

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6492092号
(P6492092)

(45) 発行日 平成31年3月27日(2019.3.27)

(24) 登録日 平成31年3月8日(2019.3.8)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO8G 18/42 (2006.01)	CO8G 18/42	
CO8G 18/30 (2006.01)	CO8G 18/30	070
CO8G 18/38 (2006.01)	CO8G 18/38	093
CO9J 175/04 (2006.01)	CO9J 175/04	
CO9J 11/06 (2006.01)	CO9J 11/06	

請求項の数 23 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-546502 (P2016-546502)	(73) 特許権者	514056229
(86) (22) 出願日	平成26年12月15日 (2014.12.15)		ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2017-508034 (P2017-508034A)		ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67
(43) 公表日	平成29年3月23日 (2017.3.23)	(74) 代理人	100106297
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/070256		弁理士 伊藤 克博
(87) 国際公開番号	W02015/108640	(72) 発明者	スエン、 ウー
(87) 国際公開日	平成27年7月23日 (2015.7.23)		アメリカ合衆国 08822 ニュー ジ ャージー州 フレミングトン ジョンスト ン ドライブ 5
審査請求日	平成29年12月14日 (2017.12.14)		
(31) 優先権主張番号	61/927,306	審査官	小森 勇
(32) 優先日	平成26年1月14日 (2014.1.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された接着性を有する反応性ホットメルト接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

湿気硬化性組成物の総重量に基づき 60 ~ 95 重量%の量の、(i) 半結晶性ポリオールおよび (ii) ポリイソシアネートおよび (iii) 第1級アミノシランの反応生成物、および

シラン反応性可塑剤

を含む、湿気硬化性組成物。

【請求項 2】

シラン反応性可塑剤を、湿気硬化性組成物の総重量に基づき 5 ~ 35 重量%の量で含む、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 3】

半結晶性ポリオール (i) に対するポリイソシアネート (ii) の当量比が、> 1.4 である、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 4】

[ポリイソシアネート (ii) の当量 - 半結晶性ポリオール (i) の当量] に対する第1級アミノシラン (iii) の当量比が、1 以上である、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 5】

水および溶媒を含まない、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 6】

半結晶性ポリオール (i) に対するポリイソシアネート (i i) の当量比が、 > 1 である、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 7】

さらに接着促進剤を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 8】

さらにアミノシラン接着促進剤を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 9】

ポリオールに対するイソシアネートの当量比が 1 : 1 よりも大きい、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 10】

ポリオールに対するイソシアネートの当量比が、 1 . 6 : 1 よりも大きい、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 11】

さらに 1 以上の粘着付与剤、アクリルポリマーおよび触媒を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 12】

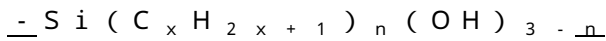
前記半結晶性ポリオールがポリエステルポリオールであり、シラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比が、シラン反応性可塑剤 1 部に対してポリエステルポリオール 1 部より大きい、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 13】

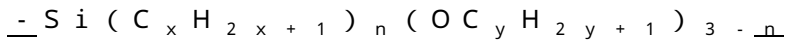
前記半結晶性ポリオールがポリエステルポリオールであり、シラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比が、シラン反応性可塑剤 1 部に対してポリエステルポリオール 1 . 2 部より大きい、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 14】

シラン反応性可塑剤が、少なくとも 1 つの以下の式のシリル基を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。



または



(式中、

x は、 1 ~ 12 であり、

y は、 1 ~ 12 であり、

n は、 0、 1 または 2 である。)

【請求項 15】

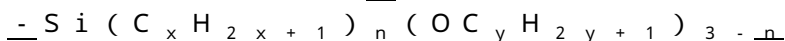
シラン反応性可塑剤のポリマー主鎖 R が、シリコン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイソブチレン、エチレン酢酸ビニルおよびポリアクリレートから選択される、請求項 14 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 16】

シラン反応性可塑剤が、室温で液体であり、ポリマー主鎖 R が、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイソブチレン、およびポリアクリレートから選択される、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 17】

反応生成物が、それぞれ独立に以下の式を有する複数の末端シリル基を含む、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物。



(式中、

n は、 0、 1 または 2 であり、

x および y は、独立して、 1 ~ 12 の数である。)

【請求項 18】

イソシアネートモノマーを含まない、請求項 1 に記載の湿気硬化性組成物

10

20

30

40

50

【請求項 19】

湿気硬化性組成物の総重量に基づき、70～90重量%の反応生成物および10～30重量%のシラン反応性可塑剤を含む、請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【請求項 20】

湿気硬化性組成物を塗布する方法であって、以下の工程、
室温で固体の請求項1に記載の湿気硬化性組成物を提供すること、
使用時に、湿気硬化性組成物を熔融状態に加熱すること、
熔融した湿気硬化性組成物を第1の基材に塗布すること、
第2の基材を、第1の基材に塗布された熔融した湿気硬化性組成物に接触させること、
塗布された熔融した湿気硬化性組成物を固体状態に冷却すること、
冷却した組成物が不可逆的に硬化するのに十分な条件に冷却した組成物をさらして、第1及び第2の基材との間の結合を形成することを含む方法。

10

【請求項 21】

請求項1に記載の湿気硬化性組成物を含む製品。

【請求項 22】

請求項1に記載の湿気硬化性組成物を含む湿気硬化性ホットメルト接着剤。

【請求項 23】

硬化した状態である、請求項1に記載の湿気硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本開示は、シラン反応性可塑剤およびシラン変性ポリエステルポリマーを含有する、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物およびこのような接着剤の製造およびそのような接着剤の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤組成物は室温では固体である。熱を加えると、液体または流体状態に熔融し、その熔融形態において基材に塗布される。冷却すると、接着剤組成物はその固体形態を取り戻す。接着剤組成物を冷却した際に形成された硬質相が凝集力（強度、靱性、クリープおよび耐熱性）のすべてを最終的な接着に付与する。ホットメルト接着剤組成物は熱可塑性であり、繰り返し流体状態に加熱および固体状態に冷却することができる。ホットメルト接着剤組成物は水や溶剤を含まない。

30

【0003】

硬化型または反応性ホットメルト接着剤組成物もまた室温では固体であり、熱を加えると、液体または流体状態に熔融し、その熔融形態において基材に塗布される。冷却すると、接着剤組成物はその固体形態を取り戻す。接着剤組成物を冷却し硬化前に形成された硬質相が、初期またはグリーン強度を接着に付与する。反応性ホットメルト接着剤組成物は、水分への曝露など、適切な条件にさらされると、化学架橋反応により硬化しうる。硬化前は、接着剤組成物は熱可塑性のままであり、再熔融および再固化することができる。硬化すると、接着剤組成物は不可逆の固体形態になり、もはや熱可塑性ではなくなる。反応性ホットメルト接着剤組成物は、早まった架橋を防ぐために水の存在しないところで保管する。架橋した接着剤組成物は、最終的な接着にさらなる強度、靱性、耐クリープ性および耐熱性をもたらす。反応性ホットメルト硬化型接着剤組成物は、非硬化型ホットメルト接着剤組成物に比べてより高い強度および耐熱性をもたらすことができる。

40

【0004】

冷却して固化しているが未架橋である組成物が、部品を迅速に接着することができる、反応性ホットメルト接着剤組成物の能力を、グリーン強度と呼ぶ。グリーン強度を迅速に発現する接着剤組成物は、接着される部品のさらなる処理を迅速に行うことを可能にするので、商業使用において望ましい。反応性ホットメルト接着剤組成物は、固化後、水分と

50

反応し続け、その結果、部品間の接着の強度は上昇し続けることになる。高い硬化強度は、圧力を加えられた部品の接着を可能にするので、商業使用において望ましい。

【0005】

反応性ホットメルトの大部分は、湿気硬化型ウレタンホットメルト組成物である。ウレタンホットメルト組成物の反応性成分は、ウレタン基、および表面または空気中の水分と反応して鎖延長して新たなポリウレタンポリマーを形成する反応性イソシアネート基を含有するイソシアネート末端ポリウレタンプレポリマーから主になる。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。冷却の際、ポリウレタンプレポリマー中のイソシアネート基は、環境からの水分と反応して、架橋した不可逆の固体接着を形成する。

10

【0006】

湿気硬化型ウレタンホットメルト接着剤組成物は、いくつかの不利な点を有する。1つの不利な点は、ポリイソシアネート、より具体的には、より揮発性の高いジイソシアネートの残留モノマー分である。いくつかの湿気硬化型ウレタンホットメルト接着剤組成物は、かなりの量の未反応のモノマー状ジイソシアネートを含有することがある。ホットメルト塗布温度（通常、100 ~ 170）において、モノマー状ジイソシアネートは、かなりの蒸気圧を有し、気体形態において部分的に放出されうる。イソシアネート蒸気には毒性、刺激性があるものがあり、感作作用を有するので、塗布工程において予防策をとらなければならない。

【0007】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、イソシアネート反応性ホットメルト組成物に共通するこれらの問題を解決するために開発された。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物もまた、室温で固体であり、熱を加えた際、液体または流体状態に溶融し、その溶融形態において基材に塗布される。冷却した際、組成物はその固体形態を取り戻す。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、空気中などの水分にさらされたときシロキサン結合を形成する湿気反応性シラン基を含むシラン変性ポリマーをベースとしている。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、良好な硬化接着をもたらす、イソシアネートが存在しないため、イソシアネートモノマー蒸気の放出に対する懸念がない。しかしながら、多くのシラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、反応性ポリウレタンホットメルト接着剤組成物よりも、グリーン強度を発現するのが遅い。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

グリーン強度、硬化強度、可使用時間、環境安全性の商業的に望ましい組み合わせを有する反応性ホットメルト接着剤組成物を見出すことは困難である。グリーン強度の迅速な開発、長い可使用時間と高い最終（硬化）強度などの商業用途に望ましい特性の組み合わせを有するシラン反応性ホットメルト接着剤組成物が依然として必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

選択されたシラン変性ポリエステルポリマーおよび選択されたシラン反応性可塑剤の組み合わせを含むシラン反応性ホットメルト接着剤組成物が、各種基材に対して非常に良好な接着性と高速設定速度（グリーン強度）を有し、イソシアネートモノマーを含有しないことが見出された。

40

【0010】

開示された化合物には、すべての異性体および立体異性体も含まれる。一般に、特段の明記がない限り、開示された材料および方法は、本明細書において開示された任意の適切な要素、部分またはステップを含むか、からなるか、から本質的になるように、代替的に構築してもよい。開示された材料および方法は、さらに、または代替的に、従来技術の組成物において使用されるか、さもなければ、本開示の機能および/または目的の達成に必要なでない任意の要素、材料、成分、助剤、部分、種類およびステップを欠くか、本質的に

50

含まないように構築してもよい。

【0011】

「約」という用語が本明細書において使用される場合、本開示の機能および/または目的が達成される限り、それが修飾する量または条件が記述した量をいくらか超えて変動する可能性があることが意味される。当業者は、任意の範囲の広がりを完全に調査する時間があることはまれであることを理解し、開示された結果が、少なくともいくらかは、開示された限度の1つまたは複数を超えて拡張されうることを予期する。後に、本開示の利益を享受し、本明細書において開示された概念および実施形態を理解することで、当業者は、発明的努力をすることなく、開示された限度を超えて調査することができ、実施形態が予期しない特徴を有しないことが見出された場合、これらの実施形態は、本明細書において使用される約という用語の意味の範囲内である。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書において引用したすべての文献の開示を、参照によりそれらの全体において組み込む。

【0013】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、1以上のシラン変性ポリエステルポリマーおよび1以上のシラン反応性可塑剤を含む。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、イソシアネートモノマーを含まない。

【0014】

シラン反応性可塑剤は、1以上の末端またはペンダントの反応性シラン基を有する有機主鎖を有する。反応性シラン基は、水の存在下で反応することができ、Si-OH部分を形成するSi-OH部分または基を含む。好ましい反応性シラン基には、シラノールおよびシリルアルコキシが含まれる。存在するまたは水の存在下で形成されたSi-OH部分は、互いに、または接着された表面上の反応性種と縮合することができる。シラン反応性可塑剤の主鎖は、ホモポリマー、異なるポリマー部分の物理的ブレンドまたは異なるポリマー部分のセグメントを有する共重合体であってもよい。シラン反応性可塑剤の主鎖のために有用なポリマー部分は、シリコーン、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリイソブチレン、エチレン酢酸ビニルおよびポリアクリレートが挙げられる。いくらかの態様では、シラン反応性可塑剤のためのポリマー主鎖は、アクリレート変性ポリエーテル主鎖（例えば、その内容を参照により組み込む米国特許第6,350,345号において記載の通り調製される）であってもよい。

20

30

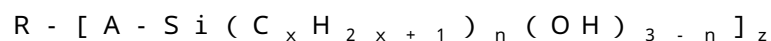
【0015】

いくらかの態様では、シラン反応性可塑剤主鎖は、ケイ素原子を含有しなくてもよい。

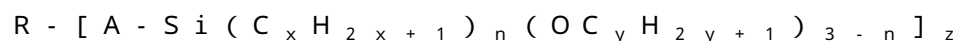
【0016】

シラン反応性可塑剤は、好ましくは、以下の式により表すことができる。

【0017】



および



(式中、

Rは、ポリマー主鎖であり、;

- Si(C_x H_{2x+1})_n (OC_y H_{2y+1})_{3-n} は、シリルアルコキシ基を含む反応性シラン部位であり、;

- Si(C_x H_{2x+1})_n (OH)_{3-n} は、シラノール部位であり、;

Aは、ポリマー主鎖Rへシランを連結する結合であり、;

n = 0、1または2であり、;

xおよびyは、独立して、1~12の数である。)

シラン反応性可塑剤の数平均分子量(M_n)は、約500~約120,000、好ましくは1,000~60,000の範囲である。

40

50

【0018】

シラン基の数 z は、好ましくは、1分子につき1より大きく（十分に硬化したネットワークを生成するため）、より有利には、1分子につき少なくとも2である。好ましくは、 z は2であり、シラン官能性ポリマーはテレケリックまたは末端官能基化されており、ほとんどまたはすべての末端がシラン反応性である。シラン末端基当たりのアルコキシ基の数 ($3 - n$) は、好ましくは2または3 ($n = 1$ または 0) である。

【0019】

適するシラン反応性可塑剤のいくらかは、例えば、Momentive Performance MaterialからSPURの商品名で、Henkel Corporationから商品名FLEXTECで、また株式会社カネカから商品名MSポリマーおよびSILILポリマーで、Wacker ChemicaからSTPポリマーで、EvonikからSPEポリマーで市販されているシラン変性ポリエーテルポリマーが挙げられる。（室温で）液体ポリアクリレート主鎖シラン反応性可塑剤は、株式会社カネカから商品名XMAPで入手できる。（室温で）液体ポリイソブチレン主鎖シラン反応性可塑剤は、株式会社カネカから商標名EPIONで入手できる。

10

【0020】

他の例示的なシラン反応性可塑剤は、Novomer Incから入手可能なNovomer材料などのポリカーボネートポリオールから出発して、ポリオールをポリイソシアネートと反応させ、イソシアネート官能性プレポリマーを形成し、アミノシランとプレポリマーを反応させ、ポリカーボネート主鎖にシラン反応性基を結合して調製することができる。

20

【0021】

他の例示的なシラン反応性可塑剤は、エチレン酢酸ビニル（EVA）ポリマーから出発し、好ましくは、過氧化物等の触媒を用いて、ビニルトリメトキシシラン（VTMS）でグラフト化し、シラングラフトEVAを形成することで調製することができる。シラン基は、ペンダントであり、末端ではないであろう。グラフト反応は、当業者に公知の条件下での市販の押出機中で行うことができる。

【0022】

シラン反応性可塑剤は、有利には、非晶質であり、室温で液体であり、基材上の最終組成物の濡れを助け、硬化した接着剤組成物に柔軟性を与え、熔融組成物中の反応性部位の流動性を助ける。

30

【0023】

ホットメルト接着剤組成物中のシラン反応性可塑剤の量は、その分子量および機能性に依存するが、接着剤組成物の全重量に基づき、典型的には0～50重量%、有利には5～35重量%、さらに有利には、10～30重量%である。

【0024】

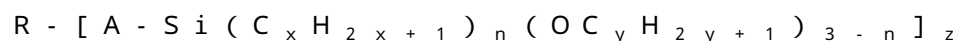
シラン変性ポリエステルポリマーは、1以上の末端またはペンダントのシランまたはアルコキシ化シラン基を有するポリエステル主鎖を有する。「ポリエステル」は、ポリマー主鎖内の複数のエステル結合を含むポリマーを意味する。ポリエステルは、直鎖状または分枝状のいずれかであることができる。シラン基は、水によってシラノール基に加水分解され、互いに、または他のシラン変性ポリマーまたは接着表面上の反応性種と縮合することができる。シラン変性ポリエステルポリマーは、ポリエステルポリマー主鎖を有することになる。シラン変性ポリマー主鎖は、ケイ素原子を含有しなくてもよい。

40

【0025】

シラン変性ポリエステルポリマーは、以下の式により表すことができる。

【0026】



（式中、

Rは、ポリマー主鎖であり、；

Aは、ポリマー主鎖Rへシランを連結する結合であり、；

50

$n = 0$ 、 1 または 2 であり、
 x および y は、独立して、 $1 \sim 12$ の数である。)

【0027】

シラン基の数 z は、好ましくは、1分子につき1より大きく(十分に硬化したネットワークを生成するため)、より好ましくは、1分子につき少なくとも2である。より好ましくは、シラン官能性ポリマーはテレケリックまたは末端官能基化されており、ほとんどまたはすべての末端がシラン官能性である。シラン末端基当たりのアルコキシ基の数($3 - n$)は、好ましくは2または3($n = 1$ または 0)である。

【0028】

以下のようにシラン変性ポリエステルポリマーを調製することができる。ポリエステルポリオールを提供する。有利には、ポリエステルポリオールは、半結晶性であり非晶質ではない。半結晶性ポリオールの使用は、非晶質のポリオールと比較して、最終組成物の強度を高める。有用なポリエステルポリオールとして、2~14個の炭素原子を有する1以上のポリカルボン酸と2~15個の炭素原子を有する1以上の多価アルコールの縮合から形成されるポリエステルポリオールが挙げられる。適切な多価アルコールの例として、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール及び1,3-プロピレングリコールなどのプロピレングリコール、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、1,4,6-オクタントリオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ドデカンジオール、オクタンジオール、クロロペンタンジオール、グリセロールモノアリルエーテル、グリセロールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、2-エチルヘキサジオール-1,4,シクロヘキサジオール-1,4,1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール、1,3-ビス-(2-ヒドロキシエトキシ)プロパンなどが挙げられる。

【0029】

ポリカルボン酸の例として、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、ドデシルマレイン酸、オクタデセニルマレイン酸、フマル酸、アコニット酸、トリメリット酸、トリカルバリル酸、3,3'-チオジプロピオン酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸、3-メチル-3,5-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸およびフタル酸無水物、塩化フタロイル、およびフタル酸のジメチルエステルなどの対応する酸無水物、酸塩化物および酸エステルなどが挙げられる。好ましいポリカルボン酸は、14個未満の炭素原子を含有する脂肪族および脂環式ジカルボン酸である。有用なポリエステルポリオールは、市販されている。ポリエステルポリオールはまた、ポリカプロラク톤を含むことができる。ポリエステルポリオールの組成物はまた、InvistaによるTerrinポリオールなどの、再生内容物および/または再生可能な内容物を含有することができる。

【0030】

これらのポリエステルポリオールは、配合物中の他の市販のポリエステルポリオールの代わりに、またはこれら組み合わせて使用することができる。いくつかの代表的なポリエステルポリオールとして、Dynacoll 7360 (Evonik)、Fomrez 66-32 (Crompton)およびStepanol S-105-30 (Stepan)、Capa 2302 (Perstorp)およびTerrin 168、Terrin 170 (Invista)が挙げられる。

【0031】

ポリエステルポリオールは、NCO基を有する中間体化合物を提供するために、過剰のポリイソシアネートと反応させる。本明細書中で使用されるポリイソシアネートは、複数のNCO基を有する分子である。有利には、ポリイソシアネートは、ホットメルト接着剤の調製の際の不要な架橋を避けるために1より大きく、2以下の官能基を有する。有用なポリイソシアネートとして、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及び脂肪族-芳香族ジイソシアネートが挙げられる。適

10

20

30

40

50

切なイソシアネート含有化合物の具体例として、限定はされないが、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、トルレ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、キシリ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 - ジイソシアネートなどが挙げられる。そのような化合物は、市販されているが、このような化合物を合成するための方法は、当該分野で周知である。

【0032】

有利なポリイソシアネートは、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、イソホロンジイソシアネート (IPDI)、水素化MDI (HMDI) およびトルレンジイソシアネート (TDI) である。特に有利なポリイソシアネートとして、MDI および IPDI が挙げられる。

【0033】

第一級または第二級アミノシランを中間体化合物のNCO基と反応させ、シラン基にNCO基の実質的に全てを変換し、シラン変性ポリエステルポリマーを提供する。有利なアミノシランは、第一級アミノ基を含むものである。第一級アミノ基を有する一つの有用なアミノシランは、Silquest A - 1110 である。

【0034】

好ましいシラン変性ポリエステルポリマーは、直鎖脂肪族主鎖を有する。このような直鎖脂肪族主鎖は、より高い接着性を有する硬化組成物を提供する。

【0035】

組成物中のシラン変性ポリエステルポリマーの量は、その分子量および機能性に依存するが、接着剤組成物の全重量に基づき、典型的には50 ~ 98重量%、有利には60 ~ 95重量%、より有利には、65 ~ 85重量%であろう。

【0036】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で粘着付与剤を含むことができる。粘着付与剤は、シラン変性ポリマーと混合可能でなければならない。粘着付与剤の選択肢には、参照により本明細書に組み込むC. W. Paul, 「Hot Melt Adhesives」、Adhesion Science and Engineering - 2, Surfaces, Chemistry and Applications, M. Chaudhury および A. V. Pocius 編、Elsevier, New York, 2002, 718 ページにおいて記載されるような天然および石油由来の材料ならびにこれらの組合せが含まれる。

【0037】

本発明の接着剤組成物に有用な粘着付与剤としては、天然および変性ロジン、芳香族粘着付与剤またはこれらの混合物が挙げられる。有用な天然および変性ロジンとしては、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、水素化ロジン、二量化ロジン、樹脂酸塩、および重合ロジン；例えば、淡色ウッドロジンのグリセロールエステルとして、水素化ロジンのグリセロールエステル、重合ロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのペンタエリトリールエステル、およびロジンのフェノール変性ペンタエリトリールエステルを含めた天然および変性ロジンのグリセロールおよびペンタエリトリールエステルが挙げられる。市販されているロジンおよびロジン誘導体の例には、Arizona Chemical から入手可能な Sylvalite RE 110L、Sylv

10

20

30

40

50

ares RE 115およびSylvares RE 104; DRTからのDertocal 140; 荒川化学からのLimed Rosin No. 1、GB-120およびベンセルCが挙げられる。好ましい天然および変性ロジンの1つは、荒川化学株式会社から入手可能なKE-100などのロジンエステル粘着付与剤である。別の好ましいロジンエステル粘着付与剤は、Komo resinsからのKomotac 2110である。有用な芳香族粘着付与剤としては、スチレン系モノマー、スチレン、アルファ-メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、第三級ブチルスチレン、クロロスチレン、クマロン、インデンおよびメチルインデンを含めたインデンモノマーが挙げられる。フェノール変性芳香族樹脂、C₉炭化水素樹脂、脂肪族変性芳香族C₉炭化水素樹脂、C₉芳香族/脂肪族オレフィン由来のSartomer and Cray Valleyから商品名Norsoleneで、またRutgersからTKシリーズで入手可能な芳香族炭化水素樹脂である芳香族炭化水素樹脂が好ましい。その他の好ましい芳香族粘着付与剤は、すべてEastman Chemical Co.から入手可能な、Kristalex 3100、Kristalex 5140、Hercolite 240などのアルファ-メチルスチレンタイプである。

【0038】

粘着付与剤成分は、通常、接着剤組成物の総重量に基づいて、約0~40重量%、有利には約0~30重量%の量で存在しうる。

【0039】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択でアクリルポリマーまたはコポリマー(ポリアクリレート)を含むことができる。アクリルポリマーは、冷却したホットメルト接着剤組成物のグリーン強度を改善することができる。アクリルポリマーは、他の化合物に存在するシラン部分と反応してもまたはシラン部分と非反応性のいずれでもよい。シラン反応性アクリルポリマーは、シラン部分と反応する基、例えばカルボン酸、アミン、チオール、ヒドロキシルなどを含む。好ましいシラン反応性基はカルボン酸である。基の数は、かなりの量、少なくとも5%のアクリルポリマーがシラン基を介してシラン変性材料にグラフトされるのに十分であるべきである。アクリルポリマーは、ケイ素を含まなくてもよい。非シラン反応性アクリルポリマーは、シラン部分と反応性がある基を含まない。

【0040】

有用な反応性アクリルポリマーの1つは、INEOS AcrylicsからのElvaciteである。

【0041】

接着剤組成物中の固体アクリルポリマーの量は、アクリルポリマーのガラス転移温度および分子量を含めたいくつかの要因に依存しうるが、通常、接着剤組成物の総重量に基づいて、約10~約40重量%の量で存在しうる。

【0042】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で触媒を含むことができる。適切なシラン基のための硬化剤は米国特許公開第2002/0084030号において記載されており、参照により本明細書に組み込まれる。例示的な触媒としては、カルボン酸ビスマスおよびビスマスネオデカノエートなどのビスマス化合物; チタンアルコキシド(DuPontから入手可能なTYZOR(登録商標)タイプ); ビス(2-モルホリノエチル)エーテル、2,2'-ジモルホリノジエチルエーテル(DMDEE)およびトリエチレンジアミンなどの第三級アミン; ジルコニウム錯体(King Industries, Inc.から入手可能なKATXC6212、K-KATXC-A209); アルミニウムキレート(King Industries, Inc.から入手可能なK-KAT5218、K-KAT4205)、KRタイプ(Kenrich Petrochemical, Inc.から入手可能); ならびにZn、Co、Ni、およびFeをベースとしたその他の有機金属化合物などが挙げられる。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物中の触媒の量は、使用される触媒の種類に依存しうるが、接着剤組成物の総重量に基づ

10

20

30

40

50

いて、約0～約5重量%、有利には約0～約1重量%の範囲とすることができる。スズを含有する触媒は、時期尚早のゲルが見られ、悪い結果をもたらすために使用すべきではない。

【0043】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で、ビニルトリメトキシシランまたはメタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどの、可使時間を延長するための水分捕捉剤を含むことができる。採用される水分捕捉剤の量は、接着剤組成物の総重量に基づいて、0～15%、好ましくは0～5%とすることができる。

【0044】

接着剤組成物は、基材に対する組成物の接着を促進する接着促進剤またはカップリング剤を含むことができる。例は、参照により本明細書に組み込まれる、Michel J. Owen、「Coupling agents: chemical bonding at interfaces」、Adhesion Science and Engineering - 2, Surfaces, Chemistry and Applications、M. ChaudhuryおよびA. V. Pocius編、Elsevier、New York、2002、403ページにおいて記載されている。好ましい接着促進剤としては、シラン官能性ポリマーを表面に連結することができるオルガノシラン、例えばアミノシラン、エポキシシランなどが挙げられる。いくつかの例示的なアミノシラン接着促進剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル-3-アミノプロピル)トリメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、4-アミノ-3,3-ジメチルブチルトリメトキシシラン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、1-ブタンアミノ-4-(ジメトキシメチルシリル)-2,2-ジメチル、(N-シクロヘキシルアミノメチル)トリエトキシシラン、(N-シクロヘキシルアミノメチル)-メチルジエトキシシラン、(N-フェニルアミノエチル)トリメトキシシラン、(N-フェニルアミノメチル)-メチルジメトキシシランまたはガンマ-ウレイドプロピルトリアルコキシシランが挙げられる。特に好ましいアミノシランとしては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられる。いくつかの例示的なエポキシシラン接着促進剤としては、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシランまたはベータ-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが挙げられる。他の有用な接着促進剤は、オリゴマーアミノシランまたはDynasylian 1146 or Sivo 203などの処方されたオリゴマーシランが挙げられる。その他のシラン接着促進剤としては、メルカプトシランが挙げられる。いくつかの例示的なメルカプトシラン接着促進剤としては、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランまたは3-メルカプトプロピルトリエトキシシランが挙げられる。採用される接着促進剤の量は、接着剤組成物の総重量に基づいて、約0～15重量%、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0～5重量%とすることができる。接着促進剤は、水分に対する反応性が他のシラン含有成分よりも高い場合、水分捕捉剤としても機能することができる。

【0045】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、任意選択で当該技術で当業者に公知の通常の添加剤を含むことができる。開示された組成物と相溶性がある通常の添加剤は、添加剤候補を組成物と組み合わせ、それが均質のままであるかを決定することにより、単純に決定することができる。適切な添加剤の非限定的な例には、限定なしに、充填剤、可塑剤、消泡剤、レオロジー調整剤、脱泡剤および難燃剤が含まれる。

【0046】

添加剤の総量は、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物に所望の特性を付与するのに必要な、各々の特定の添加剤の量に依存して変動しうる。添加剤の量は、0～50%とすることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

例示的なシラン反応性ホットメルト接着剤組成物を下に示す。

【 0 0 4 8 】

【表 1】

組成物	範囲 (重量%)	好ましい範囲 (重量%)	最も好ましい範囲 (重量%)
シラン反応性可塑剤	0 - 50	5 - 35	10 - 30
ポリイソシアネート	3- 15	6 - 10	
ポリエステルポリオール	40 - 90	50 - 80	
アミノシラン試薬	2 - 15	4.5 - 10	
シラン変性ポリエステルポリマー	50 - 98	60 - 95	65 - 85
粘着付与剤	0 - 40	0 - 30	
アクリルポリマー	0 - 40		
触媒	0 - 5	0 - 1	
水分捕捉剤	0 - 15	0 - 5	
接着促進剤	0 - 15	0 - 5	
添加剤	0 - 50		
シラン反応性可塑剤に対するシラン変性ポリエステルポリマーの重量比	>1 : 1	>1.2 : 1	
ポリエステルポリオールに対するイソシアネートの等量比	>1 : 1	>1.4 : 1	

【 0 0 4 9 】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、好ましくは、固体および/または溶融形態のいずれにおいても、水および/または溶剤を含まない。

【 0 0 5 0 】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、非反応性成分を、加熱しながら均一に混ぜり合うまで混合することにより調製することができる。ミキサーを真空下に置いて水分を除去し、続いて反応性成分を加熱混合する。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、室温で通常は固体である。いくつかの態様では、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、25 以下の温度で固体であり、120 まで加熱されると溶融および流体になる。

【 0 0 5 1 】

シラン変性ポリエステルポリマーとシラン反応性可塑剤は、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の調製中に反応し、または共重合体を形成すると考えられていない。開示されたシラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、使用前の共重合体のホットメルト接着剤とは分子的に異なる。シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を水にさらすと、シラン変性ポリエステルポリマーのシリル部分とシラン反応性可塑剤が互いに架橋し、分子の両方

のタイプの架橋ネットワークを形成する。開示されたシラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、硬化後の共重合体ホットメルト接着剤とは分子的に異なる。開示されたシラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、イソシアネートモノマーを含まず、基材の広い範囲にわたって驚くべき有利な高い接着性を提供する。

【0052】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、溶融形態のホットメルト接着剤組成物を第1の物品に塗布して、第2の物品を、第1の物品に塗布された溶融した組成物と接触させることにより、物品どうしを接着するのに使用することができる。第2の物品の適用後、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を固化させる条件に該組成物をさらし、第1の物品と第2の物品を接着する。液体溶融物が融点未満の温度、通常は室温にさらされるとき、10
 固化が起こる。固化後、該接着剤を、表面または空気中の水分などの条件にさらす。シラン反応性ホットメルト接着剤は、水または水分にさらされる間、不可逆の固体に硬化し、シラン基は、互いにまたは接着した表面の反応性種と縮合することができるシラノール基に加水分解される。

【0053】

本明細書では、「不可逆の固体形態」とは、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物が水分と反応して架橋して、硬化した、熱硬化性であり、不溶性の物質を生じた、固体形態を意味する。

【0054】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物は、これらに限定されない、木材、金属、ポリマー系プラスチック、ガラスおよび布地を含む、多種多様な基材（材料）で構成された物品を接着するのに有用である。非限定的な用途としてはホットグルーガンでの消費者による使用およびパネルの積層のためのロールコーティング装置での使用が挙げられる。20

【0055】

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の塗布温度は、組成物の熱的安定性および基材の熱感度により決定される。好ましい塗布温度は、80より大きく200以下、より好ましくは180以下、最も好ましくは150以下である。

【0056】

次いで、当技術分野において公知の様々な塗布技術を使用して、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を溶融形態において基材に塗布することができる。例には、ホットメルトグルーガン、ホットメルトスロットダイコーティング、ホットメルトホイールコーティング、ホットメルトローラコーティング、メルトブロー（melt blown）コーティング、スパイラルスプレーなどが挙げられる。30

【0057】

本発明を、以下の非限定的な例によりさらに説明する。

【実施例】

【0058】

実施例において以下の試験を使用した。

【0059】

粘度 - Thermoseal 加熱ユニットおよびスピンドル 27 を備えた Brookfield 40
 e1d 粘度計を使用して、粘度を測定した。望ましくは、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物の粘度は、250 °F において 10,000 ~ 100,000 cps であるべきである。

【0060】

重ねせん断接着試験 (T L S) による最終 (硬化) 強度 - 接着剤を清浄な基材に塗布した。ステンレス鋼製のドロウダウン (draw down) アプリケータ (BYK - Gardner) を使用して、2 mm に厚みを制御した。清浄な一片 1 インチ x 4 インチを、手で押さえて、塗布した接着剤に 1 インチ x 1 インチの重なり領域で接着した。完成した接着を、72 °F / 50 % RH の条件下に置いた。接着進行試験のために 1 日硬化後に引張試験を行い、2 週間最終接着のために十分に水分硬化させた。引張り試料を、室温で、I 50

n s t r o n引張り試験機において、長軸に沿って4インチ/分で、破損するまで引っ張った。試験結果は、p s i (平方インチあたりのポンド)で測定した。より高い試験結果は、より高い接着を示す。用いる基材は、木材(ボンデローサマツ)、高圧ラミネート(H P L)、冷延鋼板(C R S)、アルミニウム(A l)、ポリメチルメタクリレート(P M M A)、ポリカーボネート(P C)およびパーティクルボード(P B)が挙げられる。

【0061】

T L Sによる接着発現 - 重ねせん断接着を行い、上述の通りに試験したが、短い硬化時間、接着後の1日に、試験した。本試験は、接着構造の完全硬化前の製造上の取扱いに耐える能力を特徴付ける。より高い試験結果は、良好な性能を示す。

【0062】

例において以下の材料を使用した。

【0063】

D e s m o p h e n S 105 - 30は、B a y e r M a t e r i a l s c i e n c e L L Cから入手可能な無溶剤の飽和ポリエステルポリオール樹脂である。

D y n a c o l 7360は、E v o n i k C o r pから入手可能な無溶剤半結晶性飽和直鎖ポリエステルポリオール樹脂である。

M D Iは、B a y e r C o r pからグレードM o n d u r Mとして入手可能なジフェニルメタンジイソシアネートである。

I P D Iは、B a y e r M a t e r i a l S c i e n c eからグレードD e s m o d u r Iとして入手可能なまたはE v o n i k C o r pからV e s t a n a n t I P D Iとして入手可能なイソホロンジイソシアネートである。

M A X 951は、株式会社カネカから市販されている低弾性率シラン末端ポリエーテルポリマーである。

ポリ(プロピレンカーボネート)ポリオールは、N o v o m e r I n cからP P C - 2 - P Gとして入手可能である。

D M D E Eは、V W R I n cから入手可能なビス(2 - モルホリノエチル)エーテルである。

アミノプロピルトリメトキシシランは、第一級アミノ基を有する。これは、M o m e n t i v e P e r f o r m a n c e M a t e r i a l sからS i l q u e s t A 1 1 1 0として入手可能であるかまたはE v o n i k C o r pからD y n a s y l a n A M M Oとして入手可能である。

B Y K A 5 1 5は、B Y K C h e m i eから入手可能な脱泡剤である。

S i v o 203は、E v o n i k C o r pから入手可能なオリゴマーアミノシラン接着促進剤である。

D y n a s y l a n M E M Oは、E v o n i k C o r pから入手可能なメチルアクリロプロピルトリメトキシシラン接着促進剤である。

R E A X I S C 3 2 5は、R e a x i s I n cから入手可能な液体ジブチル錫ジラウレート触媒である。

R E A X I S C 7 1 6は、R e a x i s I n cから入手可能な液体ネオデカン酸ビスマス触媒である。

N o v o m e r P P C - 2 - P P Gは、N o v o m e r I n cから入手可能なポリカーボネートポリオールである。

特に断らない限り、例中の全ての量は重量部である。

【0064】

例1

シラン変性ポリエステルポリマーを、370重量部のD e s m o p h e n S 105 - 3および50重量部のD Iを反応させ、N C O官能性中間体化合物を形成することにより調製した。36.2重量部のS i l q u e s t A 1 1 1 0を上記中間体化合物と反応させ、シラン変性ポリエステルポリマーを形成した。S i l q u e s t A 1 1 1 0を反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 5 】

シラン変性ポリエステルポリマーを、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物 1 を形成するために、シラン反応性可塑剤 (MAX 951) 90 重量部及びDMDEE 1.6 重量部と混合した。

【 0 0 6 6 】

シラン反応性ホットメルト組成物 1 を、2 つの市販のホットメルト接着剤 (A 及び B) に対して試験した。接着強度発現結果を以下の表に示す。

【 0 0 6 7 】

【表 2】

組成物	A ¹	B ²	1
HPL-CRS結合の引張強度			
2 時間 (接着強度) (psi)	3.5	50	363
1 週間 (最終強度) (psi)	34	216	780
HPL-PB結合の引張強度			
2 時間 (接着強度) (psi)	4	90	339
1 週間 (最終強度) (psi)	47	349	210

1. Aは、Henkel Corpから入手可能なPURMELT S100Aに類似のシラン反応性ホットメルト接着剤

2. Bは、Henkel Corpから入手可能なPURMELT反応性ポリウレタンホットメルト接着剤

【 0 0 6 8 】

現在のシラン硬化ホットメルト接着剤 A 及びポリウレタンホットメルト接着剤 B と比較して、新規のシラン反応性ホットメルト組成物 1 は、HPL / CRS および HPL / PB の両方で 2 時間後にはるかに高いグリーン強度およびまた非常に高い 1 週間硬化後の接着強度を有する。

【 0 0 6 9 】

例 2

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。ポリエステルポリオールは、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。シラン反応性可塑剤を混合した。アミノシラン試薬を、イソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【表 3】

組成物	1	2	3	4	5
ポリエステルポリオール ¹	370	250	340	500	450
MDI	50	30	45	0	0
IPDI	0	0	0	61	55
アミノシラン試薬 ²	36	19	32	41	36
シラン反応性可塑剤 ³	90	210	120	11	220
脱泡剤 ⁴	3	3	3	4	4
触媒 ⁵	1.6	1.6	1.6	0	0
接着促進剤 ⁶	0	0	0	8	8
全重量部	551	514	541	625	772
ホットメルト接着剤組成物中の シラン反応性可塑剤に対する ポリエステルポリオールの重量比	4.1	1.2	2.8	44.6	2
粘度 (250 °Fでのcps)	68250	ペースト	56000	7750	36700
木材-PC結合の引張強度					
1 日 (グリーン強度) (psi)	83	0	140	31	486
2 週間 (最終強度) (psi)	599	0	181	191	490
木材-PMMA結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	524	0	290	180	314
2 週間 (最終強度) (psi)	540	0	296	235	392
木材-木材結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	647	0	350	N/A	N/A
2 週間 (最終強度) (psi)	>557	0	461	N/A	N/A

1 Desmophen S 105-30

2 Silquest A-1110

3 MAX 951

4 BYK A-515

5 DMDEE

6 Sivo 203

【 0 0 7 1 】

組成物 1 は、次に組成物 2 よりも優れた接着性を有する組成物 3 より全体的にはるかに

10

20

30

40

50

優れた接着性を有する。組成物 2 は、ペーストのままであり、接着強度を何ら発現しない。これは、シラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの方が、有利には 1 部シラン反応性可塑剤に対して 1 . 2 部ポリエステルポリオールより大きいことを示す。

【 0 0 7 2 】

例 3

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。ポリエステルポリオールは、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。シラン反応性可塑剤を混合した。アミノシラン試薬をイソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【 0 0 7 3 】

【表 4】

組成物	6	7	8	1	10
ポリエステルポリオール ¹ 重量部	370	370	370	370	500
ポリエステルポリオール ¹ 等量	0.20	0.20	0.20	0.20	0.27
MDI 重量部	35	40	45	50	0
MDI 等量	0.28	0.32	0.36	0.40	0
IPDI 重量部	0	0	0	0	61
IPDI 等量	0	0	0	0	0.55
アミノシラン試薬 ²	14.6	21.8	29	36.2	41
ポリエステルポリオール等量に対するイソシアネート等量比	1.4	1.6	1.8	2.0	2.1
シラン反応性可塑剤 ³	90	90	90	90	112
BYK A-515	3	3	3	3	3.8
DMDEE	1.6	1.6	1.6	1.6	0
Sivo 203	0	0	0	0	7.5
全重量部	514	526	539	551	726
ホットメルト接着剤組成物中のシラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比	4.1	4.1	4.1	4.1	4.5
粘度 (250 °Fでのcps)	ゲル化	135000	71000	68250	59750
木材-PC結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	N/A	312	489	83	553
2 週間 (最終強度) (psi)	N/A	512	>43	599	486
木材-PMMA結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	N/A	312	290	524	382
2 週間 (最終強度) (psi)	N/A	310	682	540	497
木材-木材結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	N/A	411	590	647	N/A
2 週間 (最終強度) (psi)	N/A	529	>407	>557	N/A

1 Desmophen S 105-30

2 Silquest A-1110

3 MAX 951

例 4

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。ポリエステルポリオールは、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。シラン反応性可塑剤を混合した。アミノシラン試薬をイソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【 0 0 7 5 】

【表 5】

組成物	11	12
ポリエステルポリオール ¹ 重量部	500	500
ポリエステルポリオール ¹ 等量	0.27	0.27
IPDI 重量部	45	51
IPDI 等量	0.40	0.46
アミノシラン試薬 ²	24.1	33.7
ポリエステルポリオール等量に対するイソシアネート等量比	1.5	1.7
シラン反応性可塑剤 ³	112	112
BYK A-1790	3.8	3.8
Silquest A-174	0	35
Sivo 203	7.5	7.5
全重量部	692.6	743.2
ホットメルト接着剤組成物中のシラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比	4.4	4.4
粘度 (250 °Fでのcps)	83750	19800
木材-PC結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	175	284
2 週間 (最終強度)	298	382
木材-PMMA結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	557	511
2 週間 (最終強度) (psi)	813	562
木材-木材結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	448	414
2 週間 (最終強度) (psi)	557	657

1 Dynacol 7360

2 Silquest A-1110

3 MAX 951

例 3 および 4 におけるシラン反応性ホットメルト組成物は、組成物 6 を除いて、非常に良好な接着結果である。組成物 1 は、塗布温度で良好な接着性と中位の粘度で最も良い。接着結果は、ポリエステルポリオールに対するイソシアネートの当量比が > 1 であり、有利には > 1.4 必要であることを示す。

【 0 0 7 7 】

例 5

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。ポリエステルポリオールは、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。シラン反応性可塑剤を混合した。アミノシラン試薬をイソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【 0 0 7 8 】

【表 6】

組成物	13	14
ポリエステルポリオール ¹	500	500
MDI 重量部	69	69
アミノシラン試薬 ²	45	45
シラン反応性可塑剤 ³	112	112
脱泡剤 ⁴	4	4
触媒 ⁵	2	0
全重量部	732	730
ホットメルト接着剤組成物中のシラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比	4.4	4.4
粘度 (250 °Fでのcps)	49300	44000
木材-PC結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	528	638
2 週間 (最終強度) (psi)	672	558
木材-PMMA結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	414	391
2 週間 (最終強度) (psi)	534	461
CRS-HPL結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	789	593
2 週間 (最終強度) (psi)	945	765

1 Desmophen S 105-30

2 Silquest A-1110

3 MAX 951

4 BYK A-515

5 DMDEE

【 0 0 7 9 】

これらの結果は、組成物 1 4 は、DMDEE 触媒を含有しないにもかかわらず、組成物 1 3 と全体的に同等の接着力値を与えたことを示す。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

例 6

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。ポリエステルポリオールは、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。シラン反応性可塑剤を混合した。アミノシラン試薬をイソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【 0 0 8 1 】

【表 7】

組成物	15	16	17
ポリエステルポリオール ¹	500	500	500
IPDI 重量部	61	51	61
アミノシランエンドキャッピング剤 ²	41	31	44
シラン反応性可塑剤 ³	112	112	112
脱泡剤 ⁴	3.8	3.8	3.8
触媒 ⁵	0	0	0
接着促進剤 ⁶	8	8	8
接着促進剤 ⁷	0	34	46
全重量部	726	740	775
ホットメルト接着剤組成物中のシラン反応性可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比	4.4	4.4	4.4
粘度 (250 °Fでのcps)	59750	31800	17100
木材-PC結合の引張強度			
1 日 (接着強度) (psi)	553	313	508
2 週間 (最終強度) (psi)	486	617	520
木材-PMMA結合の引張強度			
1 日 (接着強度) (psi)	382	792	568
2 週間 (最終強度) (psi)	497	703	555
AL-木材結合の引張強度			
1 日 (接着強度) (psi)	N/A	471	595
2 週間 (最終強度) (psi)	N/A	514	565

1 Desmophen S 105-30

2 Silquest A-1110

3 MAX 951

4 BYK A-515

5 DMDEE

6 Sivo 203

7 Dynasylan MEMO

これらのデータは、Dynasyllan MEMOなどの他の種類のシランの添加が、特にPMMA基材上の接着に役立つことを示す。

【0083】

例7

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。例18および19は、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)触媒を含む。例20は、ジブチル錫ジラウレート(DBTDL)およびOMDEE触媒を含む。例21および22は、ビスマス触媒を含む。

【0084】

ポリエステルポリオールは、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。シラン反応性可塑剤を混合した。アミノシラン試薬をイソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【0085】

【表 8】

組成物	18	19	20	21	22
スズ触媒 ¹	3	0.3	0.6	0	0
ビスマス触媒 ²	0	0	0	0.4	0.4
ポリエステルポリオール ³	500	500	500	500	500
IPDI	61.2	50.7	61.2	50.7	50.7
アミノシラン試薬 ⁴	46.4	33.7	41	33.7	33.7
Silquest A-174	0	35	0	35	35
シラン反応性可塑剤 ⁵	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5
脱泡剤 ⁶	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
触媒 ⁷	0	0	2	0	0
接着促進剤 ⁸	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
全重量部	734.5	743.5	728	743.6	743.6
ホットメルト接着剤組成物中のシラン 反応性可塑剤に対するポリエステル ポリオールの重量比	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4
粘度 (250 °Fでのcps)	8850	20200	194500 ゲル2時間	10500	9350
木材-PC結合の引張強度					
1 日 (グリーン強度) (psi)	378	211	409	175	89
2 週間 (最終強度) (psi)	262	0	265	21	21
木材-PMMA結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	24.5	62.3	133	60	0
2 週間 (最終強度) (psi)	31.2	0	124	0	0
木材-木材結合の引張強度					
1 日 (接着強度) (psi)	409	356	N/A	240	376
2 週間 (最終強度) (psi)	350	441	N/A	368	315
PVC/ガラス					
1 日	121	296	180	151	263
2 週間	32	288	239	295	356
アルミニウム/木材					
1 日	25	1.7	164	63	58
2 週間	3.7	0	197	0	21

- 1 REAXIS C325
- 2 REAXIS C716
- 3 Desmophen S 105-30
- 4 Silquest A-1110
- 5 MAX 951
- 6 BYK A-515
- 7 DMDEE
- 8 Sivo 203

錫触媒を用いたバッチは、全体的に、特に、P M M AおよびA 1 基材での接着性が悪い。錫触媒およびD M D E E の両方のバッチは、許容できないほどゲル化した。

【 0 0 8 7 】

例 8

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。ポリエステルポリオールおよびポリカーボネートポリオールを混合し、イソシアネート部分を有する中間材料を形成するためポリイソシアネートと反応させた。アミノシラン試薬をイソシアネート部分を有する中間材料と反応させるために混合物に加えた。アミノシランを反応させた後、反応生成物の滴定分析は、遊離イソシアネートを示さなかった。一旦、反応が完了した後、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

【 0 0 8 8 】

【表 9】

組成物	23	24
ポリエステルポリオール ¹ 重量部	500	500
IPDI 重量部	91.1	77.9
アミノシラン試薬 ²	76.4	66.1
ポリエステルポリオール等量に対するイソシアネートの等量比 ポリカーボネートポリオール ³	112.5	56
BYK A-1790	3.8	3.8
Sivo 203	7.5	7.5
全重量部	791.4	711.4
ホットメルト接着剤組成物中のポリカーボネート可塑剤に対するポリエステルポリオールの重量比	4.4	8.9
粘度 (250 °Fでのcps)	5913	7825
木材-PC結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	511	425
2 週間 (最終強度)	416	237
木材-PMMA結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	490	276
2 週間 (最終強度) (psi)	285	202
PVC/ガラス結合の引張強度		
1 日 (接着強度) (psi)	204	222
2 週間 (最終強度) (psi)	312	253
Al/木材結合の引張強度		
1 日	438	760
2 週間	483	508

1 Desmophen S105-30

2 silquest A-1110

3 Novomer PPC-2-PG

これらのサンプルは、ポリエーテル主鎖シラン反応性可塑剤をポリカーボネート主鎖シラン反応性可塑剤で置き換える。ポリカーボネート系シラン反応性可塑剤を用いて作製したシラン反応性ホットメルト接着剤組成物の接着性値は、ポリエーテル系シラン反応性可塑剤を使用して作製したシラン反応性ホットメルト接着剤組成物の接着値に匹敵する。ポリカーボネート系シラン反応性可塑剤を含むシラン反応性ホットメルト接着剤組成物の接着性値は、特にアルミニウム基材上で強い。

【 0 0 9 0 】

例 9

シラン反応性ホットメルト接着剤組成物のサンプルを、以下の表に示す配合で調製した。

10

【 0 0 9 1 】

サンプル 2 5 については、ポリエステルポリオールとイソシアネート - プロピル - トリメトキシシランを反応させた。一旦、反応が完了した後、シラン反応性可塑剤および残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。

【 0 0 9 2 】

サンプル 2 6 については、ポリエステルポリオールを、OH 官能性中間体を形成するためにポリイソシアネートと反応させた。中間体は、シラン変性ポリエステルポリマーを形成するためにイソシアネート - プロピル - トリメトキシシランと反応させた。シラン反応性可塑剤をシラン変性ポリエステルポリオールに加え、残りの成分を添加し、シラン反応性ホットメルト接着剤組成物を形成するために混合した。シラン反応性ホットメルト組成物のグリーン強度および最終強度について試験した。結果を以下の表に示す。

20

【 0 0 9 3 】

【表 10】

組成物	25	26	
ポリエステルポリオール ¹	500	500	
MDI 重量部	0	16.7	
イソシアネート-プロピル-トリメトキシシラン ²	66.1	33	
シラン反応性可塑剤 ³	112.5	112.5	
脱泡剤 ⁴	3.8	3.8	10
触媒 ⁵	2	0	
全重量部	684.4	666	
ホットメルト接着剤組成物中の可塑剤に対する ポリエステルポリオールの重量比	4.4	4.4	
粘度 (250 °Fでのcps)	1790	51900	
木材-PC結合の引張強度			20
1 日 (接着強度) (psi)	58	302	
2 週間 (最終強度) (psi)	77	421	
木材-PMMA結合の引張強度			
1 日 (接着強度) (psi)	64	74	
2 週間 (最終強度) (psi)	59	91	
AL-木材結合の引張強度			30
1 日 (接着強度) (psi)	47	147	
2 週間 (最終強度) (psi)	58	355	
鋼/HPLの引張強度			
1 日 (接着強度) (psi)	26	0	
2 週間 (最終強度) (psi)	77	0	
PVC/ガラス			40
1 日 (接着強度) (psi)	9	215	
2 週間 (最終強度) (psi)	68	230	

1 Desmophen S 105-30

2 SILQUEST A-link 25

3 MAX 951

4 BYK A-515

5 DMDEE

テスト結果は、本方法によって作製された生成物は、一般的にいくつかの例外を除いて、ほとんどの基材上で許容可能にも満たない接着を有することを示す。

【 0 0 9 5 】

当業者に明らかなように、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、本発明の多くの変更形態および変形形態を実施することができる。本明細書において説明した特定の実施形態は、単に例として提供されたものであり、本発明は、添付の特許請求の範囲の文言、ならびにそのような特許請求の範囲が権利を有する等価物の全範囲によってのみ限定されるものとする。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 J 11/08	(2006.01)	C 0 9 J 11/08
C 0 8 L 75/06	(2006.01)	C 0 8 L 75/06
C 0 8 L 101/10	(2006.01)	C 0 8 L 101/10
C 0 8 L 33/08	(2006.01)	C 0 8 L 33/08

(56)参考文献 特表2006-523253(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G	1 8 / 4 2
C 0 8 G	1 8 / 3 0
C 0 8 G	1 8 / 3 8
C 0 8 L	3 3 / 0 8
C 0 8 L	7 5 / 0 6
C 0 8 L	1 0 1 / 1 0
C 0 9 J	1 1 / 0 6
C 0 9 J	1 1 / 0 8
C 0 9 J	1 7 5 / 0 4