

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5194518号
(P5194518)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.

C09J 175/04 (2006.01)

F 1

C09J 175/04

請求項の数 8 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2007-92950 (P2007-92950)
 (22) 出願日 平成19年3月30日 (2007.3.30)
 (65) 公開番号 特開2008-248152 (P2008-248152A)
 (43) 公開日 平成20年10月16日 (2008.10.16)
 審査請求日 平成22年3月8日 (2010.3.8)

(73) 特許権者 000002886
 D I C 株式会社
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 (74) 代理人 100124970
 弁理士 河野 通洋
 (72) 発明者 南田 至彦
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本インキ化学工業株式会社 堺工場内
 (72) 発明者 藤原 豊邦
 大阪府高石市高砂一丁目3番地 大日本インキ化学工業株式会社 堺工場内
 審査官 阿川 寛樹

最終頁に続く

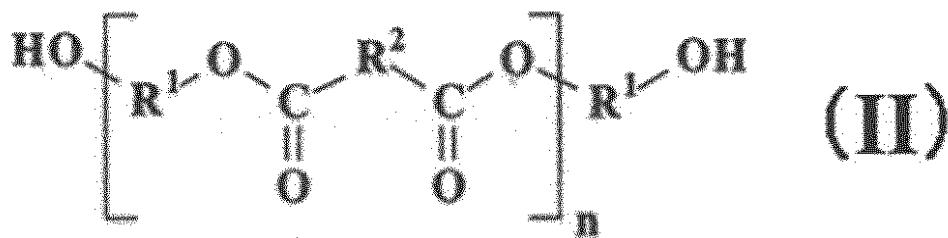
(54) 【発明の名称】湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤及びそれを用いた造作材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a1)と、4000~7000の範囲の数平均分子量を有し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリエステルポリオール(a2)と、下記一般式(1)で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオールとを含むポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)を反応させて得られるウレタンプレポリマー(C)を含有してなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤であり、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオールが、炭素原子数が偶数である直鎖脂肪族ジオールと炭素原子数が偶数である直鎖脂肪族ジカルボン酸とを縮合反応させることにより製造することができ、且つ、前記ウレタンプレポリマー(C)が、前記ポリオール(A)及び前記ポリイソシアネート(B)の合計100質量部に対して、前記脂肪族環式構造含有アクリルポリオール(a1)を1~30質量部、前記ポリエステルポリオール(a2)を1~30質量部、及び長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを5~50質量部含むポリオールと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接着剤。

【化1】



(前記一般式(II)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して炭素原子数が偶数である直鎖のアルキレン基を示し、かつR¹及びR²の有する炭素原子数の合計は12以上である。
nは3~40を示す。)

10

【請求項2】

前記アクリルポリオール(a1)が、脂肪族環式構造を10~35質量%有するものである、請求項1に記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

【請求項3】

前記分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a1)が水酸基含有アクリル単量体及び脂肪族環式構造含有アクリル単量体を重合して得られるものである、請求項1に記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

【請求項4】

前記ポリエステルポリオール(a2)が、ネオペンチルグリコールと2~12の炭素原子を有する直鎖脂肪族ジオールと4~10の炭素原子を有する直鎖脂肪族ジカルボン酸とを反応させて得られるものである、請求項1に記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

20

【請求項5】

前記ポリイソシアネート(B)が、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、又は、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及び4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである、請求項1に記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

【請求項6】

前記ポリオール(A)が、更に500~3000の範囲の数平均分子量を有し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有する脂肪族ポリエステルエーテルポリオール(a3)を含むものである、請求項1に記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

30

【請求項7】

前記ウレタンプレポリマー(C)が、前記ポリオール(A)及び前記ポリイソシアネート(B)の合計100質量部に対して、前記脂肪族環式構造含有アクリルポリオール(a1)を1~30質量部、前記ポリエステルポリオール(a2)を1~30質量部、前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール(a3)を1~30質量部、及び長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを5~50質量部含むポリオールと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る、請求項6に記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤。

40

【請求項8】

多孔質基材表面上に請求項1~7のいずれかに記載の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤からなる接着層を有し、該接着層上に基材からなる層を有する造作部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、内装建築部材等の製造に使用可能な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

50

従来より、建築分野では、防音性能や断熱性能などの要請から、ポリウレタンフォームやポリオレフィンフォーム等の多孔質基材に木質基材等を貼り合わせた造作部材が広く使用されている。特に、ポリオレフィンフォームは、防音性能及び断熱性能に優れ、かつ該フォームの優れた防湿性能に起因して木質基材の寸法安定性を向上できることから、例えば天井材、壁材、床材等の造作部材に使用されている。

【0003】

しかし、前記したような多孔質基材は、通常、非常に柔軟性に富んでいるため、その表面に基材を接着する際に、基材同士を十分に密着させることができず、その結果、基材間の表面剥離を引き起こしやすいという問題があった。

【0004】

ところで、前記造作部材の製造には、一般にシックハウスの原因となりうる有機溶剤を実質的に含まない無溶剤の環境対応型接着剤の使用が検討されている。

10

【0005】

前記環境対応型接着剤としては、例えば、基材に対する良好な追随性と接着強さとを有するものとして知られる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤が使用されている。

【0006】

具体的には、各種検討されており、例えば、分子骨格内にポリエステルブロック及び、ポリアミドブロックを有し、かつ分子末端にイソシアネート基または加水分解性シリル基を有するウレタンプレポリマーを用いた湿気硬化性ホットメルトウレタン樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

20

【0007】

また、イソシアネート基を有するウレタンプレポリマー及びメタロセンポリオレフィンからなる反応性ホットメルト接着剤が、ポリオレフィン樹脂への密着力を維持し、初期強度及び硬化後の接着強度に優れることが知られている（例えば、特許文献2参照。）。

【0008】

また、イソシアネート基含有ホットメルトウレタンプレポリマー、酸性リン酸エステル及びシランカップリング剤を含有してなる無溶剤型湿気硬化性ホットメルト接着剤組成物が、ポリ塩化ビニルやP E T - G、P E T、アルミ、鋼板等の幅広い被着体に対して優れた接着強度や耐熱接着性を発現できることが知られている（例えば、特許文献3参照。）。

30

【0009】

しかし、一般に使用されている前記接着剤では、前記したようなフォーム等の難付着性基材に対して優れた初期接着強度及び常態接着強度を発現することが困難であり、更には、前記造作部材が熱や水等が接触した場合に、その接着強度が低下する場合があった。

【0010】

また、前記造作部材の製造コストの低減や環境負荷低減の観点から、前記接着剤の使用量の低減が進められているが、概ね50～80g/m²程度の従来の塗布量を、産業界から求められているレベルである概ね30g/m²以下にした場合に、前記初期接着強度及び常態接着強度が格段に低下する場合があった。

【0011】

40

また、前記造作部材の製造は、年間を通して行われるものであって、その製造環境温度は、夏場と冬場とで大きく変化する。ここで、造作部材を冬場に製造するに際して、前記接着剤を用いた場合、該接着剤では、基材に対する良好な濡れ性を発現できず、その結果、その塗布量を従来レベルの厚塗りにした場合であっても初期接着強度等の低下を引き起こす場合があった。

【0012】

【特許文献1】特開平10-110153号公報

【特許文献2】特開2004-10809号

【特許文献3】特開2005-232437号

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明が解決しようとする課題は、低極性でかつ表面強度の低い難付着性基材に対して、従来よりも少ない塗布量であっても優れた初期接着強度と常態接着強度と耐熱水接着強度とを発現可能であって、更には、その使用環境温度が低温であっても、優れた初期接着強度と常態接着強度と耐熱水接着強度とを発現可能な湿気硬化型ポリウレタン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】

【0014】

本発明者等は、接着剤の前記難付着性基材に対する親和性を向上させることが、各種接着強度を向上させるうえで重要であると考え検討を進めた。 10

はじめに、難付着性基材としてのポリオレフィンフォームへの親和性と、初期接着強度との向上が期待できるという理由から、前記接着剤を構成するウレタンプレポリマー中に脂肪族環式構造を導入することを検討した。具体的には、脂肪族環式構造を有するポリオールやポリイソシアネートを反応させて得られるウレタンプレポリマーを検討したが、所望の効果を発現させることはできなかった。

【0015】

本発明者等は、ウレタンプレポリマー中における脂肪族環式構造の位置が重要であるのではないかと考え検討を進めた結果、脂肪族環式構造がウレタンプレポリマーの分子側鎖に存在し、かつ前記脂肪族環式構造がウレタンプレポリマーを構成するポリオールのうち、アクリルポリオールに由来するものであるウレタンプレポリマーを含む湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤であれば、前記ポリオレフィンフォーム等の難付着性基材に対してある程度良好な初期接着強度、常態接着強度等を発現することを見出した。 20

しかし、前記接着剤は、その作業環境が冬場の低温下において、優れた初期接着強度、常態接着強度及び耐熱水接着強度を十分に発現できるとはいがたいたものであった。

【0016】

一方で、本発明の課題を解決することを目的として、ウレタンプレポリマーを構成するポリオールの組成を変更し検討を進めるなかで、4000～7000の数平均分子量を有し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有する脂肪族ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタンプレポリマーを検討した。 30

しかし、前記ウレタンプレポリマーを含む接着剤は、依然として低温環境下において、優れた初期接着強度、常態接着強度及び耐熱水接着強度を発現できるものではなかった。

【0017】

本発明者等は更に検討を進め、前記ポリオールとして、分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオールと、前記4000～7000の数平均分子量を有し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有する脂肪族ポリエステルポリオール、長鎖脂肪族ポリエステルポリオールとを組み合わせ、該ポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタンプレポリマー含有の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤が、予想外にも、従来より塗布量が少くとも、低温環境下において、優れた初期接着強度と常態接着強度と耐熱水接着強度とを発現可能であることを見出し、本発明を完成させるに至った。 40

【0018】

即ち、本発明は、分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a1)と、4000～7000の範囲の数平均分子量し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリエステルポリオール(a2)と、長鎖脂肪族ポリエステルポリオールとを含むポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)を反応させて得られるウレタンプレポリマー(C)を含有してなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤であり、前記ウレタンプレポリマー(C)が、前記ポリオール(A)及び前記ポリイソシアネート(B)の合計100質量部に対して、前記脂肪族環式構造含有アクリルポリオール(a1)を1～30質量部、前記ポリエステルポリオール(a2)を1～30質量部、及び長鎖脂肪 50

族ポリエステルポリオールを5～50質量部含むポリオールと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接着剤に関するものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤によれば、低極性でかつ表面強度の低い難付着性基材に対して、従来より少ない塗布量であっても優れた初期接着強度と常態接着強度と耐熱水接着強度とを発現可能であって、更には、その使用環境温度が低温であっても、優れた初期接着強度と常態接着強度と耐熱水接着強度とを発現可能であることから、例えばポリオレフィンフォーム等の難付着性基材を用いた、床材や壁材等の建築部材の製造に使用することができる。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、後述する特定のポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)を反応させて得られるウレタンプレポリマー(C)を主成分として含有し、必要によりその他の添加剤等を含有してなるものである。

【0021】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤に含まれるウレタンプレポリマー(C)は、空気中やそれ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分子内に有する化合物であって、常温で固体あるいは粘稠な性状を有するものである。20

【0022】

なお、一般に、ウレタンプレポリマーといわれるものは、比較的低分子量のものが多いが、当業者においては、数万の数平均分子量(M_n)を有するものもウレタンプレポリマーと称されており、本発明においても数万の数平均分子量を有するウレタンプレポリマーを使用することができる。

【0023】

前記ウレタンプレポリマー(C)の数平均分子量は、1000～30000の範囲が好ましく、4000～10000の範囲がより好ましい。ウレタンプレポリマーの数平均分子量が前記範囲であれば、初期接着強度に優れ、かつ加熱溶融状態での濡れ性が良好な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。30

【0024】

前記ウレタンプレポリマー(C)は、湿気架橋反応性とホットメルト性の2つの特性を共に有する。

【0025】

前記ウレタンプレポリマー(C)が有する湿気架橋反応性は、ウレタンプレポリマー(C)が有するイソシアネート基と湿気(水)が反応して開始する架橋反応に由来するものであり、ウレタンプレポリマー(C)が有するイソシアネート基に起因する性質である。

【0026】

一方、前記ウレタンプレポリマー(C)が有するホットメルト性は、選択するウレタンプレポリマー(C)の分子構造に起因する性質であり、常温では固体あるいは粘稠な性状であるが、加熱すると溶融し、流動状態あるいは液状となる性質もしくは物質の総称であり、例えばエチレン酢ビ系に代表されるホットメルト等が一般に知られている。40

【0027】

ホットメルト性は軟化点と密接な関係があり、一般に使用するウレタンプレポリマーの軟化点が低いほど作業性は良好となり、逆に、軟化点が高いほど接着強度は良好になる傾向がある。

【0028】

前記ウレタンプレポリマー(C)の軟化点は、好ましくは40～120の範囲であり、前記ウレタンプレポリマー(C)の軟化点がかかる範囲であれば、作業性も良好であり50

、接着強さに優れる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤が得られる。なお、本発明でいう軟化点とは、ウレタンプレポリマーの温度を段階的に上昇させた場合に、熱流動し始め凝集力を失う温度をいう。

【0029】

前記ウレタンプレポリマー(C)の軟化点の調整方法としては、例えば、(1)ウレタンプレポリマー(C)の分子量による調整方法、(2)原料としてポリエステルポリオールを使用した場合における、該ポリエステルポリオールのポリアルキレン鎖の結晶性による調整方法、(3)ポリオールやポリイソシアネートを用いた芳香族環式構造または脂肪族環式構造の導入による調整方法、(4)ウレタン結合の含有量による調整方法等を採用することができ、これらを単独で使用あるいは複数組み合わせて使用することができる。

10

【0030】

前記ウレタンプレポリマー(C)の軟化点の調整方法の(1)では、一般にウレタンプレポリマー(C)の高分子量化に伴い、軟化点は上昇する傾向にある。尚、ウレタンプレポリマー(C)の分子量の調整は、例えば、ポリイソシアネートとポリオールのモル比による調整、高分子量ポリオールの使用等の手法を採用することができ、特に制限はない。

【0031】

また、前記ウレタンプレポリマー(C)の軟化点の調整方法の(2)では、一般に、結晶性のポリエステルポリオールのポリアルキレン鎖の炭素原子数が多い程、得られるウレタンプレポリマーの結晶性が向上し、軟化点は上昇する傾向があり、また、結晶性のポリエステルポリオールの使用量が多い程、軟化点は上昇する傾向がある。

20

【0032】

また、前記ウレタンプレポリマー(C)の軟化点の調整方法の(3)では、通常、ウレタンプレポリマー中の芳香族環式構造の含有量が多い程、軟化点は上昇する傾向がある。

また、前記ウレタンプレポリマーの軟化点の調整方法の(4)では、通常、ウレタン結合の含有量が多い程、軟化点が上昇する傾向がある。

【0033】

前記ウレタンプレポリマー(C)は、側鎖に脂肪族環式構造を有することによりポリオレフィンフォーム等の難付着性基材に対する常態接着強度を発現するうえで、側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール由来の構造を有していることが必須である。

更に、前記ウレタンプレポリマー(C)は、4000～7000の範囲の数平均分子量し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有する脂肪族ポリエステルポリオール由来の構造を有することが必須である。前記特定の構造を有するウレタンプレポリマー(C)含有の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤であれば、その塗布量が従来より少なく、またその作業環境が低温環境下であっても、ポリオレフィンフォーム等の難付着性基材に対する優れた初期接着強度、常態接着強度、さらには、耐熱水接着強度を発現可能である。

30

【0034】

本発明で使用するウレタンプレポリマー(C)は、以下に説明する各種のポリオール(A)とポリイソシアネート(B)とを、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、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。

40

【0035】

前記ポリオール(A)としては、下記一般式(I)で示される分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a 1)、4000～7000の範囲の数平均分子量し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリエステルポリオール(a 2)、及び長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを組み合わせて使用することが、本発明の課題を解決するうえで重要である。

【0036】

はじめに分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a 1)について説明する。

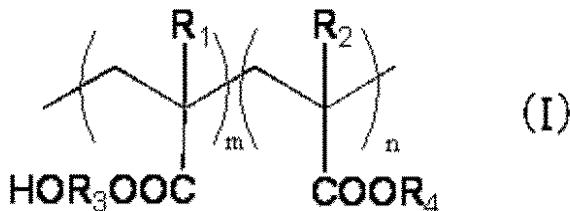
50

【0037】

前記ウレタンプレポリマー(C)を製造する際に使用する分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a1)は、下記一般式(I)で示される構造を有する。

【0038】

【化1】



10

【0039】

(一般式(I)中、R₁及びR₂は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。R₃はアルキレン基を示す。m及びnはそれぞれ独立して整数を示す。R₄は脂肪族環式構造を示す。)

【0040】

前記アクリルポリオール(a1)は、アクリル単量体の有するビニル結合のラジカル重合等によって形成された主鎖に対して、その分子側鎖に脂肪族環式構造を有していることが重要である。脂肪族環式構造が、アクリルポリオールの前記主鎖中に導入されたものでは、本発明の効果を十分に発現可能な接着剤を得ることは困難である。

20

【0041】

前記アクリルポリオール(a1)としては、R₁が水素原子またはメチル基、R₂が水素原子またはメチル基であるものを使用することが好ましい。前記構造を有するアクリルポリオールを用いて得られたウレタンプレポリマーを用いることによって、得られる接着剤の難付着性基材に対する親和性が高まり、その結果、該接着剤の塗布量が従来より少なくて、優れた常態接着強度を発現することができる。

【0042】

また、前記アクリルポリオール(a1)としては、R₃がエチレン基であることが好ましい。また、R₄がシクロヘキサン構造であることが好ましい。

【0043】

30

また、前記一般式(I)中のm及びnは、それぞれ1～150の範囲であることが好ましく、1～120の範囲であることがより好ましく、1～90の範囲であることが特に好み。前記範囲内のm及びnを有するアクリルポリオールを使用することによって、適度な溶融粘度を有し塗布作業性に優れ、該接着剤の塗布量が従来より少なくて、優れた常態接着強度を発現可能な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0044】

前記アクリルポリオール(a1)は、脂肪族環式構造を10～35質量%有するものであることが好ましい。

また、前記アクリルポリオール(a1)の有する脂肪族環式構造は、シクロヘキサン構造であることが、難付着性基材に対する常態接着強度を向上させるうえで好ましい。

40

【0045】

前記アクリルポリオール(a1)は、20000以下の数平均分子量を有することが好ましく、3000～5000の範囲を有することがより好ましい。

【0046】

前記アクリルポリオール(a1)は、本発明の接着剤に、低温作業雰囲気下における良好な濡れ性を付与するために、常温以下のガラス転移温度を有することが好ましく、0以下のガラス転移温度を有することがより好ましい。

【0047】

前記アクリルポリオール(a1)は、例えば分子側鎖に脂肪族環式構造含有アクリル单

50

量体、水酸基含有アクリル単量体、及び必要に応じてその他のアクリル単量体を重合する方法によって製造することができる。

【0048】

前記脂肪族環式構造含有アクリル単量体としては、例えばシクロヘキシリアルアクリレート、シクロヘキシリルメタクリレート、シクロペンチルアクリレート、シクロペンチルメタクリレート、アダマンタンアクリレート、アダマンタンメタクリレート等を使用することができる。なかでも、シクロヘキシリルアクリレート又はシクロヘキシリルメタクリレートを使用することが、アクリルポリオール(a1)のガラス転移温度及び融点を適宜調整しやすく、かつ得られる本発明の接着剤の、難付着性基材に対する初期接着強度、常態接着強度、及び耐熱接着性を向上させることができると好ましい。

10

【0049】

前記アクリルポリオール(a1)を製造する際に使用する水酸基含有アクリル単量体としては、例えばヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、1,4-ブタンジオールモノメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレートのエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-ブタンジオールモノアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレートのエチレンオキシド付加物、ヒドロキシエチルアクリレートのエチレンオキシド及びプロピレンオキシド付加物等を、単独または2種以上を組み合わせ使用することができる。

20

【0050】

前記アクリルポリオール(a1)を製造する際には、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤の溶融粘度、得られる接着剤層の硬度や架橋密度等の特性を調整することを目的として、必要に応じてその他のアクリル単量体等の重合性单量体を使用することができる。

【0051】

前記その他のアクリル単量体としては、例えば脂肪族環式構造を有さないアクリル酸誘導体を使用することができる。

【0052】

前記脂肪族環式構造を有さないアクリル酸誘導体としては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸イソボルニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸アダマンチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸イソボルニル、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、メタクリル酸フェニル、アクリル酸フェニル、メタクリルアミド、アクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、メタクリル酸-1,2,2,6,6-ペントメチル-4-ピペリジル、アクリル酸-1,2,2,6,6-ペントメチル-4-ピペリジル、メタクリル酸-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル、アクリル酸-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル、トリメトキシリルプロピルメタクリレートを、単独または2種以上併用することができる。

30

40

【0053】

前記アクリル単量体以外のその他の重合性单量体としては、例えば-メチルスチレン、p-ビニルトルエン、エチルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-プロ

50

ピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、2 - エチルヘキシリビニルエーテル、シクロヘキシリビニルエーテル等の脂肪族ビニルエーテル化合物、さらには2 , 3 - ジヒドロフラン、3 , 4 - ジヒドロ - 2 H - ピラン、無水マレイン酸、無水イタコン酸、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、クロトン酸2 - ヒドロキシエチル、クロトン酸2 - ヒドロキシプロピル、クロトン酸3 - ヒドロキシプロピル、クロトン酸3 - ヒドロキシブチル、クロトン酸4 - ヒドロキシブチル、クロトン酸5 - ヒドロキシペンチル、クロトン酸6 - ヒドロキシヘキシリル、アリルアルコール、アリルグリシジルエーテル等のアリル基含有化合物、クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル等のクロトン酸アルキルエステル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸ビニルエステル、シクロヘキサンカルボン酸ビニルのような脂環式カルボン酸ビニルエステル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル、p - t - ブチル安息香酸ビニルのような芳香族カルボン酸ビニルエステル等を使用することができる。これらは1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0054】

前記脂肪族環式構造を有するアクリル単量体、前記水酸基を有するアクリル単量体、及び必要に応じて前記その他の重合性単量体を重合する方法としては、例えばラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法等を適用することができるが、なかでも得られるアクリルポリオール(a1)の分子量を制御しやすいラジカル重合法を適用することが好ましい。

【0055】

前記ラジカル重合法によってアクリルポリオール(a1)を製造する際には、アゾ化合物や過酸化水素化合物や有機金属化合物等のラジカル重合開始剤や、連鎖移動剤を適宜使用することで、得られるアクリルポリオール(a1)の分子量を調整可能であるが、前記ラジカル重合開始剤等を使用することなく、加熱温度と反応時間とを適宜制御することによってアクリルポリオール(a1)の分子量を調整してもよい。

【0056】

前記アクリルポリオール(a1)の製造は、無溶剤下で行うことができるが、必要に応じて有機溶剤下で行ってもよい。かかる場合には、前記アクリル単量体の重合反応を阻害しない、酢酸エチル、酢酸n - ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の有機溶剤を使用することが好ましい。また、前記有機溶剤を使用する場合には、ウレタンプレポリマー(C)の製造途中又は製造後に減圧加熱等の方法により前記有機溶剤を除去することが好ましい。

【0057】

前記アクリルポリオール(a1)は、前記ウレタンプレポリマー(C)を製造する際に使用するポリオール(A)及びポリイソシアネート(B)の全量100質量部に対して1~30質量部の範囲で使用することが好ましい。前記範囲内の前記アクリルポリオール(a1)を、後述する各種ポリオールと組み合わせ使用することによって、適度な溶融粘度を有し塗布作業性に優れ、ポリオレフィンフォーム等の難付着性基材の剥離を防止できるレベルの初期接着強度と常態接着強度、ならびに耐熱水性を発現可能な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0058】

次に本発明で使用する4000~7000の数平均分子量を有し、かつ2 , 2 - ジメチル - 1 , 3 - プロピレン基を有する脂肪族ポリエステルポリオール(a2)について説明する。

【0059】

前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)は、得られる接着剤の低温雰囲気下における良好な濡れ性と高い初期接着強度との両立を維持する観点から、4000~7000の範囲の数平均分子量を有することが必須である。前記脂肪族ポリエステルポリオール(a

2) の数平均分子量が 4000 未満の場合、得られる接着剤の、低温雰囲気下における基材に対する濡れ性が低下し、かつ常態接着強度が著しく低下する場合がある。一方、数平均分子量が 7000 を超える場合、得られる接着剤からなる硬化物の架橋密度が大きくなることから、耐熱水接着強度が低下する場合がある。

【0060】

また、前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)は、難付着性基材に対する常態接着強度を向上する観点から、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有することが必須である。

【0061】

前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)は、ネオペンチルグリコールやヘキサメチルピバリン酸ジオールと、ポリカルボン酸とを縮合反応させる方法や、ネオペンチルグリコールやヘキサメチルピバリン酸ジオールを開始剤としてカプロラクトンや - プチルラクトンなど開環重合する方法等によって製造することができる。なかでも、ネオペンチルグリコールと 2~12 の炭素原子を有する直鎖脂肪族ジオールと 4~10 の炭素原子を有する直鎖脂肪族ジカルボン酸とを反応させて得られる脂肪族ポリエステルポリオールを使用することが、低温環境下で良好な濡れ性を有する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤が得られるがより好ましい。10

【0062】

前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)を製造する際には、必要に応じて、前記した以外の低分子量の脂肪族ポリオールや脂肪族ポリカルボン酸を併用することができる。20

【0063】

前記その他の低分子量の脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等を使用することができるが、なかでも 2~12 の炭素原子を有する直鎖脂肪族ジオールを使用することが好ましい。

【0064】

前記脂肪族ポリカルボン酸としては、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等を併用することができるが、なかでも 4~10 の炭素原子を有する直鎖脂肪族ジカルボン酸を使用することが好ましい。30

【0065】

前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)としては、前記 2,2-ジメチル-1,3-ブロピレン基を脂肪族ポリエステルポリオール(a2)全体に対して 10~20 質量% 有するものが好ましく、12~18 質量% の範囲がより好ましい。前記範囲内の前記 2,2-ジメチル-1,3-ブロピレン基を有する脂肪族ポリエステルポリオールを、前記分子側鎖に脂肪族環式構造を有するアクリルポリオール(a1)と組み合わせ使用することによって、本発明の接着剤の塗布量が従来より少なく、また該接着剤の使用環境が低温であっても、ポリオレフィンフォーム等の難接着基材に対して優れた初期接着強度と常態接着強度と耐熱水接着強度とを発現可能な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。40

【0066】

前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)は、前記ウレタンプレポリマーを製造する際に使用するポリオール及びポリイソシアネート(B)の全量 100 質量部に対して、1~30 質量部の範囲であることが好ましく、5~25 質量部の範囲であることがより好ましく、10~20 質量部の範囲であることが更に好ましい。前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)を前記範囲で使用することによって、本発明の接着剤の塗布量が従来より少なく、かつ該接着剤の使用環境が低温であっても、ポリオレフィンフォーム等の難付着性基材に対して優れた初期接着強度、常態接着強度及び耐熱水接着強度を発現可能な湿気50

硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0067】

本発明では、前記ポリオール（A）として、前記アクリルポリオール（a1）及び前記脂肪族ポリエステルポリオール（a2）の他に、必要に応じてその他のポリオールを併用することができる。

【0068】

前記ポリオール（A）に使用可能なその他のポリオールとしては、特に、1000～3000の数平均分子量を有し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有する脂肪族ポリエステルエーテルポリオール（a3）を使用することが好ましい。

【0069】

前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール（a3）は、エステル結合とエーテル結合とを有し、かつ2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有する脂肪族ポリオールであって、前記500～3000の数平均分子量を有するものを使用することによって、初期強度と耐熱水接着強度とに優れた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0070】

前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール（a3）は、例えばエーテル結合を含有するポリオールと、ネオペンチルグリコールやヘキサメチルピバリン酸ジオール等の2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリオールと、ポリカルボン酸とを縮合反応させる方法や、エーテル結合を含有するポリオール、及びネオペンチルグリコールやヘキサメチルピバリン酸ジオール等の2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリオールを開始剤として、カブロラクトンや-ブチルラクトン等を開環重合する方法によって製造することができる。

【0071】

前記エーテル結合を含有するポリオールとしては、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブロピレングリコール等を使用することができる。なかでも、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブロピレングリコール等のエーテル結合を有するポリオールを使用することが好ましい。

【0072】

前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール（a3）を製造する際には、必要に応じて、前記した以外の低分子量の脂肪族ポリオールや脂肪族ポリカルボン酸を併用することができる。

【0073】

前記その他の低分子量の脂肪族ポリオールとしては、エチレングリコール、1,2-ブロピレングリコール、1,3-ブロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、2,2-ジメチル-1,3-ブロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブロピレングリコール等を使用することができる。なかでも、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリブロピレングリコール等のエーテル結合を有する低分子量の脂肪族ポリオールを使用することが、比較的少ない塗布量においてもポリオレフィンフォーム等の難付着性基材に対する接着強度及び耐熱水接着強度に優れ、かつ低温環境下で使用した場合であっても、前記した基材及びシート等に対して優れた接着強度を発現可能な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0074】

前記脂肪族ポリカルボン酸としては、例えばアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、

10

20

30

40

50

デカメチレンジカルボン酸等を併用することができる。

【0075】

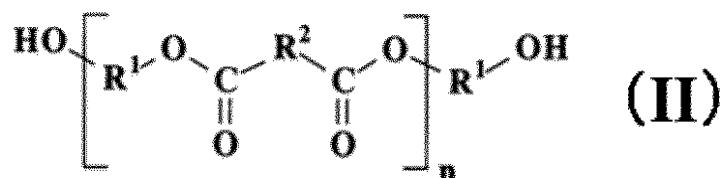
前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール(a3)は、前記ウレタンプレポリマーを製造する際に使用するポリオール及びポリイソシアネートの全量100質量部に対して、1~50質量部の範囲で使用することが好ましく、1~30質量部の範囲で使用することがより好ましく、5~20質量部の範囲で使用することが更に好ましい。前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール(a3)を前記範囲で使用することによって得られる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、難付着性基材の貼り合せ直後から優れた初期接着強度を発現可能であるから、例えば、基材表面に該接着剤を塗布し、該塗布面にポリオレフィンフォーム等を載置した積層体の圧縮時間が通常より短くても、基材の剥離を防止することができ、その結果、後述する床、壁、天井などの内装建材の生産効率を向上させることができが可能となる。
10

【0076】

また、本発明では、必要に応じて、下記一般式(II)で示される長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを、前記アクリルポリオール(a1)及び前記ポリエステルポリオール(a2)及び前記脂肪族ポリエステルエーテルポリオール(a3)に併用することが好ましい。
。

【0077】

【化2】



【0078】

(一般式(II)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して炭素原子数が偶数である直鎖のアルキレン基を示し、かつR¹及びR²の有する炭素原子数の合計は12以上である。nは3~40を示す。)

【0079】

前記一般式(II)中のR¹は、炭素原子数が偶数である直鎖のアルキレン基であり、R¹とR²の有する炭素原子数の合計が12以上になる範囲で適宜選択することができるが、炭素数が4以上の偶数である直鎖のアルキレン基であることが好ましい。
30

【0080】

前記一般式(II)中のR²は、前記R¹とは独立して炭素数が偶数である直鎖のアルキレン基であり、R¹とR²の有する炭素原子数の合計が12以上になる範囲で適宜選択できるが、炭素原子数が10以上の偶数である直鎖のアルキレン基であることが好ましい。

前記R¹及びR²が、それぞれ前記範囲の炭素原子数を有する直鎖のアルキレン基である長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを使用することによって、得られるウレタンプレポリマーの結晶性が高まり、優れた初期接着強度と常態接着強度とを有する湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。
40

【0081】

前記一般式(II)中のnは3~40であり、9~25の範囲内であることが好ましく、9~15の範囲がより好ましい。前記範囲内のnを有する長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを使用することにより、適度な溶融粘度を有し塗装作業性に優れた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0082】

前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオールは、例えば炭素原子数が偶数である直鎖脂肪族ジオールと炭素原子数が偶数である直鎖脂肪族ジカルボン酸とを縮合反応させることによって製造することができる。前記直鎖脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、
50

10 - デカンジオール等を使用することができ、好ましくは1, 6 - ヘキサンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 10 - デカンジオールを使用することができる。

【0083】

前記直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカメチレンジカルボン酸等を使用することができ、好ましくはセバシン酸、ドデカメチレンジカルボン酸、1, 12 - ドデカンジカルボン酸を使用することができる。

【0084】

また、前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを製造する際に使用する前記直鎖脂肪族ジオールと前記直鎖脂肪族ジカルボン酸との組み合わせは、前記一般式(1)で示されるR¹とR²中に含まれる炭素原子数の合計が12以上、好ましくは12~20の範囲で適宜選択することができる。なかでも、前記直鎖脂肪族ジオールとして1, 6 - ヘキサンジオールを、前記直鎖脂肪族ジカルボン酸として1, 12 - ドデカンジカルボン酸又はセバシン酸を反応させて得られる長鎖脂肪族ポリエステルポリオールを使用することが好ましい。

10

【0085】

前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオールは、10000以下の数平均分子量を有することが好ましく、3000~5000の範囲を有することがより好ましい。

【0086】

前記長鎖脂肪族ポリエステルポリオールは、前記ウレタンプレポリマーを製造する際に使用するポリオール及びポリイソシアネートの全量100質量部に対して5~50質量部の範囲で使用することができ、10~35質量部の範囲で使用することがより好ましい。

20

【0087】

また、本発明で使用するポリオール(A)としては、前記したものの他に、本発明の効果を阻害しない範囲で、例えば前記した以外のポリエステルポリオール、芳香族ポリエーテルポリオールや、アクリルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、ひまし油系ポリオール等を使用することができる。

【0088】

次に、前記ウレタンプレポリマーを製造する際に使用するポリイソシアネート(B)について説明する。

30

【0089】

前記ポリイソシアネート(B)としては、例えばポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート、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、4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、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など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、リジ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、キシリレ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などの脂肪族又は脂環族ポリイソシアネートを使用することができる。

40

【0090】

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及び4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネート、又は、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及び4, 4' - ジフェニルメタンジイソシアネートをそれぞれ組み合わせ使用することができ、かかるポリイソシアネートを用いて得られたウレタンプレポリマーを含有してなる湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、その塗布量が従来より少なく、かつ該接着剤の使用環境が低温であっても、ポリオレフィンフォーム等の難付着性基材に対して優れた初期接着強度、常態接着強度及び耐熱水接着強度を発現可能な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

【0091】

前記ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート及び前記カルボジイミド変性ジフェ

50

ニルメタンジイソシアネートは、前記ポリイソシアネート(B)の全量 100 質量部に対して、5 ~ 30 質量部使用することが、加熱溶融時の粘度上昇を抑えることが出来ることから好ましい。

【 0092 】

本発明で使用するウレタンプレポリマー(C)は、公知慣用の方法で製造することができる。例えば、反応容器中の前記ポリイソシアネート(B)中に、水分を除去したポリオール、(A)、すなわち前記アクリルポリオール(a1)、前記脂肪族ポリエステルポリオール(a2)、及び必要に応じて使用可能な前記その他のポリオールを、それぞれ別々に滴下又はそれらの混合物を滴下した後に加熱し、前記ポリオール(A)の有する水酸基が実質的に無くなるまで反応させる方法によって製造することができる。

10

【 0093 】

前記ウレタンプレポリマー(C)の製造は、通常、無溶剤下で行うことができるが、必要に応じて有機溶剤下で行ってもよい。かかる場合には、前記アクリル単量体の重合反応を阻害しない、酢酸エチル、酢酸 n - ブチル、メチルエチルケトン、トルエン等の有機溶剤を使用することが好ましい。また、前記有機溶剤を使用する場合には、ウレタンプレポリマー(C)の製造途中又は製造後に減圧加熱等の方法により前記有機溶剤を除去することが好ましい。

【 0094 】

前記ウレタンプレポリマー(C)を製造する際には、必要に応じてウレタン化触媒を使用することができる。ウレタン化触媒は、前記反応の任意の段階で、適宜加えることができる。

20

【 0095 】

前記ウレタン化触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン及び N - メチルモルホリンなどの含窒素化合物；酢酸カリウム、ステアリン酸亜鉛及びオクチル酸錫などの金属塩；ジブチル錫ジラウレートなどの有機金属化合物を使用することができる。

【 0096 】

前記ウレタンプレポリマー(C)を製造する際に使用するポリオール(A)とポリイソシアネート(B)との使用割合は、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(以下、[イソシアネート基 / 水酸基] の当量比という。)が、1 . 1 ~ 5 . 0 の範囲内であることが好ましく、1 . 5 ~ 3 . 0 の範囲内であることがより好ましい。前記当量比をかかる範囲内に調整することによって、塗工性の良好な湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得ることができる。

30

【 0097 】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、120 における溶融粘度が 2 , 000 ~ 60 , 000 mPa · s の範囲であることが好ましい。溶融粘度が前記範囲内である湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を用いることにより、該接着剤を基材に塗布する際にロールコーティングなどの公知の塗布装置を使用することが可能となる。

【 0098 】

40

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、必要に応じて、充填剤、チキソ付与剤、粘着付与剤、ワックス、可塑剤、酸化防止剤、耐候安定剤、光 / 熱安定剤、顔料、蛍光増白剤、発泡剤等の添加剤、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、染料、導電性付与剤、帯電防止剤、透湿性向上剤、撥水剤、撥油剤、中空発泡体、結晶水含有化合物、難燃剤、吸水剤、吸湿剤、消臭剤、プロッキング防止剤、加水分解防止剤、有機水溶性化合物及び無機水溶性化合物等を、本発明の目的を阻害しない範囲内で含有していくてもよい。

【 0099 】

前記充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、硫酸バリウム、カオリン、タルク、カーボンブラック、アルミナ、酸化マグネシウム、無機バルーン、有機バルーン、リチアトルマリン、活性炭等を使用することができる。

50

【0100】

前記チキソ付与剤としては、例えば、表面処理炭酸カルシウム、微粉末シリカ、ベントナイト、セピオライト等を使用することができる。

【0101】

前記粘着付与剤としては、例えば、ロジン系樹脂、ロジンエステル系樹脂、水添ロジンエステル系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、水添テルペン系樹脂等；また、石油樹脂として、C5系の脂肪族樹脂、C9系の芳香族樹脂、及びC5系とC9系の共重合樹脂等を使用することができる。

【0102】

前記可塑剤としては、例えば、ブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジベンジルフタレート、ブチルベンジルフタレート、トリオクチルホスフェート、エポキシ系可塑剤、トルエン-スルホアミド、クロロパラフィン、アジピン酸エステル、ヒマシ油等を使用することができる。 10

【0103】

前記酸化防止剤としては、例えば、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[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]、2,4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-ブチルアリニノ)-1,3,5-トリアジン、ペンタエリスリチル-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]、2,2-チオ-ジエチレンビス[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]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナマミド)、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスフォネート-ジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌ레이ト、オクチル化ジフェニルアミン、2,4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-o-クレゾール、イソオクチル-3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等を使用することができる。 20

【0104】

前記耐候安定剤としては、例えば、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(, 'ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、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-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール等を使用することができる。 30

【0105】

前記光/熱安定剤としては、例えば、コハク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[(6-(1,1,3,3-テロラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル){(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}]]、N,N'-ビス(3-アミノフルピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6- 40

ペンタメチル - 4 - ピペリジル)、2,4-ジ - t - プチルフェニル - 3,5-ジ - t - プチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート等を使用することができる。

【0106】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤の架橋反応は、それぞれのウレタンプレポリマー(C)が有するイソシアネート基が湿気と反応することにより起こることから、反応促進剤や反応遅延剤を使用することにより反応を調整することができる。

【0107】

前記反応促進剤としては、例えばアミン系化合物、有機金属化合物を使用することができる。また、前記反応遅延剤としては、イソシアネート基の活性を低下させる酸性化合物を使用することができる。10

【0108】

前記反応促進剤や前記反応遅延剤を含む本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、ポリオレフィンフォーム等の難付着性基材への優れた接着強度や耐熱水接着強度を発現でき、かつ優れた作業性等を発現可能である。

【0109】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤は、例えば防音床、防音断熱ドア、断熱窓枠、腰壁、防音断熱壁、防音断熱手摺り等の建築部材の製造に使用することができる。前記建築部材は、例えば後述するような基材と、ポリオレフィンフォームやポリウレタンフォーム等の多孔質基材とによって構成されているものが多い。20

【0110】

前記基材としては、例えば、合板、MDF(ミディアム デンシティ ファイバーボード)、パーティクルボード等の木質基材や、アルミ、鉄等の金属基材等の他に、オレフィン樹脂やABS樹脂を発泡させた層を有する基材や、オレフィン樹脂やABS樹脂等に、木質粉や纖維を混合、複合化して得られた基材などの、一般に難接着性基材として知られるものも使用することができる。前記基材は、溝部、R部、逆R部等の複雑な形状の部位を有していてもよい。

【0111】

前記多孔質基材としては、例えばポリオレフィンフォームやポリウレタンフォームやポリ塩化ビニルフォーム等を使用することができる。前記ポリオレフィンフォームとしては、例えばポリエチレンフォーム、ポリプロピレンフォーム、ポリエチレン酢酸ビニルフォーム等の、一般に難接着性基材として知られるものを使用することができる。30

【0112】

本発明の接着剤は、前記難付着性基材や多孔質基材以外の、一般に化粧紙、化粧板用原紙、化粧シートなどと称呼されている、その表面に、装飾的な無地若しくは多彩な色、又は模様が施されているシートまたはフィルムの接着にも使用することができる。前記シートまたはフィルムの裏面には、コロナ処理などの表面処理や樹脂等によるプライマー処理が施されていても良い。

【0113】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を用いて、前記多孔質基材と前記基材とを貼り合わせる方法としては、例えば前記湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を60~150 の範囲に加熱することで溶融させ、ロールコーティング、スプレーコーティング、T-ダイコーティング、ナイフコーティング等を用いて基材上に塗布し、その塗布面に前記多孔質基材を貼り合わせるか、又は前記ロールコーティング等を用いて前記多孔質基材上に塗布し、その塗布面に前記基材を貼り合わせて、ロールプレス、フラットプレス、ベルトプレス等の方法で前記基材の形状に合わせて適宜、圧着させる方法が挙げられる。40

【0114】

本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を用いて、前記多孔質基材と前記基材とを貼り合せて得られた造作部材等は、床材、壁材、天井材等の建築部材等に使用することができる。

【0115】

10

20

30

40

50

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。また、各種測定は、以下の方法に従い行った。

【0116】

[加熱溶融粘度の測定方法]

湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を125℃で加熱溶融させたときの溶融粘度を、ICL型コーンプレート粘度計（ICL社製、コーン直径：19.5mm、コーン角度：2.0°）を用いて測定した。

【0117】

[イソシアネート基含有量（質量%）の測定方法]

湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤のトルエン溶液に、過剰のアミンを添加することで、ウレタンプレポリマーの有するイソシアネート基と反応させた後、残存するアミンの量を塩酸で逆滴定することによって、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤のイソシアネート基含有量（質量%）を測定した。

【0118】

[供試体の作成方法]

温度10℃、相対湿度40%RHに調整された環境試験室内に、1級構造用合板（日本農林規格認定、縦300mm、横300mm、厚み9mm）と、ポリオレフィンフォーム（三和化工株式会社製、商品名：サンペルカ CF-1000（グレー）、厚み3mm、縦300mm、横300mm、見掛け密度107kg/m³）を8時間放置した。

【0119】

前記環境試験室内で、ロールの表面温度が110℃に調整されたホットメルトロールコーラーを用いて、湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を上記1級構造用合板表面に25g/m²塗布した。前記塗布から15秒経過した後、該塗布面上に前記ポリオレフィンフォームを貼り合わせ、平面プレスを用いて圧力約2kg/cm²、3秒間圧着した。圧着して得られたものを、前記平面プレスによる加圧を開放させてから10分以内に、幅25mm及び長さ200mmの大きさに切断したものを供試体とした。

【0120】

[初期接着強度の測定方法]

前記方法で得られた供試体を、前記平面プレスの加圧を開放してから10分後に、引っ張り試験機を用いて、幅25mm、剥離角90°、剥離速度100mm/分の条件で剥離強度を測定した。前記剥離強度は、概ね10N/25mm以上であることが好ましい。

【0121】

[常態接着強度の測定方法]

前記供試体を、温度23℃及び相対湿度65%の環境下に前記平面プレスの加圧を開放してから24時間放置した後、同環境下で、引っ張り試験機を用いて、幅25mm、剥離角90°、剥離速度100mm/分の条件で剥離強度を測定した。前記剥離強度は、概ね20N/25mm以上であることが好ましい。また、前記剥離が、1級構造用合板とポリオレフィンフォームとの界面はく離である場合は、実用上十分な常態接着強度を有するものとはいえず、上記試験の場合には、ポリオレフィンフォームの材料破断が引き起こされるレベルの接着強度が求められている。

【0122】

[耐熱水接着強度の評価方法（タイプ2 温水浸漬はく離試験）]

前記供試体を75mm角の大きさに切断したものを、耐熱水接着強度測定用の供試体とした。該供試体を23℃、相対湿度65%の環境下で72時間放置した後、70℃の温水中に2時間浸漬し、次いで60℃の乾燥器内で3時間乾燥した供試体の、膨れや剥がれの有無を目視観察により評価した。本評価方法で膨れや剥がれの見られない供試体の製造に使用した接着剤であれば、主として屋内で、多少の水のかかりや湿度の高い場所で使用されうる部材の製造及び接着に使用可能であるとされている。

【0123】

[耐熱水接着強度の評価方法（タイプ1 煮沸繰り返し試験）]

10

20

30

40

50

前記耐熱水接着強度測定用の供試体と同様のものを、23、相対湿度65%の環境下で72時間放置した後、100に煮沸された水中に4時間浸漬し、次いで60の乾燥器内で20時間乾燥し、更に100に煮沸された水中に4時間浸漬し、次いで60の乾燥器内で3時間乾燥した。前記浸漬後の供試体の膨れや剥がれの有無を目視観察により評価した。本評価方法で膨れや剥がれの見られない供試体の製造に使用した接着剤であれば、屋外及び膨潤状態が長時間に渡り継続されるような場所で使用されうる部材の製造及び接着に使用可能であるとされている。

【0124】

(初期接着強度、常態接着強度、耐熱水接着強度の評価基準)

:はく離なし

10

:はく離が2cm未満

×:はく離が2cm以上

【0125】

合成例1 <アクリルポリオール(略号: CH-AC35)の調製例>

攪拌機および冷却器を備え付けた反応器に、メチルエチルケトン300質量部を入れ、器内温度を80にし、そこへ、メタクリル酸-n-ブチルの295質量部、メタクリル酸シクロヘキシルの175質量部およびメタクリル酸-2-ヒドロキシエチルの30質量部よりなる混合物と、アゾビスイソブチロニトリルの8質量部を、メチルエチルケトンの160質量部に溶解させた溶解物とを、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温に12時間保持して反応を続行することによってアクリルポリオール溶液(不揮発分: 52質量%、BM型粘度計のNo.4ローター10回転により測定した粘度: 3000mPas)のアクリルポリオールを得た。得られたアクリルポリオールの脂肪族環式構造含有量は17.5質量%、水酸基当量重量は2200であった。

20

【0126】

合成例2 <アクリルポリオール(略号: CH-AC25)の調製例>

攪拌機および冷却器を備え付けた反応器に、メチルエチルケトン300質量部を入れ、器内温度を80にし、そこへ、メタクリル酸-n-ブチルの345質量部、メタクリル酸シクロヘキシルの125質量部およびメタクリル酸2ヒドロキシエチルの30質量部よりなる混合物と、アゾビスイソブチロニトリルの8質量部を、メチルエチルケトンの160質量部に溶解させた溶解物とを、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温に12時間保持して反応を続行することによってアクリルポリオール溶液(不揮発分: 52質量%、BM型粘度計のNo.4ローター10回転により測定した粘度: 2800mPas)を得た。得られたアクリルポリオールの脂肪族環式構造含有量は12.5質量%、水酸基当量重量は4400であった。

30

【0127】

合成例3 <アクリルポリオール(略号: AC)の調製例>

攪拌機および冷却器を備え付けた反応器に、メチルエチルケトン300質量部を入れ、器内温度を80にし、そこへ、メタクリル酸-n-ブチルの335質量部、メタクリル酸メチルの150質量部およびメタクリル酸2ヒドロキシエチルの15質量部よりなる混合物と、アゾビスイソブチロニトリルの8質量部を、メチルエチルケトンの160質量部に溶解させた溶解物とを、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温に12時間保持して反応を続行することによってアクリルポリオール溶液(不揮発分: 52質量%、BM型粘度計のNo.4ローター10回転により測定した粘度: 1800mPas)を得た。得られたアクリルポリオールは脂肪族環式構造を有するものではなく、水酸基当量重量は4400であった。

40

【0128】

<主鎖に脂肪族環式構造を有するポリオール(略号: CH-PC)>

主鎖に脂肪族環式構造を有するポリオールとしては、シクロヘキサンジメチルポリカーボネートジオール(宇部興産株式会社製、商品名; エタナコール MC-100)を用いた。

50

【0129】

合成例4 <脂肪族ポリエステルポリオール(略号:L-PES1)の調製例>

2リットルの四つ口フラスコ内に、エチレングリコールを100質量部、ネオペンチルグリコールを150質量部、1,6-ヘキサンジオールを200質量部、アジピン酸を610質量部、ブチル酸スズを0.03質量部加え、220で反応させることによって、数平均分子量が5000で、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリエステルポリオール(略号:L-PES1)(数平均分子量5000、酸価0.1、水酸基価22.3)を得た。

【0130】

合成例5 <脂肪族ポリエーテルエステルポリオール(略号:L-PES2)の調製例>

2リットルの四つ口フラスコ内に、ジエチレングリコールを50質量部、ネオペンチルグリコールを250質量部、1,6-ヘキサンジオールを100質量部、アジピン酸を510質量部、ブチル酸スズを0.03質量部加え220で反応させることによって、数平均分子量が3000で、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基を有するポリエーテルエステルポリオール(略号:L-PES2)(数平均分子量2000、酸価0.2、水酸基価56.2)を得た。

【0131】

合成例6 <長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(略号:S-PES1)の調製例>

2リットルのフラスコに1,12-ドデカンジカルボン酸(分子量230.30)を150質量部、1,6-ヘキサンジオール(分子量118.17)を610質量部、及びエステル化触媒としてテトライソプロポキシチタンを0.007質量部を添加し、120でそれらを溶融した。次いで、攪拌しながら3~4時間かけて220へ昇温し4時間保持した後、100に冷却することによって、長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(略号:S-PES1)(数平均分子量3500、酸価0.2、水酸基価32.1)を得た。

【0132】

合成例7 <芳香族ポリエステルポリオール(略号:S-PES2)の調製例>

2リットルの四つ口フラスコ内に、ネオペンチルグリコールを450質量部、及びo-フタル酸を480質量部加え、ブチル酸スズを0.03質量部加え220で反応させることによって、芳香族ポリエステルポリオール(略号:S-PES2)(数平均分子量2000、酸価0.2、水酸基価55.1)を得た。

を調製した。

【0133】

<脂肪族ポリエーテルポリオール(略号:PPG2000)>

脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、数平均分子量が2000のポリオキシブレピレングリコール(旭硝子株式会社製、商品名；エクノール2020)を用いた。

【0134】

<脂肪族ポリエーテルポリオール(略号:EOPO4000)>

脂肪族ポリエーテルポリオールとしては、数平均分子量が4000のポリオキシブレレンとポリオキシエチレン共重合体(旭硝子株式会社製、商品名；プレミノールPML5005)を用いた。

【0135】

<メタロセンオレフィン(略号:PE3401)>

メタロセンオレフィンとしては、ポリエチレン(クラリアントジャパン株式会社製、商品名；リコセンPE3401)を用いた。

【0136】

[実施例1]

攪拌機および冷却器を備え付けた反応器に、アクリルポリオール(a1)(CH-AC35)を192.3質量部、脂肪族ポリエステルポリオール(a2)(L-PES1)を150質量部、脂肪族ポリエーテルエステルポリオール(a3)(L-PES2)を50質量部、長鎖脂肪族ポリエステルポリオール(S-PES1)を100質量部、芳香族ポリ

10

20

30

40

50

エステルポリオール (S-PES2) を 200 質量部入れ、100 に減圧加熱して、不揮発分が 99.5 質量% となるまで脱水した。

【0137】

70 に冷却後、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名; ミリオネート MT) を 160 質量部と 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートとその多核体の混合物 (日本ポリウレタン工業株式会社製、商品名; ミリオネート MR-400、NCO 含有量 29.0 - 31.0、粘度; 400 - 700 mPa·s) を 16 質量部加えた後、100 まで昇温して、イソシアネート基含有量が一定となるまで約 3 時間反応してウレタンプレポリマーを得た。 10

【0138】

反応終了後、酸性リン酸エステル (モノブチルホスヘートとジブチルホスヘートの混合物であるブチルアシッドホスヘート、平均分子量 182) を 0.3 質量部、及びシランカップリング剤としての グリシドキシプロピルトリメトキシシランの 2 質量部を加え均一に攪拌し、本発明の湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤の特性等を表 1 に示した。

【0139】

[実施例 2 ~ 5 及び比較例 1 ~ 6]

表 1 に示した配合に従う以外は、実施例 1 と同様の方法によって湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤を得た。得られた湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤の特性等を表 1 及び表 2 に示した。 20

【0140】

【表 1】

表 1		質量部	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
側鎖に脂環式構造を有するアクリルポリオール (a1)	(CH-AD35)		192.3	192.3	192.3	192.3	
	(CH-AD25)						192.3
脂肪族ポリエステルポリオール (a2)	(L-PES1)		150	150	150	200	200
脂肪族ポリエステルエーテルポリオール (a3)	(L-PES2)		50	50	50		
長鎖脂肪族ポリエステルポリオール	(S-PES1)		100	100	100	100	100
芳香族ポリエステルポリオール	(S-PES2)		200	200	200	200	200
脂肪族ポリエーテルポリオール	(PPG2000)		200	200	200	200	200
ポリイソシアネート (B)	ミリオネート MT		160	160	180	150	155
	MR400		16			23	15
	MR200			16			
添加剤	酸性リン酸エステル		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	グリシドキシプロピルトリメチルシラン		2	2	2	2	2
湿気硬化型ポリウレタンホットメルト接着剤	イソシアネート基含有量(質量%)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	溶融粘度(mPas/125°C)		8500	8200	7900	8700	7400
	初期接着強度(N/25mm)		15	10	10	15	20
	常態接着強度(N/25mm)		20	20	20	20	20
	無温度条件、底塗布重における離付着性基材に対する接着性能	破断状態	MB	MB	MB	MB	MB
	温水浸漬はく離試験		○	○	○	○	○
	煮沸後り返し試験		○	○	△	△	△

【0141】

表 1 中の略号「MB」は、オレフィンフォームの材料破断を表す。

また、表2中の「ミリオネートMT」は、日本ポリウレタン工業株式会社製の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。

また、表2中の「MR400」は、日本ポリウレタン工業株式会社製の「ミリオネートMR-400」を表す。

【0142】

【表2】

表2		質量部	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
側鎖に脂環式構造を有するアクリルポリオール(a1)	(CH-AC30)			192.3	192.3	192.3		
	(CH-AC15)							
主鎖に脂環式構造を有するポリオール	(CH-PC)		100					
アクリルポリオール	(AC)						200	
脂肪族ポリエステルポリオール(a2)	(L-PES1)		200			200	200	
脂肪族ポリエステルエーテルポリオール(a3)	(L-PES2)			200				
脂肪族ポリエーテルポリオール	(EOPO4000)				200			
長鎖脂肪族ポリエステルポリオール	(S-PES1)		100	200	100	100	150	150
芳香族ポリエステルポリオール	(S-PES2)		200	300	200	200	250	250
脂肪族ポリエーテルポリオール	(PPG2000)		200	200	200	200	200	200
メタロセンオレフィン	PE3401						200	
ポリイソシアネート(B)	ミリオネートMT		180	180	175	160	170	190
	MR400		18	18	17.5	16	17	19
添加剤	触性リン酸エステル		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	γ-グリセリドキシプロピルトリメチルシリコン		2	2	2	2	2	2
低湿加工条件、低塗布量における離付着性基材に対する 接着性能	インシアネート基含有量(質量%)		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	溶融粘度(mPas/125°C)		9500	7000	9100	6500	25000	6500
	初期接着強度(N/25mm)		2	15	15	5	20	10
	常燃接着強度(N/25mm)		2	10	10	15	2	2
	破断状態		AF	S-MB	S-MB	S-MB	AF	AF
温水浸漬はく離試験		×	×	○	×	×	×	×
煮沸錆び返し試験		×	×	△	×	×	×	×

【0143】

表2中の略号「S-MB」はオレフィンフォームの表層破壊を表し、「AF」は界面はく離を表す。

また、表1中の「ミリオネートMT」は、日本ポリウレタン工業株式会社製の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである。

また、表1中の「MR400」は、日本ポリウレタン工業株式会社製の「ミリオネートMR-400」を表す。

また、表1中の「MR200」は、日本ポリウレタン工業株式会社製の「ミリオネートMR-200」を表す。

10

20

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2007-091996(JP,A)
特開平02-274787(JP,A)
特開2005-041898(JP,A)
特開平09-241584(JP,A)
特開平11-115094(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10