



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0142434
(43) 공개일자 2024년09월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09J 175/06 (2006.01) C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01) C09J 175/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09J 175/06 (2013.01)
C08G 18/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7025316
(22) 출원일자(국제) 2023년01월30일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월26일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002904
(87) 국제공개번호 WO 2023/145942
국제공개일자 2023년08월03일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-013573 2022년01월31일 일본(JP)

(71) 출원인
세키스이가가쿠 교교가부시킴이샤
일본 오사카후 오사카시 기타구 니시템마 2조메
4-4
(72) 발명자
시마무라 가즈요리
일본국 시즈오카현 하마마쓰시 미나미쿠 마쓰시마
쵸 700 세키스이 폴러 가부시킴이샤 내
(74) 대리인
(유)한양특허법인

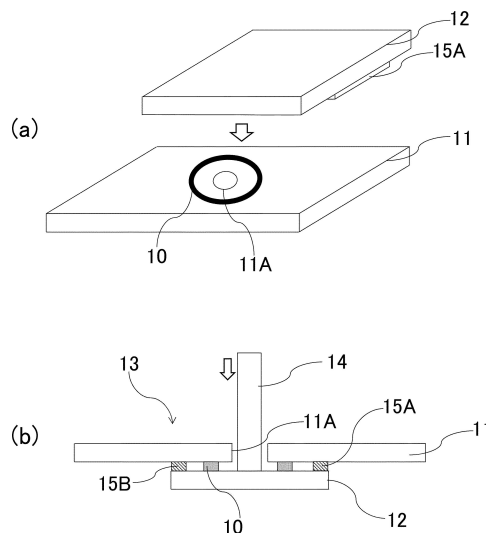
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물, 전자 부품용 접착제 및 경화체

(57) 요약

폴리올 (A)와 폴리이소시아네이트 화합물 (B)의 반응물이며, 또한 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 함유하고, 상기 폴리올 (A)가, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과, 당해 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과는 상이한 폴리올 (a2)를 포함하고, 상기 폴리올 (a2)가, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이며, 초기 PUSH 접착력이 3kgf/cm^2 이상인, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/4238 (2013.01)

C08G 18/44 (2013.01)

C08G 18/7671 (2013.01)

C09J 175/08 (2013.01)

C08G 2170/20 (2013.01)

C09J 2301/304 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올 (A)와 폴리이소시아네이트 화합물 (B)의 반응물이며, 또한 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 함유하고,

상기 폴리올 (A)가, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과, 당해 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과는 상이한 폴리올 (a2)를 포함하고, 상기 폴리올 (a2)가, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이며,

초기 PUSH 접착력이 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 이상인, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)이, 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기를 갖는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 폴리에스테르폴리올이, 직쇄의 폴리올에서 유래하는 구성 단위와 직쇄의 폴리카복실산에서 유래하는 구성 단위를 포함하는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 폴리에스테르폴리올에 있어서, 상기 직쇄의 폴리올이 1,6-헥산디올이며, 또한 상기 직쇄 폴리카복실산이 아디프산 및 세바스산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리카보네이트폴리올이, 탄소수 8 이상의 직쇄 폴리올에서 유래하는 구성 단위를 포함하는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올 (A)에 있어서, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)이 40질량% 이상 70질량% 이하, 폴리올 (a2)가 30질량% 이상 60질량% 이하 함유되는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 7

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리올 (a2)의 수평균 분자량이 2,000 이상 4,000 이하인, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 8

청구항 1 내지 청구항 7 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 실란 커플링제를 함유하는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 실란 커플링제가 방향족 아민계 실란 커플링제를 함유하는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물로 이루어지는, 전자 부품용 접착제.

청구항 11

청구항 1 내지 청구항 10 중 어느 한 항에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 경화체.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물로 이루어지는 전자 부품용 접착제, 및 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 경화체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 스마트폰이나 웨어러블 디바이스 등의 스마트 디바이스의 부품들의 접착이나 조립에는 양면 테이프가 이용되는 경우가 많았다. 그러나, 최근, 스마트 디바이스의 소형화나 곡면화에 따라 접착 면적이 좁아지거나, 복잡한 접착면에 대응하거나 하기 위해 접착제가 사용되게 되어 있다. 스마트 디바이스 등의 휴대 전자 기기는, 휴대하여 가지고 다니기 때문에, 휴대 시 또는 이용 시에 잘못해 떨어뜨려 버리는 일이 있다. 그 때문에, 디바이스의 접착 부분에는, 낙하 시의 충격으로 합착한 부품들이 탈락하지 않도록 내충격성이 요구되고 있다.

[0003] 예를 들면, 특허문헌 1에는, 폴리에스테르폴리올 (A) 및 폴리에테르폴리올 (B)와 이소시아네이트 (C)를 반응시켜 얻을 수 있는 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머 (i), 및 우레탄 프리폴리머 (i)과 비반응의 성분 (ii)를 함유하는 습기 경화형 핫 멜트 접착제 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 2에서는, 폴리에스테르폴리올, 폴리에테르폴리올 및 폴리부타디엔 폴리올을 함유하는 폴리올 성분과 이소시아네이트 성분의 반응물인, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 산화 방지제를 포함하는 습기 경화형 핫 멜트 접착제 조성물이 개시되어 있다. 특허문헌 1, 2에 있어서, 습기 경화형 핫 멜트 접착제 조성물은, 내충격성이 우수한 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 제6778379호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 제6947172호 공보

발명의 내용**해결하려는 과제**

[0005] 그런데, 인체에 닿는 기회가 많은 스마트 디바이스는, 피지, 땀, 또한 화장품이나 자외선 차단제 등의 스킨 케어 제품에 포함되는 화학 약품 등에 접촉되는 경우가 많아, 제품의 내구성을 높이는 관점에서, 전자 부품용 접착제에 내피지성이 요구되는 경우가 있다. 그러나, 특허문헌 1, 2에 기재된 접착제에서는 내충격성과 내피지성을 양립시키는 것이 곤란하다.

[0006] 이에, 본 발명은, 우수한 내충격성과 내피지성을 양립시킬 수 있는 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물, 그리고 이것을 이용한 전자 부품용 접착제 및 경화체를 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자는, 예의 검토한 결과, 특정의 구조를 갖는 우레탄 프리폴리머를 사용하고, 또한 초기 PUSH 접착력을 일정치 이상으로 함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 찾아내고, 이하의 본 발명을 완성시켰다. 본 발명은, 이하의 [1] ~ [19] 를 제공한다.
- [0008] [1] 폴리올 (A)와 폴리이소시아네이트 화합물 (B)의 반응물이며, 또한 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 함유하고,
- [0009] 상기 폴리올 (A)가, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과, 당해 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과는 상이한 폴리올 (a2)를 포함하고, 상기 폴리올 (a2)가, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이며,
- [0010] 초기 PUSH 접착력이 3kgf/cm^2 이상인, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0011] [2] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)이, 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기를 갖는, 상기 [1] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0012] [3] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)이 25℃에서 액상이며, 폴리올 (a2)가 25℃에서 고체인, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0013] [4] 상기 폴리에테르폴리올이, 폴리카복실산과 폴리올의 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올, 및 ε -카프로락톤을 개환 중합하여 얻어지는 폴리- ε -카프로락톤폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나인, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0014] [5] 상기 폴리에스테르폴리올이, 직쇄의 폴리올에서 유래하는 구성 단위와 직쇄의 폴리카복실산에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 상기 [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0015] [6] 상기 직쇄의 폴리올이 양말단에 수산기를 갖는 탄소수 3~12의 지방족 폴리올이며, 직쇄의 폴리카복실산이 양말단에 카복실기를 갖는 탄소수 4~12의 지방족 카복실산인 상기 [5] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0016] [7] 상기 폴리에스테르폴리올에 있어서, 상기 직쇄의 폴리올이 1,6-헥산디올이며, 또한 상기 직쇄 폴리카복실산이 아디프산 및 세바스산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나인 상기 [5] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0017] [8] 상기 폴리카보네이트폴리올이, 탄소수 8 이상의 직쇄 폴리올에서 유래하는 구성 단위를 포함하는, 상기 [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0018] [9] 상기 폴리카보네이트폴리올에 있어서, 상기 탄소수 8 이상의 직쇄 폴리올에서 유래하는 구성 단위가, 폴리히드록시 화합물 유래의 구성 단위 전량 기준으로, 75몰% 이상 100몰% 이하인, 상기 [8] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0019] [10] 상기 폴리카보네이트폴리올은, 에테르 결합을 갖지 않는 폴리히드록시 화합물에서 유래하는 구성 단위가, 카보네이트 결합에 의해 연결된 구조를 갖는 상기 [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0020] [11] 상기 폴리올 (A)에 있어서, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)이 40질량% 이상 70질량% 이하, 폴리올 (a2)가 30질량% 이상 60질량% 이하 함유되는, 상기 [1] ~ [10] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0021] [12] 상기 폴리올 (a2)의 수평균 분자량이 2,000 이상 4,000 이하인 상기 [1] ~ [11] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0022] [13] 추가로 실란 커플링제를 함유하는, 상기 [1] ~ [12] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0023] [14] 실란 커플링제가 방향족 아민계 실란 커플링제를 함유하는, 상기 [13] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.

- [0024] [15] 상기 우레탄 프리폴리머의 함유량이, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물 전량 기준으로, 30질량% 이상 100질량% 이하인, 상기 [1] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물.
- [0025] [16] 상기 [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물로 이루어지는, 전자 부품용 접착제.
- [0026] [17] 상기 [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 경화체.
- [0027] [18] 전자 부품에 대한 상기 [1] ~ [15] 중 어느 하나에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 사용.
- [0028] [19] 전자 부품이 표시 부재를 구성하는 부품인 상기 [18] 에 기재된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 사용.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 의하면, 우수한 내충격성과 내피지성을 양립시키는 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물, 그리고 이것을 이용한 전자 부품용 접착제 및 경화체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 초기 PUSH 접착력의 평가 방법을 나타내는 개략도이며, 도 1(a)가 평면도, 도 1(b)가 측면도이다.
- 도 2가 내충격성의 평가 방법을 나타내는 개략 측면도이다.
- 도 3은 내충격성에서 사용하는 펀치의 개략 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명에 대해서 실시 형태를 참조하면서 설명한다.
- [0032] <우레탄 프리폴리머>
- [0033] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 우레탄 프리폴리머를 함유한다. 우레탄 프리폴리머는, 폴리올 (A)와 폴리이소시아네이트 화합물 (B)의 반응물이며, 이소시아네이트기를 갖는다.
- [0034] 우레탄 프리폴리머는, 이소시아네이트기를 함유함으로써, 수지 조성물에 습기 경화성을 부여할 수 있다. 우레탄 프리폴리머에 함유되는 이소시아네이트기는, 특별히 제한은 없으며, 방향족 이소시아네이트기여도 되고, 지방족 이소시아네이트기여도 되고, 이들을 병용해도 된다. 이들 이소시아네이트기를 병용하는 경우, 우레탄 프리폴리머로서는, 방향족 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머와, 지방족 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 병용해도 되고, 우레탄 프리폴리머는, 1분자 중에 방향족 이소시아네이트기 및 지방족 이소시아네이트기의 양쪽을 갖는 화합물이어도 된다.
- [0035] 또한, 방향족 이소시아네이트기는, 방향족환에 직접 결합한 이소시아네이트기이며, 지방족 이소시아네이트기는, 이소시아네이트기가 지방족의 탄소 원자에 직접 결합한 이소시아네이트기이다. 방향족 이소시아네이트기는, 방향족 이소시아네이트 화합물 유래의 이소시아네이트기이며, 방향족 이소시아네이트 화합물의 상제는 후술하는 대로이다. 지방족 이소시아네이트기는, 지방족 이소시아네이트 화합물 유래의 이소시아네이트기이며, 지방족 이소시아네이트 화합물의 상제는 후술하는 대로이다.
- [0036] 우레탄 프리폴리머는, 방향족 이소시아네이트기를 함유하는 것이 바람직하다. 우레탄 프리폴리머가 방향족 이소시아네이트기를 함유하면, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 습기 경화 후의 접착력(최종 접착력)을 향상시키기 쉬워진다. 또, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 경화체의 내피지성이 향상되어, 피지분에 접촉한 후에도 접착력을 높은 값으로 유지하기 쉬워진다.
- [0037] 우레탄 프리폴리머에 있어서의 이소시아네이트기의 수는, 특별히 한정되지 않지만, 1분자 중에 2개 이상 함유하는 것이 바람직하고, 우레탄 프리폴리머의 양말단에 이소시아네이트기를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0038] 본 발명의 우레탄 프리폴리머는, 폴리올 (A)와 폴리이소시아네이트 화합물 (B)를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 폴리올 (A)는, 수산기를 2개 이상 갖는 화합물이며, 폴리이소시아네이트 화합물 (B)는 2개 이상의 이소시아네이트기를 갖는 화합물이다.
- [0039] 폴리올 화합물 (A)와 폴리이소시아네이트 화합물 (B)의 반응은, 예를 들면, 폴리올 중의 수산기(OH)와 폴리이소시아네이트 화합물 중의 이소시아네이트기(NCO)의 몰비로 $[NCO]/[OH]=1.5\sim 2.5$ 의 범위에서 행해진다.

[0040] [폴리올 (A)]

[0041] 본 발명에 있어서, 폴리올 (A)는, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과는 상이한 폴리올 (a2)를 포함한다. 여기서, 폴리올 (a2)는, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이다. 본 발명에서는, 우레탄 프리폴리머에 있어서의 폴리올 (A)로서, 이상의 특정의 것을 사용함으로써, 우수한 내충격성과 내피지성을 양립시킬 수 있다. 이하, 각 성분에 대해서 상세하게 설명한다.

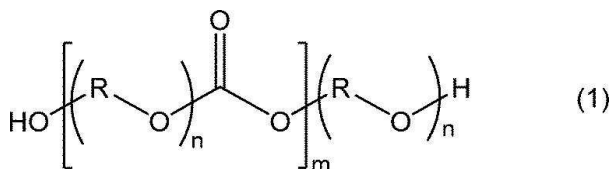
[0042] (폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1))

[0043] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 폴리에테르 골격과, 카보네이트 결합을 갖는다. 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 분자 중에 수산기를 2개 이상 갖는 화합물이다. 또, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 분자 중에 카보네이트 결합을 2개 이상 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에서는, 폴리올 (A)로서, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)을 사용함으로써, 내피지성을 우수한 것으로 하기 쉬워진다.

[0044] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)에 있어서, 폴리에테르 골격은, 전형적으로는 2가의 탄화수소기가 에테르 결합으로 연결된 구조를 갖는다. 2가의 탄화수소기는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 탄소수 2~12, 바람직하게는 탄소수 3~8이다. 또, 2가의 탄화수소기는, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향환을 갖는 방향족 탄화수소기여도 되지만, 지방족 탄화수소기가 바람직하다. 지방족 탄화수소기는, 직쇄여도 되고, 분기를 가져도 되고, 지환 구조를 가져도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다.

[0045] 또, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기를 갖는 것이 바람직하다. 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기를 가짐으로써, 내피지성이나 최종 접착력이 향상되기 쉬워진다. 상기 알킬렌기는, 폴리에테르 골격 중에 포함되는 것이 바람직하고, 폴리에테르 골격에 있어서의 상이한 2가의 탄화수소기가, 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기인 것이 바람직하다. 따라서, 폴리에테르 골격은, 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기가 에테르 결합을 통하여 연결된 구조를 갖는 것이 바람직하고, 알킬렌기로서는, 탄소수 3~5인 것이 보다 바람직하고, 탄소수 4인 것이 가장 바람직하다.

[0046] 또, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 복수의 폴리에테르 골격이, 카보네이트 결합을 통하여 결합된 구조를 가지면 된다. 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 1분자 중에 함유되는 수산기가 2개인 폴리에테르폴리카보네이트디올이 바람직하다. 폴리에테르폴리카보네이트디올은, 수산기를 분자의 양말단에 가지면 된다. 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 구체적으로는, 이하의 식 (1)로 나타내는 화합물인 것이 보다 바람직하다.



[0047]

[0048] 상기 식 (1)에 있어서, R은 탄소수 2~12의 2가의 탄화수소기를 나타내고, n은 2~90의 정수이며, m은 1~35의 정수이다. 또한, 식 (1) 중, 복수의 R은 동일해도 되고, 상이한 것이어도 된다.

[0049] 상기 식 (1)에 있어서, R은, 바람직하게는 탄소수 2~10, 보다 바람직하게는 탄소수 3~8, 더 바람직하게는 탄소수 3~5, 가장 바람직하게는 탄소수 4이다. R은, 지방족 탄화수소기여도 되고, 방향환을 갖는 방향족 탄화수소기여도 되지만, 지방족 탄화수소기가 바람직하고, 지방족 포화 탄화수소기가 보다 바람직하고, 그 중에서도 직쇄이며 탄소수 3~8인 알킬렌기가 더 바람직하다.

[0050] 따라서, 구체적인 바람직한 R로서는, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기를 들 수 있으며, 그 중에서도 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기가 보다 바람직하고, 테트라메틸렌기가 가장 바람직하다. 이들 알킬렌기는 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.

[0051] 상기 (1)에 있어서, n은 2~90이며, 바람직하게는 2~45, 보다 바람직하게는 2~15이며, 더 바람직하게는 2~10이며, 가장 바람직하게는 2~5이다. 또, m은 1~35이며, 바람직하게는 1~15, 보다 바람직하게는 1~10이며, 더 바람직하게는 1~6이며, 가장 바람직하게는 2~6이다.

[0052] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 바람직하게는 폴리옥시알킬렌글리콜을 원료로 하여, 포스젠법, 에스테

르 교환법 등의 공지의 방법에 의해 제조하면 된다. 따라서, 상기한 폴리에테르 골격은, 폴리옥시알킬렌글리콜 유래이면 된다. 폴리옥시알킬렌글리콜의 바람직한 구체예로서는, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에테트라메틸렌에테르글리콜, 프로필렌옥사이드와 테트라히드로푸란의 공중합 폴리에테르글리콜 등을 들 수 있지만, 이들 중에서는, 폴리에테트라메틸렌에테르글리콜(PTMG)이 보다 바람직하다.

[0053] 또한, 폴리옥시알킬렌글리콜은 1종 만을 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0054] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)은, 상온(25℃)에서 액상인 것이 바람직하다. 폴리올 (A)에 있어서, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)을 액상으로 하는 한편, 후술하는 대로, 폴리올 (a2)를 고체로 함으로써, 수지 조성물을 핫 멜트로 하면서, 오픈 타임도 적당히 길어져, 내충격성을 양호하게 하기 쉬워진다.

[0055] 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)의 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 600 이상이며, 바람직하게는 800 이상, 보다 바람직하게는 1,000 이상, 더 바람직하게는 1,500 이상이며, 또, 예를 들면 6,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 보다 바람직하게는 4,000 이하, 더 바람직하게는 3,500 이하이다. 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)의 수평균 분자량이, 상기 범위 내임으로써, 취급성을 양호하게 하면서, 내피지성, 내충격성 등을 향상시키기 쉬워진다.

[0056] (폴리올 (a2))

[0057] 폴리올 (A)로서 사용되는 폴리올 (a2)는, 폴리에스테르폴리올 또는 폴리카보네이트폴리올 중 적어도 어느 하나이며, 이들은 병용해도 된다. 폴리올 (a2)는, 폴리에테르 골격과, 카보네이트 결합을 갖는, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 이외이면 된다.

[0058] << 폴리에스테르폴리올 >>

[0059] 폴리올 (a2)로서 사용되는 폴리에스테르폴리올로서는, 예를 들면, 폴리카복실산과 폴리올의 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올, ε 카프로락톤을 개환 중합하여 얻어지는 폴리-ε-카프로락톤폴리올 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 폴리카복실산과 폴리올의 반응에 의해 얻어지는 폴리에스테르폴리올이 바람직하다. 또, 폴리에스테르폴리올은, 폴리에스테르디올이 바람직하다. 폴리에스테르폴리올은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.

[0060] 폴리에스테르폴리올의 원료가 되는 폴리카복실산으로서, 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 1,5-나프탈산, 2,6-나프탈산 등의 2가의 방향족 카복실산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세바스산, 데카메틸렌디카복실산, 도데카메틸렌디카복실산 등의 2가의 지방족 카복실산, 트리멜리트산, 트리메스산, 피로멜리트산, 나프탈렌트리카복실산 등의 3가 이상의 방향족 카복실산, 시클로헥산트리카복실산, 헥산트리카복실산 등의 3가 이상의 지방족 카복실산 등을 들 수 있다. 이들 폴리카복실산은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0061] 폴리에스테르폴리올의 원료가 되는 폴리올로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜 등의 직쇄의 지방족 폴리올, 네오펜틸글리콜 등의 분기 구조를 갖는 지방족 폴리올, 시클로헥산디올 등의 환상 골격을 갖는 지방족 폴리올 등을 들 수 있다. 이들 폴리올은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0062] 폴리에스테르폴리올에 사용되는 폴리카복실산으로서, 상기 중에서는, 직쇄의 폴리카복실산이 바람직하다. 직쇄의 폴리카복실산을 사용함으로써, 결정성이 높아지기 쉽고, 세트 타임도 적당히 빠르게 하기 쉬워진다. 그 때문에, 초기 PUSH 접착력이 높아져, 내충격성을 양호하게 하기 쉬워진다.

[0063] 폴리에스테르폴리올에 있어서, 직쇄의 폴리카복실산은, 폴리카복실산으로서, 단독으로 사용되어도 되지만, 직쇄의 폴리카복실산 이외의 폴리카복실산과 병용되어도 된다.

[0064] 상기대로, 폴리에스테르폴리올은, 직쇄의 폴리카복실산 유래의 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하지만, 그 함량은, 전체 폴리카복실산 유래의 구성 단위 전량 기준으로, 예를 들면 75몰% 이상 100몰% 이하이며, 바람직하게는 85몰% 이상 100몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 100몰% 이다.

[0065] 또한, 직쇄의 폴리카복실산은, 2가의 직쇄의 지방족 카복실산이며, 그 양말단에 카르복실기를 갖는 것이다. 직쇄의 폴리카복실산은, 그 중에서도 탄소수 4~12의 지방족 카복실산이 바람직하고, 탄소수 6~10의 지방족 카복실산이 더 바람직하다. 따라서, 지방족 카복실산은, 상기 중에서도, 아디프산, 피멜산, 수베르산, 아젤라산, 세

바스산이 바람직하고, 특히 아디프산 또는 세바스산이 바람직하다.

- [0066] 폴리에스테르폴리올은, 아디프산 및 세바스산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 폴리카복실산 유래의 구성 단위를 함유하는 것이 바람직하지만, 그 함유량은, 폴리카복실산 유래의 구성 단위 전량 기준으로, 예를 들면 75몰% 이상 100몰% 이하이며, 바람직하게는 85몰% 이상 100몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 100몰%이다.
- [0067] 또한, 직쇄의 폴리카복실산은, 1종 단독으로 사용되어도 되고, 2종 이상 병용되어도 된다.
- [0068] 폴리에스테르폴리올에 사용되는 폴리올로서는, 상기 중에서는, 직쇄의 폴리올이 바람직하다. 직쇄의 폴리올을 사용함으로써, 결정성이 높아지기 쉽고 세트 타임이 적당히 빨라지기 쉬워진다. 그 때문에, 초기 PUSH 접착력이 높아져, 내충격성을 양호하게 하기 쉬워진다.
- [0069] 폴리에스테르폴리올에 있어서, 직쇄의 폴리올은, 폴리올로서 단독으로 사용되어도 되지만, 직쇄의 폴리올 이외의 폴리올과 병용되어도 된다.
- [0070] 폴리에스테르폴리올은, 상기대로, 직쇄의 폴리올 유래의 구성 단위를 포함하는 것이 바람직하지만, 그 함유량은, 폴리올 유래의 구성 단위 전량 기준으로, 예를 들면 75몰% 이상 100몰% 이하이며, 바람직하게는 85몰% 이상 100몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 100몰%이다.
- [0071] 또, 폴리에스테르폴리올에 있어서는, 결정성을 보다 높게 하는 관점에서, 폴리올로서 직쇄의 폴리올이 사용되고, 또한 폴리카복실산으로서 직쇄의 폴리카복실산이 사용되는 것이 바람직하다.
- [0072] 직쇄의 폴리올은, 2가의 직쇄상의 지방족 폴리올이며, 그 양말단에 수산기를 갖는 것이다. 직쇄 폴리올은, 그 중에서도 탄소수 3~12의 직쇄 폴리올이 바람직하고, 탄소수 5~8의 직쇄 폴리올이 더 바람직하고, 탄소수 6의 직쇄 폴리올이 가장 바람직하다.
- [0073] 직쇄 폴리올의 구체예로서는, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 디에틸렌글리콜이 바람직하고, 그 중에서도 1,6-헥산디올이 가장 바람직하다.
- [0074] 따라서, 폴리에스테르폴리올은, 1,6-헥산디올 유래의 구성 단위를 함유하는 것이 바람직하지만, 그 함유량은, 폴리올 유래의 구성 단위 전량 기준으로, 예를 들면 75몰% 이상 100몰% 이하이며, 바람직하게는 85몰% 이상 100몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 100몰%이다.
- [0075] 또한, 직쇄의 폴리올은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.
- [0076] <<폴리카보네이트폴리올>>
- [0077] 폴리올 (a2)에 있어서 사용되는 폴리카보네이트폴리올은, 폴리히드록시 화합물 유래의 구성 단위가, 카보네이트 결합에 의해 연결된 구조를 갖는다. 폴리카보네이트폴리올은, 그 제조 방법에 대해서는 특별히 한정되지 않으며, 폴리히드록시 화합물을 원료로 하여, 예를 들면, 포스겐법, 에스테르 교환법 등의 공지의 방법에 의해 제조되면 된다.
- [0078] 폴리히드록시 화합물은, 일반적으로 디히드록시 화합물이다. 폴리히드록시 화합물은, 직쇄의 지방족 폴리올, 분기 구조나 지환 구조를 갖는 지환족 폴리올, 방향족 폴리히드록시 화합물 등 중 어느 하나여도 되지만, 폴리히드록시 화합물은, 직쇄 폴리올인 것이 바람직하다. 또, 폴리히드록시 화합물은 에테르 결합을 갖지 않으면 된다.
- [0079] 직쇄 폴리올은, 2가의 직쇄의 지방족 폴리올이며, 그 양말단에 수산기를 갖는 것이다. 직쇄 폴리올은, 예를 들면 탄소수 4 이상이지만, 그 중에서도 탄소수 8 이상의 직쇄 폴리올이 바람직하다. 또, 직쇄 폴리올의 탄소수는, 예를 들면 16이하이며, 바람직하게는 12 이하이다.
- [0080] 상기 직쇄 폴리올은, 에테르 결합을 갖지 않는 직쇄의 지방족 디올이 바람직하고, 그 중에서도, 양말단에 수산기를 갖는 알칸디올이 바람직하다.
- [0081] 폴리카보네이트폴리올의 원료가 되는 직쇄 폴리올로서는, 예를 들면, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,7-헵탄디올, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올, 1,13-트리데칸디올, 1,14-테트라데칸디올, 1,15-펜타데칸디올, 1,16-헥사데칸디올 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,11-운데칸디올, 1,12-도데칸디올이 바람직하고, 그 중에서도 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올이 보다 바람직하고, 특히 1,10-데칸디올, 1,12-도데칸디올이 가

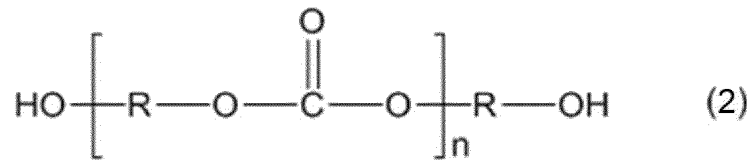
장 바람직하다.

[0082] 따라서, 폴리카보네이트폴리올은, 직쇄 폴리올 유래의 구성 단위를 함유하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 탄소수 8 이상의 직쇄 폴리올 유래의 구성 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 폴리카보네이트폴리올이 비교적 탄소수가 많은 직쇄 폴리올 유래의 구성 단위를 함유함으로써, 결정성이 높아지고, 조성물의 세트 타임이 적당히 빨라지기 쉬워진다. 그 때문에, 초기 PUSH 접착력이 높아져, 내충격성도 향상시키기 쉬워진다.

[0083] 탄소수 8 이상의 직쇄 폴리올 유래의 구성 단위는, 폴리히드록시 화합물 유래의 구성 단위 전량 기준으로, 예를 들면 75몰% 이상 100몰% 이하이며, 바람직하게는 85몰% 이상 100몰% 이하이며, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하이며, 가장 바람직하게는 100몰%이다.

[0084] 또한, 직쇄 폴리올은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상 병용해도 된다.

[0085] 폴리카보네이트폴리올은, 폴리카보네이트디올이 바람직하고, 폴리카보네이트디올의 구체예로서는, 이하의 식 (2)로 나타내는 화합물을 들 수 있다.



[0086]

[0087] 식 (2)에 있어서 R은 탄소수 4~16의 2가의 탄화수소기, n은 2~120의 정수이다.

[0088] 식 (2)에 있어서, R은, 바람직하게는 지방족 포화 탄화수소기이다. R이 지방족 포화 탄화수소기임으로써, 내열성, 유연성이 양호해지기 쉬워진다. 지방족 포화 탄화수소기로 이루어지는 R은, 쇠상 구조 또는 환상 구조를 갖고 있어도 되지만, 쇠상 구조를 갖는 것이 바람직하다. 또, 쇠상 구조의 R은 직쇄상 또는 분기상 중 어느 하나여도 되지만, 직쇄상인 것이 바람직하다.

[0089] n은 2~25인 것이 바람직하고, 2~20인 것이 보다 바람직하고, 5~20인 것이 더 바람직하고, 5~15인 것이 가장 바람직하다.

[0090] 또, 우레탄 프리폴리머에 있어서 폴리카보네이트폴리올에 포함되는 R은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 2종 이상 병용하는 경우에는, R은, 탄소수 8 이상의 직쇄상의 지방족 포화 탄화수소기인 것이 바람직하다. R로서, 탄소수 8 이상의 직쇄상의 지방족 포화 탄화수소기를 사용함으로써, 결정성이 높아져 세트 타임도 적당히 빨라지기 쉬워진다. 그 때문에, 초기 PUSH 접착력이 높아지기 쉬워, 내충격성도 향상시키기 쉬워진다.

[0091] 폴리카보네이트폴리올에 있어서, R의 모든 것이 탄소수 8 이상의 직쇄상의 지방족 포화 탄화수소기여도 되지만, 일부가 탄소수 8 이상의 직쇄상의 지방족 포화 탄화수소기여도 된다. 폴리카보네이트폴리올에 있어서, R은, 전체 R에 대해, 예를 들면 75몰% 이상 100몰% 이하, 바람직하게는 85몰% 이상 100몰% 이하, 보다 바람직하게는 95몰% 이상 100몰% 이하, 가장 바람직하게는 100몰%의 비율로, 탄소수 8 이상의 직쇄상의 지방족 포화 탄화수소기이면 된다. 탄소수 8 이상의 직쇄상의 지방족 포화 탄화수소기는, 탄소수 12 이하인 것이 바람직하다.

[0092] R의 바람직한 구체예로서는, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기를 들 수 있으며, 이들 중에서도 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, 운데카메틸렌기, 도데카메틸렌기가 바람직하고, 옥타메틸렌기, 데카메틸렌기, 도데카메틸렌기가 보다 바람직하고, 데카메틸렌기, 도데카메틸렌기가 더 바람직하고, 데카메틸렌기가 보다 더 바람직하다.

[0093] 또한, 폴리카보네이트폴리올은, 1종 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 조합해 이용해도 된다.

[0094] 폴리올 (a2)는, 상온(25℃)에서 고체이면 된다. 폴리올 (a2)가 상온에서 고체이면, 수지 조성물을 핫 멜트로 하기 쉬워진다. 폴리올 (a2)의 수평균 분자량(Mn)은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 1,000 이상이지만, 바람직하게는 1,500 이상이며, 보다 바람직하게는 2,000 이상이며, 또, 예를 들면 6,000 이하, 바람직하게는 5,000 이하, 보다 바람직하게는 4,000 이하이다. 폴리올 (a2)는, 수평균 분자량이, 상기 범위 내임으로써, 적당한 결정성을 가질 수 있다. 그 때문에, 적당한 오픈 타임과 세트 타임을 갖고, 초기 PUSH 접착력이 높아져, 내충격성도 양호하게 하기 쉬워진다.

- [0095] 또한, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1) 및 폴리올 (a2)의 수평균 분자량(Mn)은, 측정된 수산기값(mgKOH/g)으로부터 이하의 순서로 산출할 수 있다. 구체적으로는, 우선, JISK1557-1에 따라서 폴리올의 수산기값(mgKOH/g)을 측정한다. 다음에, 측정된 수산기값(mgKOH/g)과 KOH의 식량에 의해, 수산기량(mmol/g)을 구한다. 그리고, 얻어진 수산기량(mmol/g)을 역수로 하여 「g/mol」로 환산한 후에, 관능기수(수산기수)를 곱함으로써 수평균 분자량(Mn)을 구할 수 있다.
- [0096] 우레탄 프리폴리머는, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1) 및 폴리올 (a2)의 혼합물과, 폴리이소시아네이트 화합물 (B)를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 따라서, 우레탄 프리폴리머의 적어도 일부 또는 전부는, 1분자 중에 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1) 유래의 구성 단위와, 폴리올 (a2) 유래의 구성 단위의 양쪽을 갖는다.
- [0097] 폴리올 (A)에 있어서, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)이 35질량% 이상 75질량% 이하 함유되고, 또한 폴리올 (a2)가 25질량% 이상 65질량% 이하 함유되는 것이 바람직하다. 디올(a1) 및 폴리올 (a2)의 함유량을 상기 범위 내로 하면, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)에 의해 내피지성과 내충격성을 향상시키기 쉬워지고, 또한 폴리올 (a2)에 의해 초기 PUSH 접착력이 커져, 내충격성도 향상시키기 쉬워진다.
- [0098] 상기 관점에서, 폴리올 (A)에 있어서의 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)의 함유량은, 40질량% 이상이 보다 바람직하고, 50질량% 이상이 더 바람직하고, 또, 70질량% 이하가 보다 바람직하고, 65질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0099] 또, 폴리올 (A)에 있어서의 폴리올 (a2)의 함유량은, 30질량% 이상이 보다 바람직하고, 35질량% 이상이 더 바람직하고, 또, 60질량% 이하가 보다 바람직하고, 50질량% 이하가 더 바람직하다.
- [0100] 또한, 폴리올 (A)는, 본 발명의 효과를 해치지 않는 한, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1) 및 폴리올 (a2) 이외의 폴리올(기타 폴리올)을 함유해도 된다. 폴리올 (A)에 있어서, 기타 폴리올의 함유량은, 예를 들면 0질량% 이상 20질량% 이하, 바람직하게는 0질량% 이상 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 0질량% 이상 5질량% 이하, 가장 바람직하게는 0질량%이다.
- [0101] (폴리이소시아네이트 화합물 (B))
- [0102] 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물을 들 수 있다. 방향족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 디페닐메탄디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트의 액상 변성물, 톨릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌-1,5-디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 방향족 폴리이소시아네이트 화합물은, 이들을 다량화한 것이어도 되고, 폴리메릭 MDI 등이어도 된다.
- [0103] 지방족 폴리이소시아네이트 화합물로서는, 예를 들면, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 트리메틸헥사메틸렌디이소시아네이트, 리신디이소시아네이트, 노르보르난디이소시아네이트, 트랜스시클로헥산-1,4-디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 수소첨가 자일릴렌디이소시아네이트, 수소첨가 디페닐메탄디이소시아네이트, 시클로헥산디이소시아네이트, 비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산, 디시클로헥실메탄디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 지방족 폴리이소시아네이트 화합물은, 이들을 다량화한 것 등이어도 된다.
- [0104] 폴리이소시아네이트 화합물은, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상을 조합해서 이용되어도 된다.
- [0105] 본 발명에서는, 우레탄 프리폴리머의 합성에 있어서, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하면, 우레탄 프리폴리머가 방향족 이소시아네이트기를 함유하고, 지방족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하면, 우레탄 프리폴리머가 지방족 이소시아네이트기를 함유한다. 본 발명에서는, 폴리이소시아네이트 화합물 (B)로서는, 방향족 폴리이소시아네이트 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI)가 보다 바람직하다.
- [0106] 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 있어서의 우레탄 프리폴리머의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물 전량 기준으로, 예를 들면 30질량% 이상, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상이며, 더 바람직하게는 80질량% 이상이다. 우레탄 프리폴리머의 함유량을 상기 하한치 이상으로 함으로써, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 내충격성과 내피지성을 부여하기 쉬워진다. 또, 우레탄 프리폴리머에 의해 수지 조성물을 적절히 습기 경화할 수 있게 된다. 우레탄 프리폴리머의 상기 함유량은, 100질량% 이하이면 되지만, 다른 성분을 적당히 함유시키기 위해, 99.9질량% 이하가 바람직하고, 99.5질량% 이하가 보다 바람직하고, 99질량% 이하가 더 바람직하다.

- [0107] [습기 경화 촉진 촉매]
- [0108] 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 우레탄 프리폴리머의 습기 경화 반응을 촉진시키는 습기 경화 촉진 촉매를 함유해도 된다. 습기 경화 촉진 촉매를 사용함으로써, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 습기 경화성이 보다 우수한 것이 되어, 접착력을 높이기 쉬워진다.
- [0109] 습기 경화 촉진 촉매로서는, 구체적으로는 아민계 화합물, 금속계 촉매 등을 들 수 있으며, 아민계 화합물이 바람직하다. 아민계 화합물로서는, 디(메틸모르폴리노)디에틸에테르, 4-모르폴리노프로필모르폴린, 비스(2-모르폴리노에틸)에테르 등의 모르폴린 골격을 갖는 화합물, 비스(2-디메틸아미노에틸)에테르, 1,2-비스(디메틸아미노)에탄 등의 디메틸아미노기를 2개 갖는 디메틸아미노기 함유 아민 화합물, 트리에틸아민, 1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄, 2,6,7-트리메틸-1,4-디아자비스클로[2.2.2]옥탄 등을 들 수 있다.
- [0110] 금속계 촉매로서는, 디라우릴산디n-부틸주석, 디아세트산디n-부틸주석, 옥틸산주석 등의 주석 화합물, 옥틸산아연, 나프텐산아연 등의 아연 화합물, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 나프텐산구리, 나프텐산코발트 등의 기타 금속 화합물을 들 수 있다.
- [0111] 습기 경화 촉진 촉매의 함유량은, 우레탄 프리폴리머 100질량부에 대해, 바람직하게는 0.01질량부 이상 5질량부 이하, 보다 바람직하게는 0.05질량부 이상 3질량부 이하, 더 바람직하게는 0.1질량부 이상 2질량부 이하이다.
- [0112] [커플링제]
- [0113] 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 커플링제를 함유해도 된다. 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 커플링제를 함유시킴으로써, 접착력을 향상시키기 쉬워진다. 커플링제로서는, 예를 들면, 실란 커플링제, 티타네이트계 커플링제, 지르코네이트계 커플링제 등을 들 수 있다.
- [0114] 커플링제 중에서도, 접착성을 향상시키는 효과가 우수한 점에서, 실란 커플링제가 바람직하다. 또, 실란 커플링제 중에서도, 내충격성을 개선시키는 효과가 우수한 점에서, 메르캅탄계 실란 커플링제, 아민계 실란 커플링제가 바람직하고, 아민계 실란 커플링제가 보다 바람직하고, 분자 내에 방향족환을 갖는 아민계 함유 실란 커플링제가 더 바람직하고, 그 중에서도 방향족 아민을 갖는 방향족 아민계 함유 실란 커플링제가 특히 바람직하다.
- [0115] 상기 아민계 실란 커플링제로서는, 예를 들면, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란이 바람직하다.
- [0116] 상기 메르캅탄계 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리에톡시실란, 3-메르캅토프로필메틸디에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0117] 실란 커플링제로서는, 메르캅탄계 실란 커플링제, 아민계 실란 커플링제 이외의 기타 실란 커플링제를 사용해도 된다.
- [0118] 기타 실란 커플링제로서는, 예를 들면, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필트리에톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-(메타)아크릴로일옥시프로필메틸디에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필메틸디메톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필메틸디에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 디메틸디메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 디메틸디에톡시실란, 페닐트리에톡시실란, n-프로필트리메톡시실란, n-프로필트리에톡시실란, 헥실트리메톡시실란, 헥실트리에톡시실란, 옥틸트리에톡시실란, 데실트리메톡시실란, 1,6-비스(트리메톡실릴)헥산 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 티타네이트계 커플링제로서는, 예를 들면, 티탄디이소프로폭시비스(아세틸아세토네이트), 티탄테트라아세틸아세토네이트, 티탄디이소프로폭시비스(에틸아세토아세테이트) 등을 들 수 있다.
- [0120] 상기 지르코네이트계 커플링제로서는, 예를 들면, 지르코늄테트라노말프로폭시드, 지르코늄테트라노말부톡시드 등을 들 수 있다.

- [0121] 커플링제는, 1종 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상이 조합해서 이용되어도 된다.
- [0122] 커플링제의 함유량은, 우레탄 프리폴리머 100질량부에 대해, 0.05질량부 이상 8질량부 이하가 바람직하고, 0.2질량부 이상 6질량부 이하가 보다 바람직하고, 0.5질량부 이상 4질량부 이하가 더 바람직하다. 커플링제의 함유량을 이들 범위 내로 함으로써, 경화체의 각종 성능에 영향을 미치는 일 없이, 접착력을 향상시키기 쉬워진다.
- [0123] (기타 성분)
- [0124] 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 상기한 우레탄 프리폴리머 이외에도, 열강화성 수지, 광경화성 수지, 습기 경화성 수지 등의 열, 활성 에너지선, 습기 등에 의해 경화하는 경화성 수지를 함유해도 되고, 열가소성 수지를 함유해도 된다. 또한, 활성 에너지선의 조사에 의해 중합이 진행되는 비닐기, (메타)아크릴기 등의 광중합성 이중 결합을 갖는 래디칼 중합성 화합물을 함유해도 된다. 또한, 활성 에너지선으로서는, 가시광, 자외선, 적외선, X선, α선, β선, γ선 등을 들 수 있다.
- [0125] 또, 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 습기 경화 촉진 촉매, 커플링제 이외에도, 첨가제(「기타 첨가제」라고도 한다)를 함유해도 된다. 기타 첨가제로서는, 가소제, 점착 부여제, 안료, 염료 등의 착색제, 충전제, 산화 방지제, 계면 활성제, 난연제, 왁스 입자, 이온 액체, 발포 입자, 팽창 입자, 반응성 희석제 등을 들 수 있다.
- [0126] [초기 PUSH 접착력]
- [0127] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 초기 PUSH 접착력이 3kgf/cm^2 이상이다. 초기 PUSH 접착력은, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 용융시켜 피착체에 도포하고, 소정의 오픈 타임 경과 후, 그 피착체를 도포된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 개재하여 다른 피착체에 합착하여 압착하고, 5분 경과시켰을 때에 측정되는 접착력이다. 또한, 오픈 타임으로서 30초 또는 300초 각각 에서 측정하여, 보다 높은 수치를 초기 PUSH 접착력으로 한다. 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 결정성이 적당히 높고 고화하는 속도가 어느 정도 빠름으로써, 세트 타임도 적당히 빨라져, 초기 PUSH 접착력을 일정치 이상으로 할 수 있다.
- [0128] 한편, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 결정성이 너무 높으면 피착체의 합착 전에 고화되어 버려, 초기 PUSH 접착력이 낮아진다. 또, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 결정성이 너무 낮으면, 5분 경과 후에는 충분히 고화되지 않고 초기 PUSH 접착력이 낮아진다.
- [0129] 따라서, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 초기 PUSH 접착력이 3kgf/cm^2 이상이면, 우레탄 프리폴리머가 적당한 결정성을 갖는 것을 나타내는 지표라고도 할 수 있다. 그리고, 본 발명에서는, 상술한 특성의 우레탄 프리폴리머를 사용하고, 또한 초기 PUSH 접착력을 3kgf/cm^2 이상으로 하여 우레탄 프리폴리머에 적당한 결정성을 갖게 함으로써, 내충격성이 양호해진다.
- [0130] 상기 초기 PUSH 접착력은, 초기 접착력 및 내충격성을 향상시키는 관점에서, 4kgf/cm^2 이상이 바람직하고, 5kgf/cm^2 이상이 보다 바람직하고, 6kgf/cm^2 이상이 더 바람직하다. 또, 초기 PUSH 접착력은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 50kgf/cm^2 이하여도 되지만, 25kgf/cm^2 이하여도 된다.
- [0131] 초기 PUSH 접착력은, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0132] 초기 PUSH 접착력은, 예를 들면, 우레탄 프리폴리머를 구성하는 성분에 의해 조정할 수 있으며, 상기대로, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 적당히 결정성을 갖게 함으로써 일정치 이상으로 하기 쉬워진다. 보다 구체적으로는, 우레탄 프리폴리머의 원료인 폴리올 (a2)에 적당히 결정성을 갖는 폴리올을 사용함으로써, 초기 PUSH 접착력을 높일 수 있다. 또, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)에 결정성이 낮은(바람직하게는 액상인) 폴리올을 사용함으로써 알맞은 유연성이 얻어져, 초기 PUSH 접착력을 높이기 쉬워진다.
- [0133] [올레인산 침지 후의 중량 증가율]
- [0134] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 경화체의 올레인산 침지 후의 중량 증가율이, 15% 이하가 바람직하고, 12% 이하가 보다 바람직하고, 10% 이하가 더 바람직하고, 8% 이하가 보다 더 바람직하다. 휴대 전자 기기에 있어서 장기간 사용하면, 경화체에 피지, 땀, 화학 약품 등이 접촉되지만, 올레인산 침지 후의 중량 증가율을 낮게 함으로써, 경화체는, 피지분에 접촉해도, 피지분을 흡수하는 것을 방지할 수 있다. 그 때문에, 사

용에 따라 피착체에 대한 접착력이 낮아지는 것을 방지할 수 있어, 휴대 전자 기기용의 접착제로서 적합하게 사용할 수 있다. 올레인산 침지 후의 중량 증가율은 낮으면 낮을수록 좋고, 0% 이상이면 되지만, 실용적으로는 1% 이상이어도 된다.

[0135] 또한, 올레인산 침지 후의 중량 증가율은, 후술하는 실시예에서 나타내는 대로, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 습기 경화시킴으로써 얻은, 소정 사이즈의 필름형상의 샘플을, 40℃의 올레인산에 3일간 침지했을 때의 중량 증가율이다.

[0136] [내구 회수]

[0137] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 한 쌍의 피착체 간을 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 개재하여 합착하고, 그 후, 그 수지 조성물을 습기 경화시켜 얻은 측정용 샘플에 대해, 내충격 시험을 실시했을 때의 내구 회수가, 50회 이상인 것이 바람직하고, 100회 이상인 것이 보다 바람직하고, 150회 이상인 것이 더 바람직하다. 본 발명에서는 상기 내구 회수가 많아짐으로써, 내충격성이 양호해져, 사용 시에 전자 기기가 낙하해도, 수지 조성물에 의해 접착된 부품이 낙하 시에 탈락하는 것을 방지할 수 있다.

[0138] 또한, 내충격 시험은, 튕종식 낙하 충격 시험기를 이용하여, 150mm의 높이에서 200g의 스테인리스체의 추를, 한쪽의 피착체가 벗겨져 떨어질 때까지, 한쪽의 피착체에 대해 반복해서 낙하시킴으로써 행하는 것이며, 한쪽의 피착체가 벗겨져 떨어지기까지 추를 낙하시킨 회수를 내구 회수로 한다.

[0139] (제조 방법)

[0140] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 제조에 있어서는, 우선, 우레탄 프리폴리머를 준비한다. 우레탄 프리폴리머는, 상기대로, 폴리올 (A)에 폴리이소시아네이트 화합물 (B)를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 그 후, 우레탄 프리폴리머에, 필요에 따라, 습기 경화 촉진 촉매, 커플링제, 이들 이외의 기타 성분 등을 더하고, 공지의 혼합기로 혼합함으로써, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 얻을 수 있다. 혼합기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 호모 디스퍼, 호모 믹서, 만능 믹서, 플라네타리 믹서, 유성식 교반 장치, 니더, 3개를 들 수 있다.

[0141] <사용 방법>

[0142] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 경화되어 경화체로서 사용되는 것이다. 본 발명의 상기 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 예를 들면, 접착제로서 사용되며, 경화된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 의해 예를 들면 한 쌍의 피착체 간을 접착시키면 된다.

[0143] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 예를 들면, 용융될 때까지 가열하고, 용융된 상태에서 한쪽의 피착체에 도포하고, 그 후, 도포된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 개재하여, 다른쪽의 피착체를 한쪽의 피착체에 겹치면 된다. 이에 따라, 피착체 간은, 냉각되어 고화된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 의해, 고정되게 된다. 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 예를 들면 60℃ 이상 130℃ 이하, 바람직하게는 80℃ 이상 110℃ 이하로 가열되어 용융되면 된다.

[0144] 그 후, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 예를 들면 대기 중에 방치됨으로써, 습기에 의해 경화되고, 피착체 간이, 경화된 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물에 의해, 가고정 시보다 높은 접착력(최종 접착력)으로 본고정되면 된다.

[0145] 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 예를 들면 전자 부품용 접착제로서 사용되는 것이 바람직하다. 피착체는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 전자 기기를 구성하는 각종 전자 부품, 보다 바람직하게는 휴대 전자 기기를 구성하는 전자 부품이다. 피착체의 재질로서는, 금속, 유리, 플라스틱 등 중 어느 것이어도 된다. 또, 피착체의 형상으로서, 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 필름형상, 시트형상, 판형상, 패널형상, 트레이형상, 로드(봉형상체)형상, 상자체형상, 하우징형상 등을 들 수 있다.

[0146] 휴대 전자 기기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 스마트폰 등의 휴대 전화, 디지털 카메라, 웨어러블 단말, 휴대 게임기기, 태블릿형 컴퓨터, 노트북 컴퓨터, 액션 카메라 등을 들 수 있으며, 이들 중에서는 스마트폰, 웨어러블 단말이 바람직하다.

[0147] 전자 부품은, 일반적으로 기판을 갖고 있어, 따라서, 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물이 사용되는, 휴대 전자 기기 등의 전자 기기는, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 경화체와 기판을 가지면 된다. 기판 상에는, 일반적으로 각종 전자 회로 등이 설치되어 있다.

- [0148] 전자 기기에서는, 예를 들면 기관을 피착체로 하여, 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 개재하여 기관들을 접합해도 되지만, 기관을 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 개재하여 전자 기기의 다른 전자 부품(예를 들면, 하우징) 등에 접합해도 된다.
- [0149] 예를 들면, 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 전자 기기 내부 등에 있어서, 예를 들면 기관과 기관을 접합하여 조립 부품을 얻기 위해 사용되어도 된다. 이와 같이 하여 얻어진 조립 부품은, 제1의 기관과, 제2의 기관과, 본 발명의 경화체를 갖고, 제1의 기관의 적어도 일부가, 제2의 기관의 적어도 일부에 경화체를 개재하여 접합된다.
- [0150] 또, 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 표시 부재의 고정 용도로 사용되어도 된다. 즉, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물이 사용되는 전자 부품은, 표시 부재를 구성하는 부품이어도 된다. 표시 부재는, 화상 표시 등에 사용되는 부재이며, 예를 들면 액정 패널, 유기 EL 패널, LED 디스플레이 패널, 세그먼트 디스플레이 패널, 플라스마 디스플레이 패널, 표시 장치용의 백 라이트 패널 등을 들 수 있다. 본 발명의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 표시 부재를 표시 부재 이외의 다른 부재(예를 들면, 하우징)에 접착시키기 위해 사용해도 되고, 표시 부재를 구성하는 부재들을 접착시켜도 된다.
- [0151] **실시예**
- [0152] 본 발명을 실시예에 의해 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 하등 한정되는 것은 아니다.
- [0153] 본 실시예에 있어서, 각종 물성을 이하와 같이 측정했다.
- [0154] (초기 PUSH 접착력)
- [0155] 도 1(a)에 나타내는 바와 같이, 90mm×50mm로 두께 5mm이며, 중앙에 직경 12mm의 원형의 구멍(11A)을 갖는 제1의 기관(11), 및 50mm×50mm로 두께 5mm의 제2의 기관(12)을 준비했다. 제1의 기관(11) 및 제2의 기관(12)은 모두 폴리카보네이트판이었다. 제2의 기관(12)의 양측 단부에는, 스페이서(15A, 15B)를 붙인다(도 1(b) 참조). 또한, 스페이서(15A, 15B)는, 폭 3mm, 길이 50mm, 두께 0.15mm의 테이프였다. 또한, 스페이서(15A, 15B)의 테이프로서는, 한쪽 면 접착 테이프를 사용했다.
- [0156] 제1의 기관(11)의 구멍(11A)을 중심으로 둘러싸도록, 100℃로 가열한 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물(10)을, 디스펜서(무사시 엔지니어링사 제조, 「Shotmaster 200DS」)를 이용하여, 도포 속도 12mm/s, 폭 1mm±0.2mm, 높이 0.15mm±0.05mm로 ϕ 25mm의 원 형상으로 도포했다.
- [0157] 상기의 도포 완료 시점을 0초로 하고, 30초, 또는 300초의 오픈 타임이 경과 후, 제1 및 제2의 기관(11, 12)들의 중심 위치가 일치하도록 하여, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물(10)을 개재하여, 제1의 기관(11) 상에 제2의 기관(12)을 겹치고, 제2의 기관(12) 위에 추가로 250g의 추를 3분간 정치시킴으로써, 제1 및 제2의 기관(11, 12)을, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물(10)을 개재하여 압착시켜 측정용 샘플(13)을 얻었다. 이 때, 제1 및 제2의 기관(11, 12) 간의 거리는, 스페이서(15A, 15B)로부터 0.15mm로 유지되었다. 측정용 샘플(13)은, 250g의 추를 제거하고, 25℃, 50%RH에서 방치했다.
- [0158] 다음에, 측정용 샘플(13)을, 제1의 기관(11)이 상측, 제2의 기관(12)이 하측이 되도록 배치하고, 제1의 기관(11)을 스테인리스제 지그로 지지한 상태에서, 직경이 10mm인 단면 원형상인 봉형상 부재(14)를, 구멍(11A)에 삽입했다. 그리고, 도 1(b)에 나타내는 바와 같이, 봉형상 부재(14)에 의해 10mm/분의 속도로 제2의 기관(12)을 연직 하향으로 누르고, 제2의 기관(12)이 제1의 기관(11)으로부터 벗겨질 때의 응력을 측정하여 초기 PUSH 접착력으로 했다. 또한, 초기 PUSH 접착력은, 25℃, 50%RH에서 방치하는 시간을 조정하여, 압착 개시 5분 후에 측정하도록 했다. 또한, 도포로부터 초기 PUSH 접착력의 측정까지 25℃, 50%RH의 환경 하에서 행했다.
- [0159] 또한, 상기의 디스펜서에 있어서, 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은 30cc 시린지(무사시 엔지니어링사 제조, 「PSY-30F」)에 충전되고, 시린지의 끝에는 내경 0.66mm의 니들(무사시 엔지니어링사 제조, 「PN-20G-A」)을 세트했다. 시린지의 가온 홀더와 온도 컨트롤 유닛은 무사시 엔지니어링사 제조의 「TCU-02」를 사용했다. 시린지로부터의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 토출 방법은 에어압으로 누르는 방법을 채용하고, 에어압 컨트롤 유닛은 무사시 엔지니어링사 제조의 「ML-5000XII」를 사용했다. 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 토출량은 에어압을 0.01~0.30MPa의 사이에서 가변시킴으로써 조정했다.
- [0160] (내충격성 시험)
- [0161] 도 2에 나타내는 대로, 초기 PUSH 접착력과 동일한 순서로 측정용 샘플(13)을 얻은 후, 측정용 샘플(13)을

25℃, 습도 50%RH의 환경 하에 72시간 방치했다. 72시간 방치 후, 제1의 기관(11)을 상측, 제2의 기관(12)을 하측에 배치한 후에 제1의 기관(11)을 스테인리스제 지그로 지지했다. 단, 내충격성 시험에서는, 제1의 기관(11)으로서 알루미늄판, 제2의 기관(12)으로서 강화 유리판을 사용했다. 알루미늄판은, 초기 PUSH 접착력 측정 시에 사용하는 폴리카보네이트판과 같은 치수이며, 강화 유리판은 두께를 1.5mm로 한 것 이외에는, 폴리카보네이트판과 같은 치수였다.

[0162] 또한, 알루미늄판은, 이하와 같이 전처리한 것을 사용했다. 25mmol/L의 수산화 나트륨 수용액으로 1분간 세정하고, 다음에, 증류수로 30초간 행구는 처리를 3회 반복했다. 그 후, 표면의 수분을 닦아내고, 계속해서, 아세톤으로 표면을 닦고, 자연 건조하여, 플라즈마 처리를 했다. 플라즈마 처리를 행하고 나서 30분 이내에 합착을 행했다. 플라즈마 처리의 조건은 이하와 같았다.

[0163] 질소 가스 유량: 200L/min

[0164] 클린 드라이 에어(CDA) 유량: 1000mL/min

[0165] 전압: 255V 전류: 0.63A

[0166] 플라즈마 헤드 스피드: 250mm/min

[0167] 플라즈마 헤드와 기재 간의 거리: 3mm

[0168] 장치: 세키스이 화학공업사 제조, 「AP-T03」

[0169] 또, 도 3에 나타내는 스테인리스제의 편치(16)를 준비했다. 편치(16)는, 일단에 머리부(16B)가 설치된 봉형상의 부재이며, 편치(16)의 봉형상 부분(16A)은, 타단측에 직경 10mm, 길이 17mm의 원기둥 형상의 소경부(16C)와, 머리부(16B)측에 길이 65mm의 원기둥 형상의 대경부(16D)가 형성되며, 대경부(16D) 및 소경부(16C)는, 길이 3mm의 접속부(16E)를 통하여 접속된다. 접속부(16E)는, 테이퍼 형상으로 직경이 대경부(16D)로부터 소경부(16C)를 향하여 점차 작아진다.

[0170] 머리부(16B)는, 대경부(16D)에 접속되는 직경 30mm, 높이 15mm의 원기둥 형상의 베이스부(16F)를 갖고, 또한 베이스부(16F)의 일단측에, 단면의 직경이 16mm이며 높이가 3mm인 선단(16G)을 구비한다.

[0171] 편치(16)는, 도 2에 나타내는 대로, 제2의 기관(12)의 중앙 상에 세우도록, 봉형상 부분(16A)의 대경부(16D)를, 듀폰식 낙하 충격 시험기의 지지 구멍(도시하지 않음)에 삽입하고, 또한 봉형상 부분(16A)의 소경부(16C)를 제1의 기관(11)의 구멍(11A)에 삽입했다.

[0172] 그 상태에서, 듀폰식 낙하 충격 시험기를 이용하여, 머리부(16B)의 선단(16G)에 대한 높이가 150mm가 되는 위치로부터, 머리부(16B)의 선단(16G)에 연직 하향으로 200g의 스테인리스제의 추(17)를 반복해서 낙하시켜, 추(17)의 충격에 의해, 제2의 기관(12)이 벗겨져 떨어질 때까지의 추의 낙하 회수를 내구 회수로서 평가했다. 내구 회수가 많을 수록 내충격성이 높은 것을 나타낸다.

[0173] (내피지성)

[0174] 100℃로 가열하여 용융한 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을, 폭 6mm, 길이 35mm, 두께 0.5mm의 테플론(등록상표) 몰드에 흘려 넣고, 경화시킴으로써 경화체 필름을 얻었다. 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물의 경화는, 25℃, 50%RH에서 72시간 방치함으로써 습기 경화시킴으로써 행했다.

[0175] 유리 용기(마르엠퍼 제조, 스크류관 No.5)에 올레인산(시약, 후지 필름 와코순약(주) 제조)을 16mL 넣고, 40℃, 습도 90%RH의 분위기 하에서, 상기 용기 내의 올레인산에 경화체 필름을 72시간 침지시켰다. 그 후, 침지 후의 경화체 필름을 끌어올린 후, 표면에 부착된 올레인산을 닦아내고, 중량을 측정하여, 침지 전의 경화체 필름에 대한 중량 증가율을 구했다. 중량 증가율이 낮은 것이, 내피지성이 높은 것을 나타낸다.

[0176] 중량 증가율은 이하와 같이 계산했다.

[0177] $\text{중량 증가율}[\%] = (\text{침지 후의 중량} - \text{침지 전의 중량}) \times 100 / \text{침지 전의 중량}$

[0178] 각 실시예, 비교예에서 사용한 성분은, 이하대로였다.

[0179] <폴리올>

[0180] (폴리에테르폴리카보네이트폴리올)

- [0181] PEPCD: 폴리에테르폴리카보네이트디올(폴리에테르 골격: PTMG 유래), 미즈비시 케미컬사 제조, 「PEPCD NT-2002」, 상온에서 액상
- [0182] (폴리에테르디올)
- [0183] PED: 폴리에테트라메틸렌글리콜, 호도가야 화학사 제조 「PTG L-2000」, 상온에서 액상
- [0184] (폴리에스테르디올)
- [0185] PEsd1: 호코쿠 제유사 제조, 「HS 2H-351A」, 폴리올: 1,6-헥산디올(HD), 폴리카복실산: 아디프산(AA), 상온에서 고체
- [0186] PEsd2: 호코쿠 제유사 제조, 「HS 2H-200S」, 폴리올: 1,6-헥산디올(HD), 폴리카복실산: 세바스산(SA), 상온에서 고체
- [0187] PEsd3: 호코쿠 제유사 제조, 「HS 2H-458T」, 폴리올: 1,6-헥산디올(HD), 폴리카복실산: 아디프산(AA) 및 TPA(테레프탈산)의 공중합체, 상온에서 고체
- [0188] PEsd4: 호코쿠 제유사 제조, 「HS 2H-201AP」, 폴리올: 1,6-헥산디올(HD), 폴리카복실산: 아디프산(AA), 상온에서 고체
- [0189] (폴리카보네이트폴리올)
- [0190] PCD1: 우베 흥산사 제조, 「Etanacol1 UH-200」, 1,6-헥산디올(HD) 유래의 폴리카보네이트디올, 상온에서 고체
- [0191] PCD2: 미즈비시 케미컬사 제조, 「BENEBiOL NL2000D」, 1,10-데칸디올(1,10-DDO) 유래의 폴리카보네이트디올, 고체, 상온에서 고체
- [0192] PCD3: 미즈비시 케미컬사 제조, 「BENEBiOL NL2010DB」, 1,4-부탄디올(BD), 및 1,10-데칸디올(1,10-DDO) 유래의 공중합 폴리카보네이트디올, 상온에서 고체
- [0193] <폴리이소시아네이트 화합물>
- [0194] 스미카 코베스트로사 제조, 「Sumidur 44S41」, 디페닐메탄다이소시아네이트(MDI)
- [0195] <커플링제>
- [0196] 신에츠 화학공업사 제조, 「KBM-573」, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란
- [0197] <습기 경화 촉매>
- [0198] 산아프로사 제조, 「U-cat660M」, 비스(2-모르폴리노에틸)에테르
- [0199] [실시에 1]
- [0200] 폴리올 (A)로서의 60질량부의 PEPCD 및 40질량부의 PEsd1를 500mL 용량의 세퍼러블 플라스크에 넣었다. 플라스크 내를 진공 하(20mmHg 이하), 110℃에서 수분이 200ppm 이하가 될 때까지 교반하여 탈수 혼합했다. 그 후 질소 봉입하고 상압으로 하여, 폴리이소시아네이트 화합물 (B)로서 디페닐메탄다이소시아네이트 22질량부를 플라스크 내에 넣고, 추가로 80℃에서 3시간 교반하여 반응시켜, 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 얻었다.
- [0201] 얻어진 우레탄 프리폴리머에 대해, 커플링제 및 습기 경화 촉매를 표 1에 기재된 배합으로 더하고, 유성식 교반장치(싱키사 제조, 「아와토리 렌타로」)로 온도 80℃에서 교반하여, 실시에 1의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물을 얻었다.
- [0202] [실시에 2~6, 비교예 1~4]
- [0203] 우레탄 프리폴리머의 합성 시에 사용하는 폴리올의 원료, 및 사용량, 및 폴리이소시아네이트 화합물의 사용량을 표 1에 기재한 대로 변경한 점을 제외하고 실시에 1과 동일하게 실시했다.

표 1

우레탄 프리폴리머 원료					실시예										비교예			
	성분(기본공격)	Mn		mmol/g	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4				
배합 (성량부)	PEPCD	PTMG	2,000	1.00	60	60	70	40	60	60	60							
	PED	PTMG	2,000	1.00								60		60				
	PEsD1		3,500	0.57	40					20								
	PEsD2	HD/SA	2,000	1.00		40	30	60				40	40					
	PEsD3	HD/AA, TPA	4,500	0.44							40							
	PEsD4	HD/AA	2,000	1.00						20								
	POCD1	HD	2,000	1.00									60					
	POCD2	1,10-DDO	2,000	1.00					40									
폴리이소시아네이트(트렌화합물 (성량부) 이소시아네이트기/수산기의 비(몰비))	1,4-BD, 1,10-DDO	2,000	1.00											40				
	MDI	250	7.99	22	26	26	26	26	24	20	26	26	26	26				
배합 (성량부)	우레탄 프리폴리머				2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1				
	카폴렌제				122	126	126	126	126	124	120	126	126	126				
	습기/경화형				2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5				
	N-페닐-3-아미노-4-프로필트리아메톡시화합물 (성량부)				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3				
평가	초기PUSH접착력				8 (30s)	7 (30s)	4 (30s)	9 (30s)	6 (30s)	4 (300s)	0 (300s)	5 (30s)	15 (30s)	0 (300s)				
	내충격성				170	170	240	120	100	200	7	90	70	30				
	내피지성				7	7	9	4	7	7	11	22	1	8				
	폴리이소시아네이트화합물 (성량부)				[kgf/cm ²]													

[0204]

[0205]

※ 표 1에 있어서의 mmol/g는, 폴리올에 대해서는, 1g당 수산기량을 나타내고, 폴리이소시아네이트 화합물에 대해서는 1g당 이소시아네이트기량을 나타낸다.

[0206]

※ Mn은, 폴리올에 대해서는, 수산기값으로부터 얻어진 수산기량(mmol/g)과 관능기수에 의해 구해진 수평균 분자량이며, 폴리이소시아네이트 화합물에 대해서는 NCO%와 관능기수에 의해 구해진 분자량이다.

[0207]

※ 압착 개시 5분 후의 PUSH 강도는, 오픈 타임 30초 또는 300초에서 측정한 결과 중, 높은 쪽의 수치를 기재했다. 또한, 괄호 내는, 기재한 값을 측정했을 때의 오픈 타임(초)을 나타낸다.

[0208]

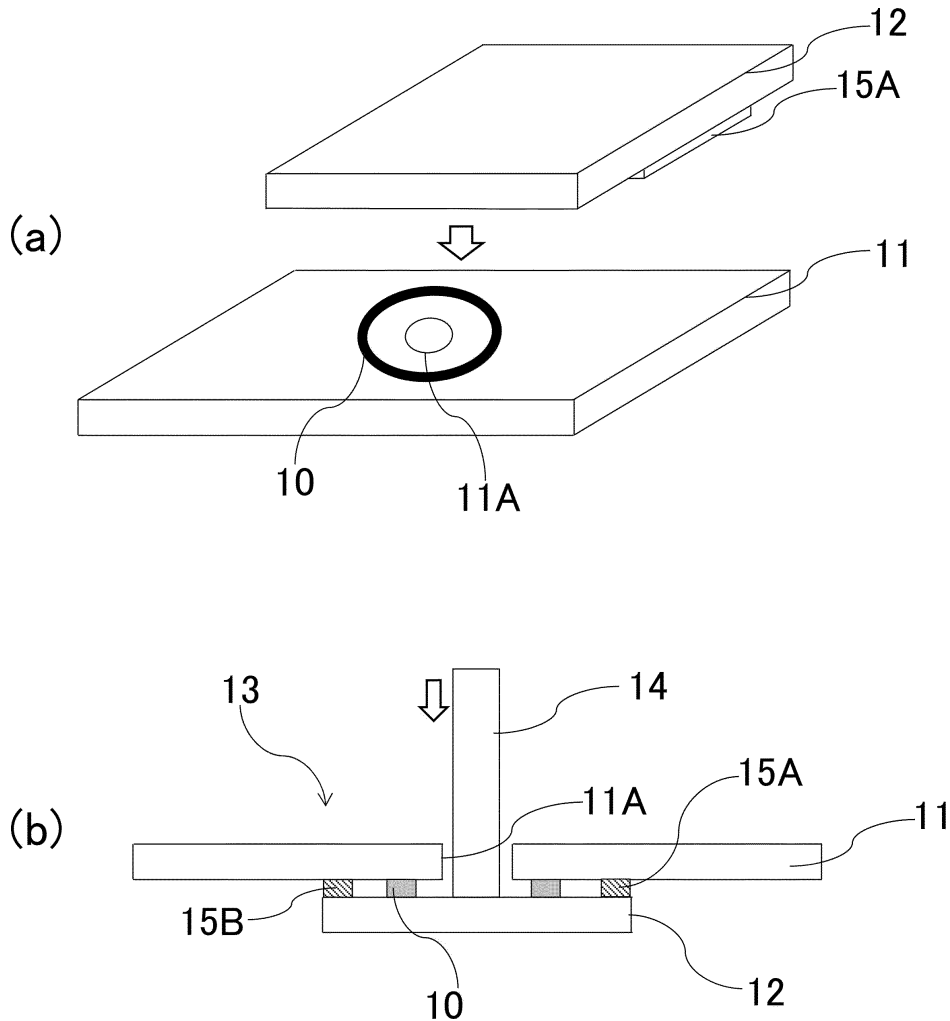
표 1에 나타내는 바와 같이, 각 실시예의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올(a1)과, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올 중 어느 하나를 갖는 폴리올로부터 얻어진 우레탄 프리폴리머를 함유하고, 또한 초기 PUSH 접착력이 일정치 이상이었다. 그 때문에, 내충격성 및 내피지성의 양쪽이 우수한 것이 되었다.

[0209] 그에 반해, 비교예 1, 4의 습기 경화형 핫 멜트 수지 조성물은, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)과, 폴리에스테르폴리올 및 폴리카보네이트폴리올 중 어느 하나를 갖는 폴리올로부터 얻어진 우레탄 프리폴리머를 함유하지만, 초기 PUSH 접착력이 낮았기 때문에, 내충격성을 양호하게 할 수 없었다.

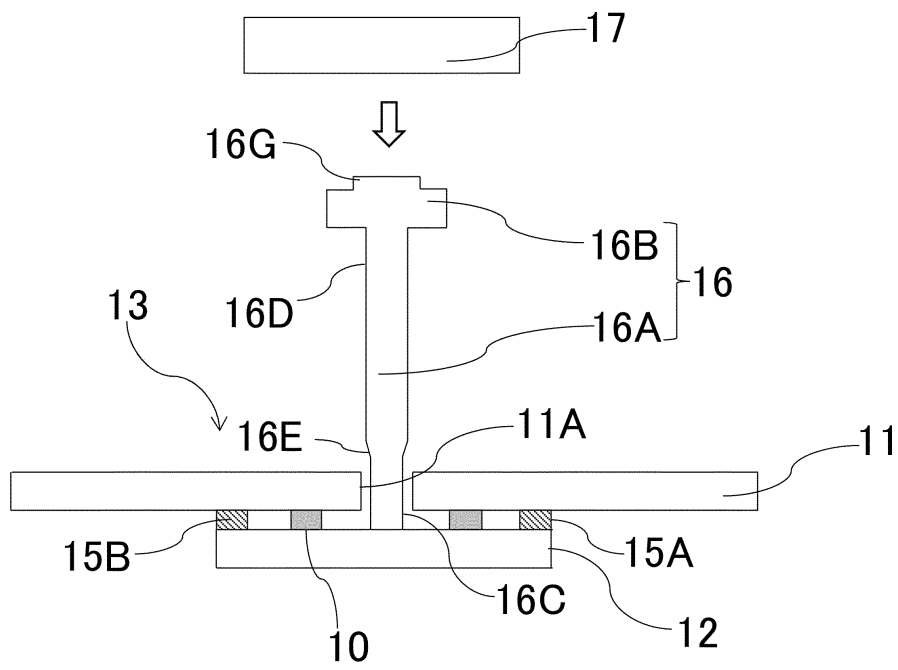
[0210] 또, 비교예 2는, 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)을 사용하지 않았기 때문에, 내피지성을 양호하게 할 수 없었다. 비교예 3에서는 폴리에테르폴리카보네이트폴리올 (a1)을 사용하지 않았기 때문에, 내충격성을 양호하게 할 수 없었다.

도면

도면1



도면2



도면3

