

(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2017-521507
(P2017-521507A)

(43) 公表日 平成29年8月3日(2017.8.3)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
CO9J 167/04	(2006.01)	CO9J 167/04	4J029
CO8G 63/08	(2006.01)	CO8G 63/08	4J040
CO9J 11/06	(2006.01)	CO9J 11/06	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-567934 (P2016-567934)
 (86) (22) 出願日 平成27年5月28日 (2015.5.28)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年11月15日 (2016.11.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2015/061836
 (87) 国際公開番号 W02015/150580
 (87) 国際公開日 平成27年10月8日 (2015.10.8)
 (31) 優先権主張番号 14170916.2
 (32) 優先日 平成26年6月3日 (2014.6.3)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 14198122.5
 (32) 優先日 平成26年12月16日 (2014.12.16)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 504421730
 ピュラック バイオケム ビー. ブイ.
 オランダ国, 4206 エーシー ゴリ
 ンケム, アルケルセディーク 46
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (74) 代理人 100118599
 弁理士 村上 博司
 (72) 発明者 シェイクンス, クリス フランソワ フベ
 ルト
 オランダ国, 4206 エーシー ゴリ
 ケム, アルケルセディーク 46, ピュラ
 ック バイオケム ビー. ブイ. 気付
 Fターム(参考) 4J029 AA02 AB07 AC02 AE14 BA10
 EG09 EH03 JB171 JC143 JF371
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非反応性ホットメルト接着剤、その製造及び封止パッケージにおけるその使用

(57) 【要約】

本発明は、ラクチド(L)とカプロラクトン(C)との少なくとも1.5のモル比(L/C)での反応生成物から実質的に構成されるコポリマーを含む非反応性ホットメルト接着剤に関する。本発明に従うと、上記接着剤は、カルボジイミド化合物をさらに含む。カルボジイミドの少量でしかし有効な量の存在は、特にそれがより高い温度に曝露される場合に、上記接着剤の封止特性に安定化効果を生じる。本発明はさらに、そのような接着剤を製造する為の方法に、並びにそのような接着剤によってパッケージを封止する為の方法に関する。

【選択図】 図1

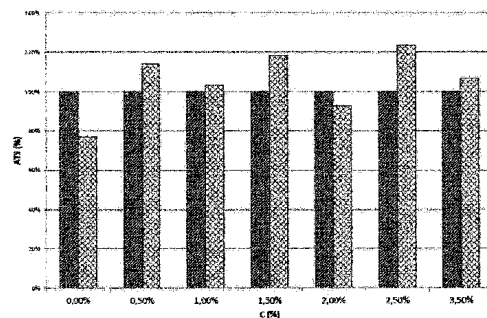


Fig. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ラクチド(L)とカプロラクトン(C)との少なくとも1.5のモル比(L/C)での反応生成物から実質的に構成されるコポリマーを含む非反応性ホットメルト接着剤であって、上記接着剤がカルボジイミド化合物をさらに含むことを特徴とする、上記接着剤。

【請求項 2】

カルボジイミドの量が、カルボジイミド及び上記コポリマーの量に基づいて、0.05~2.5重量%、好ましくは0.1~2重量%、の範囲であることを特徴とする、請求項1に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 3】

上記コポリマーの平均分子量Mnが、10000 g / モル ~ 50000 g / モル、好ましくは20000 g / モル ~ 40000 g / モル、の範囲であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 4】

上記接着剤が、該接着剤の総重量に基づいて、80重量%までの量で粘着剤をさらに含むことを特徴とする、請求項1~3のいずれか一項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 5】

上記接着剤が、該接着剤の総重量に基づいて、40重量%までの量で可塑剤をさらに含むことを特徴とする、請求項1~4のいずれか一項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 6】

上記接着剤が安定剤、好ましくは抗酸化剤、をさらに含むことを特徴とする、請求項1~5のいずれか一項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項 7】

ラクチド(L)とカプロラクトン(C)との少なくとも1.5のモル比(L/C)での反応生成物から実質的に構成されるコポリマーを含む非反応性ホットメルト接着剤を製造する為の方法であって、下記工程、

重合触媒の存在下で、ラクチド及びカプロラクトンを少なくとも1.5のモル比で含む混合物を重合すること、

上記反応の終了後に、ある量のカルボジイミドを、液相の、ラクチドとカプロラクトンとの得られたコポリマーに添加すること

によって特徴付けられる、上記方法。

【請求項 8】

上記重合が、160~200°Cの温度で実行されることを特徴とする、請求項7に記載の方法。

【請求項 9】

ある量のモノアルコール、好ましくはn-ヘキサノール、が上記混合物に添加されることを特徴とする、請求項7又は8に記載の方法。

【請求項 10】

ある量のジアルコール、好ましくはネオペンチルグリコール、が上記混合物に添加されることを特徴とする、請求項7又は8に記載の方法。

【請求項 11】

上記反応の終了後に、ある量の触媒不活性化剤、好ましくはリン化合物、が上記混合物に添加されることを特徴とする、請求項7~10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

粘着剤が、上記接着剤の総重量に基づいて、80重量%までの量で上記混合物に添加される、請求項7~11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

可塑剤が、上記接着剤の総重量に基づいて、40重量%までの量で上記混合物に添加される、請求項7~12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

ある量の液状の非反応性ホットメルト接着剤がパッケージ材料の第1の表面に施与され、

10

20

30

40

50

その後パッケージ材料のこの表面及び他の表面が接触されるところの、上記パッケージ材料で作られたパッケージを封止する為の方法であって、請求項1～6のいずれか一項に記載の非反応性ホットメルト接着剤が使用されることを特徴とする、上記方法。

【請求項15】

上記パッケージ材料がボール紙材料から構成されることを特徴とする、請求項14に記載のパッケージを封止する為の方法。

【請求項16】

パッケージ材料の上記表面がポリオレフィン、好ましくはポリエチレン、の層で被覆されることを特徴とする、請求項14又は15に記載のパッケージを封止する為の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、ラクチド(L)とカプロラクトン(C)との少なくとも1.5のモル比(L/C)での反応生成物から実質的に構成されるコポリマーを含む非反応性ホットメルト接着剤に関する。本発明はまた、そのような非反応性ホットメルト接着剤を製造する為の方法に関する。本発明は最後に、そのような非反応性ホットメルト接着剤によってパッケージを封止する為の方法に関する。本明細書において使用される場合に、「ホットメルト接着剤」は、流動性粘度の液体を得る為に加熱され、そして基体への施与後に、固体を得る為に冷やされる熱可塑性ポリマー組成物をいう。上記ホットメルト接着剤がその熔融温度よりも低い又はその固化遷移温度よりも低い温度に冷やされることに依りて固化される後に、接着剤接合が上記基体と上記接着剤材料との間に形成される。上記接着剤が施与されることに依りて化学結合が上記接着剤と上記基体との間に本質的に形成されない場合に、上記ホットメルト接着剤は一般的に、非反応性ホットメルト接着剤として言及される。

20

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤はしばしば、互いに固定された関係で2つの基体を維持するように該2つの基体を一緒に接合する為に使用される。ホットメルト接着剤はまた、上記不織布層とポリマーフィルム層とを一緒に接合する為に、不織布層を含む物品において使用される。ホットメルト接着剤はさらに、パッケージ構築物、例えば、袋、箱、カートン、ケース及びトレイ、を一緒に接着して、当該パッケージを構築する為に、当該パッケージを閉じる為に、又はその両方の為に使用される。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

冒頭の段落において言及された種類の非反応性ホットメルト接着剤は、それ自体知られている。例えば、出版物、Int. J. of Adhesion & adhesives, 第22巻、(2002年)、第219～226頁で発行された「Lactic acid based polymers as hot melt adhesives for packaging applications」は、そのような接着剤を記載する。より特には、この文書は、81/19のモル比(L/C)を有する、ポリ(L-ラクチド)及び(-カプロラクトン)に基づくコポリマーの研究に関する。この種類のコポリマーは、それらの生分解性故に関心がある。堆肥環境に於いて、包装材料の大部分がある一定期間内に分解されることができるとは適切である。それ故に、ありうる残りの接着剤材料がまた、同じ期間内に分解されることができるとは重要である。

40

【0004】

既知の非反応性ホットメルト接着剤は、重要な不利点を示す。その長期の熱安定性が最適でないことが明らかになってきている。従って、上記接着剤がより高い温度に長期間曝露される場合に、上記接着性は許容できない様式で低下するように見える。接着強度の損失の様な望ましくない影響は、特に上記接着剤がおよそ175 又はそれ以上の温度で数日以上保存される場合に、観察される。そのような曝露期間後に、特に上記パッケージの上記材料がボール紙、木材、及び他の種類の包装材料から構成されている場合に、それはパ

50

パッケージを封止する為に適切に使用されることができない。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、前の段落で述べられた技術的問題を軽減すること又は少なくとも減らすことをその目的として有する。より特には、本発明は、高められた温度で長期間保存されることができ且つその接着性をなお維持することができる非反応性ホットメルト接着剤を提供することを目的とする。それ故に、冒頭の段落において定義された種類のそのような改善された接着剤は、さらに経年的に安定である良好な接着性を提供すべきである。本発明はさらに、そのような改善された非反応性ホットメルト接着剤を製造する為の簡単且つ信頼できる方法を提供すること目的とする。本発明の更なる目的は、パッケージ材料、特にボール紙材料、で作られたパッケージを封止する為の方法であって、当該方法において、本発明の接着剤が有利に使用されることが出来るとことの上記方法を提供することを目的とする。

10

【0006】

本発明のこれらの且つあり得るさらなる目的は、ラクチド(L)とカプロラクトン(C)との少なくとも1.5のモル比(L/C)での反応生成物から実質的に構成されるコポリマーを含む非反応性ホットメルト接着剤であって、上記接着剤は該接着剤がカルボジイミド化合物をさらに含むことにおいて特徴付けられるところの非反応性ホットメルト接着剤で達成される。適切な化合物の例は、脂肪族カルボジイミド、ジシクロヘキシルカルボジイミド及びイソプロピルカルボジイミドである。特に適切なカルボジイミドは、芳香族カルボジイミドであり、当該化合物のうち、ビス-3-イソシアノエート-4-メチルフェニルカルボジイミドが好例である。適切なカルボジイミド化合物の他の例が、米国特許第4,263,221号明細書に開示されている。

20

【0007】

本発明者は、非反応性ホットメルト接着剤中のカルボジイミド化合物の少量でしかし有効な量を含むことが、上記接着剤の接着性の安定性において驚く増加をもたらすことを予想外に見出した。実験的証拠は、カルボジイミド化合物の数重量%以下のオーダーでのほんの少量(上記接着剤における上記コポリマー及びカルボジイミドの総量と比較して)が上記安定効果を示す為に既に十分であることを示している。従って、0.05~2.5重量%の量が、上記接着剤にその所望の安定な接着性を与える為に既に十分である。カルボジイミドの0.05重量%未満の量は一般に、上記接着性の最適な増加をもたらさない。2.5重量%よりも多い量は、上記接着剤の脆性において望ましくない増加をもたらし、当該脆性は、カルボジイミドの増加する量に伴って増加するように見える。観察される脆性は、一般的に望まれない。カルボジイミドの量が0.1~2.0重量%の範囲、好ましくは0.2~1.5重量%の範囲、にあるところの、本発明のホットメルト接着剤の最適な接着性の良好な妥当点が得られる。上記接着剤の必要とされる特性に依存して複数のカルボジイミドの異なる種類の混合物が同様に適用されうるけれども、上記カルボジイミドは単一の組成物として適用されうる。良好な結果が、BioAdimide(登録商標)500XT、及び特にBioAdimide(登録商標)100、のようなBioAdimide(登録商標)タイプのカルボジイミドで得られている。

30

【0008】

理論に束縛されること無しに、本発明者等はカルボジイミドの少量でしかし有効な量の存在が、上記接着剤において分解反応を促進した酸の減少をもたらすことを信じている。そのような反応は、上記コポリマーの分解を並びにまた所望の接着性の低下をもたらす。本発明に従う上記接着剤中に存在する上記コポリマーは、ラクチド(L)とカプロラクトン(C)との少なくとも1.5のモル比(L/C)での反応生成物から実質的に構成される。上記コポリマー中のより低いラクチド含量を有する接着剤は一般的に、所望の接着性の低下、及び特に、包装材料の封止におけるこれら接着剤の使用の為に必須であるその接着性の低下を示すことに注目される。

40

【0009】

本発明の接着剤の上記コポリマーは、ラクチドとカプロラクトンとの反応生成物から実

50

質的に構成されるべきである（すなわち、上記コポリマーの少なくとも80重量%）ことが観察される。好ましくは、上記コポリマーにおけるラクチドとカプロラクトンとの反応生成物の量は、少なくとも90重量%であり、及びさらにより好ましくは上記コポリマーは、他のモノマーを含むこと無しに、ラクチドとカプロラクトンとの反応生成物のみから構成される。この点において、ラクチド及びカプロラクトンに加えて、カプロラクトン以外のグリコライド及びラクトンのような比較的少量の他のモノマー単位がまた、上記コポリマー中に存在しうる。上記コポリマー中の他のモノマー単位を含むことは、上記接着剤のある所望の特性を改善する為に有効でありうる。

【0010】

ラクチド及びグリコライドの両方が、乳酸及びグリコール酸それぞれの環状ジエステルである。本発明の接着剤に含まれる上記コポリマーの製造の間に、これら成分はそれぞれ、2つの隣接する乳酸及びグリコール酸の単位として、上記コポリマー中に組み込まれることになる。カプロラクトン（正式には、 ϵ -カプロラクトン）は、7員環を有する環状エステル分子である。本発明において、乳酸（ラクチドの代わりに）及びグリコール酸（グリコライドの代わりに）の（縮合）重合が同様可能であるけれども、上記コポリマーの製造は好ましくは、上記環状エステル及びジエステルの（開環）重合によって実行される。

【0011】

本発明に従う上記接着剤の関心のある実施態様は、上記コポリマーの平均分子量（Mn）が10000 g / モル ~ 50000 g / モルの範囲であることに特徴付けられる。10000 g / モル未満の平均分子量を有する接着剤は、室温でホットメルト接着剤としての用途について低くなりすぎうる粘着を有する傾向がある。50000 g / モル超の平均分子量を有する非反応性ホットメルト接着剤は、それらの粘度が封止用途における実用的な使用について高くなりすぎ得るといふ不利益；粘度低下化合物がそのような接着剤を実用的な使用の為に適するようにする為に当該接着剤に添加される必要があるという不利益を被る。20000 g / モル ~ 40000 g / モルの範囲にある平均分子量（Mn）を有するコポリマーを含む接着剤は、それらが前に述べられた負の特性の両方間の最適なバランスを示す場合に好ましい。上記平均分子量は、ゲル浸透技術によって決定されている。

【0012】

本発明のホットメルト接着剤の他の有利な実施態様は、上記接着剤が、該接着剤の総重量に基づいて、80重量%までの量で粘着剤をさらに含む特徴を有する。例えば樹脂又は類似材料として存在するそのような粘着剤の存在は、上記ホットメルト接着剤に追加の接着強度を提供しうる。粘着剤の例は下記を含みうる：天然及び変性ロジン（例えば、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、二量体化ロジン及び重合化ロジン）；天然及び変性ロジンのグリセロール及びペンタエリスリトールエステル（例えば、ペールウッドロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのグリセロールエステル、重合化ロジンのグリセロールエステル、ペールウッドロジンのペンタエリスリトールエステル、水素化ロジンのペンタエリスリトールエステル、トール油ロジンのペンタエリスリトールエステル、及びロジンのフェノール性変性ペンタエリスリトール）；ポリテルペン樹脂及び水素化ポリテルペン樹脂、天然テルペンのコポリマー及びターポリマー（例えば、スチレン-テルペン、アルファ-メチルスチレン-テルペン及びビニルトルエン-テルペン）；脂肪族及びシクロ脂肪族石油系炭化水素樹脂（例えば、分岐及び非分岐C₅樹脂、C₉樹脂、及びC₁₀樹脂）；芳香族石油系炭化水素及びそれらの水素化誘導体；脂肪族/芳香族石油由来の炭化水素及びそれらの水素化誘導体；並びに、それらの組み合わせ。上記粘着剤の量は好ましくは、上記接着剤の総重量に基づいて、50% ~ 70重量%の範囲である。

【0013】

上記接着剤が、該接着剤の総重量に基づいて、40重量%までの量で可塑剤をさらに含むという特徴を有する、本発明に従う非反応性ホットメルト接着剤がまた有利である。好ましくは5 ~ 30重量%の量でのそのような可塑剤の存在は好ましくは、それが上記接着剤の

10

20

30

40

50

粘度を調節するという利点を有する。上記可塑剤は、用途の種類に依存して、ワックス（室温で固体）として又は油（室温で液体）として存在しうる。ワックスはしばしば、包装用途（例えば、包装構築物、包装構築物を組み立てる為に、当該構築物を閉じる為に、又はその両方の為に）の為に接着剤において使用されるのに対して、油は頻りに、不織布用途の為に、特に使い捨て物品（例えば、医療用ドレープ、医療用ガウン、医療用シート、女性用衛生物品、おむつ、成人用失禁物品、動物使用の為に吸収パッド（例えば、ペットパッド）又は人間使用（例えば、身体及び死体）を含む）の為に最適な接着剤において；感圧性接着剤（PSA；pressure sensitive adhesives）（接着剤フィルム、アセンブリ、テープ及びラベルに於いて使用されるPSA）において；並びに様々な基体（例えば、多孔性基体（例えば不織布ウェブ及び有孔フィルム）、フィルム、例えばポリマーフィルム（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニル、及びポリエステルフィルム）を含む）上で、適用される。そのような可塑剤の典型的な例は、ワックスについて下記を含む：パラフィンワックス；微結晶性ワックス；フィッシュカートロブシュ合成ワックス；ポリエチレンワックス；オキシアルキレンポリマーワックス（例えば、CARBOWAX（商標）ポリエチレングリコール（PEG）600）、及び再生可能な天然資源から（例えば植物源（例えば大豆、綿の実、とうもろこし、ひまわり、キャノーラ、及びパーム）から）得られるワックスとして本明細書において定義された植物由来ワックス。そのような可塑剤の典型的な例は、油について下記を含む：可塑化用油（例えば、鉱油及びナフテン油）；オレフィンオリゴマー、及び低分子量ポリマー；シクロパラフィン油；植物油；例えばひまし油；Cenwax（商標）MEのような水素化植物油；動物油；並びに、そのような油の誘導体。有用なオレフィンオリゴマーの例は、プロピレン、ポリブテン、及び水素化ポリイソブレンを含む。適切な動物油は、脂肪酸のグリセロールエステル及びそれらの重合生成物を含む。可塑剤及び粘着剤の両方が、本発明によって定義される上記接着剤組成物中に存在することが好ましい。しかしながら、上記粘着剤の量が全体の接着剤の40重量％超である場合には、可塑剤は全く必要とされないことが注目される。

10

20

30

40

50

【0014】

本発明の非反応性ホットメルト接着剤の組成物は、任意的にさらなる添加物（例えば、抗酸化剤又は他の安定剤）を、及び、任意的に約1重量％未満の安定剤又は他の添加剤を含みうる。化合物 Irgafos 126の添加は、本発明に従う上記接着剤の望ましくない変色（白から黄色へ）の予防に非常に効果的であることが示されている。

【0015】

出願人はさらに、本発明の非反応性ホットメルト接着剤がまた所謂「単一成分接着剤」として大変有利に使用されることができると見出した。このことは、可塑剤（例えば、ワックス若しくは油）又は粘着剤のような更なる主な添加剤の不存在下であっても、そのような接着剤の上記接着性が優れていることを意味するとして理解されるべきである。単一成分接着剤としての本発明の接着剤の用途は、該本発明の接着剤が油由来の成分を実質的に含まないという条件下の場合に、「グリーン」接着剤としてのその潜在性の故に非常に関心がある。それ故に、そのような接着剤は、鉱油炭化水素のマイグレーションの不利益を被らない。その上、これら接着剤は、高い程度まで分解可能である（標準的な条件下で半年の期間で90重量％超）。驚くべきことに、記載された「単一成分接着剤」は、およそ160～170 のその共通操作温度まで有効に加熱されることができ、及び/又は、マイクロ波放射によってこの温度レベルで維持されることができ。

【0016】

本発明はまた、ラクチド（L）とカプロラクトン（C）との少なくとも1.5のモル比（L/C）での反応生成物から実質的に構成されるコポリマーを含む非反応性ホットメルト接着剤を製造する方法に関する。本発明の方法は、下記工程：a）重合触媒の存在下で、ラクチド及びカプロラクトンを少なくとも1.5のモル比で含む混合物を重合すること、及びb）上記反応の終了後に、ある量のカルボジイミドを、液相の、ラクチドとカプロラクトンとの得られたコポリマーに添加することによって特徴付けられる。上記ラクチド及びカプロラクトンは、上記製造されたホットメルト接着剤の上記接着性を最適化する為に、少

なくとも1.5のモル比で混合される。前に述べたとおり、上記コポリマーはまた、他の分子、例えばグリコライド又は他のラクトン、を含み得る。上記反応の終了は、上記ラクチド、カプロラクトン及びあり得る追加の反応性モノマーの90%超がコポリマーに重合される場合に達成される。上記反応の進行は、液体FT-IR測定によって監視される。

【0017】

上記モノマーの所望の組成物のコポリマーへの重合は、この目的の為に周知である触媒、好ましくは広く使用されているSn-オクトエート、によって触媒される。しかしながら、他の触媒、特に金属触媒（例えば、Zr-配位化合物）、が、同様に使用されうる。金属種が避けられるべきである特定の用途について、非金属触媒が同様に使用されうる。重合の間、上記環状モノマーは、開環を経験し、そして得られた線状構造物が線状ポリマー鎖内に含まれる。環状モノマーカプロラクトンの場合に、上記得られた線状構造物は単一のモノマーを含む。環状二量体ラクチドの場合に、上記得られた線状構造物は2つのラクチルモノマーの二量体を含む。環状二量体ラクチドの代わりに、上記モノマー乳酸はまた、本発明に従うホットメルト接着剤の製造において使用されることが強調される。しかしながら、ラクチドの使用は、上記重合工程におけるその取り扱いが乳酸の取り扱いよりもより簡単である場合に、上記コポリマーの生成において好ましい。

10

【0018】

ラクチドの使用に関して、この環状二量体分子は、ジアステレオマー関係を有する3つの異なる幾何学的構造で存在することができることに注目される。これらの異なる構造は、R,R-ラクチド（又は、D-ラクチド）、S,S-ラクチド（又は、L-ラクチド）及びR,S-ラクチド（又は、メソ-ラクチド）として区別されることができる。D-及びL-ラクチドの等量の混合物はしばしば、ラセミラクチド又はrac-ラクチドとして言及される。本発明の範囲内において、3つの純粋なラクチド（1つのジアステレオマーのみから構成される）並びに純粋なラクチドの2以上の混合物の両方が使用されることができる。

20

【0019】

本発明に従う方法は、好ましくは160~200の温度で実行される。160よりも低い温度では、上記反応速度は、工業的用途の為に低すぎると考えられ得る。200よりも高い温度では、形成されるポリマーの分解に対するある危険がある。負の特性の両方向で最適なバランスを形成する重合温度は、170~190の範囲で見つけられる。

【0020】

また関心のあることは、ある量のモノアルコールが上記混合物に添加されるところの本発明の方法の実施態様である。そのようなモノアルコールは、重合反応における開始分子として働くことができる。そのような開始剤の使用は、上記形成されたコポリマーの平均分子量(Mn)の監視及び制御を許す。この目的の為に、線状種類のモノアルコール、例えばアルカノール、は、特にそれらの炭素骨格長が10炭素原子よりも短い場合に、非常に適していることが証明されている。n-ペンタノール、n-ヘキサノール又はn-ヘプタノールのような直鎖アルコールが好ましい。

30

【0021】

本発明に従う方法の他の関心のある実施態様は、ある量のジアルコールが上記混合物に添加されることに特徴付けられる。開始剤としてのジアルコール、例えば、ブタンジオール、プロパンジオール及びヘキサジオール、は、前者の開始剤が2つの方向において直線(コ)ポリマーの成長を許す場合に、モノアルコールよりも好ましい。これは、より低い多分散性指数(PDI: polydispersity index)を有するコポリマーをもたらす。この点において、化合物ネオペンチルグリコールは、有利な開始剤特性を有することが証明されている。

40

【0022】

本発明の方法の関心のある更なる実施態様は、ある量の触媒不活性化剤が上記反応の終了後に上記混合物に添加されるという特徴を有する。そのような剤は、分解活性を含む上記コポリマー系における全ての触媒活性を停止する為に使用される。不活性化剤の種類はもちろん、使用される触媒の種類に依存する。Sn-オクトエートが使用される場合に、リ

50

ン化合物が非常に適切な触媒不活性化剤であることが見つけられている。

【0023】

また、本発明に従う方法において関心のあることは、粘着剤が、上記接着剤の総重量に基づいて、80重量%までの量で上記混合物に添加されることに特徴付けられる実施態様である。好ましくは50%~70重量%の範囲の量で且つ例えば樹脂又は類似材料として存在するそのような粘着剤の添加は、上記ホットメルト接着剤に追加の接着強度を提供しうる。そのような材料の例は、石油蒸留物から蒸留された炭化水素、ロジン及び/又はロジンエステル、及び、例えば木材又は柑橘類から得られるテルペン、並びに本明細書の上記において記載された通りの他の材料である。

【0024】

また、本発明に従う方法において関心のあることは、可塑剤が、上記接着剤の総重量に基づいて、40重量%までの量で上記混合物に添加されることに特徴付けられる実施態様である。好ましくは5~30重量%の量でのそのような可塑剤の添加は、それが上記接着剤の粘度を調節するという利点を有する。上記可塑剤は、用途の種類に依存して、ワックス(室温で固体)として又は油(室温で液体)として存在しうる。ワックスはしばしば、包装用途の為の接着剤において使用されるのに対して、油は頻繁に、不織布用途の為に最適な接着剤において、並びに感圧性接着剤(PSA、テープ及びラベルにおいて使用される)において、及び前の段落において記載された通りの他の用途に最適な接着剤において適用される。そのような可塑剤の典型的な例は、前に記載された通りの、鉱油、ポリブテン、パラフィン油、エステル油などを含む。可塑剤及び粘着剤の両方が、本発明によって定義される上記接着剤組成物に添加されることが好ましい。

【0025】

本発明はまた、ある量の液状の非反応性ホットメルト接着剤がパッケージ材料の第1の表面に施与され、その後パッケージ材料のこの表面及び他の表面が接触される場所の、上記パッケージ材料で作られたパッケージを封止する為の方法に関する。本発明に従うと、非反応性ホットメルト接着剤は、上記で定義された通りとして使用される。原則として、異なる種類のパッケージ材料が使用されうる。しかしながら、我々の発明は、上記パッケージ材料がボール紙材料である場合に、大きな効果で働くことが示されている。上記方法は特に、上記パッケージ材料(例えば、ボール紙)がポリオレフィン、好ましくはポリエチレン、の層で被覆される場所のパッケージを封止するために有用である。本発明のホットメルト接着剤を使用して、ポリエチレンのようなポリオレフィンで該表面上で被覆されている基体上で高い接着強度が実現されることが示された。相互にホットメルト接着剤で接着された後にそのような被覆された基体のはく離は、上記ポリオレフィン被覆と上記ホットメルト接着剤との間の界面に沿った亀裂よりも、複数の基体又は1つの基体被覆の材料破壊をもたらした。

【0026】

本発明に従う非反応性ホットメルト接着剤は、感圧性接着剤(PSA)のような及び不織布(衛生吸収性製品、例えば幼児用おむつ、成人用失禁製品、女性用衛生製品)のような他の用途において、並びに、前の段落に於いて記載された通りの他の用途において使用されることがさらに観察される。より一般的に、ホットメルト接着剤のこの種類についての典型的な市場は、パッケージング、不織布、テープ及びラベルである。本発明の上記接着剤はまた、製本、発泡体接着、ヒート・シール用途、カーペット封止、バッグの端の封止、接着フィルター媒体、絶縁接着、耐久財製造(例えば、靴及び他の運動競技用衣服)、木材加工、建造、自動車用途、電化製品用途、及び組み立て用途(例えば、フィルター媒体、絶縁体、及び接着)において有用でありうる。

【0027】

本発明は、幾つかの実験及び図面によってより詳細に説明されるだろう。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】カルボジイミドの様々な濃度(c, 重量%で)を含有する多くの非反応性ホット

10

20

30

40

50

メルト接着剤の絶対引張強度 (ATS : absolute tensile strength) が描かれているグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0029】

カプロラクトン/ラクチドランダムポリマーの製造

【0030】

非反応性ホットメルト接着剤が、以下のように調製された。攪拌機、温度計、ガス入口及び凝縮器を備え付けられた反応器において、300重量部のカプロラクトン (Brand Pers torp)、700重量部のL-ラクチド (Puralact (登録商標) B3)、及び6.99重量部の開始剤としてのネオペンチルグリコール (NPG) が仕込まれた。上記温度は、上記ラクチドを溶融する為に、大気圧下で窒素雰囲気において150 に上げられた。引き続き、上記温度は180 に上げられ、その後、100ppmの重合触媒としてのSn-オクトエートが上記反応混合物に添加された。上記混合物は、上記反応が終了するまでおよそ6時間反応された。開環反応は、絶対ゲル浸透クロマトグラフィー技術によって測定される場合におよそ30000 g / モルの平均分子量 (Mn) を有するコポリマーが得られるように行われた。全ての成分が最初に混合され且つ反応される場合に、ランダムポリエステルポリマーが形成された。

10

【0031】

上記反応は、少量の触媒不活性化剤 (ここで、150 ppm ADK STAB AX-71) を添加し、そして、およそ20分間当該溶液を攪拌することによって終了された。上記反応の終了後に、ある量のカルボジイミド (ここで、firm Rhein ChemieのBioAdimide (登録商標) 100) が、液相の上記形成されたポリマーに添加された。当該量は、0~3.5重量%で変化した。幾つかの実験において、ワックス及び/又は粘着剤が添加された (両方とも、上記接着剤の総量に計算された場合に、25重量%)。

20

【0032】

可変量のカルボジイミドを有するこのようにして得られた非反応性ホットメルト接着剤のサンプル並びにカルボジイミド無しの比較サンプルが、175 で、48時間保持された。これらのサンプルを用いて、重ね剪断試験が下記条件を用いて実行された。

【0033】

100mm x 25mmの基体が、160~170 でサンプル接着剤の層で被覆された。引き続き、2つのそのような基体は、25mm x 25mmの重なり領域が形成されるように接着された。上記重ね剪断が、万能試験機 (Instron 3366) を用いて4回試験された。最大負荷が記録され、そして平均が取られた。

30

【0034】

これら試験の結果が、図1に示される。この図において、絶対引張強度 (ATS) が、添加されたカルボジイミドの量の関数 (重量%において濃度c) として示される。左の列は、BioAdimideの添加直後のカルボジイミド濃度当たりのサンプルのATSを示す。これらの列のATSは、100%に正規化された。右の列は、48時間、175 の温度でこれらのサンプルを保存した後のATSにおける変化を示す。

【0035】

上記グラフから、上記添加されたカルボジイミド無しのサンプル (グラフ中の最も左側) は、48時間、175 の温度でこれらのサンプルを保持した後にATSにおける有意な減少を示すと結論付けられた。長時間加熱は、ATSのさらにより大きな減少を示した (データは示さず)。しかしながら、カルボジイミドを含むサンプルは、これらのサンプルが48時間、175 の温度で保持された後に、ATSにおける減少を示さなかった。この減少は、上記カルボジイミドの0.5重量%のみを含むサンプルにおいてさえも存在しない。これらカルボジイミドを含むサンプルの長時間加熱は、ATSがおよそ100%で安定したままであることを示した (データは示さず)。およそ2.50重量%のカルボジイミドを含むサンプルは、48時間、175 の温度でこれらサンプルを保持された後に上記形成された接着剤層の脆性を示した。この効果は、3.5重量%の上記カルボジイミドを含んだサンプルにおいてさらにより顕著であった。

40

50

【 0 0 3 6 】

当業者は、本発明が好ましい実施態様に決して制限されないことを理解するであろう。開示された実施態様の他の変更は、図面、明細書及び添付の特許請求の範囲の検討から、請求された発明を実施する際の当業者によって理解され且つ達成されることが出来る。特許請求の範囲において、語「含む」は、他の要素又は工程を排除するものでなく、且つ、不定冠詞「a」又は「an」は、複数を排除するものでない。ある手段が相互に異なる従属請求項において引用されているという単なる事実は、これらの尺度の組み合わせが有利に使用されることができないことを示すものではない。

【 図 1 】

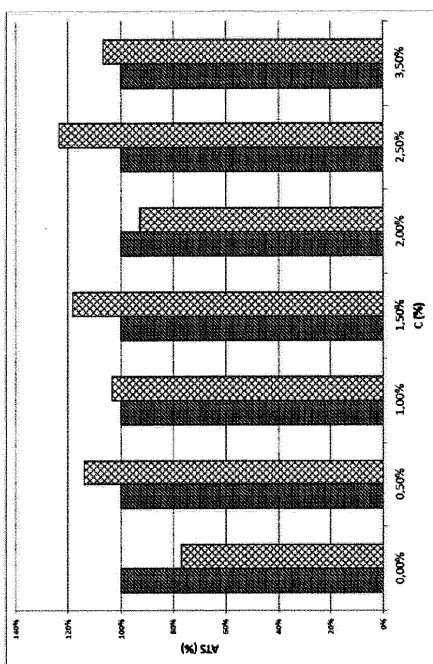


Fig. 1

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/061836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08K5/29 C09J167/00 C09J11/06 ADD.		
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) C08K C09J		
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 94/10257 A1 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 11 May 1994 (1994-05-11) the whole document -----	1-16
A	EP 0 741 177 A2 (NAT STARCH CHEM INVEST [US]) 6 November 1996 (1996-11-06) the whole document -----	1-16
A	EP 2 292 712 A1 (RHEIN CHEMIE RHEINAU GMBH [DE]) 9 March 2011 (2011-03-09) the whole document -----	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 23 July 2015		Date of mailing of the international search report 30/07/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Trauner, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/061836

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 9410257	A1	11-05-1994	AU 659353 B2	11-05-1995
			CA 2126849 A1	11-05-1994
			EP 0618948 A1	12-10-1994
			JP H07502069 A	02-03-1995
			WO 9410257 A1	11-05-1994
			-----	-----
EP 0741177	A2	06-11-1996	DE 69601590 D1	08-04-1999
			DE 69601590 T2	21-10-1999
			EP 0741177 A2	06-11-1996
			US 5574076 A	12-11-1996
-----	-----	-----	-----	
EP 2292712	A1	09-03-2011	BR P11003019 A2	16-04-2013
			CN 102002328 A	06-04-2011
			EP 2292712 A1	09-03-2011
			JP 2011052216 A	17-03-2011
			KR 20110025129 A	09-03-2011
			TW 201122069 A	01-07-2011
			US 2011092620 A1	21-04-2011
			-----	-----

フロントページの続き

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

Fターム(参考) 4J040 ED011 HC16 JA06 JB01 KA16 KA29 KA31 LA06 LA07 NA07