

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

**特表2007-525546****(P2007-525546A)**

(43) 公表日 平成19年9月6日(2007.9.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C09J 175/04 (2006.01)</b>	C09J 175/04	4J034
<b>C09J 175/08 (2006.01)</b>	C09J 175/08	4J040
<b>C09J 133/00 (2006.01)</b>	C09J 133/00	
<b>C08G 18/65 (2006.01)</b>	C08G 18/65	D

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2006-507371 (P2006-507371) (86) (22) 出願日 平成16年3月19日 (2004.3.19) (85) 翻訳文提出日 平成17年12月5日 (2005.12.5) (86) 国際出願番号 PCT/US2004/008456 (87) 国際公開番号 W02004/094552 (87) 国際公開日 平成16年11月4日 (2004.11.4) (31) 優先権主張番号 10/408, 141 (32) 優先日 平成15年4月4日 (2003.4.4) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 502154670 ナショナル スターチ アンド ケミカル インベストメント ホールディング コ ーポレーション アメリカ合衆国 19803-7663 デラウェア ウィルミントン ピー オー ボックス 7663 (74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤 (74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬 (74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次 (74) 代理人 100098486 弁理士 加藤 憲一 最終頁に続く
---	--

(54) 【発明の名称】 改良された耐加水分解性を有する反応性ホットメルト接着剤

## (57) 【要約】

本発明によれば、高いグリーン強度の反応性ホットメルト接着剤が、比較的低いレベルの反応性アクリル系誘導体を使用して製造され、そして液晶質ジオールまたは結晶質ジオールを用いて製造される。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

改良された耐加水分解性を有するポリウレタンホットメルト接着剤組成物であって、イソシアネートと、芳香族ジオール、脂肪族ジオールおよびそれらの混合物を含む群から選択される 1 種以上の有効量の非重合体ジオールと、任意に官能性および / または非官能性のポリマーまたはそれらの混合物を含む、接着剤組成物。

## 【請求項 2】

ポリエーテルポリオールを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤。

## 【請求項 3】

前記非重合体ジオールが液晶質ジオールを含むものである、請求項 1 に記載の接着剤。

10

## 【請求項 4】

前記液晶質ジオールが、ブリリアントイエロー、ディスパーストレッドおよびそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 3 に記載の接着剤。

## 【請求項 5】

前記非重合体ジオールが結晶質ジオールを含むものである、請求項 1 に記載の接着剤。

## 【請求項 6】

前記結晶質ジオールが、1, 5 ジヒドロキシナフタレン、2', 4' ジヒドロキシベンゾフェノンおよび 4, 4' (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニル、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2 ヒドロキシエチル)テレフタレート；1, 5 ジアミノナフタレン、4 ヒドロキシフェネチルアルコール；2 ヒドロキシ 4 メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2 (2 ヒドロキシエトキシ)フェノール、3 (1 ヒドロキシエチル)アニリン、4 ヒドロキシ 3 メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4 ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2, 6 ジヒドロキシアントラキノン；1, 5 ジヒドロキシナフタレン(DHN)；ジエチルスチルベストロール；9 H フルオレン 9, 9 ジメタノール；エオシン B、スピリットソルブル；5 tert ブチル 1, 3 ベンゼンジカルボン酸；5 tert ブチル 4 ヒドロキシ 2 メチルフェニルスルフィド；3 (4 カルボキシルフェニル)2, 3 ジヒドロ 1, 1, 3 トリメチルインデン 5 カルボン酸；4, 4' ジ(アミノフェニル) 9 フルオレニリデン；2', 4' ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノール、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタン、シクロドデカン、ヘキサンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 に記載の接着剤。

20

30

## 【請求項 7】

約 0.1 重量% ~ 約 40 重量% の前記非重合体ジオールを含む、請求項 1 に記載の接着剤。

## 【請求項 8】

非官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤。

## 【請求項 9】

官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤。

## 【請求項 10】

前記官能性アクリルポリマーがヒドロキシ官能性アクリルポリマーである、請求項 1 に記載の接着剤。

40

## 【請求項 11】

前記 1 種以上の非重合体ジオールが 2,000 以下の分子量を有するものである、請求項 1 に記載の接着剤。

## 【請求項 12】

ポリウレタン接着剤の耐加水分解性を改良する方法であって、1 種以上の非重合体ジオールの有効量を接着剤配合物に添加する工程を含み、そこでは該接着剤が任意に官能性および / または非官能性ポリマーおよび / またはポリエーテルジオールを含むものである、方法。

50

## 【請求項 13】

前記 1 種以上の非重合体ジオールが、芳香族ジオール、脂肪族ジオールまたはそれらの混合物を含むものである、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 14】

前記非重合体ジオールが液晶質ジオールである、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 15】

前記液晶質ジオールが、ブリリアントイエロー、ディスパーストレッドまたはそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 14 に記載の方法。

## 【請求項 16】

前記非重合体ジオールが結晶質ジオールである、請求項 12 に記載の方法。

10

## 【請求項 17】

前記結晶質ジオールが、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよび4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニル、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート；1,5-ジアミノナフタレン、4-ヒドロキシフェネチルアルコール；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノール、3-(1-ヒドロキシエチル)アニリン、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2,6-ジヒドロキシアントラキノン；1,5-ジヒドロキシナフタレン(DHN)；ジエチルスチルベストロール；9H-フルオレン-9,9-ジメタノール；エオシンB、スピリットソルブル；5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸；5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニルスルフィド；3-(4-カルボキシルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,1,3-トリメチルインデン-5-カルボン酸；4,4'-ジ(アミノフェニル)-9-フルオレニリデン；2',4'-ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノール、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタン、シクロドデカン、ヘキサンまたはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 16 に記載の方法。

20

## 【請求項 18】

前記接着剤が約0.1重量%～約40重量%の前記非重合体ジオールを含むものである、請求項 12 に記載の方法。

30

## 【請求項 19】

非官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 12 に記載の接着剤。

## 【請求項 20】

官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 12 に記載の接着剤。

## 【請求項 21】

前記官能性アクリルポリマーがヒドロキシ官能性アクリルポリマーである、請求項 12 に記載の接着剤。

## 【請求項 22】

請求項 1 に記載の改良された耐加水分解性の反応性ホットメルト接着剤組成物を液体状態で第1基材に適用する工程と、該第1基材に適用された該組成物に第2基材を接触させる工程と、該組成物を冷却させて固体状態に硬化させる湿分を含む条件に該組成物をさらす工程とを含む、材料どうしを接着する方法。

40

## 【請求項 23】

前記非重合体ジオールが液晶質ジオールである、請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 24】

前記液晶質ジオールが、ブリリアントイエロー、ディスパーストレッドまたはそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 23 に記載の方法。

## 【請求項 25】

前記非重合体ジオールが結晶質ジオールである、請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 26】

50

前記結晶質ジオールが、1, 5 ジヒドロキシナフタレン、2', 4' ジヒドロキシベンゾフェノンおよび4, 4' (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニル、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2 ヒドロキシエチル)テレフタレート；1, 5 ジアミノナフタレン、4 ヒドロキシフェネチルアルコール；2 ヒドロキシ 4 メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2 (2 ヒドロキシエトキシ)フェノール、3 (1 ヒドロキシエチル)アニリン、4 ヒドロキシ 3 メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4 ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2, 6 ジヒドロキシアントラキノン；1, 5 ジヒドロキシナフタレン(DHN)；ジエチルスチルベストロール；9 Hフルオレン 9, 9 ジメタノール；エオシンB、スピリットソルブル；5 tert ブチル 1, 3 ベンゼンジカルボン酸；5 tert ブチル 4 ヒドロキシ 2 メチルフェニルスルフィド；3 (4 カルボキシルフェニル)2, 3 ジヒドロ 1, 1, 3 トリメチルインデン 5 カルボン酸；4, 4' ジ(アミノフェニル) 9 フルオレニリデン；2', 4' ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノール、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタン、シクロドデカン、ヘキサンまたはそれらの混合物からなる群から選択される、請求項25に記載の方法。

10

【請求項27】

前記接着剤が約0.1重量%～約40重量%の前記非重合体ジオールを含むものである、請求項22に記載の方法。

【請求項28】

20

前記接着剤が非官能性アクリルポリマーを更に含むものである、請求項22に記載の方法。

【請求項29】

前記接着剤が官能性アクリルポリマーを更に含むものである、請求項22に記載の方法。

【請求項30】

前記官能性アクリルポリマーがヒドロキシ官能性アクリルポリマーである、請求項29に記載の方法。

【請求項31】

請求項1に記載の接着剤を含む製品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホットメルト接着剤、特に改良されたグリーン強度(green strength)を有する反応性ホットメルト接着剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤は室温において固体であるが、熱の適用で、基材へ適用される形態である液状または流体状に融解する。冷却で、その接着剤は固体状態に戻る。接着剤の冷却で形成される硬質相が、最終の接着剤に全ての凝集特性(凝集強さ、靱性、クリープおよび耐熱性)を付与する。硬化型ホットメルト接着剤は、それもまた溶融状態で適用されるものであるが、冷えて固化し、引続き化学的架橋反応によって硬化する。従来の液状で硬化性の接着剤を超えるホットメルト硬化型接着剤の利点は、(1)硬化前の冷却で「グリーン強度」(green strength)を提供し得る性能と、(2)非常に低い架橋密度、そしてそれによる高いレベルの可撓性および靱性の接着剤を提供することである。

40

【0003】

大部分の反応性ホットメルトは、湿分硬化性のウレタン接着剤である。これらの接着剤は主として、鎖延長のために表面または周囲湿分と反応して新しいポリウレタンポリマーを形成する、イソシアネート末端のポリウレタンプレポリマーからなる。ポリウレタンプレポリマーは、通常ジオールをジイソシアネートと反応させることによって得られる。乏

50

しいポット安定性につながり得る過剰の枝分れを避けるためには、高い官能性を有するポリオールの代わりに、純粋なジオールが使用に好都合である。メチレンビスフェニルジイソシアネート(MDI)は、揮発性を最小にするために、低分子量のイソシアネート以上に好都合である。雰囲気または基材からの湿分の接着剤中への拡散、そしてそれに続く反応によって硬化が得られる。湿分の残留イソシアネートとの反応がカルバミド酸を形成する。この酸は不安定であって、アミンと二酸化炭素に分解する。そのアミンは素早くイソシアネートと反応して尿素を形成する。最終的な接着剤製品は、主として水素結合、尿素基およびウレタン基によって一緒になった軽く架橋した材料である。

#### 【0004】

ほとんどの用途に対する反応性ホットメルト接着剤の性能が、通常のポリウレタン接着剤への、アクリルポリマー、特に反応性のヒドロキシ含有アクリルコポリマーおよび非反応性アクリルコポリマーの導入によって実質上改良されるかもしれないことを、先行技術が開示している。より高い分子量のポリマー(反応性または反応性でない)の添加、および/または結晶質ジオール、最も一般的にはポリエステルジオールの導入によって、グリーン強度における改良が得られるかもしれない。

10

#### 【0005】

これらの先行技術の接着剤は、顕著な低温可撓性、熱および薬品耐性、並びに極性基材への特定の接着性と共に、極端に靱性である。シランカップリング剤のような接着促進剤の添加によって、広範な他の基材への接着性が得られるかもしれない。当分野におけるこれらの進歩にもかかわらず、反応性ホットメルト技術において、そのような接着剤の用途とそのような用途における有効性を拡張するための改良に関するニーズが残存している。本発明はこのニーズに応えるものである。

20

#### 【発明の開示】

#### 【0006】

本発明は、改良されたグリーン強度および耐加水分解性を有する湿分硬化可能な反応性ホットメルト接着剤組成物を提供するものである。

#### 【0007】

本発明の一つの側面は、イソシアネートと、有効量の非重合体芳香族ジオールおよび/または有効量の非重合体脂肪族ジオールと、任意にポリエーテルジオールおよび/またはプラスチックとを含む、ポリウレタンホットメルト接着剤組成物に向けられている。その非重合体芳香族ジオールは、液晶質ジオールまたは結晶質ジオールのいずれかであり得る。

30

#### 【0008】

本発明のもう一つの態様は、有効量の非重合体芳香族ジオールおよび/または脂肪族ジオールを反応性ホットメルト接着剤配合物に添加する工程を含む、ポリウレタンホットメルト接着剤のグリーン強度を改良する方法に向けられている。

#### 【0009】

本発明の更にもう一つの態様は、本発明の反応性ホットメルト接着剤組成物を液体状態で第1基材に適用する工程と、その第1基材に適用された組成物に第2基材を接触させる工程と、組成物を冷却させて不可逆の固体状態に硬化させる湿分を含む条件にその適用された組成物をさらす工程とを含む、材料どうしを接着する方法に向けられている。

40

#### 【0010】

本発明の更なるもう一つの側面は、本発明の接着剤を含む製品に向けられている。

#### 【0011】

本発明の詳細な説明

ここに引用される全ての開示は、参照することによってそれらの全体が組み込まれるものとする。

全てのパーセントは、他に断らない限り、その接着剤組成物の重量によるパーセントである。

#### 【0012】

50

液晶質ジオールおよび／または結晶質ジオール、および／または非重合体脂肪族ジオールを含んで、非重合体芳香族ジオールを使用することによって、高いグリーン強度の反応性ホットメルト接着剤が製造され得ることが、この度見出された。その接着剤は、ポリエーテルジオールも混合し得るが、ポリエステルジオールは含まない。本発明に接着剤は、改良されたグリーン強度を有し、そして中性、アルカリ性および酸性の条件下での改良された加水分解に対する耐性を有する。本発明の反応性ホットメルト接着剤は、いかなる含水性の材料または環境に対しても改良された耐加水分解性を提供する。

#### 【0013】

本発明の湿分硬化可能なホットメルトポリウレタン接着剤は、非重合体の芳香族ジオールおよび／または脂肪族ジオールの混合物のイソシアネート含有化合物との約250°F～約275°F（約121～約132）での反応によって製造され得る。本発明の接着剤は、イソシアネート、好ましくはMDI、約0.1重量%～約40重量%の非重合体芳香族ジオール、約0.1重量%～約40重量%の非重合体脂肪族ジオールを含む。その脂肪族ジオールおよび芳香族ジオールは、好ましくは2,000以下の分子量を有する。

10

#### 【0014】

本発明の実施に用いられ得る非重合体芳香族ジオール類には、主鎖メソゲン（mesogen）のブリリアントイエロー（Brilliant Yellow）および側鎖ジオールメソゲンのディスパーストレッド（Dispersed Red）のような液晶質ジオールが非限定的に含まれる。本発明の実施のために用いられ得る結晶質ジオール類には、1,5 ジヒドロキシナフタレン（DHN）、2',4' ジヒドロキシベンゾフェノン（DHP）および4,4'（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフェニル（HFIPDP）が含まれる。利用可能な追加の結晶質ジオール類には、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス（2 ヒドロキシエチル）テレフタレート；1,5 ジアミノナフタレン、4 ヒドロキシフェネチルアルコール；2 ヒドロキシ 4 メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2（2 ヒドロキシエトキシ）フェノール、3（1 ヒドロキシエチル）アニリン、4 ヒドロキシ 3 メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4 ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2,6 ジヒドロキシアントラキノン；1,5 ジヒドロキシナフタレン（DHN）；ジエチルスチルベストロール；9H フルオレン 9,9 ジメタノール；エオシン（Eosin）B、スピリットソルブル（spirit soluble）；5 tert ブチル 1,3 ベンゼンジカルボン酸；5 tert ブチル 4 ヒドロキシ 2 メチルフェニルスルフィド；3（4 カルボキシルフェニル）2,3 ジヒドロ 1,1,3 トリメチルインデン 5 カルボン酸；4,4' ジ（アミノフェニル） 9 フルオレニリデン；2',4' ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノールおよびそれらの混合物が含まれる。

20

30

#### 【0015】

本発明の実施に用いられ得る脂肪族オレフィンジオール類には、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタンおよびヘキサンが含まれる。利用可能な追加の脂肪族オレフィンジオール類にはシクロドデカンが含まれる。

#### 【0016】

本発明の反応性ホットメルト組成物は、木材、金属、ガラスおよび布を非限定的に含む広範囲の基材（材料）から成る物品を接着するのに有用である。本発明の接着剤は、アルカリ性または酸性の条件下で加水分解に対して抵抗性を有し、そして脂肪酸、タル油、エチレングリコールおよびプロピレングリコールのようなヒドロキシ およびカルボキシ含有生成物の反応に対して抵抗性を有する。そのようなものとして、これらの接着剤は、貯水塔での使用のような外表面への結合のための用途、高いレベルのピッチでの木材への接着、並びに例えば船舶用途および自動車用途において、特別の用途を見出す。他の非限定的な用途には、布の接着用途（カーペットおよび衣料）、履物（靴）の製造での使用、窓の製造におけるグレージング（glazing）／バックベッディング（backbedding）成形材料としての使用、玄関ドア、ガレージドア等を含むドアの製造における使用、建築パネル

40

50

の製造における使用、車の外装での部品の取り付けにおける用途等が含まれる。

【0017】

本発明の接着剤を製造するために使用され得るウレタンプレポリマーは、ポリウレタンホットメルト接着剤組成物の製造に通常使用されるものである。2種以上のイソシアネート基を含有する好適ないかなる化合物も、そのウレタンプレポリマーの製造に使用され得る。本発明を実施するのに使用されることの出来る有機ポリイソシアネート類には、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートおよび脂肪族芳香族ジイソシアネートが含まれる。好適なイソシアネート含有化合物の特定の例には、非限定的に、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、トリ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、トルエンジイソシアネート、シクロペンチレン 1, 3 ジイソシアネート、シクロヘキシレン 1, 4 ジイソシアネート、シクロヘキシレン 1, 2 ジイソシアネート、4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 2' ジフェニルプロパン 4, 4' ジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、1, 4 ナフチレンジイソシアネート、1, 5 ナフチレンジイソシアネート、m フェニレンジイソシアネート、p フェニレンジイソシアネート、ジフェニル 4, 4' ジイソシアネート、アゾベンゼン 4, 4' ジイソシアネート、ジフェニルスルホン 4, 4' ジイソシアネート、2, 4 トリレンジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレンジイソシアネート、フルフリリレンジイソシアネート、1 クロロベンゼン 2, 4 ジイソシアネート、4, 4', 4'' トリイソシアナトトリフェニルメタン、1, 3, 5 トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6 トリイソシアナトトルエン、4, 4' ジメチルジフェニルメタン 2, 2', 5, 5' テトライソシアネート等が含まれる。そのような化合物は商業的に入手可能であるが、かかる化合物を合成する方法は当分野で周知である。好ましいイソシアネート含有化合物類は、メチレンビスフェニルジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)およびトルエンジイソシアネート(TDI)である。

【0018】

最も一般的には、そのプレポリマーは、ポリイソシアネートのポリオールとの重合、最も好ましくはジイソシアネートのジオールとの重合によって製造される。使用されるポリオール類には、ポリヒドロキシエーテル(置換または非置換のポリアルキレンエーテルグリコールまたはポリヒドロキシポリアルキレンエーテル)、ポリヒドロキシポリエステル、ポリオールおよびグリセロールのモノ置換エステルのエチレンまたはプロピレンオキシド付加物、およびそれらの混合物が含まれる。そのポリオールは、通常約10~約70重量部の量で使用される。

【0019】

ポリエーテルポリオールの例には、複数のエーテル結合および少なくとも二つのヒドロキシル基を有する線状および/または枝分れ状のポリエーテルが含まれるが、ヒドロキシル基以外の官能基は実質上含まれない。そのポリエーテルポリオールの例には、ポリオキシアルキレンポリオール、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等が含まれる。更に、ポリオキシアルキレンポリオール類のホモポリマーおよびコポリマーも使用され得る。特に好ましいポリオキシアルキレンポリオールのコポリマー類には、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、2 エチルヘキサントリオール、1, 3, 3-トリメチル-2-エチルヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミンおよびエタノールアミンから成る群から選択された少なくとも1種の化合物の、エチレンオキシド、プロピレンオキシドおよびブチレンオキシドから成る群から選択された少なくとも1種の化合物との付加物が含まれる。

【0020】

多くの好適なポリオールが商業的に入手可能である。非限定的な例には、CP4701 (Dow Chemicals 社)、Niax 11-34 (Union Carbide 社)、Desmophen 3900 (Bayer 社)、Propylan M12 (Lankro Chemicals 社)、Highflex 303 (第一工業製株式会社) および Daltocel T32-75 (ICI 社) が含まれる。重合体ポリール、即ち一部のビニルモノマーを含むグラフトポリオールで、現場で重合されるもの、例えば Niax 34-28 も好適である。

#### 【0021】

加えて、ウレタンプレポリマーは、ジアミノポリプロピレングリコールまたはジアミノポリエチレングリコールのようなポリアミノまたはポリメルカプト含有化合物、或いはチオジグリコール単独の、またはエチレングリコール、1,2-プロピレングリコールのような他のグリコールと、或いは上記の他のポリヒドロキシ化合物と組合せた縮合生成物のようなポリチオエーテルと、ポリイソシアネートの反応によって製造され得る。本発明の一つの態様により、ヒドロキシル含有アクリルポリマーがポリオール成分として機能しても良く、その場合には追加のポリオールがその反応に添加される必要が無い。

10

#### 【0022】

更に、飽和および不飽和グリコール類、例えばエチレングリコール、またはジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のようなその縮合物；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等；エタノールアミン、プロパノールアミン、N-メチルジエタノールアミン等のような、少量の低分子量のジヒドロキシ、ジアミノ、またはアミノヒドロキシ化合物が使用されても良い。

20

#### 【0023】

実質的には、1 より大きい官能性を含むいかなるエチレン性不飽和モノマーも、本発明の組成物中に用いられ得る。官能性モノマー類には、酸、ヒドロキシ、アミン、イソシアネートおよびチオ官能性モノマーが非限定的に含まれる。ヒドロキシル官能性が好ましく、ここで詳細に記載される。

#### 【0024】

ヒドロキシル置換のメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-プロピルまたはイソプロピルアクリレート或いはその対応するメタクリレートを非限定的に含むアクリル酸およびメタクリル酸のヒドロキシル置換  $C_1 \sim C_{12}$  エステルが、最も普通に用いられる。互換性のある(メタ)アクリレートモノマー類の混合物も使用され得る。使用され得る追加のモノマー類には、ヒドロキシル置換のビニルエステル(ビニルアセテートおよびビニルプロピオネート)、ビニルエーテル、フマレート、マレエート、スチレン、アクリロニトリル等、並びにそれらのコモノマーが含まれる。

30

#### 【0025】

これらのモノマーは、約 -48 ~ 105、好ましくは 15 ~ 85 のような、広範囲の Tg 値を有するように配合されるように、他の共重合可能なコモノマーとブレンドされても良い。好適なコモノマー類には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-プロピルまたはイソプロピルアクリレート或いはその対応するメタクリレートを非限定的に含むアクリル酸およびメタクリル酸の  $C_1 \sim C_{12}$  エステルが含まれる。互換性のある(メタ)アクリレートモノマー類の混合物も使用され得る。使用され得る追加のモノマー類には、ビニルエステル(ビニルアセテートおよびビニルプロピオネート)、ビニルエーテル、フマレート、マレエート、スチレン、アクリロニトリル、エチレン等、並びにそれらのコモノマーが含まれる。ヒドロキシル含有モノマーは、アクリル重合の残留物中の使用されたモノマーと同一または異なっても良い。選択される特定のモノマーは、その接着剤が意図される最終用途に大きく依存している。従って、感圧接着剤用途または金属への接着が要求される用途において使用されるべき接着剤は、非感圧用途またはより簡単に接着される基材を含むそれらの用途において望まれるよりも低い Tg のポリマーを得る

40

50



ために選択される。

【0026】

その接着剤がモノマー材料を利用して製造される場合、各々のモノマーがポリオールに添加され、そしてプレポリマーの形成前にそこで重合されても良く、或いはすでに形成されたプレポリマーに個々のモノマーが添加され引き続きアクリル重合が行われても良い。ポリアミノまたはポリメルカプト含有プレポリマーの場合には、現場でのビニル重合が予備形成されたプレポリマー中でのみ実施されねばならない。

【0027】

ヒドロキシル含有のエチレン性不飽和モノマーは、通常のラジカル重合の手順を用いて、比較的低い分子量まで重合される。明確化のために、「低分子量」の語の使用は、好ましい使用では約5,000から約30,000の範囲の平均分子量を有するモノマーである、およそ2,000~50,000の範囲の数平均分子量を意味するものである。分子量分布は、毎分1ミリリットルの流量のテトラヒドロフランキャリアー溶剤を用いる、島津製のモデルRID6A検出器PL Gel混合10ミクロンカラムを使用したゲル透過クロマトグラフィーによって特定される。反応状態を注意深く監視し制御することによって、そして一般的にはドデシルメルカプタンのような連鎖移動剤の存在下で反応を行うことによって、その低分子量が得られる。そのエチレン性不飽和モノマーの重合に引き続いて、ポリイソシアネート、およびウレタンプレポリマー形成反応に必要な全ての追加分が添加され、そして通常の縮合重合手順を用いてその反応が実施される。

10

【0028】

既に形成されたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの存在下で、低分子量ポリマーを重合することも可能である。この方法は、アクリル重合の間に、枝分れ、粘度増加、必要なイソシアネート基の減少および起こり得るゲル化をもたらすものを加熱する、不必要な加熱にそのプレポリマーが曝されると言う欠点を有する。これらの不利益は制御しやすいものではあるが、非イソシアネート官能性ウレタン成分における重合に比較して、より厳格な条件制御が要求される。その反応がポリオールまたは他の非イソシアネート含有成分中で実施される場合、より少ない熱量を必要とすることによる、より低い反応粘度およびイソシアネート蒸気への曝露の低減と言った利点もある。

20

【0029】

任意には、ヒドロキシル含有官能性が、予備重合された低分子量のヒドロキシル含有ポリマーの形でその接着剤に導入されても良い。後者の場合において、代表的なポリマー類には、ヒドロキシル置換のブチルアクリレート、水酸基含有ブチルアクリレート/メチルメタクリレートコポリマー、水酸基含有エチルアクリレート/メチルメタクリレートコポリマー等が含まれる。好ましいポリマー類は、5,000~30,000の数平均分子量、および4~30のヒドロキシル価を有する。低分子量のポリマーの形で使用された場合には、それとイソシアネートとの反応の前にそのポリマーがポリオールとブレンドされ、またはイソシアネート末端プレポリマーにポリマーが直接添加されても良い。

30

【0030】

接着剤が上記のように直接使用されても良いが、所望に応じて、組成物と相溶性のある通常の添加剤と共に、本発明の接着剤が配合されても良い。そのような添加剤類には、可塑剤、相溶性の粘着付与剤、硬化触媒、解離触媒、充填剤、抗酸化剤、顔料、定着剤、安定剤、脂肪族C<sub>5</sub>~C<sub>10</sub>テルペンオリゴマー、DMDEE、二酸化チタン等が含まれる。本発明による組成物と相溶性のある通常の添加剤は、可能性のある添加剤をその組成物と組み合わせ、そして相溶性が否かを判定することによって簡単に決定され得る。生成物中で均質であれば、添加剤が相溶性である。好適な添加剤類の非限定的な例には、ロジン、ロジン誘導体、ロジンエステル、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、芳香族変性脂肪族炭化水素、テルペン、テルペンフェノール、変性テルペン、高分子量ヒンダードフェノールおよび多官能性フェノール、例えば硫黄および燐含有フェノール、テルペンオリゴマー、DMDEE、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスおよび水素化ひまし油が非限定的に含まれる。

40

50

## 【0031】

本発明の反応性ホットメルト接着剤は、難燃性成分も含有し得る。ポリウレタン組成物に耐燃性を付与するために当分野で既知の難燃性添加剤が添加されても良い。そのような成分類には、硼素化合物、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン等のような無機化合物、並びにトリス（クロロエチル）ホスフェート、トリス（2，3 ジクロロプロピル）ホスフェート等のようなハロゲン含有ホスフェート化合物を含む他のハロゲン化合物が含まれる。好ましい態様において、エチレンビステトラブロモフタルイミドおよび／またはトリス（2，3 ジブロモプロピル）イソシアヌレートが主な難燃性成分として添加される。そのエチレンビステトラブロモフタルイミドおよび／またはトリス（2，3 ジブロモプロピル）イソシアヌレートは、他の難燃剤と共にまたは他の難燃剤無しで使用され得る。その組成物は、更なる難燃性成分として、塩素化パラフィンおよび／またはアリールホスフェートエステルを更に含んでも良い。その任意の塩素化パラフィンは、粘度変性剤として作用すると同時に、難燃性を付与する。アリールホスフェートエステルは、基材に対して改良された粘着性を更に付与する。難燃性ポリウレタン系の反応性ホットメルト接着剤は、本発明に実施に使用される場合、そのベースポリマーの目標とする特性、例えば良好なグリーン強度、制御された硬化速度および高温での良好な熱安定性を維持したままで、優れた難燃性を与える。

10

## 【0032】

本発明は、本発明の反応性ホットメルト接着剤組成物を液体状で第1基材に適用する工程、その第1基材に適用された組成物に第2基材を接触させる工程、および組成物を冷却して不可逆の固体状態に硬化させる湿分を含む条件にその適用された組成物をさらす工程を含む、物品どうしを接着するための方法をも提供する。その組成物は通常分配されて、その固体状態で保管され、そして湿分の無い状態で保存される。その組成物の使用の準備が整っている場合、その固体が加熱されて、適用前に溶解される。かくして、本発明には、通常保存および配布されるべきものであるような固体状態、およびその適用直前に溶解されてしまった後の液体状態の、両方の状態の反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物が含まれる。

20

## 【0033】

物品どうしを接着するために適用の後に、その反応性ホットメルト接着剤組成物は、固化されて、そしてその組成物が不可逆性固体形状を有するまで硬化し得る条件にさらされる。その液体の溶解物が室温にさらされるときに、固化（硬化）が生じる。その組成物が不可逆性固体形状を有するまでの硬化、即ち鎖延長は、雰囲気中の湿分の存在下で生じる。

30

## 【0034】

ここで用いられるように、「不可逆性固体形状」（irreversible solid form）は、前述のポリウレタンプレポリマーから伸長されたポリウレタンポリマーを含む固体形状を意味する。その不可逆性固体形状を有する組成物は、通常150℃までの温度に耐えることが可能である。難燃剤を使用することによって、不可逆性固体の熱安定性が改善され得る。

## 【実施例】

## 【0035】

以下の非限定的な実施例によって、本発明を更に説明する。

40

## 【0036】

以下の実施例において、粘度および動的剥離速度を測定するために以下の試験を使用した。

粘度：Thermoseal加熱ユニット、スピンドル27を備えたB型粘度計

動的剥離：

6ミル（mil）の接着剤フィルムをガラスプレートに貼り付け、120℃で予備加熱した。一端部近くを開けられた穴を有するビニル樹脂のストリップ（幅16mm、厚さ7ミル）をその接着剤の上に貼り付けた。そのプレートを裏返しにして、いくつかの温度間隔で、103gの荷重を10～60秒間そのビニル樹脂中の穴に適用した。これらの間隔で

50

の剥離速度を算出した。

【 0 0 3 7 】

#### 実施例 1

低分子量のジオールを含有しポリエステルを含まない反応性ホットメルトのタル油安定性を測定するために、表 1 に示すように低分子量のジオールを含有する 4 種の反応性ホットメルトを配合した。その試験を実施するために、硬化した接着剤の 20 ミルのフィルムを 2.0 g のタル油と 0.5 g の水と共にガラスバイアル中に入れた。そのバイアルをシールして、そのフィルムがバイアル内部に封入された空気と接触するようにそのバイアルを横に倒した。次いでそのバイアルを 150 ° F ( 6 6 ) で保存した。定期的に、フィルムを取り出し、舌圧子 ( tongue depressor ) でそれをこすることによって集結性について試験した。良くないサンプルは最初のこすりによって破壊し、全く抵抗性を示さない。極端に悪い状況では、そのフィルムをバイアルから取り出す前にフィルムが全ての集結性を失う。

10

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

表 1. 低分子量ジオールを含有する反応性ホットメルト接着剤のタル油安定性

材料	A	B	C	D
PPG 2025	14.3	15.9	18.7	--
PPG 4025	28.6	31.7	27.2	--
アクリル	28.6	24.7	31.2	14.9
ドデカンジオール	4.3	--	--	--
デカンジオール	--	5.3	3.6	--
ポリエステル	--	--	--	68.7
MDI	16.7	21.5	16.5	12.5
Mondur MR	6.5	--	2.0	--
安定性	20日	15日	12日	3日

20

PPG 2025 (ポリプロピレングリコール、分子量2000、Arch社から入手可能)

PPG 4025 (ポリプロピレングリコール、分子量4000、Arch社から入手可能)

MODAFLOW (アクリル脱泡剤、Solutia社から入手可能)

30

アクリル, Elvacite 2016, (分子量60,000のアクリル、Lucite社から入手可能)

及びElvacite 2967, (分子量18,500のアクリル、Lucite社から入手可能)

ポリエステル、DYNACOLL 7360 (分子量3750のヘキサンジオールアジペート、Creanova社から入手可能) 及びRucoflex S105-10, (分子量11220のヘキサンジオールアジペート、Bayer社から入手可能)

Mondur MR、重合体イソシアネート、Bayer社から入手可能

40

【 0 0 3 9 】

【表 2】

表 2. 反応性ホットメルト特性

サンプル	A	B	C	D
% NCO	3.8	1.7	2.0	1.6
粘度 (cps) 275° Fで	14500	12030	19200	17000
熔融安定性 %	3.9	2.4	0	6.7
剥離 (硬化強度)	8.0mm/40°C	8.0mm/40°C	12.0mm/40°C	0.0mm/40°C

10

## 【0040】

表 1 に示されるように、低分子量のジオールを含有しポリエステルを含まない反応性ホットメルト接着剤は、ポリエステルを含有する接着剤よりも優れた安定性を呈する。表 2 は、低分子量のジオールを含む反応性ホットメルト接着剤が、グリーン強度に関して、ポリエステルを含む接着剤と同様に機能したことを示している。

## 【0041】

## 実施例 2

20

加熱した引き落としバー (drawdown bar) を使用して、そのフィルムを剥離紙上に引き伸ばすことによって、10ミルの厚みを有する3種の反応性ホットメルトフィルムを準備した。それらのフィルムの組成を表 3 に示す。

## 【0042】

【表 3】

表 3. 反応性ホットメルトフィルム組成物

サンプル	E	F	G
MODAFLOW	0.8		
PPG 2025	19.5		16.12
PPG 4025	19.5		32.23
DYNACOLL 7360	19.5		
DYNACOLL 7380	--	1.86	--
ELVACITE 2016	28.0		30.08
ELVACITE 2967	--	15.9	
デカンジオール	--		3.65
RUCO S 105-10	--	67.41	
MDI	12.6	11.57	16.96
二酸化チタン	--	3.82	
DMDEE	--		0.10

MODAFLOW (アクリル脱泡剤、Solutia社から入手可能)

DYNACOLL 7360 (分子量3750のヘキサジオール、Creanova社から入手可能)

DYNACOLL 7380 (分子量3750のヘキサジオール、ドデカンジオールアジペートコポリマー、DeGussa社から入手可能)

ELVACITE 2967 (分子量18,500のアクリル、Lucite社から入手可能)

ELVACITE 2016 (分子量60,000のアクリル、Lucite社から入手可能)

RUCO S 105-10 (分子量11220のヘキサジオールアジペート、Bayer社から入手可能)

## 【0043】

25mm×70mmの大きさを有する各フィルムの試験片を切り取った。それらの切断したサンプルを、200°F(93℃)の1%水酸化ナトリウム/脱イオン水溶液を含む容器中に入れた。それらの試験片は、互いに接触し合わない様に、その容器中に浮遊させた。所望の期間加熱した後に、それらの試験片を容器から取り出して、きれいな流水中で数分間リンスした。リンスの後に、それらの試験片を乾燥して、試験前の24時間の間、23℃の温度および50%の湿度を有する恒温恒湿の部屋に置いた。各試験片の端部に1インチのテープを張ることによって、それらの試験片を引張試験機中でそれぞれ試験した。その試験結果を表4に示す。

## 【0044】

【表 4】

表 4. 反応性ホットメルト接着剤の耐加水分解性の検討

試験	サンプルE	サンプルF	サンプルG
初期モジュラス (psi)	4759.8±602.1	39049.4±1928.5	10369.8±307.0
3日のモジュラス (psi)	2745.8±246.8	23128.8±1740.1	8732.1±894.1
7日のモジュラス (psi)	--	--	5618.8±643.9
10日のモジュラス (psi)	--	--	5684.4±293.9
初期歪* (%)	365.4±49.6	>500	>500
3日の歪 (%)	57.1±12.8	190.6±21.2	>500
10日の歪 (%)	--	--	310.7±16.7
初期応力** (psi)	375.6±4.9	2211.7±111.2	945.7±45.2
3日の応力 (psi)	215.0±12.4	409.7±68.9	848.5±6.3
7日の応力 (psi)	--	--	572.7±12.6
10日の応力 (psi)	--	--	486.0±53.3

\* 歪は、伸び率500%まで記録された。

\*\* 応力は、破断点または伸び率500%のいずれかで測定された。

10

20

## 【0045】

表 4 に示すように、ポリエステルを含有するサンプル E およびサンプル F は、弱い耐加水分解性を呈し、1% NaOH 溶液中で 3 日間後に応力強度と歪値が大幅に低下した。それらのフィルムは弱すぎて、5 日後に測定できなかった。ポリエステルの代わりに非重合体ジオールを含有するサンプル G は、優れた耐加水分解性を呈し、その苛性アルカリ溶液中で 10 日間の後でも、そのフィルム特性は依然として非常に強力であった。

## 【0046】

当業者にとって明らかなように、本発明の精神および範囲から離れることなく、本発明についての多くの変更および修正がなされ得る。ここに開示した特定の態様は例としてのみ提供されるものであって、本発明は、付随する請求の範囲が付与される十分な均等の範囲と共に、請求の範囲の語句によってのみ限定されるべきである。

30

## 【手続補正書】

【提出日】平成 19 年 3 月 16 日 (2007.3.16)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

改良された耐加水分解性を有するポリウレタンホットメルト接着剤組成物であって、イソシアネートと、芳香族ジオール、脂肪族ジオールおよびそれらの混合物を含む群から選択される 1 種以上の有効量の非重合体ジオールと、任意に官能性ポリマーおよび/または非官能性のポリマーを含む、接着剤組成物。

【請求項 2】

ポリエーテルポリオールを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】

前記非重合体ジオールが液晶質ジオールを含むものである、請求項 1 に記載の接着剤組

成物。

【請求項 4】

前記液晶質ジオールが、ブリリアントイエロー、ディスパーストレッドおよびそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 3 に記載の接着剤組成物。

【請求項 5】

前記非重合体ジオールが結晶質ジオールを含むものである、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】

前記結晶質ジオールが、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよび4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニル、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート；1,5-ジアミノナフタレン、4-ヒドロキシフェネチルアルコール；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノール、3-(1-ヒドロキシエチル)アニリン、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2,6-ジヒドロキシアントラキノン；ジエチルスチルベストロール；9H-フルオレン-9,9-ジメタノール；エオシン B、スピリットソルブル；5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸；5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニルスルフィド；3-(4-カルボキシルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,1,3-トリメチルインデン-5-カルボン酸；4,4'-ジ(アミノフェニル)-9-フルオレニリデン；2',4'-ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノール、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタン、シクロドデカン、ヘキサンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 5 に記載の接着剤組成物。

【請求項 7】

0.1重量%～40重量%の前記非重合体ジオールを含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 8】

非官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 9】

官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 10】

前記官能性アクリルポリマーがヒドロキシ官能性アクリルポリマーである、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 11】

前記 1 種以上の非重合体ジオールが 2,000 以下の分子量を有するものである、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 12】

ポリウレタン接着剤の耐加水分解性を改良する方法であって、1 種以上の非重合体ジオールの有効量を接着剤配合物に添加する工程を含み、そこでは該接着剤が任意に官能性および/または非官能性ポリマーおよび/またはポリエーテルジオールを含むものである、方法。

【請求項 13】

前記 1 種以上の非重合体ジオールが、芳香族ジオール、脂肪族ジオールまたはそれらの混合物を含むものである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記非重合体ジオールが液晶質ジオールである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】

前記液晶質ジオールが、ブリリアントイエロー、ディスパーストレッドおよびそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 14 に記載の方法。

## 【請求項 16】

前記非重合体ジオールが結晶質ジオールである、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 17】

前記結晶質ジオールが、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよび4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニル、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート；1,5-ジアミノナフタレン、4-ヒドロキシフェネチルアルコール；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノール、3-(1-ヒドロキシエチル)アニリン、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2,6-ジヒドロキシアントラキノン；ジエチルスチルベストロール；9H-フルオレン-9,9-ジメタノール；エオシンB、スピリットソルブル；5-tert-ブチル-1,3-ベンゼンジカルボン酸；5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニルスルフィド；3-(4-カルボキシルフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,1,3-トリメチルインデン-5-カルボン酸；4,4'-ジ(アミノフェニル)-9-フルオレニリデン；2',4'-ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノール、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタン、シクロドデカン、ヘキサンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 16 に記載の方法。

## 【請求項 18】

前記接着剤が0.1重量%～4.0重量%の前記非重合体ジオールを含むものである、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 19】

非官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 20】

官能性アクリルポリマーを更に含む、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 21】

前記官能性アクリルポリマーがヒドロキシ官能性アクリルポリマーである、請求項 12 に記載の方法。

## 【請求項 22】

請求項 1 に記載の改良された耐加水分解性の反応性ホットメルト接着剤組成物を液体状態で第 1 基材に適用する工程と、該第 1 基材に適用された該組成物に第 2 基材を接触させる工程と、該組成物を冷却させて固体状態に硬化させる湿分を含む条件に該組成物をさらす工程とを含む、材料どうしを接着する方法。

## 【請求項 23】

前記非重合体ジオールが液晶質ジオールである、請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 24】

前記液晶質ジオールが、ブリリアントイエロー、ディスパーストレッドおよびそれらの混合物からなる群から選択されるものである、請求項 23 に記載の方法。

## 【請求項 25】

前記非重合体ジオールが結晶質ジオールである、請求項 22 に記載の方法。

## 【請求項 26】

前記結晶質ジオールが、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2',4'-ジヒドロキシベンゾフェノンおよび4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェニル、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート；1,5-ジアミノナフタレン、4-ヒドロキシフェネチルアルコール；2-ヒドロキシ-4-メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2-(2-ヒドロキシエトキシ)フェノール、3-(1-ヒドロキシエチル)アニリン、4-ヒドロキシ-3-メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4-ヒドロキシフェネチルアルコール、HQEE、2,6-ジヒドロキシアントラキノ



ン；ジエチルスチルベストロール；9 H フルオレン 9, 9 ジメタノール；エオシン B、スピリットソルブル；5 tert ブチル 1, 3 ベンゼンジカルボン酸；5 tert ブチル 4 ヒドロキシ 2 メチルフェニルスルフィド；3 (4 カルボキシルフェニル) 2, 3 ジヒドロ 1, 1, 3 トリメチルインデン 5 カルボン酸；4, 4' ジ(アミノフェニル) 9 フルオレニリデン；2', 4' ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノール、ドデカン、シクロヘキサン、デカン、オクタン、シクロドデカン、ヘキサンおよびそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 25 に記載の方法。

【請求項 27】

前記接着剤が 0.1 重量% ~ 40 重量% の前記非重合体ジオールを含むものである、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 28】

前記接着剤が非官能性アクリルポリマーを更に含むものである、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 29】

前記接着剤が官能性アクリルポリマーを更に含むものである、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 30】

前記官能性アクリルポリマーがヒドロキシ官能性アクリルポリマーである、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】

請求項 1 に記載の接着剤を含む製品。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

本発明の実施に用いられ得る非重合体芳香族ジオール類には、主鎖メソゲン (mesogen) のブリリアントイエロー (Brilliant Yellow) および側鎖ジオールメソゲンのディスパーstreッド (Dispersed Red) のような液晶質ジオールが非限定的に含まれる。本発明の実施のために用いられ得る結晶質ジオール類には、1, 5 ジヒドロキシナフタレン (DHN)、2', 4' ジヒドロキシベンゾフェノン (DHP) および 4, 4' (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフェニル (HFIPDP) が含まれる。利用可能な追加の結晶質ジオール類には、アミノベンジルアルコール；アミノベンジルアミン；アミノフェノール、ビス(2 ヒドロキシエチル)テレフタレート；1, 5 ジアミノナフタレン、4 ヒドロキシフェネチルアルコール；2 ヒドロキシ 4 メトキシベンジルアルコール；ヒドロキシベンジルアルコール、2 (2 ヒドロキシエトキシ) フェノール、3 (1 ヒドロキシエチル) アニリン、4 ヒドロキシ 3 メトキシベンジルアルコール、ホモバニリルアルコール、4 ヒドロキシフェネチルアルコール、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル (HQEE)、2, 6 ジヒドロキシアントラキノン；1, 5 ジヒドロキシナフタレン (DHN)；ジエチルスチルベストロール；9 H フルオレン 9, 9 ジメタノール；エオシン (Eosin) B、スピリットソルブル (spirit soluble)；5 tert ブチル 1, 3 ベンゼンジカルボン酸；5 tert ブチル 4 ヒドロキシ 2 メチルフェニルスルフィド；3 (4 カルボキシルフェニル) 2, 3 ジヒドロ 1, 1, 3 トリメチルインデン 5 カルボン酸；4, 4' ジ(アミノフェニル) 9 フルオレニリデン；2', 4' ジヒドロキシアセトフェノン、テトラメチルベンゼンジメタノールおよびそれらの混合物が含まれる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 8 】

最も一般的には、そのプレポリマーは、ポリイソシアネートのポリオールとの重合、最も好ましくはジイソシアネートのジオールとの重合によって製造される。使用されるポリオール類には、ポリヒドロキシエーテル（置換または非置換のポリアルキレンエーテルグリコールまたはポリヒドロキシポリアルキレンエーテル）、ポリヒドロキシポリエステル、ポリオールおよびグリセロールのモノ置換エステルのエチレンまたはプロピレンオキシド付加物、およびそれらの混合物が含まれる。そのポリオールは、通常約 10 ～ 約 70 重量 % の量で使用される。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/JP2004/008456

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J175/08 C08G18/76 C08G18/12 C08G18/66		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC.		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J C08G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 775 719 A (MARKEVKA VIRGINIA C ET AL) 4 October 1988 (1988-10-04)  example IV	1-5, 7-9, 11-16, 18-20, 22-25, 27-29, 31
X	US 5 618 904 A (MARTIN BRIAN ET AL) 8 April 1997 (1997-04-08)  claim 1; example 4	1-7, 11-18, 22-27, 31
X	US 6 399 735 B1 (BUESCHING HARTMUT ET AL) 4 June 2002 (2002-06-04)  examples 7, 10, 15  -/-	1-9, 11-19, 22-29, 31
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search  27 July 2004		Date of mailing of the international search report  02/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lanz, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US2004/008456

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 506 296 A (CHENARD JEAN-YVES ET AL) 9 April 1996 (1996-04-09) example 2	1,3-31
E	WO 2004/035706 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29 April 2004 (2004-04-29) examples E,K	1-31
E	WO 2004/035647 A (NAT STARCH CHEM INVEST) 29 April 2004 (2004-04-29)  example I	1,2, 5-13, 16-22, 25-31

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

US2004/008456

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4775719	A	04-10-1988	AT 74371 T	15-04-1992
			CA 1270587 A1	19-06-1990
			DE 3777846 D1	07-05-1992
			EP 0232055 A2	12-08-1987
			ES 2030716 T3	16-11-1992
			GR 3004264 T3	31-03-1993
			JP 62223287 A	01-10-1987
			US 4891269 A	02-01-1990
US 5618904	A	08-04-1997	NONE	
US 6399735	B1	04-06-2002	DE 4242687 A1	23-06-1994
			AT 169040 T	15-08-1998
			CA 2152164 A1	23-06-1994
			DE 59308830 D1	03-09-1998
			DK 674675 T3	03-05-1999
			WO 9413726 A1	23-06-1994
			EP 0674675 A1	04-10-1995
			EP 0838511 A1	29-04-1998
			EP 0839832 A1	06-05-1998
			ES 2119158 T3	01-10-1998
			JP 8504459 T	14-05-1996
			US 2003032759 A1	13-02-2003
			US 2003045668 A1	06-03-2003
US 5506296	A	09-04-1996	FR 2698877 A1	10-06-1994
			AT 156150 T	15-08-1997
			AU 664783 B2	30-11-1995
			AU 5212493 A	16-06-1994
			CA 2110539 A1	05-06-1994
			DE 69312652 D1	04-09-1997
			DE 69312652 T2	05-03-1998
			DK 600767 T3	16-02-1998
			EP 0600767 A1	08-06-1994
			ES 2105177 T3	16-10-1997
			FI 935437 A	05-06-1994
			GR 3024798 T3	30-01-1998
			JP 2650150 B2	03-09-1997
			JP 6207155 A	26-07-1994
			NO 934295 A	06-06-1994
WO 2004035706	A	29-04-2004	US 2004072952 A1	15-04-2004
			WO 2004035706 A1	29-04-2004
WO 2004035647	A	29-04-2004	US 2004072953 A1	15-04-2004
			WO 2004035647 A1	29-04-2004

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 フン, ジュ - ミン

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 1 9 0 6 7, ヤードレー, ノックス ドライブ 1 3 5 8

(72)発明者 チュ, ウェイン ケー.

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 7 9 2 0, バスキン リッジ, バッタリオン ドライブ 3 8

(72)発明者 ツァン, ユー エス.

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 7 3, サマセット, グランサム ドライブ 1 6 6

(72)発明者 コール, イングリッド

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 2 2, フレミントン, アバーディーン サークル 2 8

F ターム(参考) 4J034 CA04 CA12 CB03 CB07 CB08 CC12 CC13 CC22 CC54 CC61  
CC62 CC67 CD05 CD08 CD12 DA01 DB04 DC50 DG03 DG04  
DG05 DP13 DP17 DP18 HA01 HA07 HC03 HC12 HC13 HC22  
HC45 HC46 HC64 HC68 RA08  
4J040 DF03 DF04 DF05 EF05 EF13 JB01 LA02 LA07 MA02 MA05  
MA08