

(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2006-183000  
(P2006-183000A)

(43) 公開日 平成18年7月13日(2006.7.13)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 175/04 (2006.01)</b>	C09J 175/04	4J004
<b>C08G 18/10 (2006.01)</b>	C08G 18/10	4J034
<b>C08G 18/62 (2006.01)</b>	C08G 18/62	4J040
<b>C09J 7/00 (2006.01)</b>	C09J 7/00	
<b>C09J 123/26 (2006.01)</b>	C09J 123/26	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-381024 (P2004-381024)	(71) 出願人	000002288
(22) 出願日	平成16年12月28日 (2004.12.28)		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
		(72) 発明者	島田 哲也
			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)	4J004 AA07 AA14 AB03 AB04 BA02
			4J034 DA01 DA03 DA05 DB03 DB04
			DB07 DC50 DP06 DP12 HA01
			HA06 HA07 RA08
			4J040 BA172 BA202 CA03 DA15 DK012
			EB032 EF101 EF28 GA05 GA07
			GA19 JA07 JA08 JA09 JB01
			JB02 KA26 LA01 LA02 LA06
			LA08 MB03 PA23

(54) 【発明の名称】 反応性ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

【課題】 ポリオレフィン系基材へのホットメルト接着剤の使用において、初期接着力（室温）にも優れ、反応硬化後は高温（80）においても優れた接着力を示す反応性ホットメルト接着剤を提供することである。

【解決手段】

末端二重結合を有するポリオレフィン（a0）の末端二重結合が、カルボキシル基、水酸基、1級アミノ基および2級アミノ基から選ばれる1種以上の官能基を有する末端基に変性されて得られるポリオレフィン樹脂（a）を、ポリイソシアネート（b）と反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有する反応性ホットメルト接着剤。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

末端二重結合を有するポリオレフィン ( a 0 ) の末端二重結合が、カルボキシル基、水酸基、1級アミノ基および2級アミノ基から選ばれる1種以上の官能基を有する末端基に変性されて得られるポリオレフィン樹脂 ( a ) を、ポリイソシアネート ( b ) と反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有する反応性ホットメルト接着剤。

**【請求項 2】**

( a 0 ) が高分子量ポリオレフィンを熱減成して得られる数平均分子量 8 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 の低分子量ポリオレフィンである請求項 1 記載の反応性ホットメルト接着剤。

**【請求項 3】**

( a 0 ) の 1 分子当たりの末端二重結合の平均数が 1 . 0 ~ 2 . 0 個である請求項 1 または 2 記載の反応性ホットメルト接着剤。

**【請求項 4】**

シート状、フィルム状、粉末状またはペレット状である請求項 1 ~ 3 のいずれか記載の接着剤。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の接着剤を硬化させてなる硬化物。

**【請求項 6】**

請求項 1 ~ 4 のいずれか記載の接着剤で被着体を接着させてなる接着体。

**【請求項 7】**

被着体の少なくとも一方がポリオレフィン系基材である請求項 6 記載の接着体。

10

20

30

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【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、ウレタンプレポリマーを含有する反応性ホットメルト接着剤に関する。

**【背景技術】****【0002】**

50

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。これらのうち、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。また、被着体としてのポリオレフィン系基材は、低コスト、加工性、燃焼時に有害物質が生成しない点等で有用であるが、表面エネルギーが低いため接着が困難な基材である。

従来、ポリオレフィン系基材の接着性に優れた反応性ホットメルト接着剤として、ポリエチレンブチレンポリオールとポリイソシアネートからなるウレタンプレポリマーと、オレフィン樹脂及び/又は粘着付与樹脂からなるものが知られている(例えば、特許文献1)。

【特許文献1】特開平11-323301号公報

10

【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、従来の反応性ホットメルト接着剤では、ポリオレフィン系基材への室温における接着力は優れるが、高温(80~100)では耐熱性が不十分なため、高温での接着力及び耐熱クリープ性に劣る問題があった。

本発明の目的は、耐熱性の向上と耐熱クリープ性を向上させた高温におけるポリオレフィン系基材への接着力に優れた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】

20

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、末端二重結合を有するポリオレフィン(a0)の末端二重結合が、カルボキシル基、水酸基、1級アミノ基および2級アミノ基から選ばれる1種以上の官能基を有する末端基に変性されて得られるポリオレフィン樹脂(a)を、ポリイソシアネート(b)と反応させて得られるウレタンプレポリマーを含有する反応性ホットメルト接着剤;該接着剤を硬化させてなる硬化物;該接着剤で接着されてなる接着体である。

【発明の効果】

【0005】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、ポリオレフィン系基材への適用において、従来のポリエチレンブチレンポリオールのプレポリマーとオレフィン樹脂及び/又は粘着付与樹脂からなる反応性ホットメルト接着剤に比べ、高温(80~100)の接着力及び耐熱クリープ性に優れるという効果を奏する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明における末端二重結合を有するポリオレフィン(a0)とは、1分子当たりの平均で末端二重結合を少なくとも0.6個有するポリオレフィンであり、末端のみに二重結合を有するポリオレフィンと末端以外にも二重結合を有するポリオレフィンが含まれる。

好ましいのは、ホットメルト接着剤の接着性の観点から、末端のみに二重結合を有するポリオレフィンである。

末端以外に含まれる二重結合としては、主鎖(最も分子量の大きな直鎖を主鎖とする)のペンダント基もしくは主鎖そのものに含まれる二重結合、および主鎖から枝分かれした短鎖(グラフト鎖など)の末端に含まれる二重結合などが挙げられる。

40

(a0)の1分子当たりの末端二重結合の平均数は、ホットメルト接着剤の熱安定性の観点から、好ましくは1.0~2.0個、より好ましくは1.1~2.0個、とくに好ましくは1.3~2.0個、最も好ましくは1.5~2.0個である。

(a0)が、末端以外にも二重結合を有する場合の、末端以外の二重結合の平均数は、ホットメルト接着剤の熱安定性の観点から、好ましくは5.0個以下、より好ましくは4.0個以下、とくに好ましくは2.0個以下である。

1分子当たりの二重結合の平均数の基準となる数平均分子量はゲルパーミュエーションクロマトグラフィー(GPC、ポリスチレン基準)によって測定されるものである。

50

また、(a0)の主鎖の平均炭素数1,000個当たりの二重結合はホットメルト接着剤の耐熱性の観点から好ましくは1~40個、より好ましくは2~30個、特に好ましくは4~20個である。

【0007】

(a0)を構成するオレフィンとしては、アルケンおよびアルカジエンなどの炭素数2~30のオレフィンが挙げられる。

アルケンとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン及び1-ドデセン等が挙げられる。

アルカジエンとしては1,3-ブタジエン、1,4-ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン及び1,11-ドデカジエン等が挙げられる。

オレフィンのうち、好ましいのは炭素数2~12、さらに好ましいのは炭素数2~10のアルケン、アルカジエンのうち、好ましいのは炭素数4~18、さらに好ましいのは炭素数4~8のアルカジエンであり、特にアルケンのうちのエチレン、プロピレンおよび1-ブテン、アルカジエンのうちの1,3-ブタジエン、並びにこれらのうちの2種以上の併用が好ましい。

アルケンとアルカジエンの併用の場合のアルケン/アルカジエンのモル比は、好ましくは50~99.9/0.1~50、より好ましくは60~99/1~40である。

【0008】

(a0)の軟化点は、ホットメルト接着剤の溶融性の観点から0~170が好ましく、より好ましくは20~160であり、特に好ましくは40~150であり、最も好ましくは60~140である。さらに(a0)は接着性の観点から非晶質であるのが好ましい。本発明における軟化点はJIS K6863に従い環球法により測定される。

【0009】

(a0)は、重合法又は熱減成法によって得ることができる。

重合法で得られる(a0)は、オレフィンの1種又は2種以上の混合物の(共)重合(重合又は共重合を意味する。以下同様。)によって得られるポリオレフィンである。

熱減成法で得られる(a0)は、オレフィンの1種又は2種以上の混合物の(共)重合によって得られる高分子量のポリオレフィンの熱減成によって得られるポリオレフィンである。

【0010】

重合法による(a0)は公知の方法で製造でき、例えば、ラジカル触媒、金属酸化物触媒、チーグラ触媒及びチーグラ-ナッタ触媒等の存在下で上記オレフィンを(共)重合させる方法等により得ることができる。

ラジカル触媒としては、公知のもの、例えばジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルベンゾエート、デカノールパーオキシド、ラウリルパーオキシド、パーオキシジ-カーボネートエステル、アゾ化合物等、及び-アルミナ担体に酸化モリブデンを付着させたもの等が挙げられる。

金属酸化物触媒としては、シリカ-アルミナ担体に酸化クロムを付着させたもの等が挙げられる。

チーグラ触媒およびチーグラ-ナッタ触媒としては、 $(C_2H_5)_3Al-TiCl_4$ 等が挙げられる。

【0011】

重合法による(a0)の数平均分子量(以下、Mnと略記、GPCによる測定)はホットメルト接着剤の耐熱性の観点から好ましくは800~50,000、より好ましくは1,000~30,000、特に好ましくは1,200~10,000である。

【0012】

熱減成法による(a0)は公知の方法、例えば、特開平3-62804号公報、日本化学会誌[192頁(1975)村田勝英、牧野忠彦]に詳細に記載された方法で製造できる。

熱減成に用いられる高分子量ポリオレフィンのMnは、(a0)よりも高分子量であっ

10

20

30

40

50

て、好ましくは2,000~1,000,000である。

熱減成法による(a0)のMnはホットメルト接着剤の耐熱性の観点から好ましくは800~50,000、より好ましくは900~8000、特に好ましくは1,000~6000である。上記(a0)の製造法の内、二重結合への官能基の導入のしやすさ、及び入手のしやすさの点で、熱減成法による(a0)が好ましい。

#### 【0013】

本発明におけるポリオレフィン樹脂(a)は、(a0)の末端二重結合を、カルボキシル基、水酸基、1級アミノ基および2級アミノ基からなる群から選ばれる1種以上の官能基を有する末端基に変性されたポリオレフィン樹脂である。

(a0)が末端以外に二重結合を有する場合、それらの一部または全てが上記カルボキシル基等を有する基に変性されたポリオレフィン樹脂も、本発明における(a)に含まれる。

(a)のうち好ましいのは末端のみに二重結合を有する(a0)を変性して得られる(a)である。

(a)としては、例えば以下の(a1)~(a4)が挙げられる。

#### 【0014】

(a1)カルボキシル基を有する末端基に変性されたポリオレフィン樹脂；

(a1)としては、(a0)の末端二重結合を、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体(酸無水物および、  
 - ジカルボン酸の低級アルキルモノエステル。以下、同様。  
 )で変性したポリオレフィン樹脂(a1-1)、該(a1-1)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性したポリオレフィン樹脂(a1-2)、(a0)を酸化又はヒドロホルミル化変性したポリオレフィン樹脂(a1-3)、該(a1-3)をラクタム又はアミノカルボン酸で二次変性した構造を有するポリオレフィン樹脂(a1-4)及びこれらの2種以上の混合物等が挙げられる。

#### 【0015】

(a1-1)の製造で使用できる、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体としては、炭素数3~12のカルボン酸、例えばモノカルボン酸[(メタ)アクリル酸等]、ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等)、これらの無水物およびアルキル(炭素数1~4)モノエステル[マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノエチル等]が挙げられる。

これらのうち(a0)との反応性の観点から好ましいのは、ジカルボン酸、およびジカルボン酸無水物、より好ましいのはマレイン酸、無水マレイン酸およびフマル酸、とくに好ましいのはマレイン酸および無水マレイン酸である。

#### 【0016】

、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体の使用量は、(a0)の質量に基づき、ホットメルト接着剤の耐熱性の観点から好ましくは、0.5~40%(以下において、特に限定しない限り、%は質量%を表す)、より好ましくは1~30%、特に好ましくは2~20%である。

、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体による(a0)の変性は公知の方法、例えば、(a0)の末端二重結合に、溶液法又は熔融法のいずれかの方法で、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を熱的に付加(エン反応)させることにより行うことができる。

#### 【0017】

溶液法としては、キシレンおよびトルエン等の炭化水素系溶媒の存在下、(a0)に、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230で反応させる方法等が挙げられる。

熔融法としては、(a0)を加熱熔融した後に、  
 - 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230で反応させる方法等が挙げられる。

これらの方法のうち、反応の均一性の観点から好ましいのは溶液法である。

10

20

30

40

50

## 【0018】

(a1-2)は、(a1-1)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性することにより得られる。

ラクタムとしては、炭素数6~12(好ましくは6~8、より好ましくは6)のラクタム、例えば、カプロラクタム、エナントラクタム、ウンデカノラクタム及びラウロラクタムが挙げられる。

アミノカルボン酸としては、炭素数2~12(好ましくは4~12、より好ましくは6~12)のアミノカルボン酸、例えば、アミノ酸(グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニンなど)、 $\alpha$ -アミノカプロン酸、 $\alpha$ -アミノエナント酸、 $\alpha$ -アミノカプリル酸、 $\alpha$ -アミノペルゴン酸、 $\alpha$ -アミノカプリン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸が挙げられる。 10

これらのうち、二次変性の反応性の観点から好ましいのは、グリシン、ロイシン、カプロラクタム、ラウロラクタム、 $\alpha$ -アミノカプリル酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸、より好ましいのはカプロラクタム、ラウロラクタム、 $\alpha$ -アミノカプリル酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸、特に好ましいのはカプロラクタム及び12-アミノドデカン酸である。

ラクタムまたはアミノカルボン酸の使用量は、ホットメル트의耐熱性の観点から好ましくは、 $\alpha$ -不飽和カルボン酸もしくはその誘導体1当量当たり、ラクタムまたはアミノカルボン酸が0.1~20当量、さらに好ましくは0.3~15当量、特に好ましくは0.5~10当量である。 20

## 【0019】

(a1-2)の製造方法としては、公知の方法、例えば、(a1-1)を加熱溶解した後に、ラクタムまたはアミノカルボン酸を加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230℃で反応させる方法が挙げられる。

## 【0020】

(a1-3)は、(a0)を酸素及び/又はオゾンにより酸化またはオキシ法によりヒドロホルミル化してカルボキシル基を導入することにより得られる。

酸化によるカルボキシル基の導入は、公知の方法、例えば、米国特許第3,692,877号明細書記載の方法で行うことができる。ヒドロホルミル化によるカルボキシル基の導入は、公知の方法、例えば、Macromolecules, Vol. 31, 5943 30  
頁記載の方法で行うことができる。

## 【0021】

(a1-4)は、(a1-3)をラクタムまたはアミノカルボン酸で二次変性することにより得られる。

ラクタムおよびアミノカルボン酸としては、(a1-2)で例示したものが挙げられ、その使用量及び変性方法も同様である。

## 【0022】

また、(a1)の酸価は、ホットメルト接着剤の耐熱性の観点から好ましくは、4~280(mg KOH/g、以下、数値のみを記載する。)、より好ましくは4~100、特に好ましくは5~50である。 40

## 【0023】

(a2)水酸基を有する末端基に変性されたポリオレフィン樹脂；

(a2)としては、例えば(a1)のヒドロキシルアミン変性物などが挙げられる。

ヒドロキシルアミンとしては、炭素数2~12のヒドロキシルアミン、例えば2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

これらのうち、変性のしやすさの観点から好ましいのは、2-アミノエタノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、より好ましいのは、2-アミノエタノール、4-アミノブタノール、特に好ましいのは2-アミノエタノ 50

ールである。

(a2)の水酸基価は、ホットメルトの耐熱性の観点から、好ましくは4~280、より好ましくは4~100、特に好ましくは5~50である。

【0024】

ヒドロキシルアミンによる(a1)の変性は公知の方法、例えば、(a1)を加熱溶解した後に、ヒドロキシルアミンを加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230で反応させる方法が挙げられる。ヒドロキシルアミンの仕込量は、(a1)の酸価から計算されるカルボキシル基の当量に対するヒドロキシルアミンの当量が0.1~3.0、好ましくは0.5~2.0、さらに好ましくは1.0~1.5となるような量である。

【0025】

(a3)1級または2級アミノ基を有する末端基に変性されたポリオレフィン樹脂；

(a3)としては、(a1)のジアミン変性物などが挙げられる。

ジアミンとしては、炭素数2~20のジアミン、たとえば脂肪族ジアミン(エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン及びデカメチレンジアミンなどのアルキレンジアミン)、脂環式ジアミン(ジシクロヘキシルメタンジアミン及びイソホロンジアミンなど)、芳香(脂肪)族ジアミン(フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン及びジフェニルエーテルジアミンなど)等が挙げられる。

これらのうち、変性のしやすさの観点から好ましいのは、脂肪族ジアミン、より好ましいのは、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びヘプタメチレンジアミン、特に好ましいのはエチレンジアミンである。

(a3)のアミン価は、ホットメルトの耐熱性の観点から、好ましくは4~280(mg KOH/g、以下、数値のみを記載する。)、さらに好ましくは4~100、特に好ましくは5~50である。

【0026】

ジアミンによる(a1)の変性は公知の方法、例えば、(a1)を加熱溶解した後に、ジアミンを加え、窒素等の不活性ガス雰囲気中170~230で反応させる方法が挙げられる。ジアミンの仕込量は、(a1)の酸価から計算されるカルボキシル基の当量に対するジアミン(1級アミノ基1個が1当量)の当量が0.1~3.0、好ましくは0.5~2.0、さらに好ましくは1.0~1.5となるような量である。

【0027】

(a1)~(a3)の内、ポリイソシアネート(b)との反応性の観点から、好ましいのは(a2)である。これらは1種又は2種以上混合して使用できる。

【0028】

ホットメルト接着剤の塗工性の観点から、(a1)、(a2)及び(a3)のMnは、好ましくは800~50,000、より好ましくは900~30,000、特に好ましくは1,000~10,000である。

【0029】

本発明において、ポリイソシアネート(b)としては炭素数(イソシアネート基中の炭素を除く、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。

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'-ジイソシアナトビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジイソシアナトビフェニル、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

10

20

30

40

50

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。

【0030】

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。

10

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-ノルボルナンジイソシアネート等が挙げられる。

【0031】

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)、*m*-及び/又は*p*-トリ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、ビウレット変性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。

20

これらの内で好ましいのは、IPDI、TDI、XDI及びTM XD Iであり、特に好ましいのは、HDI及びMDIである。

【0032】

本発明におけるウレタンプレポリマーの製造において、(a)の官能基(カルボキシル基、水酸基、1級アミノ基および/または2級アミノ基)と(b)のイソシアネート基(以下、NCO基と略記)の当量比(a)/(b)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。(b)を過剰にすることによりNCO基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。

30

【0033】

本発明におけるウレタンプレポリマーにはホットメルト接着剤のオレフィン基材との接着力および初期凝集力を向上させるため、ウレタンプレポリマー製造工程において、(a)以外に、NCO基と反応する成分として、他の成分を含有させることができる。他の成分としては例えば従来から公知のポリオール(c)が挙げられる。

(c)としては例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、重合体ポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油系ポリオール、アクリルポリオールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

40

これらの中で好ましいものはオレフィン接着力の観点からポリオレフィンポリオールであり、さらに好ましくはポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール、及び水素化ポリイソプレンポリオールである。(c)のMnは、通常500~20,000、好ましくは500~10,000、より好ましくは1,000~3,000である。

【0034】

(c)を添加する場合、配合量は(a)+(b)の質量に対して0.01~80%が好ましく、さらに好ましくは0.1~60%、特に好ましくは1~50%である。

【0035】

50



本発明におけるウレタンプレポリマーの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粘着性付与樹脂(d)を含有させることができる。

(d)としては、例えばロジン、ロジン誘導体樹脂(例えば、重合ロジン、ロジンエステルなど。Mn200~1,000)、テルペン系樹脂[例えば、ピネン、ピネン、リモネン等の(共)重合体およびこれらのフェノール変性体等。Mn300~1300]、クマロン-インデン樹脂、石油樹脂[例えば、C5留分、C9留分、C5/C9留分、ジシクロペンタジエン等の(共)重合体。Mn300~1200]、スチレン系樹脂[例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等の(共)重合体でMnが200~1,500]、キシレン系樹脂(例えば、キシレンホルムアルデヒド樹脂等。Mn300~3,000)、フェノール系樹脂(例えば、フェノールキシレンホルムアルデヒド樹脂等。Mn300~3,000)およびこれらの樹脂の水素化体から選ばれる1種以上の樹脂が挙げられる。これらのうち好ましいものは、熱安定性、臭気および色相の観点から、ロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂、石油樹脂およびこれらの水素化体であり、特に好ましいものはロジンの水素化体、ロジンジオール、C9留分、C5/C9留分の(共)重合石油樹脂の水素化体、ジシクロペンタジエン系の(共)重合石油樹脂の水素化体である。

10

#### 【0036】

(d)を添加する場合、配合量は(a)+(b)+(c)の質量に対して0.01~100%が好ましく、さらに好ましくは0.1~90%特に好ましくは1~80%である。

(d)がカルボキシル基、水酸基、1級アミノ基もしくは2級アミノ基を有する場合、(d)をウレタンプレポリマー製造工程で添加することにより、ウレタンプレポリマーに組み込むこともできる。

20

#### 【0037】

本発明におけるホットメルト接着剤中のNCO基の含有量は、好ましくは0.2~10%であり、より好ましくは0.5~5.0%である。0.2%以上であると塗工後のホットメルトの耐熱性が良好となり、10%以下であると加熱溶融時の溶融粘度の熱安定性が良好となる。

#### 【0038】

また、本発明のホットメルト接着剤は、ウレタンプレポリマーの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(e)を添加することができる。

30

軟化剤(e)としては、プロセスオイル、可塑剤、液状ゴム、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、使用時に溶融し、ホットメルト接着剤の溶融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1~100mm<sup>2</sup>/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(以下、Mwと略記、GPC法で測定)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および等が挙げられる。

40

液状ゴムとしては、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、液状ポリイソプレン及びこれらの水素化物が挙げられる。

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、フィッシュアトロプッシュワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス等が挙げられる。

これらの軟化剤のうち好ましいものは、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、水素化液状ポリブタジエンおよび水素化液状ポリイソプレンである。

#### 【0039】

軟化剤(e)を添加する場合、配合量はウレタンプレポリマーの質量に対して0.01~30%が好ましく、より好ましくは0.1~25%特に好ましくは1~20%である。

50

## 【0040】

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。  
反応条件としては例えば

(1) ; (a) および (b) 、並びに必要により (c) 、(d) 、(e) 、ウレタン化触媒および / または有機溶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 の温度で反応させ、必要により有機溶媒を留去する方法。

(2) ; (a) および (b) 、並びに必要により (c) 、(d) 、(e) および / またはウレタン化触媒を、高粘度用連続混合装置 (例えば、二軸エクスクルーダー等) 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。

工業的に好ましいのは (1) の方法であり、樹脂劣化を防ぐため窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

## 【0041】

ウレタン化触媒としては、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、ジブチルチンマレーン等 ]、鉛系触媒 [ オレイン酸鉛、2 - 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、ジアザビシクロアルケン類 [ 1, 8 - ジアザビシクロ [ 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。

## 【0042】

ウレタン化触媒の使用量は、(b) 、並びに (b) と反応しうる成分 [ (a) 、(c) 、および水酸基などを有する (d) ] の合計質量を基準として、好ましくは 1% 以下、より好ましくは 0.05% 以下、特に好ましくは 0.01% 以下である。1% 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。

## 【0043】

本発明のホットメルト接着剤には、ウレタンプレポリマーに、必要に応じてさらに他の添加剤 (f) を含有させることができる。

(f) としては、酸化防止剤 { ヒンダードフェノール系化合物 [ 例えばペンタエリスチル - テトラキス [ 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート ]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート等 ]、リン系化合物 [ 例えばトリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスファイト等 ]、イオウ系化合物 [ 例えばペンタエリスチル - テトラキス (3 - ラウリルチオプロピオネート)、ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート等 ] 等 } ; 紫外線吸収剤 { ベンゾトリアゾール系化合物 [ 例えば 2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール等 ] 等 } ; 光安定剤 { ヒンダードアミン系化合物 [ 例えば (ビス - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート等 ] 等 } ; 吸着剤 (例えばアルミナ、シリカゲル、モレキュラーシーブ等) ; 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

10

20

30

40

50

ば、カルボキシル変性シリコーンオイル、ヒドロキシル変性シリコーンオイル等)；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)；香料等が挙げられる。

【0044】

他の添加剤(f)を添加する場合、これらの添加剤の配合量は、ウレタンプレポリマーの質量に基づいて、酸化防止剤、紫外線吸収剤および光安定剤は0.01~5%が好ましく、さらに好ましくは0.1~3%である。

また、吸着剤、充填剤、核剤、滑剤、離型剤、難燃剤は、0.01~40%が好ましく、さらに好ましくは0.1~15%である。

また、顔料、染料および香料では、0.005~2%が好ましく、より好ましくは0.01~1%である。 10

【0045】

本発明の反応性ホットメルト接着剤の軟化点は、好ましくは20~120、より好ましくは30~110である。

【0046】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、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る。成形にはペレタイザー、粉碎器、押し出し機等が用いられる。

本発明の反応性ホットメルト接着剤はポリオレフィン系基材(ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン板、ポリプロピレンフィルム等)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。 20

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。

【0047】

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、リバースロール等)、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。

前者のアプリケーションターの場合、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ことができる。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。 30

後者の押出機の場合、被着体の一方又は両方に押出し、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。

【0048】

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/m<sup>2</sup>である。 40

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 50

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。

#### 【0049】

本発明の反応性ホットメルト接着剤の硬化反応は、含有するイソシアネートと空気中の水分との反応が引き金となって始まる。硬化温度は通常5℃以上であり、好ましくは10～100℃である。湿度条件は好ましくは20～100%RHであり、特に好ましくは30～80%RHである。硬化時間は数分～200時間である。

このようにして得られる硬化物は硬化物性が良好であり耐熱性に優れる。

10

#### 【実施例】

#### 【0050】

以下、実施例および製造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。実施例および製造例中の「部」は質量部を示す。

#### 【0051】

##### 製造例1

温度制御装置、攪拌装置及び投入口を備えたセパラブルフラスコに「ユカタック-K8」（垂井化学社製；ポリプロピレン、1分子中の平均末端二重結合数＝約1.2、Mn＝6,000、軟化点100℃）[A0]を300.0部仕込み、系内を窒素で置換し、原料が溶融して攪拌できるようになってから攪拌を開始して、無水マレイン酸10.8部を投入口から投入し、窒素雰囲気下のもと210℃まで昇温し、210℃で8時間反応させた。133Pa以下の減圧下で未反応物を除去し、酸価を測定し、反応の終点を確認した（酸価は0.1であった）。次に100℃まで冷却後、キシレン200部及び2-アミノエタノール3.0部を投入口より投入し、140℃まで昇温し、140℃で2時間反応させた。その後、180℃まで昇温し、133Pa以下の減圧下でキシレン及び未反応物を除去した。その結果、酸価＝0.1、水酸基価＝8.6のヒドロキシル基含有ポリオレフィン系樹脂[A1]を得た。[A1]のIR測定でイミド基が確認され、未反応物がないことから、このヒドロキシル基はイミド化によるものであることが確認できた。

20

Mnの測定条件は以下の通りである（以下、Mnは同じ条件で測定するものである）。

30

装置：高温ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

溶媒：オルトジクロロベンゼン

基準物質：ポリスチレン

サンプル濃度：3mg/ml

カラム固定相：PLgel MIXED-B

カラム温度：135℃

#### 【0052】

##### 製造例2

温度制御装置、攪拌装置及び投入口を備えたセパラブルフラスコに「レックスタックRT2585」（ハンツマン社製；非晶質エチレン-プロピレン共重合体）を熱減成（窒素ガス通気下、常圧、360×80分にて実施）して得られた低分子量ポリオレフィン（1分子中の平均末端二重結合数＝約1.8、Mn4000、軟化点95℃）300.0部を仕込み、無水マレイン酸を22.5部、2-アミノエタノールを4.0部とした以外は製造例1と同様に反応させた。その結果、酸価＝0.2、水酸基価＝19.8のヒドロキシル基含有ポリオレフィン系樹脂[A2]を得た。

40

#### 【0053】

##### 実施例1

温度制御装置、攪拌装置付きのセパラブルフラスコに[A1]を100部、粘着性付与樹脂（エクソンモービル社製；エスコレッツE5380）[D1]を40部仕込み、120

50

で溶融混合後、減圧脱水（120、133 Pa、1時間）した。さらにトルエン100部を仕込み窒素雰囲気下でポリイソシアネート（MDI）[B1]を3.8部投入し、100で4時間熟成後、120で133 Pa以下の減圧下でトルエンを除去し、本発明のホットメルト接着剤（NCO基%：0.4%、130 溶融粘度：13,000 mPa・s）を得た。

【0054】

実施例2～5、比較例1～3

表1に示されるような組み合わせ及び質量部で、[B1]以外の原料を仕込み、実施例1と同様に120で減圧脱水しトルエンを仕込み後、所定量の[B1]を仕込み、実施例1と同じ条件にて反応させてから脱溶剤を行い、本発明のホットメルト接着剤及び比較のホットメルト接着剤をそれぞれ得た。

【0055】

【表1】

原料成分	試料	実施例				比較例		
		1	2	3	4	1	2	3
水酸基を導入した ポリオレフィン樹脂(a2)	[A1]	100	80					
	[A2]			100	80			
ポリイソシアネート(b)	[B1]	3.8	7.5	8.8	11.5	11.1	8.9	11.1
ポリオール(c)	[C1]		20		20	50	40	
	[C2]							50
粘着性付与樹脂(d)	[D1]	40	80	80	80	130	80	80
ポリオレフィン	[A0]						100	50
NCO基%		0.44	0.67	0.78	1.00	0.98	0.65	0.98

[C1]：出光興産製 エポール（水素化ポリイソブレンジオール；水酸基価50）

[C2]：三菱化学製 ポリテールHA（水素化ポリブタジエンジオール（＝ポリエチレンブチレンポリオール）；水酸基価50）

上記実施例および比較例で得られたホットメルト接着剤を用いて以下の評価を行った。その結果を表2に示した。

【0056】

< 評価方法 >

1) 溶融粘度；評価するホットメルト接着剤を130で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) 初期接着力；評価するホットメルト接着剤を各々、プレス成形機を用いて（温度130）、厚さ100μmのフィルム状に成形した。得られたフィルムを被着体のOPPシート（二軸延伸ポリプロピレンフィルム、厚さ30μm）の間に挟み込み、温度130、プレス圧98kPa、時間30秒の条件で接着した。23、50%RH雰囲気下で30分放置後、23 雰囲気下でT型剥離強度を測定し、初期接着力とした。

上記の初期接着力は、JIS K6854-1999に準じオートグラフを用いて、引張速度50mm/minの条件で測定した。

3) 硬化後常温接着力；2)と同様にして貼り合わせ、23、50%RH雰囲気下で1週間放置後、2)と同様に23 雰囲気下でT型剥離強度を測定した。

4) 硬化後高温接着力；2)と同様にして貼り合わせ、23、50%RH雰囲気下で1週間放置した後、2)と同様に80 雰囲気下でT型剥離強度を測定した。

5) 硬化後耐熱クリープ性

長さ100mm×幅25mm×厚さ1mmのアルミ板上に、長さ10mm×幅25mm×厚さ50 $\mu$ mのホットメルト接着剤のフィルムを乗せ、更にその上に長さ100mm×幅25mm×厚さ50 $\mu$ mのポリエステルフィルムを配置した後、100、0.1MPaの条件で10秒間圧着して貼り合わせる。23、50%RH雰囲気下で1週間放置後、80%RH雰囲気下で、ポリエステルフィルムを貼り付けたアルミ板を垂直に固定し、ポリエステルフィルムに垂直下方向に1kgのせん断荷重をかけた状態で1時間放置してクリープ量を測定した(単位: mm/h)。

【0057】

【表2】

10

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
1) 溶融粘度 /Pa·s	13	11	10	8	6	8	10
2) 初期接着力 /kg/25mm (破壊状態 ※1)	1.8 (I)	1.2 (I)	1.5 (I)	1.7 (I)	0.9 (I)	1.2 (I)	1.5 (I)
3) 硬化後接着力 /kg/25mm (破壊状態 ※1)	2.1 (II)	2.2 (II)	2.5 (II)	2.3 (II)	1.2 (II)	1.9 (I)	1.6 (II)
4) 硬化後 高温接着力 /kg/25mm	1.5 (II)	1.6 (II)	2.1 (II)	2.0 (II)	0.7 (II)	0.8 (I)	1.0 (II)
5) 硬化後 耐熱クリープ性 /mm/h	1	1	0	0	2	5	3

20

30

- 1 (I) : 接着剤の凝集破壊  
(II) : OPPフィルムと接着剤層との界面破壊

【産業上の利用可能性】

【0058】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン板、ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィン系基材に好適に使用できる。得られた接着体は、食品用フィルム、プラスチック成型品材料、建築材料、自動車内装品用として利用できる。

40