

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7704311号
(P7704311)

(45)発行日 令和7年7月8日(2025.7.8)

(24)登録日 令和7年6月30日(2025.6.30)

(51)国際特許分類	F I
C 0 9 J 175/08 (2006.01)	C 0 9 J 175/08
C 0 9 J 175/06 (2006.01)	C 0 9 J 175/06
C 0 8 G 18/40 (2006.01)	C 0 8 G 18/40 0 0 9
C 0 8 G 18/44 (2006.01)	C 0 8 G 18/44
C 0 8 G 18/48 (2006.01)	C 0 8 G 18/48 0 5 4
請求項の数 4 (全13頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号	特願2024-555280(P2024-555280)	(73)特許権者	000002886 D I C 株式会社 東京都板橋区坂下3丁目3番58号
(86)(22)出願日	令和5年6月8日(2023.6.8)	(74)代理人	100149445 弁理士 大野 孝幸
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/021299	(74)代理人	100163290 弁理士 岩本 明洋
(87)国際公開番号	WO2024/122083	(74)代理人	100186646 弁理士 丹羽 雅裕
(87)国際公開日	令和6年6月13日(2024.6.13)	(72)発明者	金川 善典 大阪府高石市高砂一丁目3番地 D I C 株式会社堺工場内
審査請求日	令和6年9月17日(2024.9.17)	審査官	中川 裕文
(31)優先権主張番号	特願2022-194775(P2022-194775)		
(32)優先日	令和4年12月6日(2022.12.6)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物、接着剤、及び、積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリオール(A)、及び、ポリイソシアネート(B)の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(i)を含有し、

前記ポリオール(A)は、

バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール(a1)を前記ポリオール(A)中50~70質量%、芳香環を有するポリオール(a2)を前記ポリオール(A)中20~30質量%、及び、前記(a2)以外の常温固形のポリエステルポリオール(a3)、

を含有し、

前記ポリエステルポリオール(a3)が、ジエチレングリコール及びセバシン酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-1)、1,3-プロパンジオール及びセバシン酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-2)、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及び、フタル酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-3)、及び、ジエチレングリコール及びフタル酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-4)からなる群より選ばれる1種以上であることを特徴とする、透湿防水機能性衣料用接着剤用湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物。

【請求項2】

前記ポリカーボネートポリオール(a1)が、バイオマス由来の炭素原子数1~10のグリコールを原料とするものである請求項1記載の透湿防水機能性衣料用接着剤用湿気硬

化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 記載の透湿防水機能性衣料用接着剤用湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする透湿防水機能性衣料用接着剤。

【請求項 4】

少なくとも、基材、及び、請求項 1 記載の透湿防水機能性衣料用接着剤用湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を有することを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物、接着剤、及び、積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

透湿性と防水性とを併せ持つ透湿防水機能性衣料は、透湿性フィルムを接着剤で生地に貼り合わせた構成体であり、前記接着剤としては、透湿性フィルムと生地との双方との密着性が良好な点から、ウレタン系接着剤が一般的に使用されている。また、前記ウレタン系接着剤の中でも、昨今の世界的な溶剤排出規制や残留溶剤規制から、無溶剤型である湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物の使用量が徐々に増加しつつある（例えば、特許文献 1 を参照。）。

【0003】

一方で、昨今の海洋プラスチック問題が着目されるように、石化資源からの脱却を目指したバイオベース樹脂への注目度も日に日に上昇しており、湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物も例外ではない。しかしながら、バイオマス度を上げると風合いや接着性が低下するとの指摘があり、これらの性能の両立が大きな課題であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2017 - 202608 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、バイオマス原料を用いてバイオマス度を高め、かつ、風合い、及び、接着性に優れた湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ポリオール（A）、及び、ポリイソシアネート（B）の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（i）を含有する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物であって、前記ポリオール（A）が、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール（a1）、芳香環を有するポリオール（a2）、及び、前記（a2）以外の常温固形のポリエステルポリオール（a3）、を含有することを特徴とする湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を提供するものである。

【0007】

また、本発明は、前記湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物を含有することを特徴とする接着剤を提供するものである。更に、本発明は、少なくとも、基材、及び、前記湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物の硬化物を有することを特徴とする積層体を提供するものである。

【発明の効果】

【0008】

10

20

30

40

50

本発明の湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、バイオマス原料を用いてバイオマス度の高いものであり、環境対応型の材料である。また、本発明の湿気硬化型ポリウレタン樹脂組成物は、優れた風合い、及び、接着性を両立するものである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明で用いる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、特定のポリオール類を含むポリオール(A)、及び、ポリイソシアネート(B)の反応物であるイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(i)を含有するものである。

【0010】

前記ポリオール(A)は、樹脂のバイオマス度を高め、かつ、優れた風合い、及び、接着性を両立するうえで、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール(a1)、芳香環を有するポリオール(a2)、及び、前記(a2)以外の常温固形のポリエステルポリオール(a3)を必須成分として含有するものである。

10

【0011】

バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール(a1)は、樹脂のバイオマス度を高め、接着剤皮膜の優れた機械的強度等の基礎物性を発現するうえで必須の成分である。

【0012】

前記バイオマス由来のポリテトラメチレングリコールとしては、例えば、三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」等を市販品として入手することができる。

20

【0013】

前記バイオマス由来のポリカーボネートポリオールとしては、好ましくはバイオマス由来の炭素原子数1~10、より好ましくは3~10のグリコールを原料とするポリカーボネートポリオール等を用いることができ、例えば、三菱化学株式会社製「ベネビオールNL-2010DB」、三菱化学株式会社製「ベネビオールNL-3010DB」、三菱化学株式会社製「ベネビオールNL-2000D」、旭化成株式会社製「PCDX222」等を市販品として入手することができる。これらのポリカーボネートポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0014】

前記バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール(a1)の数平均分子量としては、500~100,000が好ましく、700~50,000がより好ましい。なお、前記前記バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール(a1)の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により測定した値を示す。

30

【0015】

前記バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール又はポリカーボネートポリオール(a1)の使用量としては、ポリオール(A)中50~90質量%が好ましく、60~80質量%がより好ましい。

【0016】

前記芳香環を有するポリオール(a2)は、優れた皮膜の柔軟性、風合い、及び、接着性を得るものであり、例えば、芳香環を有するポリエーテルポリオール、芳香環を有するポリエステルポリオール等を用いることができる。

40

【0017】

前記芳香環を有するポリエーテルポリオールとしては、例えば、ビスフェノールAやビスフェノールF、及びそのアルキレンオキサイド付加物等を用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物であるポリエーテルポリオールが好ましい。前記アルキレンオキサイドとしては、炭素原子数2~8のアルキレンオキサイドが好ましく、前記アルキレンオキサイドの付加モル数としては、2~10モルが好ましく、4~8モルがより好ましい。

50

【 0 0 1 8 】

前記芳香環を有するポリエステルポリオールとしては、例えば、下記水酸基を有する化合物と多塩基酸との反応物を用いることができる。

【 0 0 1 9 】

前記水酸基を有する化合物としては、例えば、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、ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ビスフェノールAやビスフェノールF、及びそのアルキレンオキサイド付加物等を用いることができる。これらの中でも、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物を用いることが好ましい。また、前記アルキレンオキサイドとしては、炭素原子数2~8のアルキレンオキサイドが好ましく、前記アルキレンオキサイドの付加モル数としては、2~10モルが好ましく、4~8モルがより好ましい。

10

【 0 0 2 0 】

前記多塩基酸としては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、ダイマー酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等を用いることができる。

【 0 0 2 1 】

前記芳香環を有するポリオール(a2)の数平均分子量としては、500~10,000が好ましく、500~5,000がより好ましい。なお、前記芳香環を有するポリオール(a2)の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)法により測定した値を示す。

20

【 0 0 2 2 】

前記芳香環を有するポリオール(a2)の使用量としては、ポリオール(A)中10~40質量%が好ましく、20~30質量%がより好ましい。

【 0 0 2 3 】

前記(a2)以外の常温固形のポリエステルポリオール(a3)は、接着剤の生地への染み込みを抑制し、優れた風合いを発現するうえで必須の成分である。なお、前記常温固形とは、25において流動性を示さないことを示す。

【 0 0 2 4 】

前記ポリエステルポリオール(a3)としては、好ましくは、ジエチレングリコール及びセバシン酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-1)、1,3-プロパンジオール及びセバシン酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-2)、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及び、フタル酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-3)、及び、ジエチレングリコール及びフタル酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-4)からなる群より選ばれる1種以上が好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

さらに、前記ポリエステルポリオール(a3)としては、樹脂のバイオマス度を高められる点では、ジエチレングリコール及びセバシン酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-1)、及び/又は、1,3-プロパンジオール及びセバシン酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-2)が好ましい。なお、前記したポリエステルポリオールのバイオマス原料としては、例えば、バイオマス由来のセバシン酸(豊国製油製「Bio Seb」)、バイオマス由来の1,3-プロパンジオール(Dupont社製「SUSTERRA プロパンジオール」)、バイオマス由来のジエチレングリコール(India Glycols社製「Bio DEG」)等を市販品として入手することができる。

40

【 0 0 2 6 】

また、前記ポリエステルポリオール(a3)としては、より一層優れた風合いが得られる点では、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、及び、フタル酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-3)、及び/又は、ジエチレングリコール及びフタル酸を原料とするポリエステルポリオール(a3-4)が、好ましく、ジエチレングリコー

50

ル、ネオペンチルグリコール、及び、フタル酸を原料とするポリエステルポリオール（a 3 - 3）が特に好ましい。なお、前記ジエチレングリコールとしては、石化由来のものであってもバイオマス由来のものであってもよいが、バイオマス度を高めるうえではバイオマス由来のものを用いることが好ましい。

【0027】

前ポリエステルポリオール（a 3）の数平均分子量としては、500～10,000が好ましく、800～5,000がより好ましい。なお、前記ポリエステルポリオール（a 3）の数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示す。

【0028】

前記ポリエステルポリオール（a 3）の使用量としては、ポリオール（A）中10～30質量%が好ましく、10～20質量%がより好ましい。

【0029】

前記ポリオール（A）は、前記した（a 1）～（a 3）成分を必須として含有するが、必要に応じてその他のポリオールを含有してもよい。前記ポリオール（A）中の前記（a 1）～（a 3）の合計含有率としては、20質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。

【0030】

前記その他のポリオールとしては、例えば、前記（a 2）及び（a 3）以外のポリエステルポリオール、前記（a 1）以外のポリカーボネートポリオール、前記（a 1）以外のポリエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリアクリルポリオールなどを用いることができる。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらのポリオールは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0031】

前記その他のポリオールの数平均分子量としては、例えば、500～100,000が挙げられる。なお、前記その他のポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により測定した値を示す。

【0032】

前記ポリイソシアネート（B）としては、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネートイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、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、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサ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ジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートなどを用いることができる。これらのポリイソシアネートは単独で用いても2種以上を併用してもよい。これらの中でも、より一層優れた反応性、機械的強度、及び、接着性が得られる点から、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、ジフェニルメタンジイソシアネートがより好ましい。

【0033】

前記ポリイソシアネート（B）の使用量としては、ウレタンプレポリマー（i）を構成する原料の合計質量中5～40質量%が好ましく、10～30質量%がより好ましい。

【0034】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（i）は、前記ポリオール（A）と前記ポリイソシアネート（B）とを反応させて得られるものであり、空気中や湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物が塗布される基材中に存在する水分と反応して架橋構造を形成しうるイソシアネート基を有するものである。

【0035】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー（i）のバイオマス度としては、40%以上が好ましく、50～80質量%がより好ましい。なお、前記ホットメルトウレタンプレポリマー（i）のバイオマス度は、ホットメルトウレタンプレポリマー（i）の総重量に対す

10

20

30

40

50

る、ホットメルトウレタンプレポリマー (i) を製造する際に使用するバイオマス由来原料の合計重量割合を示す。

【 0 0 3 6 】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー (i) の製造方法としては、例えば、前記ポリオール (A) の入った反応容器に、前記ポリイソシアネート (B) を入れ、前記ポリイソシアネート (B) の有するイソシアネート基が、前記ポリオール (A) の有する水酸基に対して過剰となる条件で反応させることによって製造することができる。

【 0 0 3 7 】

前記ホットメルトウレタンプレポリマー (i) を製造する際の、前記ポリイソシアネート (B) が有するイソシアネート基と前記ポリオール (A) が有する水酸基との当量比 (イソシアネート基 / 水酸基) としては、より一層優れた機械的強度、風合い、及び、接着性が得られる点から、1 . 2 ~ 5 が好ましく、1 . 5 ~ 3 がより好ましい。

10

【 0 0 3 8 】

以上の方法によって得られたホットメルトウレタンプレポリマー (i) のイソシアネート基含有率 (以下、「NCO %」と略記する。) としては、より一層優れた機械的強度、風合い、及び、接着性が得られる点から、1 . 4 ~ 6 が好ましく、1 . 8 ~ 4 . 0 がより好ましい。なお、前記ホットメルトウレタンプレポリマー (i) のNCO % は、J I S K 1 6 0 3 - 1 : 2 0 0 7 に準拠し、電位差滴定法により測定した値を示す。

【 0 0 3 9 】

本発明で用いる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、前記ウレタンプレポリマー (i) を必須成分として含有するものであるが、必要に応じて、その他の添加剤を用いてもよい。

20

【 0 0 4 0 】

前記その他の添加剤としては、例えば、耐光安定性、硬化触媒、粘着付与剤、可塑剤、安定剤、充填材、染料、顔料、蛍光増白剤、整泡剤、シランカップリング剤、ワックス、熱可塑性樹脂等を用いることができる。これらの添加剤は単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 1 】

次に、本発明の積層体について説明する。

【 0 0 4 2 】

本発明の積層体は、少なくとも、生地、及び、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の硬化物を有するものである。

30

【 0 0 4 3 】

前記基材としては、例えば、プラスチック基材 ; ガラス基材 ; 木材 ; ポリエステル繊維、ポリエチレン繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、ポリウレタン繊維、アセテート繊維、レーヨン繊維、ポリ乳酸繊維、綿、麻、絹、羊毛、グラスファイバー、炭素繊維、それらの混紡繊維等による不織布、織布、編み物等の繊維基材 ; 前記不織布にポリウレタン樹脂等の樹脂を含浸させたもの ; 前記不織布に更に多孔質層を設けたものなどを用いることができる。

【 0 0 4 4 】

前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗工する方法としては、例えば、ロールコーター、ナイフコーター、スプレーコーター、グラビアロールコーター、スクリーンプリントコーター、コンマコーター、T - ダイコーター、アプリケーター、ディスペンサー等を使用する方法が挙げられる。

40

【 0 0 4 5 】

前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を塗工後は、公知の方法により熟成・養生することができる。

【 0 0 4 6 】

前記湿気硬化型ウレタンホットメルト樹脂組成物の硬化物の塗布量としては、例えば、5 ~ 1 0 0 g / m ² の範囲である。

50

【 0 0 4 7 】

なお、本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物が透湿防水機能性衣料の接着剤として用いられることが最も好ましい態様であるが、係る場合、前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、グラビアロールコーター、ロータリースクリーン、ディスペンサーにより間欠塗布し、前記生地と公知の透湿フィルムとを貼り合わせることが好ましい。係る場合の前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物の塗布量としては、例えば、5 ~ 100 g / m²の範囲である。

【実施例】

【 0 0 4 8 】

以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明する。

10

【 0 0 4 9 】

[実施例 1]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000）70質量部、芳香環を有するポリエーテルポリオール（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド6モル付加物であるポリエーテルポリオール、数平均分子量；508）20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール（バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」、数平均分子量；2,000）とバイオマス由来のジエチレングリコール（India Glycols社製「Bio DEG」）との反応物、数平均分子量；2,000）10質量部を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート33質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.32質量%、バイオマス度；60.2質量%のウレタンプレポリマー（i-1）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

20

【 0 0 5 0 】

[実施例 2]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000）70質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）の反応物、数平均分子量；2,000）20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール（バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）とバイオマス由来のジエチレングリコール（India Glycols社製「Bio DEG」）との反応物、数平均分子量；2,000）10質量部を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート23.5質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.33質量%、バイオマス度；65.4質量%のウレタンプレポリマー（i-2）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

30

40

【 0 0 5 1 】

[実施例 3]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」）70質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）の反応物、数平均分子量；2,000）20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール（バイオマス由来の1,3-プロパンジオール（Dupont社製「SUSTERRA プロパンジオール」）とバイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）との反応物、数平均分子量；2,000）10質量部

50

を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート23.5質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.33質量%、バイオマス度；65.4質量%のウレタンプレポリマー(i-3)を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

【0052】

[実施例4]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール(三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000)70質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール(ビスフェノールAのプロピレンオキシド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸(豊国製油製「Bio Seb」)の反応物、数平均分子量；2,000)20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール(バイオマス由来のジエチレングリコール(India Glycols社製「Bio DEG」)、ネオペンチルグリコール、及び、オルトフタル酸との反応物、数平均分子量；1,000)10質量部を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート26.5質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.39質量%、バイオマス度；63.9質量%のウレタンプレポリマー(i-4)を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

【0053】

[実施例5]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール(三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000)70質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール(ビスフェノールAのプロピレンオキシド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸(豊国製油製「Bio Seb」)の反応物、数平均分子量；2,000)20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール(バイオマス由来のジエチレングリコール(India Glycols社製「Bio DEG」)、及び、オルトフタル酸との反応物、数平均分子量；1,000)10質量部を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート23.5質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.33質量%、バイオマス度；65.4質量%のウレタンプレポリマー(i-5)を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

【0054】

[実施例6]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリカーボネートポリオール(三菱ケミカル株式会社製「ベネビオールNL2000D」、数平均分子量；2,000)70質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール(ビスフェノールAのプロピレンオキシド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸(豊国製油製「Bio Seb」)の反応物、数平均分子量；2,000)20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール(バイオマス由来のセバシン酸(豊国製油製「Bio Seb」)とバイオマス由来のジエチレングリコール(India Glycols社製「Bio DEG」)との反応物、数平均分子量；2,000)10質量部を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート25.0質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.36質量%、バイオマス度；60.2質量%のウレタンプレポリマー(i-6)を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とし

た。

【0055】

[実施例7]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000）60質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）の反応物、数平均分子量；2,000）20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール（バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）とバイオマス由来のジエチレングリコール（India Glycols社製「Bio DEG」）との反応物、数平均分子量；2,000）20質量部を仕込み、110にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート25.0質量部加え、110まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.36質量%、バイオマス度；60.8質量%のウレタンプレポリマー（i-7）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

10

【0056】

[実施例8]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000）50質量部、芳香環を有するポリエステルポリオール（ビスフェノールAのプロピレンオキサイド6モル付加物、イソフタル酸、及び、バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）の反応物、数平均分子量；2,000）20質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール（バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）とバイオマス由来のジエチレングリコール（India Glycols社製「Bio DEG」）との反応物、数平均分子量；2,000）30質量部を仕込み、110にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート25.0質量部加え、110まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.36質量%、バイオマス度；64.6質量%のウレタンプレポリマー（i-8）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

20

30

【0057】

[比較例1]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000）100質量部を仕込み、110にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート25.0質量部加え、110まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで2時間反応することで、NCO%；3.36質量%、バイオマス度；80質量%のウレタンプレポリマー（iR-1）を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

40

【0058】

[比較例2]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール（三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量；2,000）70質量部、バイオマス由来のポリエステルポリオール（バイオマス由来のセバシン酸（豊国製油製「Bio Seb」）とバイオマス由来のジエチレングリコール（India Glycols社製「Bio DEG」）との反応物、数平均分子量；2,000）30質量部を仕込み、110にて減圧乾燥して、水分量が0.05質量%以下となるまで脱水した。次いで、60に冷却後、ジフェニルメタンジ

50

イソシアネート 25.0 質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで 2 時間反応することで、NCO% ; 3.36 質量%、バイオマス度 ; 80 質量%のウレタンプレポリマー (iR-2) を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

【0059】

[比較例 3]

温度計、攪拌機、不活性ガス導入口および還流冷却器を備えた四ツ口フラスコに、バイオマス由来のポリテトラメチレングリコール (三菱ケミカル株式会社製「Bio PTMG」、数平均分子量 ; 2,000) 70 質量部、芳香環を有するポリエーテルポリオール (ビスフェノール A のプロピレンオキサイド 6 モル付加物であるポリエーテルポリオール、数平均分子量 ; 508) 30 質量部を仕込み、110 にて減圧乾燥して、水分量が 0.05 質量%以下となるまで脱水した。次いで、60 に冷却後、ジフェニルメタンジイソシアネート 25.0 質量部加え、110 まで昇温し、イソシアネート基含有量が一定となるまで 2 時間反応することで、NCO% ; 3.36 質量%、バイオマス度 ; 56 質量%のウレタンプレポリマー (iR-3) を得、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物とした。

【0060】

[数平均分子量の測定方法]

実施例及び比較例で用いたポリオールの数平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (GPC) 法により、下記の条件で測定した値を示す。

【0061】

測定装置 : 高速 GPC 装置 (東ソー株式会社製「HLC-8220GPC」)

カラム : 東ソー株式会社製の下記のカラムを直列に接続して使用した。

「TSK gel G5000」(7.8mm I.D. x 30cm) x 1本

「TSK gel G4000」(7.8mm I.D. x 30cm) x 1本

「TSK gel G3000」(7.8mm I.D. x 30cm) x 1本

「TSK gel G2000」(7.8mm I.D. x 30cm) x 1本

検出器 : RI (示差屈折計)

カラム温度 : 40

溶離液 : テトラヒドロフラン (THF)

流速 : 1.0 mL / 分

注入量 : 100 μL (試料濃度 0.4 質量%のテトラヒドロフラン溶液)

標準試料 : 下記の標準ポリスチレンを用いて検量線を作成した。

【0062】

(標準ポリスチレン)

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-1000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-2500」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン A-5000」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-1」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-2」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-4」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-10」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-20」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-40」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-80」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-128」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-288」

東ソー株式会社製「TSK gel 標準ポリスチレン F-550」

【0063】

[接着性の評価方法]

< 接着性の評価 1 - 初期接着強度 >

温度 23 、湿度 50 ± 5 % に調整された恒温恒湿室にて、100 μm 厚みのコロナ処理 P E T に、50 μm 厚みパーコーターを使用して、100 で溶融した、実施例及び比較例で得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を全面塗布して、コロナ処理 P E T と貼り合わせたものを温度 23 、湿度 50 ± 5 % の条件下で 1 i n c h 幅にカットして、テンシロン（オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機「R T C 1210A」）を使用して、クロスヘッド速度；200 mm / 分の条件で初期接着強度（N / i n c h）を測定した。なお、初期接着強度は湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を全面塗布してから 1 分後、10 分後、30 分後にそれぞれ測定した。

10

【 0 0 6 4 】

< 接着性の評価 2 >

温度 23 、湿度 50 ± 5 % に調整された恒温恒湿室にて透湿フィルム（株式会社加平製「V E N T E X」）に、グラビアコーターを使用して、100 で溶融した、実施例及び比較例で得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物を 17.5 ± 5 g / m² となるように間欠塗布し、ポリエステル生地と貼り合わせたものを温度 23 、湿度 50 ± 5 % の条件下で 24 時間熟成させ加工布を得た。この加工布を 1 i n c h 幅にカットし、テンシロン（オリエンテック株式会社製テンシロン万能試験機「R T C 1210A」）を使用して、クロスヘッド速度；200 mm / 分の条件で剥離強度（k g / i n c h）を測定した。

20

【 0 0 6 5 】

[風合いの評価方法]

上記 [接着性の評価 2] で得られた加工布を手で折り曲げた際の柔軟性により以下のよう

「 5 」；柔軟性に富む。

「 4 」；十分に柔軟性を感じる。

「 3 」；やや柔軟性がある。

「 2 」；柔軟性が劣る。

「 1 」；硬い。

【 0 0 6 6 】

30

【表 1】

表 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ウレタンプレポリマー (i) の種類	(i-1)	(i-2)	(i-3)	(i-4)	(i-5)
接着性の評価					
初期接着強度					
1 分後	2.5	3.5	3.0	5.0	4.5
10 分後	5.5	4.5	5.0	7.5	8.0
30 分後 (N / i n c h)	8.5	9.0	8.5	10.0	12.0
剥離強度 (k g / i n c h)	0.92	0.9	0.94	0.9	0.95
風合いの評価	5	5	5	5	5

40

【 0 0 6 7 】

50

【表 2】

表 2	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ウレタンプレポリマー (i) の種類	(i-6)	(i-7)	(i-8)
接着性の評価			
初期接着強度			
1分後	3.5	4.0	4.5
10分後	6.5	7.6	8.5
30分後 (N/inch)	10.0	12.0	10.0
剥離強度 (kg/inch)	1.02	1.1	1.2
風合いの評価	4	4	4

10

【0068】

【表 3】

表 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ウレタンプレポリマー (i) の種類	(iR-1)	(iR-2)	(R-3)
接着性の評価			
初期接着強度			
1分後	1.0	3.0	2.0
10分後	3.5	5.0	3.5
30分後 (N/inch)	5.0	8.0	4.5
剥離強度 (kg/inch)	0.8	0.82	0.72
風合いの評価	2	1	3

20

30

【0069】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト樹脂組成物は、バイオマス度が高く、かつ、優れた接着性、及び、風合いを有することが分かった。

40

【0070】

一方、比較例 1 は、成分 (a2) 及び (a3) を用いない態様であるが、接着性、及び、風合いが不良であった。

【0071】

比較例 2 は、成分 (a2) を用いない態様であるが、接着性、及び、風合いが不良であった。

【0072】

比較例 3 は、成分 (a3) を用いない態様であるが、接着性、及び、風合いが不良であった。

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I		
C 0 8 G	18/42 (2006.01)	C 0 8 G	18/42	0 0 2
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	D
B 3 2 B	27/40 (2006.01)	B 3 2 B	27/40	

(56)参考文献

国際公開第 2 0 2 1 / 0 8 4 9 5 5 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 6 - 1 1 3 5 5 1 (J P , A)
 特開 2 0 1 3 - 1 6 3 7 0 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 0 8 2 3 6 6 (J P , A)
 特開 2 0 2 2 - 1 6 1 0 6 2 (J P , A)
 特開 2 0 1 7 - 0 1 4 3 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 1 5 - 0 6 3 5 7 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 0 6 3 5 1 0 (J P , A)
 特開 2 0 2 1 - 0 9 8 7 7 6 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 6 5 9 2 1 (W O , A 1)
 米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 0 0 9 5 8 1 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G 1 8 / 0 0 - 1 8 / 8 7
 7 1 / 0 0 - 7 1 / 0 4
 C 0 9 J 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
 9 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
 B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0