平均分子量約 2000 のポリプロピレングリコール (商品名 アデカポリエーテル P-2000、ADEKA 製) 75.6 g、質量平均分子量約 400 のポリプロピレングリコール (商品名 アデカポリエーテル P-400、ADEKA 製) 5.5 g、脱泡剤として「モダフロー 2100」(オルネクス製) 0.6 g、アクリル系樹脂粉体 (P-1) 43.6 g を入れ、30 分で 100℃ となるように昇温しながら攪拌し、均一な溶液状の樹脂組成物を得た。

[0099] [減圧脱水工程]

この樹脂組成物を 15 kPa、100℃ で 1 時間加熱攪拌し、減圧脱水した。

[0100] [ウレタンプレポリマー形成工程]

ポリオールとしてポリエステルポリオール「HS 2H-351A」(豊国製油製、ヘキサンジオールとアジピン酸のポリエステルポリオール、分子量 3500、融点 55℃、OHV=32 mg KOH/g) 45.0 g、イソシアネートとして 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート 29.6 g 及び硬化触媒として 2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル (三井化学ファイン製) 0.09 g を加え、15 kPa、100℃ で 1 時間攪拌した。その後、冷却して、ホットメルト接着剤を得、窒素下で密封して保存した。

得られたホットメルト接着剤中のビニル系単量体の含有量は 135 ppm であった。初期接着強度およびオープンタイムの結果を表 4-1 に示す。

[0101] <実施例 11~15>

アクリル系樹脂粉体の種類、量を表 4-1 の通りとした以外は全て実施例 1

1と同様にしてホットメルト接着剤を得た。初期接着強度およびオープンタイムの結果を表4-1に示す。

[0102] <比較例5>

アクリル系樹脂粉体（P-10）を21.8g用いた以外は、全て実施例11と同様にして溶解工程を行った。得られた樹脂組成物は均一であったがゲル状で流動性がなくなったため、減圧脱水工程とそれに続くウレタンプレポリマー形成工程は行うことができず、ホットメルト接着剤は得られなかった。

[0103] <比較例6>

アクリル系樹脂粉体（P-11）を用いた以外は、全て実施例11と同様にして溶解工程を行った。粒状の樹脂粉体が残し溶解は完了せず、均一な樹脂組成物が得られなかった。

[0104] <比較例7>

アクリル系樹脂粉体（P-11）を用い、[溶解工程]で100℃に達した後、溶解し均一な樹脂組成物が得られるまで100℃で攪拌した以外は、全て実施例11と同様にしてホットメルト接着剤を得た。

初期接着強度およびオープンタイムの結果を表4に示す。初期接着強度は良好であったが、（P-11）が溶解するまでに、100℃に達した後さらに1時間を要した。また、得られたホットメルト接着剤中のビニル系単量体の含有量は450ppmであった。

[0105] <比較例8>

アクリル系樹脂粉体（P-12）を用いた以外は、全て実施例11と同様にして溶解工程を行った。粒状の樹脂粉体が残し溶解は完了せず、均一な樹脂組成物が得られなかった。

[0106] <比較例9>

アクリル系樹脂粉体（P-13）を用いた以外は全て実施例11と同様にしてホットメルト接着剤を得た。

以上の結果を表4-2に示す。

[0107] [表4-1]

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
アクリル系樹脂粉体	種類	P-1	P-2	P-6	P-7	P-1	P-1	P-8	P-9
	量(g)	43.6	43.6	43.6	43.6	21.8	21.8	21.8	21.8
	種類					P-8	P-9		
	量(g)					21.8	21.8		
P-2000(g)		75.6	75.6	75.6	75.6	75.6	75.6	75.6	75.6
P-400(g)		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
モダフロー2100(g)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
HS 2H-351A(g)		45.01	45.01	45.01	45.01	45.01	45.01	45.01	45.01
DMDEE(g)		0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
MDI(g)		29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6	29.6
初期接着性	接着強度(MPa)	0.28	0.11	0.24	0.27	0.29	0.17	0.16	0.10
	判定	◎	△	◎	◎	◎	○	○	△
	破断面	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF	CF
オープンタイム 接着強度(MPa)/破断面	1min	0.31/CF	0.15/CF	0.20/CF	0.27/CF	0.26/CF	0.16/CF	0.16/CF	0.11/CF
	2min	0.29/CF	0.10/CF	0.21/CF	0.32/CF	0.28/CF	0.16/CF	0.17/CF	0.12/CF
	5min	0.23/CF	0.10/CF	0.17/CF	0.24/CF	0.23/CF	0.20/CF	0.14/CF	0.12/CF
	10min	0.09/SCF	0.10/CF	0.10/AF	0.07/AF	0.08/SCF	0.08/SCF	0.05/SCF	0.03/SCF
オープンタイム限界(分)		10	>10	10	10	10	10	10	10

[0108] [表4-2]

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
アクリル系樹脂粉体	種類	P-10	P-11	P-11	P-12	P-13
	量(g)	21.8	43.6	43.6	43.6	43.6
	種類					
	量(g)					
P-2000(g)		75.6	75.6	75.6	75.6	75.6
P-400(g)		5.5	5.5	5.5	5.5	5.5
モダフロー2100(g)		0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
HS 2H-351A(g)		-	-	45.01	-	45.01
DMDEE(g)		-	-	0.09	-	0.09
MDI(g)		-	-	29.6	-	29.6
初期接着性	接着強度(MPa)	-	-	0.28	-	0.07
	判定	-	-	◎	-	x
	破断面	-	-	CF	-	CF
オープンタイム 接着強度(MPa)/破断面	1min	-	-	0.30/CF	-	0.07/SCF
	2min	-	-	0.30/CF	-	0.03/SCF
	5min	-	-	0.22/CF	-	0.02/SCF
	10min	-	-	0.11/SCF	-	0.03/SCF
オープンタイム限界(分)		-	-	10	-	<1

[0109] 表中の略称は以下の化合物を示す。

- ・「P-2000」：アデカポリエーテルP-2000（ADEKA（株）製）
- ・「P-400」：アデカポリエーテルP-400（ADEKA（株）製）
- ・「DMDEE」：ジモルホリノジエチルエーテル（三井化学ファイン（株）製）
- ・「MDI」：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、商品名 ミリオネートMT-F（東ソー（株）製）

請求の範囲

- [請求項1] メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体を含むアクリル系樹脂粉体であって、一次粒子の体積平均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、二次粒子の体積平均粒子径が $20 \sim 80 \mu\text{m}$ であり、質量平均分子量が1万～50万であり、10質量％濃度、60℃、60分の攪拌において質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶であるアクリル系樹脂粉体。
- [請求項2] 水媒体中で5分間超音波を照射した後の体積平均粒子径が $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ である、請求項1記載のアクリル系樹脂粉体。
- [請求項3] ビニル系単量体の含有量が1000ppm以下である、請求項1または2記載のアクリル系樹脂粉体。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項記載のアクリル系樹脂粉体とポリアルキレングリコールとを含む樹脂組成物。
- [請求項5] ポリアルキレングリコールの質量平均分子量が200～5000である請求項4記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 更にポリエステルポリオールを含む請求項4または5記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 更にイソシアネートを含む請求項4～6のいずれか一項記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項4～7のいずれか一項記載の樹脂組成物を含むホットメルト接着剤。
- [請求項9] ビニル系単量体の含有量が250ppm以下である、請求項8記載のホットメルト接着剤。
- [請求項10] メタクリル酸メチル単位を含有する共重合体及びウレタンプレポリマーの混合物を含んでなるホットメルト接着剤であって、ビニル系単量体の含有量が250ppm以下である、ホットメルト接着剤。
- [請求項11] 以下の工程を含む、アクリル系樹脂粉体の製造方法：
[工程1（イ）]

水を主成分とする媒体中で、臨界ミセル濃度以下の乳化剤の存在下で、20℃において前記媒体に対して0.02質量%以上の溶解度を有し、且つその重合体は前記媒体に溶解しない単量体混合物（a）を、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合し、重合体分散液（A）を得る工程、

[工程Ⅰ（ロ）]

重合体分散液（A）に対して、メタクリル酸メチルを含む単量体混合物（b）及び（b）100質量部に対し0.1～3質量部の連鎖移動剤を滴下して重合し、重合体分散液（B）を得る工程、

ここで[工程Ⅰ]の水溶性ラジカル重合開始剤は単量体混合物（a）及び（b）の総量を100質量部としたとき0.1質量部以上であり、

[工程ⅠⅠ]

重合体分散液（B）を噴霧乾燥することによって樹脂粉体を得る工程。

[請求項12] アクリル系樹脂粉体が、10質量%濃度、60℃、60分の攪拌において、質量平均分子量1000のポリプロピレングリコールに可溶である、請求項11記載の製造方法。

[請求項13] 水溶性ラジカル重合開始剤が過硫酸塩である、請求項11または12記載の製造方法。

[請求項14] 請求項11～13のいずれか一項記載の製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体をポリアルキレングリコールに溶解させる工程を含む、樹脂組成物の製造方法。

[請求項15] 請求項11～13のいずれか一項記載の製造方法で得られたアクリル系樹脂粉体を、ポリアルキレングリコールに溶解させ樹脂組成物を得る工程、更にイソシアネートを混合し、ウレタンプレポリマーを得る工程を含むホットメルト接着剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022951

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/14(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J133/10(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/14, C08G18/48, C08L33/12, C08L71/02, C09J11/08, C09J133/10, C09J175/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-046613 A (Henkel Japan Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; examples & US 2014/0024781 A1 claims; examples & WO 2012/026486 A1 & EP 2610321 A1	10 1-9, 11-15
X A	JP 2009-074087 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraphs [0047], [0051]; examples (Family: none)	11-14 1-10, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 September 2017 (15.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022951

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-079304 A (Nitto Denko Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims & US 2013/0085202 A1 claims & CN 103045155 A & KR 10-2013-0036160 A & TW 201319195 A	1-15
A	JP 2003-183331 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims; examples (Family: none)	1-15
A	JP 2008-280441 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F220/14(2006.01)i, C08G18/48(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i,
C09J11/08(2006.01)i, C09J133/10(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F220/14, C08G18/48, C08L33/12, C08L71/02, C09J11/08, C09J133/10, C09J175/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-046613 A (ヘンケルジャパン株式会社) 2012.03.08, 特許 請求の範囲, 実施例 & US 2014/0024781 A1, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2012/026486 A1 & EP 2610321 A1	10 1-9, 11-15
X A	JP 2009-074087 A (三菱レイヨン株式会社) 2009.04.09, 特許請求 の範囲, [0047], [0051], 実施例 (ファミリーなし)	11-14 1-10, 15

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 洋

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4166

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-079304 A (日東電工株式会社) 2013. 05. 02, 特許請求の範囲 & US 2013/0085202 A1, 特許請求の範囲 & CN 103045155 A & KR 10-2013-0036160 A & TW 201319195 A	1-15
A	JP 2003-183331 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 07. 03, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2008-280441 A (三菱レイヨン株式会社) 2008. 11. 20, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15