

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6416236号
(P6416236)

(45) 発行日 平成30年10月31日(2018.10.31)

(24) 登録日 平成30年10月12日(2018.10.12)

(51) Int.Cl.	F 1
C08L 23/08	(2006.01) C08L 23/08
C08L 93/04	(2006.01) C08L 93/04
C09J 123/08	(2006.01) C09J 123/08
C09J 193/04	(2006.01) C09J 193/04
C09J 11/08	(2006.01) C09J 11/08

請求項の数 6 (全 41 頁)

(21) 出願番号	特願2016-518110 (P2016-518110)
(86) (22) 出願日	平成26年9月26日 (2014.9.26)
(65) 公表番号	特表2016-535113 (P2016-535113A)
(43) 公表日	平成28年11月10日 (2016.11.10)
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/057641
(87) 国際公開番号	W02015/048402
(87) 国際公開日	平成27年4月2日 (2015.4.2)
審査請求日	平成29年9月26日 (2017.9.26)
(31) 優先権主張番号	61/883,803
(32) 優先日	平成25年9月27日 (2013.9.27)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	505333816 アリゾナ・ケミカル・カンパニー・エルエルシー
	アメリカ合衆国フロリダ州32246, ジャクソンビル, タッチトン・ロード・イースト 4600, ビルディング 100, スイート 1500
(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(74) 代理人	100101373 弁理士 竹内 茂雄
(74) 代理人	100118902 弁理士 山本 修

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】エチレンポリマーを含む組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、

(b) ある水酸基価及びある酸価を有するロジンエステルとを含む組成物であって、前記ロジンエステルは 6 mg KOH/g 以下の水酸基価をもち、前記水酸基価と前記酸価との合計は 18 mg KOH/g 以下であり、そして

前記ロジンエステルは $800 \text{ g/mol} \sim 2000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量を有する、前記組成物。

【請求項 2】

前記ロジンエステルが 5 mg KOH/g 以下の水酸基価を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

(a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー、及び

(b) ある水酸基価とある酸価を有するロジンエステルを含む組成物であって、前記水酸基価と前記酸価の合計が 10 mg KOH/g 以下であり、そして前記ロジンエステルは $800 \text{ g/mol} \sim 2000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量を有する、前記組成物。

【請求項 4】

10

20

(a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー、及び

(b) ロジンエステルを含む組成物であって、前記ロジンエステルが 6 mg KOH / g 以下の水酸基価と 15 mg KOH / g 以下の酸価を有し、そして前記ロジンエステルは 800 g / モル ~ 2000 g / モルの重量平均分子量を有する、
前記組成物。

【請求項 5】

(a) ホットメルト接着剤の全重量を基準として、エチレン酢酸ビニル共重合体コポリマーまたはエチレンアクリル酸 n - ブチルコポリマーを 20 重量% ~ 60 重量%、及び

(b) ホットメルト接着剤の全重量を基準として、トールオイルロジンから誘導したロジンエステル 20 重量% ~ 50 重量% を含むホットメルト接着剤であって、

前記ロジンエステルは、6 mg KOH / g 以下の水酸基価と 10 mg KOH / g 以下の酸価と 800 g / モル ~ 2000 g / モルの重量平均分子量とを有する、 前記ホットメルト接着剤。

【請求項 6】

一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、6 mg KOH / g 以下の水酸基価及び 15 mg KOH / g 以下の酸価を有するロジンエステルとを混合することを含み、前記ロジンエステルは 800 g / モル ~ 2000 g / モルの重量平均分子量を有する、 ホットメルト接着剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、一般に、エチレンと重合して、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーから誘導されたエチレンポリマーを含む組成物、並びにその製造法及び使用法を説明する。

【背景技術】

【0002】

エチレンと重合して、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーから、誘導されたエチレンポリマー（たとえば、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）のような、酢酸ビニル若しくはモノカルボン酸の他のビニルエステルから誘導したポリマー、またはエチレンとアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルから誘導したコポリマー（たとえば、エチレンアクリル酸 n - ブチル（EnBA））は広範な用途で使用されている。たとえば、EVAは通例、紙及び包装で、不織材料との組み合わせで、接着テープで、電気及び電子ボンディングで、一般的な木工組み立て品で、及び他の工業組立品で使用するためのホットメルト接着剤で使用される。EnBAは、低い適用温度のホットメルト接着剤を含む様々なホットメルト接着剤用途で使用される。EnBAはEVAと比較して比較的低いガラス転移温度 T_g を有する。EnBAベースのホットメルト接着剤は、接着が難しい基板に対してもより高い粘着性、より良い耐熱性、金属及びガラスに対する増大した粘着性、及び有益な低温使用特性を提供することができる。

【0003】

EVA及びエチレン - アクリル酸エステルをベースとする熱反応性フィルムは、カレンダー成形、プレスまたは射出を含む、連続または非連続プロセスを使用して様々な基板を接着するのに非常に効率的な方法である。この技術は、自動車または家具などの多くの用途で布をフォームに、または布を布につけるのに広く使用されている。

【0004】

たとえば、ホットメルト接着剤配合物で使用するときなどの多くの場合において、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーを、エチレンと重合して誘導されたエチレンポリマーは、高温で処理される。これらの用途においては、ポリマーが高温加工温度で粘度安定性を示すことが重要である。たとえばホットメルト接着剤配合物の場

10

20

30

40

50

合、高温加工温度で定温放置する際に接着剤の粘度が変化すると、基板に適用した接着剤の量に経時的に影響を与える可能性がある。この矛盾は、ホットメルト接着剤を使用して形成した接着剤の結合または接合部の品質を危うくする可能性がある。さらに、ホットメルト接着剤の粘度増加はゲル化と関連することがあり、ホットメルト接着剤配合物中にチャーパー粒子を形成することに寄与し得る。ホットメルト接着剤配合物中にチャーパー粒子が形成すると、ホットメルト接着剤の不純物を出さない運転特性に負の影響を与える可能性がある。これによってホットメルト装置のノズルが閉塞したり、そのような閉塞が悪化したりする可能性があり、ホットメルト装置の停止時間が増える可能性がある。残念ながら、エステル基を含み、且つその極性モノマーがエチレンと重合可能な一種以上の極性モノマーとのコポリマーであるエチレンコポリマー、たとえばEVAまたはENBAは、ホットメルト接着剤配合物などの場合において、高温で限られた粘度安定性を示す可能性がある。
特定の理論に結び付けるものではないが、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーは、ホットメルト接着剤配合物の場合などにおいて、熱的に不安定である可能性がある。高温において、これらのポリマーは劣化して、コポリマーが架橋して、粘度が上昇する可能性がある。ホットメルト接着剤配合物において高温で、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー（たとえばエチレンと酢酸ビニルまたはアクリル酸n-ブチルから誘導したコポリマー）の粘度を安定化させることによって、そのような材料の加工は大きく改善され得る。

【発明の概要】

10

【0005】

20

一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーを、エチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、ロジンエステルとを含む組成物を提供する。一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーを、エチレンと重合して誘導したエチレンポリマーは、少なくとも一部、アルカン酸ビニルモノマーまたはアクリル酸エステルモノマー若しくはメタクリル酸エステルモノマーとエチレンとの重合から誘導したコポリマーを含む。アルカン酸ビニルモノマーの例としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル及びラウリン酸ビニル及び、モノカルボン酸の他のビニルエステルが挙げられる。たとえばアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーは、酢酸ビニルとエチレンとのコポリマー（たとえばエチレン酢酸ビニル共重合体、EVA）でありえる。エチレンと用いるアクリル酸エステルモノマーまたはメタクリル酸エステルモノマーの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール若しくは他のアルコールとのアクリル酸誘導エステル、またはメタノール、エタノール、ブタノール若しくは他のアルコールとのメタクリル酸誘導エステルが挙げられるが、これらに限定されない。アクリル酸またはメタクリル酸から誘導したモノマーの例としては、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸エチルが挙げられるが、これらに限定されない。ランダム及びブロックコポリマー、並びにこれらのブレンドも本発明の実施で使用することができる。エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸から誘導したターポリマーまたはエチレン-酢酸ビニル-無水マレイン酸から誘導したターポリマーまたはアクリル酸エステル、エチレン及びメタクリル酸グリシジルベースのエチレン-アクリル酸エステルターポリマーを本発明の実施で使用することができる。

30

【0006】

40

ロジンエステルは、低い水酸基価（たとえば、6以下または5以下の水酸基価）、低い酸価（たとえば、10以下の酸価）、低いPAN数（たとえば8以下のPAN数）またはその組み合わせを有することができる。ロジンエステルは、トールオイルロジン、ガムロジン、ウッドロジン、またはその組み合わせから誘導することができる。特定の態様では、ロジンエステルは、4以下のガードナーカラーを有する。一を超えるロジンエステルのブレンドは、本発明の実施で使用することができる。一種以上のロジンエステルと接着剤業界で粘着付与剤として知られている他の樹脂とのブレンドは、本発明の実施で使用する

50

ことができる。

【0007】

特定の態様において、組成物はホットメルト接着剤、たとえばEVA-ベースのホットメルト接着剤である。一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー（たとえば、エチレンと酢酸ビニルから誘導したポリマーまたはエチレンとアクリル酸n-ブチルから誘導したポリマー）は、ホットメルト接着剤組成物の20重量%～60重量%（たとえばホットメルト接着剤組成物の30重量%～40重量%）であることができ、ロジンエステルは、ホットメルト接着剤組成物の20重量%～50重量%（たとえばホットメルト接着剤組成物の30重量%～40重量%）であり得る。10 ホットメルト接着剤はさらに、追加の粘着付与剤、蠟、安定剤（たとえば、酸化防止剤）及び充填剤を含む一種以上の追加の成分を含むことができる。態様によつては、ホットメルト接着剤はさらに蠟を含む。特定の態様では、組成物はホットメルト接着剤であり、アルカン酸ビニルから誘導したポリマーはEVA、たとえば酢酸ビニル10重量%～40重量%（たとえば、酢酸ビニル17重量%～34重量%）から誘導したEVAである。組成物は、高温でエージング（熱エージング）の際に改善された粘度安定性を示すことができる。たとえば態様によつては、組成物は、177で96時間の定温放置の際に10%未満の粘度変化（たとえば、7.5%未満の粘度変化、5%未満の粘度変化、1%未満の粘度変化または実質的に粘度変化なし）を示す。また組成物は、熱エージングの際に改善された色安定性を示すことができる。態様によつては、組成物は177で96時間の定温放置後に10以下のガードナーカラー（たとえば8以下、または5以下）を有する。態様によつては、組成物は177で9日間の定温放置の際に30%未満のチャー形成、177で9日間の定温放置の際に20%未満のチャー形成、177で9日間の定温放置の際に15%未満のチャー形成、または177で9日間の定温放置の際に10%未満のチャー形成を示す。20

【0008】

また、ホットメルト接着剤を含む、ポリマー組成物の製造法も提供する。ポリマー組成物の製造法は、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、6以下または5以下の水酸基価を有する一種以上のロジンエステルとを混合することを含むことができる。方法はさらに、一種以上の追加の成分、たとえば一種以上の追加の粘着付与剤もしくは樹脂、一種以上の蠟、安定剤（たとえば一種以上の酸化防止剤）、一種以上の充填剤またはこれらの組み合わせを組成物に添加することを含むことができる。方法はさらに、6以下または5以下の水酸基価を有するロジンエステルを得るために、ロジンをエステル化し、次いでコポリマーと混合することを含むことができる。30

【課題を解決するための手段】

【0009】

一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーを、エチレンと重合して誘導したエチレンポリマー、またはかかるポリマーの二種以上のブレンドと、ロジンエステルとを含む組成物を提供する。

【0010】

本発明の極性モノマーのエステル基は、酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルの場合のようにモノマーのビニル部分にそのアルコキシ部分で共有結合することができるか、またはアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルの場合のようにモノマーのビニル部分にそのアシル炭素原子で結合することができる。

【0011】

特定の特性（たとえば低い水酸基価、低い酸価、低いPAN数、またはその組み合わせ）を有するロジンエステルを、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーに配合することによって、得られた組成物は高温でエージング（熱エージング）の際に改善された粘度安定性を示すことができる。特定の特性（たとえば低い水酸基価、低い酸価、低いPAN数、またはその組み合4050

わせ)を有するロジンエステルを、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーに配合することによって、得られた組成物は高温でエージング(熱エージング)の際により少ない量のチャー粒子形成を示すことができる。態様によっては、ロジンエステルは一を超える種類のロジンエステルを含む。態様によっては、ロジンエステルは、接着剤業界で粘着付与剤として公知の他の樹脂とブレンドすることができる。

【0012】

エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーとしては、一種以上のアルカン酸ビニルモノマーとエチレンとの重合から誘導したポリマーが挙げられる。たとえば、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導されたコポリマーは、たとえば一種以上のアルカン酸ビニルモノマーとエチレンを含むモノマー混合物のラジカル重合によって得ることができる。別の言い方をすれば、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーは、エチレン酢酸ビニル共重合体、EVAのように、一種以上のアルカン酸ビニルモノマー(たとえばアルカン酸ビニルモノマー単位)とエチレンとの共重合(たとえばラジカル重合)により得られたモノマー単位を含むと言える。これらの態様において、エチレンと一種以上のアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーは、特定の用途に好適な化学的及び物理的特性を有するコポリマーを提供するために、様々な量のアルカン酸ビニルとエチレンを含むモノマー混合物から誘導することができる。

【0013】

アルカン酸ビニルモノマーは、アルキルカルボニルオキシ基またはホルミルオキシ基の酸素原子に単結合で共有結合しているビニル部分から構成される。アルキルカルボニルオキシ基は一般にアルカノイルオキシ基とも呼ばれる。本明細書中で使用するように、このアルキルカルボニルオキシ基のアルキル部分は、直鎖アルキル、アルケニル、若しくはアルキニル基、分枝鎖アルキル、アルケニル、若しくはアルキニル基、シクロアルキル若しくはシクロアルケニル(脂環式)基、アルキル置換シクロアルキル若しくはシクロアルケニル基、シクロアルキル-置換アルキル若しくはアルケニル基、アリールアルキル基、またはシンナミル基を含む、飽和または不飽和脂肪族基の基をさす。態様によっては、アルキル基はその骨格に30個以下の炭素原子(たとえば、直鎖に関してはC1~C30、分枝鎖に関してはC3~C30)を含む。たとえば、アルキル基は、その骨格に20個以下の炭素原子、12個以下の炭素原子、8個以下の炭素原子、または6個以下の炭素原子を含むことができる。アルキル基の代表例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシリ、オクチル、エチルヘキシリ、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペントデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルなどがある。アルキルという用語は、非置換アルキルと置換アルキルの両方を含み、後者の置換アルキルは、炭化水素骨格の一つ以上の炭素上の水素を置き換えてハロゲン(FまたはCl)、ハロアルキル(たとえば-CF₃またはCCl₃)などの一つ以上の置換基を有するアルキル基をさす。アルキル基は、エーテル部分などアルキル基の炭素骨格の中に一つまたは二つの酸素原子も含むことができる。本明細書中で使用するアリールアルキルは、(たとえば、フェニル基またはベンジル基などの芳香族炭化水素から誘導した)アリール基で置換されたアルキル基をさす。本明細書中で使用するシンナミル基は、3-位にフェニル置換基を有するアリル性基をさす。好適なアルカン酸ビニルモノマーとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、吉草酸ビニル、イソ吉草酸ビニル、カプロン酸ビニル、イソカプロン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、イソオクタン酸ビニル、ノナン酸ビニル、デカン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ピバル酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、桂皮酸ビニル及びバーサチック酸ビニルが挙げられる。態様によっては、アルカン酸ビニルモノマーは、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びその組み合わせからなる群から選択されるモノマーを含む。特定の態様では、アルカン酸ビニルモノマーは酢酸ビニルを含む。

10

20

30

40

50

【0014】

態様によっては、エチレンとアルカン酸ビニル（たとえば酢酸ビニル）から誘導したコポリマーは、ポリマーを形成するために重合したモノマーの全重量を基準として、アルカン酸ビニルモノマー（たとえば酢酸ビニル）少なくとも5重量%（たとえば少なくとも7.5重量%、少なくとも9重量%、少なくとも10重量%、少なくとも11重量%、少なくとも12重量%、少なくとも13重量%、少なくとも14重量%、少なくとも15重量%、少なくとも16重量%、少なくとも17重量%、少なくとも18重量%、少なくとも19重量%、少なくとも20重量%、少なくとも21重量%、少なくとも22重量%、少なくとも23重量%、少なくとも24重量%、少なくとも25重量%、少なくとも26重量%、少なくとも27重量%、少なくとも28重量%、少なくとも29重量%、少なくとも30重量%、少なくとも31重量%、少なくとも32重量%、少なくとも33重量%、少なくとも34重量%、少なくとも35重量%、少なくとも37.5重量%、少なくとも40重量%、少なくとも45重量%、少なくとも50重量%、少なくとも55重量%、少なくとも60重量%、少なくとも65重量%、少なくとも70重量%、少なくとも75重量%、少なくとも80重量%、少なくとも85重量%、または少なくとも90重量%、最大95重量%まで）から誘導される。態様によっては、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したポリマーは、ポリマーを形成するために重合したモノマーの全重量を基準として、アルカン酸ビニルモノマー（たとえば酢酸ビニル）95重量%以下（たとえば、90%重量%以下、85%重量%以下、80%重量%以下、75%重量%以下、70%重量%以下、65%重量%以下、60%重量%以下、55%重量%以下、50%重量%以下、45%重量%以下、40%重量%以下、37.5%重量%以下、35%重量%以下、34%重量%以下、33%重量%以下、32%重量%以下、31%重量%以下、30%重量%以下、29%重量%以下、28%重量%以下、27%重量%以下、26%重量%以下、25%重量%以下、24%重量%以下、23%重量%以下、22%重量%以下、21%重量%以下、20%重量%以下、19%重量%以下、18%重量%以下、17%重量%以下、16%重量%以下、15%重量%以下、14%重量%以下、13%重量%以下、12%重量%以下、11%重量%以下、10%重量%以下、9%重量%以下、または7.5%重量%以下、最小5%重量%まで）から誘導される。

【0015】

エチレンとアルカン酸ビニル（たとえば、酢酸ビニル）から誘導したコポリマーは、上記最小値のいずれか乃至上記最大値のいずれかの範囲のアルカン酸ビニル（たとえば、酢酸ビニル）量から誘導されたコポリマーでありえる。たとえば、エチレンとアルカン酸ビニル（たとえば、酢酸ビニル）から誘導したポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、アルカン酸ビニルモノマー（たとえば、酢酸ビニル）5重量%～95重量%未満（たとえば、アルカン酸ビニルモノマー、たとえば酢酸ビニル5重量%～75重量%、アルカン酸ビニル、たとえば酢酸ビニル10重量%～40重量%、またはアルカン酸ビニルモノマー、たとえば酢酸ビニル17重量%～34重量%）から誘導されたコポリマーでありえる。

【0016】

エチレンとアルカン酸ビニルモノマー（たとえば、酢酸ビニル）と一種以上のエチレン性不飽和モノマーから誘導したターポリマーの場合には、特定の用途のために適した化学的及び物理的特性を有するターポリマーを提供するために、任意の好適なエチレン性不飽和モノマーをターポリマーに含めることができる。たとえば、ターポリマーに含めることができる好適なエチレン性不飽和モノマーとしては、（メタ）アクリレートモノマー、ビニル芳香族モノマー（たとえば、スチレン）、カルボン酸のビニルエステル、（メタ）アクリルニトリル、ハロゲン化ビニル、ビニルエーテル、（メタ）アクリルアミド及び（メタ）アクリルアミド誘導体、エチレン性不飽和脂肪族モノマー（たとえば、エチレン、ブチレン、ブタジエン）、及びその組み合わせが挙げられる。本明細書中で使用するよう、「（メタ）アクリレートモノマー」なる用語は、アクリレート、メタクリレート、ジアクリレート及びジメタリレートモノマーを含む。同様に、「（メタ）アクリロニトリル」

なる用語は、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどを含み、「(メタ)アクリルアミド」なる用語は、アクリルアミド、メタクリルアミドなどを含む。

【0017】

好適な(メタ)アクリレートモノマーとしては、3個～6個の炭素原子を有する，
-モノエチレン性不飽和モノカルボン酸及びジカルボン酸と1～20個の炭素原子を有する
アルカノールとのエステル(たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマ
ル酸またはイタコン酸と、C₁～C₂₀、C₁～C₁₂、C₁～C₈、またはC₁～C₄
アルカノールのエステル)が挙げられる。例示的な(メタ)アクリレートモノマーとしては、
アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、(メタ)アクリ
ル酸エチル、アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブ
チル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸エチルヘキシル、(メタ)
アクリル酸n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸2-メチルヘ
ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリ
ル酸n-ノニル、(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸n-デシル、(メタ)
アクリル酸イソデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、
(メタ)アクリル酸トリデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル
酸グリシジル、クロトン酸アルキル、酢酸ビニル、マレイン酸ジ-n-ブチル、マレイン
酸ジ-オクチル、(メタ)アクリル酸アセトアセトキシエチル、(メタ)アクリル酸アセ
トアセトキシプロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸アリ
ル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、
(メタ)アクリル酸2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシ、(メタ)ア
クリル酸2-(2-エトキシエトキシ)エチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、
(メタ)アクリル酸2-プロピルヘブチル、(メタ)アクリル酸2-フェノキシエチル、
(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸カプロラクトン、ポリプロピレ
ングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、
(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2,3-ジ(アセトアセトキシ)ブ
ロピル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、メチルポリグリコール(メタ)アクリ
ル酸エステル、(メタ)アクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、ジ(メタ)
アクリル酸1,6ヘキサンジオール、ジ(メタ)アクリル酸1,4ブタンジオール、及び
その組み合わせが挙げられるが、これらに限定されない。
10
20
30
30

【0018】

好適なビニル芳香族化合物としては、スチレン、-及びp-メチルスチレン、-ブ
チルスチレン、4-n-ブチルスチレン、4-n-デシルスチレン、ビニルトルエン及び
それらの組み合わせが挙げられる。カルボン酸の好適なビニルエステルとしては、20個
以下の炭素原子を含むカルボン酸のビニルエステル、たとえばラウリン酸ビニル、ステア
リン酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニルエステル、及びそれらの組み
合わせが挙げられる。好適なハロゲン化ビニルとしては、塩化ビニル及び塩化ビニリデン
などの、塩素、フッ素または臭素により置換されたエチレン性不飽和化合物を挙げること
ができる。好適なビニルエーテルとしては、たとえばビニルメチルエーテルまたはビニル
イソブチルエーテルなどの、1～4個の炭素原子を含むアルコールのビニルエーテルを挙
げることができる。2～8個の炭素原子と1個または2個の二重結合を有する脂肪族炭化
水素としては、たとえばエチレンなどの2～8個の炭素原子と1個のオレフィン性二重結合
とを有する炭化水素、並びにブタジエン、イソプレン及びクロロブレンなどの、4～8
個の炭素原子と2個のオレフィン性二重結合とを有する炭化水素を挙げることができる。
40

【0019】

態様によっては、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーは、酢酸ビニル
から誘導したコポリマーでありえる。特定の態様では、エチレンと酢酸ビニルから誘導し
たコポリマーは、エチレン酢酸ビニル共重合体(EVA)でありえる。EVAはエチレン
と酢酸ビニルから誘導したコポリマーである。EVAは、ホットメルト接着剤で、道路標
示及び路面標示用途、生物医学用途でのコポリマーとして(たとえば、薬剤の制御放出用
50

のマトリックスとして)、プラスチックフィルムの添加剤として及び、様々な消費材におけるフォームとしてなど様々な用途で広く使用される。

【0020】

場合により、EVAコポリマーは、特定の用途のために必要な特定の化学的及び物理的特性を有するコポリマーを得るために、ブタジエンなどの好適なオレフィン性モノマーでグラフトすることができる。たとえば、Di Rossiの米国特許第3,959,410号明細書及び、Atwellらの同第5,036,129号明細書を参照されたい。

【0021】

特定の態様において、酢酸ビニルから誘導したポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル9重量%から45重量%未満(たとえば、酢酸ビニル17重量%~40重量%、酢酸ビニル17重量%~34重量%、酢酸ビニル25重量%~30重量%)から誘導されるEVAである。一態様において、酢酸ビニルから誘導されるポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル28重量%から誘導したEVAである。そのようなEVAコポリマーの例としては、EVATANE(登録商標)28-420 EVA(酢酸ビニル含有量27~29重量%のEVAコポリマー、Arkema Inc.より市販)がある。

【0022】

態様によっては、エチレンとアルカン酸ビニル(たとえば、酢酸ビニル)から誘導したコポリマーは、ISO 11357-3:2011に記載の標準方法を使用して示差走査熱量測定(DSC)により測定して、25を超える(たとえば、30を超える、35を超える、40を超える、45を超える、50を超える、55を超える、60を超える、65を超える、70を超える、75を超える、80を超える、85を超える、90を超える、または95を超える)溶融温度を有する。エチレンとアルカン酸ビニル(たとえば、酢酸ビニル)から誘導したコポリマーは、100未満(たとえば、95未満、90未満、85未満、80未満、75未満、70未満、65未満、60未満、55未満、50未満、45未満、40未満、35未満、30未満)の溶融温度を有することができる。

【0023】

エチレンとアルカン酸ビニル(たとえば、酢酸ビニル)から誘導したコポリマーは、上記最小値のいずれか乃至上記最大値のいずれかの範囲の溶融温度を有することができる。たとえば、アルカン酸ビニル(たとえば、酢酸ビニル)から誘導したポリマーは、ISO 11357-3:2011に記載の標準方法を使用して示差走査熱量測定(DSC)により測定して、25~100(たとえば、25~90、35~85、または50~80)の溶融温度を有することができる。

【0024】

エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導したポリマーは、一種以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーとエチレンとの重合から誘導したものを包含する。たとえば、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導したコポリマーは、たとえば一種以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーとエチレンとを含むモノマー混合物のラジカル重合により得ることができる。言い換えれば、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルから誘導したコポリマーは、エチレン-アクリル酸n-ブチルコポリマー、EnBAの場合と同じように、一種以上のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー(たとえばアクリル酸n-ブチルモノマー単位)とエチレンとの共重合(たとえばラジカル重合)により得られるモノマー単位を含むことができる。

【0025】

例示的なアクリル酸エステルモノマーまたはメタクリル酸エステルモノマーとしては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール若しくは他のアルコールとのアクリル酸エステル、またはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール若しくは他の

10

20

30

40

50

アルコールとのメタクリル酸エステルが挙げられるが、これらに限定されない。アクリレートまたはメタクリレート誘導モノマーの例としては、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル及びメタクリル酸エチルが挙げられるが、これらに限定されない。ランダムコポリマー、プロックコポリマー、ターポリマー及びグラフトポリマー並びにそのブレンドは、本発明の実施で使用することができる。ホモポリマーと本発明のコポリマーまたはターポリマーとの相溶性ブレンドは、本発明の実施で使用することができる。

【0026】

態様によっては、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル（たとえば、アクリル酸n-ブチル）から誘導したポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー（たとえば、アクリル酸n-ブチル）少なくとも5重量%（たとえば、少なくとも7.5重量%、少なくとも9重量%、少なくとも10重量%、少なくとも11重量%、少なくとも12重量%、少なくとも13重量%、少なくとも14重量%、少なくとも15重量%、少なくとも16重量%、少なくとも17重量%、少なくとも18重量%、少なくとも19重量%、少なくとも20重量%、少なくとも21重量%、少なくとも22重量%、少なくとも23重量%、少なくとも24重量%、少なくとも25重量%、少なくとも26重量%、少なくとも27重量%、少なくとも28重量%、少なくとも29重量%、少なくとも30重量%、少なくとも31重量%、少なくとも32重量%、少なくとも33重量%、少なくとも34重量%、少なくとも35重量%、少なくとも37.5重量%、少なくとも40重量%、少なくとも45重量%、少なくとも50重量%、少なくとも55重量%、少なくとも60重量%、少なくとも65重量%、少なくとも70重量%、少なくとも75重量%、少なくとも80重量%、少なくとも85重量%、または少なくとも90重量%から最大95重量%まで）から誘導される。態様によっては、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー（たとえば、アクリル酸n-ブチル）から誘導したポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準としてアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル95重量%以下（たとえば、90重量%以下、85重量%以下、80重量%以下、75重量%以下、70重量%以下、65重量%以下、60重量%以下、55重量%以下、50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、37.5重量%以下、35重量%以下、34重量%以下、33重量%以下、32重量%以下、31重量%以下、30重量%以下、29重量%以下、28重量%以下、27重量%以下、26重量%以下、25重量%以下、24重量%以下、23重量%以下、22重量%以下、21重量%以下、20重量%以下、19重量%以下、18重量%以下、17重量%以下、16重量%以下、15重量%以下、14重量%以下、13重量%以下、12重量%以下、11重量%以下、10重量%以下、9重量%以下、または7.5重量%以下から最小5重量%まで）から誘導される。

【0027】

エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー（たとえば、アクリル酸n-ブチル）から誘導したコポリマーは、上記最小値のいずれか乃至上記最大値のいずれかの範囲の所定量のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー（たとえば、アクリル酸n-ブチル）から誘導されるコポリマーでありえる。たとえば、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー（たとえば、アクリル酸n-ブチル）から誘導されたポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー（たとえば、アクリル酸n-ブチル）5重量%から95重量%未満（たとえば、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー、たとえばアクリル酸n-ブチル5重量%～75重量%、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー、たとえばアクリル酸n-ブチル10重量%～50重量%、またはアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー、たとえばアクリル酸n-ブチル30重量%～45重量%）から誘導したコポリマーでありえる。

10

20

30

40

50

【0028】

態様によつては、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーは、アクリル酸n-ブチルから誘導したコポリマーでありえる。特定の態様において、エチレンとアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーは、エチレンアクリル酸n-ブチル(EnBA)である。EnBAは、エチレンとアクリル酸n-ブチルから誘導されるコポリマーである。EnBAは、様々な消費材製品でホットメルト接着剤中のコポリマーを含む、様々な用途で広く使用される。場合により、EnBAコポリマーは、特定の用途に必要とされる特定の化学的及び物理的特性を有するターポリマーを得るために、好適なオレフィン性モノマーでグラフトすることができる。

10

【0029】

特定の態様において、エチレンとアクリル酸n-ブチルから誘導されたコポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル5重量%から75重量%未満(たとえば、アクリル酸n-ブチル10重量%~50重量%、30重量%~45重量%、またはアクリル酸n-ブチル33重量%~37重量%)から誘導されるEnBAである。一態様において、酢酸ビニルから誘導されたポリマーは、ポリマーを形成するために重合したすべてのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチルおよそ35重量%から誘導したEnBAである。かかるEnBAコポリマーの一例は、LOTRYL(登録商標)35BA320(Arkema Inc.より市販のアクリル酸n-ブチル含有量33~37重量%のEnBAコポリマー)である。

20

【0030】

本明細書で提供する組成物はロジンエステルも含む。ロジンエステルは、ロジンのエステル化により形成することができる。コロホニーまたはグリークピッチ

【化1】

(pix græca)

とも呼ばれるロジンは、植物、典型的にはマツ(ダイオウマツ(*Pinus palustris*)及びカリビアマツ(*Pinus caribaea*))などの針葉樹の固体炭化水素分泌物である。ロジンは、ロジン酸の混合物を含むことができ、ロジンの詳細な組成は、一部、植物種に依存して変動する。ロジン酸は、数及び位置が異なる二重結合を含む三つの縮合した六炭素環の核を有するC₂₀縮合環モノカルボン酸である。ロジン酸の例としては、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸、ピマール酸、レボピマール酸、サンダラコピマール酸、イソピマール酸及びパルストリン酸が挙げられる。天然のロジンは典型的には、少量の他の成分と一緒に、7または8種のロジン酸の混合物からなる。

30

【0031】

ロジンは市販されており、オレオレジンの蒸留(ガムロジンは蒸留残渣である)、松の根(ウッドロジン)の抽出またはトールオイル(トールオイルロジン)の分離により松の木から得ることができる。本発明に記載のロジンエステルを製造するために、トールオイルロジン、ガムロジン及びウッドロジン及びそれらの混合物を含む、任意の種類のロジンを使用することができる。特定の態様では、ロジンエステルはトールオイルロジンから誘導される。市販のロジンの例としては、Arizona Chemical Company, LLCより市販のSYLVAROS(登録商標)85、SYLVAROS(登録商標)90及びSYLVAROS(登録商標)NCYなどのトールオイルロジンが挙げられる。ガムロジンは、エリオッティマツ、メルクシマツ、及びマッソニアマツなどの様々なマツ属の種から生じることができる。

40

【0032】

ロジンは、市販の供給源または天然の供給源から得られたまま、ロジンエステルを形成するための供給原料として使用することができる。あるいは、ロジンはロジンエステルを形成するための供給原料として使用する前に、一つ以上の精製工程(たとえば減圧下での

50

蒸留、抽出及び／または晶析）にかけることができる。所望により、一種以上の精製ロジン酸（たとえば、アビエチン酸、ネオアビエチン酸、ピマール酸、レボピマール酸、サンダラコピマール酸、イソピマール酸、パルストリン酸、デヒドロアビエチン酸、ジヒドロアビエチン酸またはその組み合わせ）をロジンの代わりにロジンエステルを形成するための供給原料として使用することができる。

【0033】

ロジンエステルは、当業界で公知の様々な方法を使用してロジンと好適なアルコールから得ることができる。たとえば、本明細書中、その全体が参照として含まれる、 Doug 1 a s らの米国特許第5,504,152号明細書を参照されたい。ロジンエステルを製造するための好適な方法は、得られたロジンエステルの所望の化学的及び物理的特性の観点から選択することができる。10

【0034】

ロジンをエステル化する方法は、ロジンをアルコールと接触させる、及びロジンエステルを形成するのに好適な条件及び時間、ロジンとアルコールとを反応させることを含むことができる。たとえば、ロジンは、ロジンとアルコールとの熱反応によりエステル化することができる。エステル化は、高温（たとえば30を超える250までの温度）でロジンとアルコールとを接触させることを含むことができる。かかる態様において、方法は、ロジンエステルを形成するのに好適な時間、溶融ロジンとアルコールを接触させることを含むことができる。

【0035】

エステル化プロセスで使用されるアルコール量に対するロジン量は、得られるロジンエステルの所望の化学的及び物理的特性並びにアルコールの性質に依存して変動することができる。態様によっては、低い水酸基価を有するロジンエステルを製造するためには、ロジンを過剰量で提供する。たとえば、存在するロジン量に対してモル等量未満の水酸基が反応中に存在するような量でアルコールを提供することができる。20

【0036】

モノアルコール、ジオール及び他のポリオールなどの任意の好適なアルコールを使用して、ロジンエステルを形成することができる。好適なアルコールの例としては、グリセロール、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、ソルビトール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、2-エチルヘキサノール、ジグリセロール、トリペンタエリトリトール、C₈-C₁₁分枝または非分枝アルキルアルコール、及びC₇-C₁₆分枝または非分枝アリールアルキルアルコールが挙げられる。特定の態様では、アルコールは、多価アルコールである。たとえば、多価アルコールは、エチレンギリコール、プロピレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、トリメチレンギリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、マンニトール及びその組み合わせからなる群から選択することができる。態様によっては、一を超えるアルコールを使用してロジンエステルを形成する。特定の態様では、ロジンエステルを形成するために、ペンタエリトリトールと、グリセロール、ジペンタエリトリトール、エチレンギリコール、ジエチレンギリコール、トリエチレンギリコール、トリメチロールプロパン及びその組み合わせからなる群から選択される一種以上の追加のアルコールを使用する。3040

【0037】

態様によっては、ロジンは、芳香族单官能のカルボン酸、芳香族二官能のカルボン酸、芳香族多官能のカルボン酸、脂肪族单官能のカルボン酸、不飽和直鎖若しくは分枝单官能のカルボン酸、脂肪族二官能のカルボン酸、不飽和直鎖若しくは分枝二官能のカルボン酸、脂肪族多官能のカルボン酸、脂環式单官能のカルボン酸、脂環式二官能のカルボン酸、脂環式多官能のカルボン酸、天然脂肪酸、合成脂肪酸、トリグリセリド植物油から誘導した脂肪酸、及びその組み合わせからなる群から選択されるカルボン酸官能の有機化合物を50

、全ての反応物の 0 を超え 10 重量 % 以下の量でアルコールと反応させる。本明細書中、その全体が参照として含まれる D a l l a v i a の米国特許第 2 0 1 1 / 0 0 3 4 6 6 9 号明細書を参考されたい。脂肪族单官能の酸の例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、及びセロチン酸がある。脂肪族二官能のカルボン酸の例としては、シウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、及びドデカン二酸がある。脂環式二官能のカルボン酸の例としては、1，2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1，3 - シクロヘキサンジカルボン酸、及び 1，4 - シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。芳香族单官能のカルボン酸の例としては安息香酸がある。脂環式单官能のカルボン酸の例としては、シクロプロパンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸及びシクロヘキサンカルボン酸がある。芳香族二官能のカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、及び 2 - (2 - カルボキシフェニル) 安息香酸がある。不飽和直鎖または分枝单官能のカルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、3，3 - ジメチルアクリル酸、リノール酸、アルファ - リノレン酸、エライジン酸、サピエン酸、アラキドン酸、ミリストレイン酸、パルミトレイイン酸及びオレイン酸がある。トリグリセリド植物油、たとえばパー油、亜麻仁油、菜種油、ひまわり種子油、オリーブ油、キリ油、ピーナッツ油、綿実油、パー油、及びヤシ油から誘導された脂肪酸の例としては、リノール酸、アルファ - リノレン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸、及びオレイン酸がある。天然脂肪酸の例としては、トールオイル脂肪酸及びその二量体がある。

【 0 0 3 8 】

当業界で公知のように、触媒、漂白剤、安定剤及び / または酸化防止剤をエステル化反応に添加することができる。好適な触媒、漂白剤、安定剤、及び酸化防止剤は当業界で公知であり、たとえば米国特許第 2,729,660 号明細書、同第 3,310,575 号明細書、同第 3,423,389 号明細書、同第 3,780,013 号明細書、同第 4,172,070 号明細書、同第 4,548,746 号明細書、同第 4,690,783 号明細書、同第 4,693,847 号明細書、同第 4,725,384 号明細書、同第 4,744,925 号明細書、同第 4,788,009 号明細書、同第 5,021,548 号明細書、及び同第 5,049,652 号明細書に記載されている。エステル化反応を完了させるために、蒸留及び / または真空を適用するなどの標準的な方法を使用して反応器から水を除去することができる。

【 0 0 3 9 】

エステル化後、未反応ロジン並びに他の揮発性成分は、蒸気によるスパージング、窒素ガスなどの不活性ガスによるスパージング、ワイドフィルム蒸発、ショートパス蒸発、及び減圧蒸留により、得られたロジンエステル生成物から除去することができる。これによって、ロジンエステル生成物からあらゆる過剰量のロジン酸をストリッピングして、ロジンエステルの酸価を下げる。エステル化後、得られたロジンエステルは、残存する少量の未反応ロジン酸及び / またはアルコールを含みうる。上記の揮発性物質除去方法の一つを実施した後、低い水酸基価によって特徴付けられ、低い酸価を有するロジンエステルは、より低分子量種の比較的低い重量分布を特徴とすることができる。この特性によって、ロジンエステルを少ない移行及び / または低い揮発性有機化合物 (V O C) 含有量が有益な場合の用途に特に好適とすることができます。例としては、食品接触用途及び低フォギング系がある。

【 0 0 4 0 】

本明細書に記載の組成物に配合するために所望の化学的及び物理的特性を有するロジンエステルを得るために、ロジンエステルの製造はさらに、一つ以上の加工工程を含むことができる。上記のごとく、ロジン酸 (たとえば、アビエタジエン酸) は、その環系の中に共役二重結合を含むことができる。これらの共役二重結合は、酸化不安定性の原因となる可能性がある。従って態様によっては、エステル化されるべきロジン及び / またはエステ

10

20

30

40

50

ル化によって形成されるべきロジンエステルは、ロジンまたはロジンエステルのPAN数を減らすために処理することができる。ロジンまたはロジンエステルのPAN数は、ロジンまたはロジンエステルの全重量を基準として、ロジンまたはロジンエステル中に存在するアビエタジエン酸（特にパルストリン酸、アビエチエン酸及びネオアビエチエン酸）の重量パーセントをさす。本明細書中で使用する「PAN数」は、ASTM D5974-00(2010)に記載の方法に従って測定して、ロジンまたはロジンエステル中のパルストリン酸、アビエチエン酸及びネオアビエチエン酸部分の重量パーセントの合計をさす。ロジンまたはロジンエステルのPAN数を減らす方法は当業界で公知であり、水素化、脱水素、不均化、二量体形成及び強化を含むことができる。特定の態様では、得られるロジンエステルの化学的及び物理的特性を改善するために、エステル化前にこれら の方法の一つ以上を使用して処理される。化学的に許容可能な場合には、かかる方法は、以下詳細に記載するように、所望の化学的及び物理的特性を有するロジンエステルを得るために、エステル化と組み合わせて及び／またはエステル化後にも実施することができる。10

【0041】

ロジンまたはロジンエステルは、得られるロジンエステルの化学的及び物理的特性を改善するために、強化されてもよい。態様によつては、得られるロジンエステルの化学的及び物理的特性を改善するために、ロジンはエステル化前に強化される。出発ロジンよりも低いPAN数を有するロジンを提供するために、ロジンの強化は、ロジン中のアビエタジエン酸の共役二重結合系の化学修飾を含む。ロジン及びロジンエステルのアビエタジエン酸含有量を下げるために多くの好適な化学修飾及び関連する化学的方法が当業界で公知であり、これによつてPAN数を下げる。たとえば、ロジンは、ロジン酸とジエノフィル、たとえば、-不飽和有機酸またはそのような酸の無水物とのディールスアルダーまたはエン付加反応により強化されることがある。好適なジエノフィルの例としては、マレイン酸、フマル酸、アクリル酸、これらの酸から誘導したエステル、及び無水マレイン酸が挙げられる。20

【0042】

態様によつては、ロジンは、得られるロジンエステルの化学的及び物理的特性を改善するために、エステル化前に不均化される。ロジンの不均化により、アビエタジエン酸部分をデヒドロアビエチエン酸及びジヒドロアビエチエン酸部分に変換する。不均化の方法は当業界で公知であり、一種以上の不均化剤の存在下で、ロジンの加熱を含むことが多い。ロジンを不均化するための好適な方法は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、米国特許第3,423,389号明細書、同第4,302,371号明細書、及び同第4,657,703号明細書に記載されている。30

【0043】

様々な好適な不均化剤を使用することができる。好適な不均化剤の例としては、2,2'-チオビスフェノール、3,3'-チオビスフェノール、4,4'-チオビス(レゾルシノール)及びt,t'-チオビス(ピロガロール)、4,4'-15チオビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)及び4/4'-チオビス(6-t-ブチル-o-クレゾール)チオビスナフトールなどのチオビスナフトール類、2,2'-チオ-ビスフェノール、3,3'-チオ-ビスフェノール；パラジウム、ニッケル及びプラチナなどの金属；ヨウ素またはヨウ化物(たとえばヨウ化鉄)；スルフィド(たとえば硫化鉄)；及びその組み合わせが挙げられる。特定の態様では、ロジンは、フェノールスルフィドタイプの不均化剤を使用して不均化する。好適なフェノールスルフィドタイプの不均化剤の例としては、ポリ-t-ブチルフェノールジスルフィド(Arkema, Inc.から商品名ROSI NOX(登録商標)のもと市販されている)、4,4'-チオビス(2-t-ブチル-5-メチルフェノール)(Chemturaより商品名LOWINOX(登録商標)TBM-6のもと市販されている)、ノニルフェノールジスルフィドオリゴマー(Albemarle Corp.より商品名ETHANOX(登録商標)TM323のもと市販されているものなど)、及びアミルフェノールジスルフィドポリマー(たとえば、Sovereign Chemical Co.より商品名VULTAC(登録商標)2のもと市販され4050

ているものなど)が挙げられる。

【0044】

特定の態様では、ロジンエステルを形成するためのエステル化反応の前に、ロジンは不均化される。これらの態様では、不均化ロジンまたは一部不均化されたロジンは、以下に記載のエステル化反応用の供給原料として使用することができる。場合により、エステル化反応の間に、不均化またはさらなる不均化を実施することができる。たとえば、不均化ロジンまたは一部不均化されたロジンは、*in situ*で生成され、その後ワンポット合成手順でエステル化してロジンエステルにすることができる。態様によっては、エステル化用の供給原料として使用できるように、ロジンはエステル化の前に不均化される。 G R E S I N O X 578 M 及び G R E S I N O X 511 は、 D R T (Derives Resiniques et Terpeniques) により上市されている市販の不均化ロジンの例である。10

【0045】

所望により、低い水酸基価を有するロジンエステルを提供するために、ロジンエステルはエステル化後に化学的に修飾することができる。このプロセスは、当業界で公知の合成法を使用して、エステル化の後、ロジンエステルの残存水酸基部分を化学的に修飾することを含むことができる。たとえば、ロジンエステルは、アシル化剤(たとえば、カルボン酸またはその誘導体、たとえば酢酸から誘導される無水酢酸のような酸無水物)と反応させることができる。かかる酸無水物は、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カブリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチニ酸、ステアリン酸またはアラキジン酸などの他のアルカン酸から誘導することができる。たとえば、米国特許第4,380,513号明細書(Ruckel)を参照されたい。ロジンエステル中の残存水酸基部分は、対応するカルバメート誘導体を提供するために、イソシアネートなどの求電子性試薬と反応することもできる。イソシアネートの例としては、アルキルイソシアネート、たとえばメチルイソシアネート、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、イソブチルイソシアネート、sec-ブチルイソシアネート、tert-ブチルイソシアネート、ペンチルイソシアネート、イソペンチルイソシアネート、ネオペンチルイソシアネート、ヘキシリイソシアネート、ヘプチルイソシアネート、オクチルイソシアネート、エチルヘキシリイソシアネート、ノニルイソシアネート、デシルイソシアネート、ウンデシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、トリデシルイソシアネート、テトラデシルイソシアネート、ペンタデシルイソシアネート、ヘキサデシルイソシアネート、ヘプタデシルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、及びシクロアルキルイソシアネート、たとえばシクロヘキシリイソシアネート、並びにフェニルイソシアネート及びベンジルイソシアネートなどの芳香環を含むイソシアネートがある。たとえば、米国特許第4,377,510号明細書(Ruckel)を参照されたい。残存水酸基部分と反応させるために使用しえる他の好適な求電子性試薬としては、アルキル化剤(たとえばジメチルサルフェートなどのメチル化剤)が挙げられる。20

【0046】

態様によっては、特定の用途のために所望の化学的及び物理的特性を有するロジンエステルを得るために、ロジンまたはロジンエステルは水素化される。水素化は還元反応であり、これは反応体に水素を付加することができる。ロジン酸部分の環構造に存在するアルケンなどのアルケン部分の水素化により、オレフィン結合を還元して対応する飽和部分を生成することができる。従って、たとえばロジンまたはロジンエステルのPAN数を減らすために、水素化を実施することができる。ロジンまたはロジンエステルを水素化する方法は当業界で公知である。水素化反応は、触媒、たとえば不均一水素化触媒(たとえばパラジウム触媒、たとえば炭素上に担持されたPd(Pd/C)、プラチナ触媒、たとえばPtO₂、ニッケル触媒、たとえばラネーニッケル(Ra-Ni)、ロジウム触媒、またはルテニウム触媒)を使用して実施することができる。水素化のための水素供給源は、水素(H₂)または、蟻酸、イソプロパノール、またはヒドラジンなどの反応条件下で水素304050

を発生しえる化合物でありえる。

【0047】

市販されている水素化ロジンの一例としては、Eastman Chemical Companyより上市されている、Foral (商標) AX-Eがある。Staybelite (商標) Resin-Eも、Eastman Chemical Companyより上市されている市販の部分的に水素化されたロジンの一例である。HYDROGALは、DRT (Derives Resiniques et Terpeniques)により上市されている市販の水素化ロジンの一例である。

【0048】

態様によつては、エステル化後に特定の用途のために所望の化学的及び物理的特性を有するロジンエステルを得るために、ロジンまたはロジンエステルは部分的に二量体化または重合される。ロジンの重合及び二量体反応は公知であり、本明細書中、その全体が参照として含まれる米国特許第2,369,125号明細書(Anderson)、同第2,017,866号明細書(Mortton)及び同第2,108,928号明細書(Rumelsburg)などの特許出願に開示されている。かかるロジン及びロジンエステルの重合及び二量体化反応は、硫酸などのブレンステッド酸によるまたはAlCl₃などのルイス酸による触媒作用を受けることができる。市販の重合ロジンの例としては、Eastman Chemical Companyから市販されているDymerex (商標)がある。POLYGRAL及びDERTOPOLは、DRT (Derives Resiniques et Terpeniques)により販売されている市販の重合ロジンの例である。

【0049】

ロジンエステルは、ペンタエリトリトールまたはグリセロールなどより高沸点のポリオールとロジンから誘導したメチルエステルのエステル交換などのエステル交換反応後に得ることができる。水素化ロジンの市販で入手可能なメチルエステルの例としては、Eastman Chemical Companyから市販されているForalyn (商標) 5020-Fがある。

【0050】

本明細書で提供する組成物に含まれるロジンエステルは低い水酸基価を有することができる。態様によつては、ロジンエステルは、DIN 53240-2に提供された標準方法の修正版(異なる溶媒のテトラヒドロフランを適用)を使用して測定して、6.0、5.5、5.0以下(たとえば、4.5以下、4.0以下、3.5以下、3.0以下、2.5以下、2.0以下、1.5以下、または1.0以下)の水酸基価を有する。この水酸基価は、ロジンエステルサンプル1グラム当たりのKOHのmgとして表される。

【0051】

本明細書で提供する組成物中に含まれるロジンエステルは、場合により低い酸価を有することができる。態様によつては、ロジンエステルは、ASTM D465-05(2010)に記載の方法に従つて測定して、15.0以下(たとえば、14.5以下、14.0以下、13.5以下、13.0以下、12.5以下、12.0以下、11.5以下、11.0以下、10.5以下、10.0以下、9.5以下、9.0以下、8.5以下、8.0以下、7.5以下、7.0以下、6.5以下、6.0以下、5.5以下、5.0以下、4.5以下、4.0以下、3.5以下、3.0以下、2.5以下、2.0以下、1.5以下、または1.0以下)の酸価を有する。この酸価は、ロジンエステルサンプル1グラム当たりのKOHのmgとして表される。

【0052】

本明細書で提供する組成物中に含まれるロジンエステルは、低い水酸基価と低い酸価を有することができる。態様によつては、DIN 53240-2に提供された標準方法の修正版(異なる溶媒のテトラヒドロフランを適用)を使用して測定したロジンエステルの水酸基価と、ASTM D465-05(2010)に記載の方法に従つて測定した酸価の合計は、18.0以下(たとえば、17.5以下、17.0以下、16.5以下、16

10

20

30

40

50

. 0 以下、 1 5 . 5 以下、 1 5 . 0 以下、 1 4 . 5 以下、 1 4 . 0 以下、 1 3 . 5 以下、 1 3 . 0 以下、 1 2 . 5 以下、 1 2 . 0 以下、 1 1 . 5 以下、 1 1 . 0 以下、 1 0 . 5 以下、 1 0 . 0 以下、 9 . 5 以下、 9 . 0 以下、 8 . 5 以下、 8 . 0 以下、 7 . 5 以下、 7 . 0 以下、 6 . 5 以下、 6 . 0 以下、 5 . 5 以下、 5 . 0 以下、 4 . 5 以下、 4 . 0 以下、 3 . 5 以下、 3 . 0 以下、 2 . 5 以下、 または 2 . 0 以下) である。

【 0 0 5 3 】

本明細書で提供される組成物中に含まれるロジンエステルは、低い P A N 数を有することができる。態様によっては、ロジンエステルは、 A S T M D 5 9 7 4 - 0 0 (2 0 1 0) に記載の方法に従って測定して、 8 . 0 以下 (たとえば、 7 . 5 以下、 7 . 0 以下、 6 . 5 以下、 6 . 0 以下、 5 . 5 以下、 5 . 0 以下、 4 . 5 以下、 4 . 0 以下、 3 . 5 以下、 3 . 0 以下、 2 . 5 以下、 2 . 0 以下、 1 . 5 以下または 1 . 0 以下) を有することができる。特定の態様では、ロジンエステルは、少なくとも 7 0 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸とエステル化ジヒドロアビエチン酸 (たとえば、少なくとも 7 5 重量 % 、少なくとも 8 0 重量 % 、少なくとも 8 5 重量 % 、または少なくとも 9 0 重量 %) を含む。

10

【 0 0 5 4 】

本明細書で提供される組成物中に含まれるロジンエステルは、低い水酸基価 (たとえば、 6 以下または 5 以下) を有することができる。これらの場合において、ロジンエステルの水酸基価は、ロジンエステルの酸価及び / またはロジンエステルの P A N 数と無関係に低くなりうる。従って、ロジンエステルの酸価とロジンエステルの P A N 数は、上記定義のように独立して低いか、またはより高くてよい。態様によっては、本明細書で提供される組成物中に含まれるロジンエステルは、低い水酸基価 (たとえば、 6 以下または 5 以下の水酸基価) と 1 5 以下の酸価 (たとえば 1 0 以下の酸価または 5 以下の酸価) を有することができる。態様によっては、本明細書で提供される組成物中に含まれるロジンエステルは、低い水酸基価 (たとえば、 6 以下または 5 以下の水酸基価) を有することができ、ロジンエステルの水酸基価とロジンエステルの酸価の合計は、 1 8 以下 (たとえば、 1 5 以下、 1 0 以下、 7 以下または 5 以下) でありえる。

20

【 0 0 5 5 】

態様によっては、本明細書で提供される組成物中に含まれるロジンエステルは、低い酸価 (たとえば、 1 0 以下の酸価) と組み合わせて低い水酸基価 (6 以下または 5 以下の水酸基価) を有する。態様によっては、組成物は、低い P A N 数 (たとえば、 8 以下の P A N 数) と組み合わせて低い水酸基価 (6 以下または 5 以下の水酸基価) を有するロジンエステルを含む。特定の態様では、組成物は、低い水酸基価 (たとえば、 6 以下または 5 以下の水酸基価) 、低い酸価 (たとえば、 1 0 以下の酸価) 及び低い P A N 数 (たとえば、 8 以下の P A N 数) を有するロジンエステルを含む。態様によっては、本明細書で提供される組成物中に含まれるロジンエステルの水酸基価と酸価の合計は、 1 0 以下 (たとえば、 7 以下、 または 5 以下) でありえる。

30

【 0 0 5 6 】

ロジンエステルは、ロジンエステルの全重量を基準として少なくとも 6 0 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸 (たとえば、少なくとも 6 5 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸、少なくとも 7 0 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸、少なくとも 7 5 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸、少なくとも 8 0 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸、少なくとも 8 5 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸、少なくとも 9 0 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸または少なくとも 9 5 重量 % のエステル化デヒドロアビエチン酸及びエステル化ジヒドロアビエチン酸) を含むことができる。

40

【 0 0 5 7 】

態様によっては、ロジンエステル中のエステル化デヒドロアビエチン酸対エステル化ジ

50

ヒドロアビエチン酸の重量比は、1 : 0 . 2 5 以下（たとえば、1 : 0 . 3 0 以下、1 : 0 . 3 5 以下、1 : 0 . 4 0 以下、1 : 0 . 4 5 以下、1 : 0 . 5 0 以下、1 : 0 . 5 5 以下、1 : 0 . 6 0 以下、1 : 0 . 6 5 以下、1 : 0 . 7 0 以下、1 : 0 . 7 5 以下、1 : 0 . 8 0 以下、1 : 0 . 8 5 以下、1 : 0 . 9 0 以下、または1 : 0 . 9 5 以下）である。態様によつては、ロジンエステル中のエステル化デヒドロアビエチン酸対エステル化ジヒドロアビエチン酸の重量比は、少なくとも1 : 1（たとえば、少なくとも1 : 0 . 9 5 、少なくとも1 : 0 . 9 0 、少なくとも1 : 0 . 8 5 、少なくとも1 : 0 . 8 0 、少なくとも1 : 0 . 7 5 、少なくとも1 : 0 . 7 0 、少なくとも1 : 0 . 6 5 、少なくとも1 : 0 . 6 0 、少なくとも1 : 0 . 5 5 、少なくとも1 : 0 . 5 0 、少なくとも1 : 0 . 4 5 、少なくとも1 : 0 . 4 0 、少なくとも1 : 0 . 3 5 または少なくとも1 : 0 . 3 0 ）10である。ロジンエステル中のエステル化デヒドロアビエチン酸対エステル化ジヒドロアビエチン酸の重量比は、上記の最小値のいずれか乃至上記の最大値のいずれかを変動しえる。たとえば、ロジンエステル中のエステル化デヒドロアビエチン酸対エステル化ジヒドロアビエチン酸の重量比は、1 : 1 ~ 1 : 0 . 2 5（たとえば、1 : 0 . 8 0 ~ 1 : 0 . 2 5 、1 : 0 . 7 0 ~ 1 : 0 . 3 5 、1 : 0 . 6 5 ~ 1 : 0 . 4 0 、または1 : 0 . 5 5 ~ 1 : 0 . 4 0 ）でありえる。

【0058】

本明細書中に提供される組成物中に含まれるロジンエステルは、低いニートガードナーカラーを有することができる。態様によつては、ロジンエステルは、ASTM D 1544 - 04 (2010) に記載の方法に従つて測定して、4 . 0 以下（たとえば、3 . 5 以下、3 . 0 以下、2 . 5 以下、2 . 0 以下、1 . 5 以下、1 . 0 以下、または0 . 5 以下）のニートガードナーカラーを有する。20

【0059】

特定の態様では、ロジンエステルは、多価アルコール、たとえば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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、マンニトール及びその組み合わせからなる群から選択される多価アルコールから誘導される。ロジンエステルは、ASTM D 5296 - 05 に記載のように、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) を使用して測定して、少なくとも800 g / mol（たとえば、少なくとも850 g / mol、少なくとも900 g / mol、少なくとも950 g / mol、少なくとも1000 g / mol、少なくとも1050 g / mol、少なくとも1100 g / mol、少なくとも1150 g / mol、少なくとも1200 g / mol、少なくとも1250 g / mol、少なくとも1300 g / mol、少なくとも1350 g / mol、少なくとも1400 g / mol、少なくとも1450 g / mol、少なくとも1500 g / mol、少なくとも1550 g / mol、少なくとも1600 g / mol、少なくとも1650 g / mol、少なくとも1700 g / mol、少なくとも1750 g / mol、少なくとも1800 g / mol、少なくとも1850 g / mol、少なくとも1900 g / mol、または少なくとも1950 g / mol）の重量平均分子量を有することができる。ロジンエステルは、2000 g / mol 以下（たとえば、1950 g / mol 以下、1900 g / mol 以下、1850 g / mol 以下、1800 g / mol 以下、1750 g / mol 以下、1700 g / mol 以下、1650 g / mol 以下、1600 g / mol 以下、1550 g / mol 以下、1500 g / mol 以下、1450 g / mol 以下、1400 g / mol 以下、1350 g / mol 以下、1300 g / mol 以下、1250 g / mol 以下、1200 g / mol 以下、1150 g / mol 以下、1100 g / mol 以下、1050 g / mol 以下、1000 g / mol 以下、950 g / mol 以下、900 g / mol 以下、または850 g / mol 以下）の重量平均分子量を有することができる。3040

【0060】

ロジンエステルは、上記最小値のいずれか乃至上記最大値のいずれかの範囲の重量平均分子量を有することができる。たとえば、ロジンエステルは、800 g / mol ~ 2000 g / mol 以下50

0 g / mol (たとえば、900 g / mol ~ 1600 g / mol、または1000 g / mol ~ 1500 g / mol) の重量平均分子量を有することができる。

【0061】

ロジンエステルは、組成物の所望の特性に依存して、様々な量で組成物中に存在することができる。態様によつては、ロジンエステルは組成物の少なくとも5重量% (たとえば、組成物の少なくとも10重量%、組成物の少なくとも15重量%、組成物の少なくとも20重量%、組成物の少なくとも25重量%、組成物の少なくとも30重量%、組成物の少なくとも35重量%、組成物の少なくとも40重量%、または組成物の少なくとも45重量%) を構成する。態様によつては、ロジンエステルは、組成物の50重量%以下 (たとえば、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、または10重量%以下) を構成する。ロジンエステルは、上記最小値のいずれか乃至上記最大値のいずれかの範囲の量で組成物中に存在することができる。
10

【0062】

態様によつては、ロジンエステルは一を超える種類のロジンエステルを含む。たとえばロジンエステルは、同じ種類のロジンと二種の異なるアルコールから誘導される二種のロジンエステルの混合物 (たとえばトールオイルロジンのペンタエリトリトルエステルとトールオイルロジンのグリセロールエステル)、同じアルコールと二種の異なる種類のロジンから誘導される二種のロジンエステルの混合物 (たとえば、トールオイルロジンのペンタエリトリトルエステルとガムロジンのペンタエリトリトルエステル)、または二種の異なる種類のアルコールと二種の異なる種類のロジンから誘導される二種のロジンエステルの混合物 (たとえば、トールオイルロジンのペンタエリトリトルエステルと、ガムロジンのグリセロールエステル) を含むことができる。
20

【0063】

場合により、組成物は、接着剤配合物 (たとえば、ホットメルト接着剤配合物)、インク配合物、コーティング配合物、ゴム配合物、封止材配合物、アスファルト配合物、若しくは道路標示瀝青ベースの配合物、または道路標示配合物 (たとえば、熱可塑性道路標示配合物) でありえる。

【0064】

特定の態様では、組成物はホットメルト接着剤である。これらの態様において、ロジンエステルは、従来のホットメルト接着剤配合物において粘着剤付与成分の全てまたは一部として機能することができる。エチレンとアルカン酸ビニル (たとえば、酢酸ビニル) から誘導したコポリマーまたはエチレンとアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル (たとえば、アクリル酸n-ブチル) から誘導したコポリマー、ロジンエステル、及び一種以上の追加の成分は、特定の用途に必要な特性を有するホットメルト接着剤を提供するのに有効な量で存在することができる。たとえば、エチレンとアルカン酸ビニル (たとえば、酢酸ビニル) から誘導したコポリマーまたはエチレンとアクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステル (たとえば、アクリル酸n-ブチル) から誘導したコポリマーは、ホットメルト接着剤組成物の10重量% ~ 70重量% (たとえば、ホットメルト接着剤組成物の20重量% ~ 60重量%、ホットメルト接着剤組成物の25重量% ~ 50重量%、またはホットメルト接着剤組成物の30重量% ~ 40重量%) でありえる。ロジンエステルは、ホットメルト接着剤組成物の1重量% ~ 50重量% (たとえば、ホットメルト接着剤組成物の10重量%または25重量% ~ 45重量%、またはホットメルト接着剤組成物の30重量% ~ 40重量%) でありえる。
30
40

【0065】

ホットメルト接着剤はさらに、一種以上の追加の成分、たとえば追加の粘着付与剤、蜡、安定剤 (たとえば、酸化防止剤及びUV安定剤)、可塑剤 (たとえば、ベンゾエート及びフタレート)、パラフィン油、核形成剤、蛍光増白剤、顔料、染料、グリッター、殺生物剤、難燃剤、帯電防止剤、スリップ剤、ブロッキング防止剤、滑剤、強磁性体粒子、吸湿性水分保持剤、導電性粒子及び充填剤などを含むことができる。態様によつては、ホッ
50

トメルト接着剤はさらに、蠅を含む。好適な蠅としては、パラフィンベースの蠅及び合成フィッシャートロプシュ蠅が挙げられるが、これらに限定されない。蠅は、組成物の全重量を基準として、ホットメルト接着剤組成物の10重量%～40重量%（たとえば、ホットメルト接着剤組成物の20重量%～30重量%）でありえる。充填剤は、コストダウン、嵩まし、結合力改善及び特性を変化させるために使用することができる。充填剤の例としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、シリカ、カーボンブラック、クレーがある。

【0066】

ホットメルト接着剤に配合することができる追加の粘着付与剤または樹脂の例としては、テルペンフェノール(terpene phenolics)、水素化テルペンフェノール(hydrogenated terpene phenolics)、芳香族炭化水素樹脂、たとえばスチレン及び置換スチレンベースの樹脂、C9樹脂、C5/C9脂肪族/芳香族樹脂、並びにスチレン化テルペンベース樹脂、脂肪族及び脂環式炭化水素樹脂並びにそれらの混合物を含むポリテルペン樹脂、芳香族変性脂環式炭化水素樹脂などがある。10

【0067】

態様によっては、組成物はホットメルト接着剤であり、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーは酢酸ビニルから誘導したコポリマーである。特定の態様では、エチレンと酢酸ビニルから誘導したコポリマーは、EVAである。特定の態様では、EVAは、EVAを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル10重量%～40重量%（たとえば、酢酸ビニル17重量%～34重量%）から誘導することができる。20

【0068】

特定の態様では、組成物は、熱可塑性道路標示配合物である。熱可塑性道路標示配合物は、熱可塑性道路標示配合物の全重量を基準として、ロジンエステル5重量%～25重量%（たとえば、熱可塑性道路標示配合物の10重量%～20重量%）を含むことができる。熱可塑性道路標示配合物はさらに、エチレンとアルカン酸ビニル、たとえば酢酸ビニルから誘導したコポリマー（たとえば、エチレンと酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルから誘導したコポリマー最高10%、エチレンと酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルから誘導したコポリマー最高5%、またはエチレンと酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルから誘導したコポリマー0.1重量%～1.5重量%、たとえばEVA）、顔料（たとえば、二酸化チタン1重量%～10重量%）、及びガラスピーズ（たとえば、30重量%～40重量%）、及び充填剤（たとえば、最高100重量%まで組成物の残余を補うことができる炭酸カルシウム）を含むことができる。熱可塑性道路標示配合物はさらに、油（たとえば、鉛油1重量%～5重量%）、蠅（たとえば、パラフィンベースの蠅または合成フィッシャートロプシュ蠅1重量%～5重量%）、安定剤（たとえば、ステアリン酸0.1重量%～0.5重量%）、及び場合により、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したコポリマー以外のポリマー、コポリマー、ターポリマー及びグラフトポリマー及び/または本明細書に記載のロジンエステルブレンド以外のバインダーを含むことができる。30

【0069】

上記のように、エチレンと酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーにまたは、エチレンとたとえばアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマー、たとえばアクリル酸n-ブチルから誘導したコポリマーと共に特定の特性（たとえば、低い水酸基価、低い酸価、低いPAN数、またはその組み合わせ）を有するロジンエステルを配合することにより、組成物は、高温でエージング（熱エージング）した時に改善された粘度安定性を示すことができる。熱エージングの時の本明細書で提供される組成物の粘度安定性は、ASTM D4499-07に記載の方法に従って測定することができる。ラウンドロビンテストから、熱安定性に関するASTM D4499-07標準試験法は、EVAコポリマーをベースとした、粘度安定性を含む接着剤の熱安定性の試験によく適していることが判明した。40

【0070】

態様によつては、組成物は、以下に記載の修正 A S T M D 4 4 9 9 - 0 7 法を使用して分析したときには、177で96時間定温放置する際に10%未満の粘度变化（たとえば、9%未満の粘度变化、8%未満の粘度变化、7.5%未満の粘度变化、7%未満の粘度变化、6%未満の粘度变化、5%未満の粘度变化、4%未満の粘度变化、3%未満の粘度变化、2.5%未満の粘度变化、2%未満の粘度变化、または1%未満の粘度变化）を示す。態様によつては、組成物は177で96時間の定温放置の際に、実質的に全く粘度变化を示さない（すなわち、0.5%未満の粘度变化）。特定の場合には、組成物は、パラレルプレートレオメーター（A n t o n P a a r - P h y s i c a M C R 1 0 1 , P P 2 5 ）を使用して測定して、177で96時間定温放置した後、170で1.2~1.4 P a s の粘度を示す。

10

【 0 0 7 1 】

態様によつては、組成物は、177で9日間の定温放置の際に30%未満のチャー形成、177で9日間の定温放置の際に20%未満のチャー形成、177で9日間の定温放置の際に15%未満のチャー形成、またはさらに177で9日間の定温放置の際に10%未満のチャー形成を示す。

【 0 0 7 2 】

特定の特性（たとえば、低い水酸基価、低い酸価、低いP A N 数、またはその組み合わせ）を有するロジンエステルを酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルから誘導したポリマーに、またはエチレンとアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーと共に配合することによって、組成物は熱エージングの際に改善された色安定性を示すことができる。態様によつては、組成物は、A S T M D 1 5 4 4 - 0 4 (2 0 1 0) に記載の方法に従つて測定して、177で96時間定温放置後に、10.0以下（たとえば、9.5以下、9.0以下、8.5以下、8.0以下、7.5以下、7.0以下、6.5以下、6.0以下、5.5以下、5.0以下、4.5以下、または4.0以下）のガードナーカラーを有する。

20

【 0 0 7 3 】

組成物は、場合により低い硫黄含有量をもちえる。硫黄含有量は、A S T M D 5 4 5 3 - 0 5 に記載の標準法を使用して、A N T E K（登録商標）9000硫黄分析器を使用して測定することができる。態様によつては、組成物は400 p p m 未満の硫黄（たとえば、350 p p m 未満の硫黄、300 p p m 未満の硫黄、250 p p m 未満の硫黄または200 p p m 未満の硫黄）を含む。態様によつては、組成物の硫黄含有量は、ロジンエステル中の硫黄量を減らすために、ロジンエステルを活性炭などの吸着剤で処理することにより減らすことができる。

30

【 0 0 7 4 】

上記のように、特定の特性（たとえば、低い水酸基価、低い酸価、低いP A N 数、またはその組み合わせ）を有するロジンエステルを、エチレンと酢酸ビニルなどのアルカン酸ビニルから誘導したコポリマーにまたは、エチレンとアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーと共に配合することによって、組成物は高温でエージング（熱エージング）の時に少ない量のチャー形成を示すことができる。熱エージングの際の本明細書に記載の組成物のチャー粒子形成量は、本明細書に記載の方法に従つて測定することができる。

40

【 0 0 7 5 】

本明細書で提供される組成物は、接着剤（たとえばホットメルト接着剤）、インク、コーティング、ゴム、封止材、アスファルト並びに熱可塑性道路標示及び路面標示材料などの様々な用途で使用することができる。態様によつては、組成物は、紙及び包装と組み合わせて（たとえば、組み立て及び／または包装の間に段ボール及び板紙カートンの表面を接着するために、自己粘着ラベルを製造するために、ラベルを包装に付けるために、または製本などの他の用途で）、不織材料と組み合わせて（たとえば、使い捨ておむつを組み立てる間に不織材料を裏打ちシートに付着させるために）、粘着テープで、アパレルで（たとえば、履物の組み立て、または多層スペシャリティハンドバッグの組み立てで）、電

50

気的及び電子的ボンディング（たとえば、電子装置の部品またはワイヤを付けるために）、一般的な木工組立品（たとえば、家具組立品で、またはドア及び造作材の組み立てで）、及び他の工業組立品（たとえば、電化製品の組み立てで）において使用されるホットメルト接着剤である。

【0076】

ホットメルト接着剤を含む、ポリマー組成物の製造法も提供する。ポリマー組成物の製造法は、エチレンとアルカン酸ビニルから誘導したコポリマー（たとえば、酢酸ビニルから誘導したコポリマー）、またはエチレンとアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーと、6または5以下の水酸基価と15以下の酸価（たとえば10以下、または5以下）を有する本明細書に記載のロジンエステルとを混合することを含むことができる。ポリマー組成物の製造法は、アルカン酸ビニルから誘導したポリマー（たとえば、酢酸ビニルから誘導したポリマー）と、エチレンとアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーと、本明細書に記載のロジンエステルとを混合することを含むことができ、ここでロジンエステルの水酸基価は6、5以下であり、水酸基価と酸価の合計は18以下（たとえば、15以下、10以下、7以下、または5以下）である。ポリマー組成物の製造法は、アルカン酸ビニルから誘導したポリマー（たとえば、酢酸ビニルから誘導したポリマー）、またはエチレンとアクリル酸n-ブチルなどのアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルモノマーから誘導したコポリマーと、本明細書に記載のロジンエステルを混合することも含むことができ、ここでロジンエステルの水酸基価と酸価の合計は10以下（たとえば、7以下、または5以下）である。方法はさらに、組成物に一種以上の追加の成分、たとえば、追加の粘着付与剤、樹脂、蠟、安定剤（たとえば、酸化防止UV安定剤）、可塑剤（たとえば、ベンゾエート、フタレート）、パラフイン油、核形成剤、蛍光増白剤、顔料、染料、グリッター、殺生物剤、難燃剤、帯電防止剤、スリップ剤、プロッキング防止剤、滑剤及び充填剤、またはその組み合わせなどを添加することを含むことができる。方法はさらに、所望の特性（たとえば、6または5以下の水酸基価、15以下の酸価など）を有するロジンエステルを得るためにロジンをエステル化し、次いでこれをポリマーと混合することを含むことができる。

【0077】

例示的な道路標示配合物は、(a)標準的なミキサーに、ロジンエステル16部、油2.8部（たとえば、鉛油、たとえばStatoilより入手の鉛油）、蠟1部（たとえば、ポリエチレン蠟、たとえばHoneywellより入手のAC6PE-蠟）、エチレンとアルカン酸ビニル、たとえば酢酸ビニルから誘導したコポリマー1部（たとえば、エチレン酢酸ビニル共重合体、たとえばDuPontより入手のElvax22W）、脂肪酸0.2部（たとえば、ステアリン酸）、顔料5.3部（たとえば、二酸化チタン、たとえばKronosより入手の二酸化チタン）、充填剤42.4部（たとえば、炭酸カルシウム）、及び反射性充填剤(reflective filler)37.1部（たとえば、ガラスピーツ、たとえばSwarcoより入手のガラスピーツ）を充填する；及び(b)加熱し（たとえば、180度）、低速で混合して、溶融物に気泡が入らないようにする、各工程により製造することができる。

【0078】

非限定的な例示として、以下に本開示の特定の態様の例を含める。

【実施例】

【0079】

一般的な方法

他に記載しない限り、全ての材料は以下の方法を使用して特徴づけた。水酸基価は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、「Determination of Hydroxyl Value-part 2: Method with Catalyst」なる表題のDIN 53240-2の修正法（異なる溶媒のテトラヒドロフランを適用した）に従って測定した。ロジンエステル（テトラヒドロフランに溶解）を4-ジメチル

10

20

30

40

50

アミノピリジンの存在下で無水酢酸と反応させた。残存する無水酢酸を加水分解し、得られた混合物を水酸化カリウムのアルコール性溶液(0.5M)で滴定した。酸価は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、「Standard Test Methods for Acid Number of Naval Stores Products Including Tall Oil and Other Related Products」なる表題のASTM D465-05(2010)に記載の方法に従って測定した。軟化点は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、「Standard Test Methods for Softening Point of Resins Derived from Naval Stores by Ring-and-Ball Apparatus」なる表題のASTM E28-99(2009)に記載の方法に従って測定した。PAN数は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、「Standard Test Methods for Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography」なる表題のASTM D5974-00(2010)に記載の方法に従って測定した。全ての材料のガードナーカラーは、本明細書中、その全体が参照として含まれる「Standard Test Method for Color of Transparent Liquids (Gardner Color Scale)」なる表題のASTM D1544-04(2010)に指定されるガードナーカラースケールに従って測定した。ガードナーカラーは、Dr Lange LICO(登録商標)200比色計を使用して測定した。
10
20

【0080】

ロジンエステルの製造

実施例1

トールオイルロジン(1500グラム、180mg KOH/g ロジンの酸価、軟化点75、及びガードナー(ニート)カラー4.7)を四つ首フラスコ(2L)に充填し、窒素雰囲気下で200に加熱した。トールオイルロジンが完全に溶融した後、得られた溶液を機械的に攪拌した。ROSINOX(登録商標)(ポリ-tert-ブチルフェノールジスルフィド; Arkema Inc.より市販)(7.50g)を添加した。投与ポンプを使用して蒸留水(160μL/分)の添加を開始した。反応混合物を275に加熱して、この温度に3時間放置した。水の添加を止めて、(このロジン不均化反応後に酸価172mg KOH/ロジンを有する)混合物を200に冷却した。ペンタエリトリトール(133.07g)とIRGANOX(登録商標)1425(カルシウム-ビス(((3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル)メチル)-エチルホスホネート); BASFより市販)(5.25g)を添加し、反応混合物を275(加熱速度30/時間)に加熱した。この反応混合物を275で10時間加熱した。窒素によるスパージングを2時間する間に残存ロジン酸を除去し、続いて反応混合物を180に冷却した。次いでロジンエステルを排出し、特性を明らかにした。得られたロジンエステル1は、軟化点106.4、酸価2.6mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価0.8mg KOH/ロジンエステル、PAN数2.6%、及び2以下のガードナーカラー(ニート)を示した。
30
40

【0081】

実施例1a

異なるトールオイルロジン(702g、Arizona Chemicalから市販されているSYLVAROS(登録商標)90、酸価174.7mg KOH/g ロジン、軟化点61.3及びガードナーカラー5.5(トルエン中1:1))を使用した以外には、実施例1の手順を適用した。ROSINOX(登録商標)(3.52g)、ペンタエリトリトール(62.11g)及びIRGANOX(登録商標)1425(2.46g)を添加した。不均化工程の後、ロジンは酸価161.9mg KOH/g ロジンであった。275におけるエステル化時間は8.75時間であった。窒素によるスパージングを
50

2.5時間する間に、残存するロジン酸を除去した。得られたロジンエステル1aを分析すると、軟化点96.3、酸価4.3mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価1.0mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数4.4%を有していた。

【0082】

実施例2(比較例)

より多い量のペントエリトリトール(187.86g)を使用した以外には、実施例1の手順を適用した。得られたロジンエステル2を分析すると、軟化点99.9、酸価2.5mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価29.5mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数2.3%を有していた。

【0083】

10

実施例3(比較例)

やや異なる量のペントエリトリトール(125.24g)を使用し、窒素によるスパージングを全く実施しなかった以外には、実施例1の手順を適用した。得られたロジンエステル3を分析すると、軟化点89.2、酸価32.9mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価1.5mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数2.6%を有していた。

【0084】

実施例4(比較例)

変更量のペントエリトリトール(154.73g)を使用し、275で5時間後、混合物を冷却し、(窒素によるスパージングなしに)排出した以外には、実施例1の手順を適用した。得られたロジンエステル4を分析すると、軟化点87.5、酸価28.9mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価22.6mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数5.0%を有していた。

20

【0085】

実施例5

酸価174.8を有するトールオイルロジン700g(SYLVAROS(登録商標)90、Arizona Chemicalより市販)を四つ首フラスコ(1L)に充填し、窒素雰囲気下で200に加熱した。ロジンが完全に溶融した後、攪拌を開始し、ペントエリトリトール(63.13g)、IRGANOX(登録商標)1425(2.46g)及びROSINOX(登録商標)(3.50g)を添加した。反応混合物を275(加熱速度30/時間)で加熱し、この温度で7.5時間放置した。残存するロジン酸を窒素によるスパージング2時間の間に除去し、続いて反応混合物を180に冷却した。得られたロジンエステル5を排出し、分析すると、軟化点100.1、酸価1.4mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価1.4mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数4.5%を有していた。

30

【0086】

実施例5a

異なるバッチのSYLVAROS(登録商標)90(酸価175.1mg KOH/g ロジン、軟化点64.7)700g及び変更量のペントエリトリトール(67.05g)を使用し、最高温度における反応時間を8.5時間に延長した以外には、実施例5の手順を適用した。残存するロジン酸は、3時間の窒素によるスパージングの間に除去した。得られたロジンエステル5aを分析すると、軟化点97.1、酸価1.6mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価1.5mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数4.3%を有していた。

40

【0087】

実施例6(比較例)

変更量のペントエリトリトール(77.99g)を使用した以外には、実施例5の手順を適用した。得られたロジンエステル6を分析すると、軟化点99.7、酸価2.0mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価13.4mg KOH/g ロジンエステル及びPAN数5.2%を有していた。

【0088】

50

実施例 7

トールオイルロジン(350グラム、SYLVAROS(登録商標)HYR(酸価17.9mg KOH/gロジン、Arizona Chemicalより市販)、ROSINOX(登録商標)(1.75グラム)、ペンタエリトリトール(39.6g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.29g)から出発し、実施例1の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは、酸価169.5mg KOH/gロジンを有していた。275におけるエステル化時間は9時間であった。得られたロジンエステル7は、軟化点105.6、酸価1.1mg KOH/gロジンエステル、水酸基価11.9mg KOH/gロジンエステル、PAN数3.5%及びガードナーカラー(ニート)4.2を有していた。

10

【0089】**実施例 8**

トールオイルロジン(350グラム、酸価181mg KOH/gロジン、軟化点77)、ROSINOX(登録商標)(1.75グラム)、ペンタエリトリトール(31.05g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.23g)から出発して実施例1の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは酸価172.0mg KOH/gロジンを有していた。275におけるエステル化温度は7時間であった。得られたロジンエステル8は、軟化点108.2、酸価2.5mg KOH/gロジンエステル、水酸基価4.4mg KOH/gロジンエステル、PAN数4.5%及びガードナーカラー(ニート)3.0を有していた。

20

【0090】**実施例 9**

トールオイルロジン(350グラム、酸価181mg KOH/gロジン、軟化点77)、ROSINOX(登録商標)(1.75グラム)、ペンタエリトリトール(35.68g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.23g)から出発して、実施例1の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは酸価172.0mg KOH/gロジンを有していた。275におけるエステル化時間5時間の後、ロジンエステルを(窒素によるスパージングをせずに)排出し、特性を明らかにした。得られたロジンエステル9は、軟化点96.0、酸価26.9mg KOH/gロジンエステル、水酸基価22.0mg KOH/gロジンエステル、及びPAN数4.6%を有していた。

30

【0091】**実施例 10**

マッソニアナマツGUMロジン(350グラム、酸価174mg KOH/gロジン)、ROSINOX(登録商標)(1.52グラム)、ペンタエリトリトール(29.83g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.23g)から出発して実施例1の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは酸価165.0mg KOH/gロジンを有していた。275におけるエステル化時間は7時間であった。得られたロジンエステル10は、軟化点109.2、酸価3.9mg KOH/gロジンエステル、水酸基価1.1mg KOH/gロジンエステル、PAN数2.9%及びガードナーカラー(ニート)3.8を有していた。

40

【0092】**実施例 11**

マッソニアナマツGUMロジン(350グラム、酸価174mg KOH/gロジン)、ROSINOX(登録商標)(1.52グラム)、ペンタエリトリトール(36.79g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.23g)から出発して実施例1の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは酸価165.0mg KOH/gロジンを有していた。275におけるエステル化時間6.5時間の後、ロジンエステルを(窒素によるスパージングをすることなく)排出し、特性を明らかにした。得られたロジンエステル11は、軟化点95.9、酸価18.1mg KOH/gロジンエステル、水酸基価18.4mg KOH/gロジンエステル、PAN数3.6%及びガードナーカラー(ニート)50

ト) 3.9 を有していた。

【0093】

実施例 12

トールオイルロジン(700グラム、酸価181mg KOH/g ロジン、軟化点75)を四つ首フラスコ(1L)に充填し、窒素雰囲気下で200 に加熱した。トールオイルロジンが完全に溶融した後、得られた溶液を機械的に攪拌した。ROSINOX(登録商標)(3.58g)を添加した。投与ポンプを使用して蒸留水(160μL/分)の添加を開始した。反応混合物を275 に加熱し、この温度で7時間放置した。水の添加を停止し、反応混合物(酸価166mg KOH/g ロジンを有する)を180 に冷却した。グリセロール(54.08g)とIRGANOX(登録商標)1425(2.45g)を添加し、反応混合物を250 に(加熱速度30 / 時間)加熱した。反応混合物を250 で11.5時間加熱した。残存するロジン酸は、窒素によるスパージング2時間の間に除去し、続いて反応混合物を180 に冷却した。次いでロジンエステルを排出し、特性を明らかにした。得られたロジンエステル12は、軟化点92.0 、酸価4.0mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価0.0mg KOH/g ロジンエステル、PAN数3.8 %及びガードナーカラー(ニート)0.9 を有していた。

【0094】

実施例 13

トールオイルロジン(701グラム、酸価181mg KOH/g ロジン、軟化点75)、ROSINOX(登録商標)(3.52グラム)、グリセロール(75.93g) 及びIRGANOX(登録商標)1425(2.45g)から出発して実施例12の手順を適用した。ロジンは6時間不均化し、得られた不均化ロジンは、酸価169.2mg KOH/g ロジンを示した。250 における4時間のエステル化時間の後、ロジンエステルを(水素によるスパージングすることなく)排出し、特性を明らかにした。得られたロジンエステル13は、軟化点72.7 、酸価16.0mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価28.5mg KOH/g ロジンエステル、PAN数6.9 %及びードナーカラー(ニート)0.8 を有していた。

【0095】

実施例 13a

トールオイルロジン(352グラム)を四つ首フラスコ(0.5L)に充填し、窒素雰囲気下に25分間保持し、続いて200 に加熱した。トールオイルロジンが完全に溶融した後、得られた溶液を機械的に攪拌した。ROSINOX(登録商標)(1.76g)を添加した。投与ポンプを使用して蒸留水(3.9mL/分)の添加を開始した。反応混合物を275 に加熱し、この温度で3時間放置した。水の添加を停止し、混合物(酸価172を有する)を180 に冷却した。IRGANOX(登録商標)1425(1.23g)とグリセロール(33.20g)を添加し、反応混合物を250 (加熱速度30 / 時間)で加熱した。反応混合物を250 で12.75時間加熱した。残存するロジン酸を窒素によるスパージング2時間の間に除去し、続いて反応混合物を180 に冷却した。次いで得られたロジンエステル14を排出し、特性を明らかにした。ロジンエステルは、軟化点90.6 、酸価4.4mg KOH/g ロジンエステル、水酸基価0.4mg KOH/g ロジンエステル、PAN数4.48 %及びガードナーカラー(ニート)1未満を有していた。

【0096】

実施例 14

トールオイルロジン(350グラム、SYLVAROS(登録商標)HYR(酸価180mg KOH/g ロジン)、Arizona Chemicalより市販)、ROSINOX(登録商標)(1.75グラム)、ペンタエリトリトール(30.94g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.23g)から出発して、実施例1の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは、酸価171.4mg KOH/g ロジンを有していた。275 におけるエステル化時間は7時間であった。得られたロジンエステル14は、

軟化点 106.9、酸価 2.0 mg KOH / g ロジンエステル、水酸基価 2.7 mg KOH / g ロジンエステル、PAN 数 4.9%、ガードナーカラー（ニート）2.8 を有していた。

【0097】

実施例 15

トールオイルロジン（351グラム、酸価 178 mg KOH / g ロジン、軟化点 77）、ROSINOX（登録商標）（1.77グラム）、ジペンタエリトリトール（31.26 g）及び IRGANOX（登録商標）1425（1.23 g）から出発して、実施例 1 の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは、酸価 168.3 mg KOH / g ロジンを有していた。¹⁰ 275 におけるエステル化時間は 13 時間であった。得られたロジンエステル 15 は軟化点 120.3、酸価 2.6 mg KOH / g ロジンエステル、水酸基価 0.0 mg KOH / g ロジンエステル、PAN 数 2.4%、ガードナーカラー（ニート）4.2 を有していた。

【0098】

実施例 16

トールオイルロジン（351グラム、酸価 178 mg KOH / g ロジン、軟化点 77 °C）、ROSINOX（登録商標）（1.75グラム）、ジペンタエリトリトール（47.80 g）及び IRGANOX（登録商標）1425（1.23 g）から出発して、実施例 1 の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは、酸価 172.0 mg KOH / g ロジンを有していた。²⁰ 275 におけるエステル化時間は、6.25 時間であった。得られたロジンエステル 16 は、軟化点 110.0、酸価 2.1 mg KOH / g ロジンエステル、水酸基価 27.9 mg KOH / g ロジンエステル、及び PAN 数 4.3% 及びガードナーカラー（ニート）4.5 を有していた。

【0099】

実施例 17

トールオイルロジン（177グラム、SYLVAROS（登録商標）HYR（酸価 179 mg KOH / g ロジン）、177グラムの SYLVAROS（登録商標）NCY（酸価 170 mg KOH / g ロジン）、いずれも Arizona Chemical より市販）、ROSINOX（登録商標）（1.77グラム）、ペンタエリトリトール（18.62 g）、トリエチレングリコール（6.87 g）、トリメチロールプロパン（12.23 g）及び IRGANOX（登録商標）1425（1.24 g）から出発して、実施例 1 の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは、酸価 170.0 mg KOH / g ロジンを有していた。³⁰ 275 におけるエステル化時間は 8 時間であった。得られたロジンエステル 17 は、軟化点 88.1、酸価 5.1 mg KOH / g ロジンエステル、水酸基価 0.7 mg KOH / g ロジンエステル、PAN 数 2.6% 及びガードナーカラー（ニート）6.1 を有していた。

【0100】

実施例 18

トールオイルロジン（177グラム、SYLVAROS（登録商標）HYR（酸価 179 mg KOH / g ロジン）、177グラムの SYLVAROS（登録商標）NCY（酸価 170 mg KOH / g ロジン）、いずれも Arizona Chemical より市販）、ROSINOX（登録商標）（1.77グラム）、ペンタエリトリトール（23.28 g）、トリエチレングリコール（8.56 g）、トリメチロールプロパン（15.29 g）及び IRGANOX（登録商標）1425（1.23 g）から出発して、実施例 1 の手順を適用した。不均化工程の後、ロジンは酸価 170.0 mg KOH / g ロジンを有していた。⁴⁰ 275 におけるエステル化反応 8 時間の後、ロジンエステルを（窒素によるスパージングなしに）排出し、特性を明らかにした。得られたロジンエステル 18 は、軟化点 79.5、酸価 17.3 mg KOH / g ロジンエステル、水酸基価 20.5 mg KOH / g ロジンエステル、PAN 数 2.5% 及びガードナーカラー（ニート）6.4 を有していた。⁵⁰

【0101】

実施例19

四つ首フラスコ(0.5L)にロジンエステル2(200g)を充填し、窒素雰囲気下で加熱した。滴下漏斗とコンデンサを据え付け、ロジンエステルが溶融後、攪拌を開始した。温度145で、無水酢酸(21.5g)を滴下した。145で2時間後、コンデンサを除去し、反応混合物を225(加熱速度30/時間)に加熱した。得られたロジンエステル19を排出し、分析すると、軟化点94.7、酸価2.5mg KOH/g ロジンエステル及び水酸基価0.0mg KOH/g ロジンエステルを有していた。

【0102】

実施例20

10

トールオイルロジン(300グラム、SYLVAROS(登録商標)90(酸価176mg KOH/g ロジン)、Arizona Chemicalより市販)、ROSINOX(登録商標)(1.5グラム)、ペンタエリトリトール(31.744g)、アジピン酸(6.0g)及びIRGANOX(登録商標)1425(1.05g)から出発して、実施例5の手順を適用した。275におけるエステル化時間は12時間であった。その後、残存するロジン酸を、窒素によるスパージング2時間の間に除去し、続いて反応混合物を200に冷却した。得られたロジンエステル20を排出し、分析すると、軟化点98.4、酸価2.7mg KOH/g ロジンエステル及び水酸基価0.9mg KOH/g ロジンエステルを有していた。

【0103】

20

EVA28(28%VA含有量)を含有するホットメルト接着剤の配合物

実施例1~18で製造したロジンエステルを使用して、ホットメルト接着剤を配合した。ホットメルト接着剤組成物は、40重量%EVATANE(登録商標)28-420EVA(EVA28、27-29重量%酢酸ビニル(VA)含有量のEVAコポリマー、Arkema Inc.より市販)、25重量%SASOLWAX(登録商標)H1(未変性フィッシャートロプシューム、Sasolwaxより市販)、34.5重量%ロジンエステル、及び0.5%IRGANOX(登録商標)1010(ペンタエリトリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)、BASFより市販)をブレンドして製造した。

【0104】

30

ホットメルト接着剤配合物の熱安定性は、本明細書中、その全体が参照として含まれる、「Standard Test Method for Heat Stability of Hot-Melt Adhesives」なる表題のASTM D4499-07に記載の試験法の熱安定性試験を使用して測定した。ASTM D4499-07に記載の試験法は、より少量のホットメルト接着剤を使用して試験を実施できる、適応した円筒状ガラス瓶寸法(内径38mm、内方高さ65mm及び開口部、直径31mm、外径44mm、外側高さ70mm、ガラス厚さ3mm、内容量50mL、Thermo Fisher Scientificの一部であるFisher Scientificより市販)を使用して実施した。

【0105】

40

報告された全ての粘度は、パラレルプレートレオメーター(Anton Paar-Physica MCR101、板-板直径は25mmで、隙間1mmであった)を使用して一定温度170で測定した。剪断速度は、1~50s⁻¹へ線形で変化させ、1s⁻¹へ逆行させた。剪断速度50s⁻¹~1s⁻¹で得られた安定な粘度を記録した。

【0106】

得られたホットメルト接着剤配合物の粘度安定性データを表1に示す。

【0107】

【表1】

表1. 実施例1～18でそれぞれ製造したロジンエステルを含む、EVA28をベースとする
ホットメルト接着剤配合物ホットメルト1～18の熱的粘度安定性

ホットメルト 配合物	適用した ロジンエステル	酸価 (mg KOH/g)	水酸基価 (mg KOH/g)	η 初期 (Pa.s)	η エージング (Pa.s)	Δ 粘度 (%)
ホットメルト 1	ロジンエステル 1	2.6	0.8	1.205	1.225	2
ホットメルト 1a	ロジンエステル 1a	4.3	1.0	1.053	1.107	5.1
ホットメルト 2	ロジンエステル 2	2.5	29.5	1.285	1.418	10
ホットメルト 3	ロジンエステル 3	32.9	1.5	1.198	1.393	16
ホットメルト 4	ロジンエステル 4	28.9	22.6	1.133	1.628	44
ホットメルト 5	ロジンエステル 5	1.4	1.4	1.263	1.273	1
ホットメルト 5a	ロジンエステル 5a	1.6	1.5	1.023	1.030	0.7
ホットメルト 6	ロジンエステル 6	2.0	13.4	1.24	1.373	11
ホットメルト 7	ロジンエステル 7	1.1	11.9	1.014	1.090	7.5
ホットメルト 8	ロジンエステル 8	2.5	4.4	1.257	1.303	3.6
ホットメルト 9	ロジンエステル 9	26.9	22	1.207	1.625	34.7
ホットメルト 10	ロジンエステル 10	3.9	3.1	1.017	1.060	4.3
ホットメルト 11	ロジンエステル 11	18.1	18.4	0.967	1.170	21.0
ホットメルト 12	ロジンエステル 12	4.0	0.0	1.05	1.053	0.3
ホットメルト 13	ロジンエステル 13	16.0	28.5	0.908	1.193	31.4
ホットメルト 14	ロジンエステル 14	2.0	2.7	1.043	1.063	2.0
ホットメルト 15	ロジンエステル 15	2.6	0.0	1.113	1.137	2.1
ホットメルト 16	ロジンエステル 16	2.1	27.9	1.123	1.303	16.0
ホットメルト 17	ロジンエステル 17	5.1	0.7	0.987	1.005	1.8
ホットメルト 18	ロジンエステル 18	17.3	20.5	0.938	1.247	33.0

η は、粘度を示す。 Δ 粘度は、ASTM D4499-07に記載の試験法から適合させた熱安定性試験における初期粘度とエージング後の粘度との間の、パーセントで表した相対差を示す。

【0108】

EVA18(18%VA含有量)ホットメルト接着剤の配合物

表2のホットメルト接着剤組成物ホットメルト19及びホットメルト20は、40重量%EVATANE(登録商標)18-500EVA(EVA18、17～19重量%酢酸ビニル含有量のEVAコポリマー、Arkema Inc.より市販)、25重量%Sasolwax(登録商標)H1(未変性フィッシャートロブッシュ蜡、Sasolwaxにより市販)、34.5重量%ロジンエステル、及び0.5%IRGANOX(登録商標)1010(BASFより市販)をブレンドすることにより製造した。

【0109】

得られたホットメルト接着剤配合物の粘度安定性データを表2に示す。

【0110】

10

20

30

40

【表2】

表2. 実施例1及び4でそれぞれ製造したロジンエステルを含む、EVA18ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト19～20の熱的粘度安定性

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	酸価(mgKOH/g)	水酸基価(mgKOH/g)	η 初期(Pa.s)	η エージング(Pa.s)	△ 粘度(%)
ホットメルト19	ロジンエステル1	2.6	0.8	1.030	1.067	+3.6
ホットメルト20	ロジンエステル4	28.9	22.6	0.937	1.170	+24.9

η は、粘度を示す。△ 粘度は、ASTM D4499-07に記載の試験法から適合させた熱安定性試験における初期粘度とエージング後の粘度との間の、パーセントで表した相対差を示す。

10

【0111】

EVA33(33%VA含有量)ホットメルト接着剤の配合物

表3のホットメルト接着剤組成物ホットメルト21及びホットメルト22は、40重量%EVA33-150(EVA33、32～34重量%酢酸ビニル含有量のEVAコポリマー)、25重量%Sasolwax(登録商標)H1(未変性フィッシャートロブッシュ蝶、Sasolwaxより市販)、34.5重量%ロジンエステル、及び0.5%IRGANOX(登録商標)1010(BASFより市販)をブレンドすることにより製造した。

20

【0112】

得られたホットメルト接着剤配合物の粘度安定性データを表3に示す。

【0113】

【表3】

表3. 実施例1及び4でそれぞれ製造したロジンエステルを含む、EVA33ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト21～22の熱的粘度安定性

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	酸価(mg KOH/g)	水酸基価(mg KOH/g)	η 初期(Pa.s)	η エージング(Pa.s)	△ 粘度(%)
ホットメルト21	ロジンエステル1	2.6	0.8	2.637	2.700	+2.4
ホットメルト22	ロジンエステル4	28.9	22.6	2.273	3.540	+55.8

η は、粘度を示す。△ 粘度は、ASTM D4499-07に記載の試験法から適合させた熱安定性試験における初期粘度とエージング後の粘度との間の、パーセントで表した相対差を示す。

30

【0114】

チャーパーティクル形成測定

ホットメルト接着剤20グラムをアルミニウムカップ(底径76mm、頂部径96mm、125ml、タイプ550125、Novelis Deutschl and GmbH, D-58840 Plettenberg、ドイツより市販)に設置し、177で9日間エージングした。室温に冷却した後、全てのホットメルト接着剤材料をカップから取り出し、それから薄いフィルムを形成するために(フィルムアプリケーターに適用することにより)再度溶融した。得られたフィルムを片に裁断し、2L反応器に充填した。トルエン(1L)を添加し、混合物を110に加熱した。110で1時間加熱した後、不溶性留分をブフナー漏斗で(熱い)混合物を濾過することにより単離した。得られた不溶性留分を乾燥(30分/177)し、その重量を決定することにより定量化した。

40

【0115】

ホットメルト接着剤配合物ホットメルト21及びホットメルト22の単離したチャーパーティクルの量を表4に示す。

50

【0116】

【表4】

表4. 実施例1及び4でそれぞれ製造したロジンエステルを含む、EVA33ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト21～22のチャー粒子形成測定

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	サンプル重量(グラム)	エージング時間(日)	温度(℃)	単離したチャー量(グラム)
ホットメルト21	ロジンエステル1	20	9	177	2.2
ホットメルト22	ロジンエステル4	20	9	177	7.1

10

【0117】

エチレンアクリル酸ブチルコポリマー(EnBA35、35%BA含有量)を含むホットメルト接着剤の配合物

ホットメルト接着剤組成物ホットメルト23～28は、40重量%LOTRYL(商標)35-B A - 320(EnBA35、エチレンと33～37重量%アクリル酸ブチル(BA)含有量とのコポリマー)、Arkema Inc.より市販)、25重量%Sasolwax(登録商標)H1(未変性フィッシャートロブッシュ、Sasolwaxより市販)、34.5重量%ロジンエステル及び0.5%IRGANOX(登録商標)1010(BASFより市販)をブレンドすることにより製造した。

20

【0118】

得られたホットメルト接着剤配合物の粘度安定性データを表5に示す。

【0119】

【表5】

表5. 左から2つ目の欄に示されているロジンエステルを含む、EnBA35ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト23～28の熱的粘度安定性

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	酸価(mg KOH/g)	水酸基価(mg KOH/g)	η_1 初期(Pa.s)	η_1 エージング(Pa.s)	Δ 粘度(%)
ホットメルト23	ロジンエステル1	2.6	0.8	1.457	1.443	-0.9
ホットメルト24	ロジンエステル4	28.9	22.6	1.360	1.687	+24.0
ホットメルト25	ロジンエステル10	3.9	1.1	1.607	1.583	-1.5
ホットメルト26	ロジンエステル11	18.1	18.4	1.500	1.657	+10.4
ホットメルト27	ロジンエステル17	5.1	0.7	1.443	1.343	-6.9
ホットメルト28	ロジンエステル18	17.3	20.5	1.400	1.577	+12.6

30

η_1 は、粘度を示す。 Δ 粘度は、ASTM D4499-07に記載の試験法から適合させた熱安定性試験における初期粘度とエージング後の粘度との間の、パーセントで表した相対差を示す。

40

【0120】

チャー粒子形成測定

ホットメルト接着剤20グラムをアルミニウムカップ(底径76mm、頂部径96mm、125ml、タイプ550125、Novelis Deutschland GmbH、D-58840 Plettenberg、Germanyより市販)に設置し、177で10日間エージングした。室温に冷却した後、全てのホットメルト接着剤材料をカップから取り出し、(フィルムアプリケーターに適用することにより)それから薄いフィルムを形成するために再度溶融した。得られたフィルムを片に裁断し、2L反応器に充填した。トルエン(1L)を添加し、混合物を110に加熱した。110で1時間後、不溶性留分を、(熱い)混合物をブフナー漏斗で濾過することにより単離した。得られ

50

た不溶性留分を乾燥（30分 / 177°C）し、その重量を決定することにより定量化した。

【0121】

ホットメルト接着剤配合物ホットメルト23及びホットメルト24の単離したチャーフィング粒子の量を表6に示す。

【0122】

【表6】

表6. 実施例1及び4でそれぞれ製造したロジンエステルを含む、EnBA35ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト23～24のチャーフィング粒子形成測定

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	サンプル重量(グラム)	エージング時間(日)	温度(°C)	単離したチャーフィング粒子の量(ミリグラム)
ホットメルト23	ロジンエステル1	20	10	177	0
ホットメルト24	ロジンエステル4	20	10	177	625

【0123】

EnBA35及びEVA28を含むホットメルト接着剤の配合物

表7のホットメルト接着剤組成物ホットメルト29及びホットメルト30は、12重量% Elvax(登録商標)220(28重量%酢酸ビニル含有量のEVAポリマー、Dupon Pont(商標)Inc.より市販)、12重量%Escorene(商標)Ultrol UL7720(27.6重量%酢酸ビニル(VA)含有量のEVAコポリマー、 ExxonMobil Chemical, Inc.より市販)、16重量%LOTRYL(商標)35BA320(EnBA35、エチレンと33～37重量%アクリル酸ブチル(BA)含有量のコポリマー、Arkema, Inc.より市販)、25%Sasolwax(登録商標)6805(パラフィン蜡、Sasolwaxより市販)、34.5重量%ロジンエステル及び0.5重量%IRGANOX(登録商標)1010(BASFより市販)をブレンドすることにより製造した。

【0124】

得られたホットメルト接着剤配合物の粘度安定性データを表7に示す。

【0125】

【表7】

表7. 実施例14及び4でそれぞれ製造したロジンエステルを含む、EVA28/EnBA35ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト29～30の熱的粘度安定性

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	酸価(mg KOH/g)	水酸基価(mg KOH/g)	η _{初期} (Pas)	η _{エージング} (Pas)	△粘度(%)
ホットメルト29	ロジンエステル14	2.0	2.7	1.640	1.663	+1.4
ホットメルト30	ロジンエステル4	28.9	22.6	1.430	2.097	+46.6

ηは、粘度を示す。△粘度は、ASTM D4499-07に記載の試験法から適合させた熱安定性試験における初期粘度とエージング後の粘度との間の、パーセントで表した相対差を示す。

【0126】

一を超える粘着付与剤を含むEnBA35及びEVA28を含むホットメルト接着剤の配合物

表8のホットメルト接着剤組成物ホットメルト31及びホットメルト32は、35重量%EVATANE(登録商標)28-420(EVA28、27～29重量%酢酸ビニル(VA)含有量のEVAコポリマー、Arkema, Inc.より市販)、5重量%LOT

10

20

30

40

50

TRYL(商標)35BA320(EnBA35、エチレンと33~37重量%アクリル酸ブチル(BA)含有量のコポリマー、Arkema, Inc.より市販)、5重量%ZONATAC(登録商標)NG 98(ステレン化テルペン樹脂、Arizona Chemical Company, LLCより市販)、5重量%Escorez(商標)5600(芳香族変性脂環式炭化水素樹脂、ExxonMobil Chemical, Inc.より市販)、5重量%SYLVARES(商標)SA120(芳香族炭化水素、Arizona Chemical Company, LLCより市販)、24.5重量%ロジンエステル、20重量%Sasolwax(登録商標)H1(未変性フィッシュートロブッシュ蝶、Sasolwaxより市販)、0.5重量%IRGANOX(登録商標)1010(BASFより市販)をブレンドすることにより製造した。

10

【0127】

得られたホットメルト接着剤配合物の粘度安定性データを表8に示す。

【0128】

【表8】

表8. 実施例14及び4でそれぞれ製造したロジンエステルと数種の粘着付与剤を含む、EVA28/EnBA35ベースのホットメルト接着剤配合物ホットメルト31~32の熱的粘度安定性

ホットメルト配合物	適用したロジンエステル	酸価(mg KOH/g)	水酸基価(mg KOH/g)	η 初期(Pa.s)	η エージング(Pa.s)	Δ 粘度(%)
ホットメルト31	ロジンエステル14	2.0	2.7	1.540	1.593	+3.5
ホットメルト32	ロジンエステル4	28.9	22.6	1.413	1.963	+38.9

η は、粘度を示す。 Δ 粘度は、ASTM D4499-07に記載の試験法から適合させた熱安定性試験における初期粘度とエージング後の粘度との間の、パーセントで表した相対差を示す。

20

【0129】

表1に示されているように、177で96時間定温放置すると、高い水酸基価と高い酸価の両方を有するロジンエステル(ロジンエステル4)を含む組成物の粘度の変化の割合は、低い水酸基価のみを有するロジンエステル(ロジンエステル3)を含む組成物の粘度変化の割合と低い酸価のみを有するロジンエステル(ロジンエステル2)を含む組成物の粘度変化の割合の合計よりも高くなりえる。この相乗(即ち、添加剤よりも高い)作用は予想外であった。

30

【0130】

付記請求項の組成物及び方法は、請求項の幾つかの態様の例示として意図されている本明細書に記載した具体的な組成物及び方法の範囲に限定されない。機能的に等価である組成物及び方法はいずれも、請求の範囲に含まれるものとする。本明細書に示し、記載したものに加えて組成物及び方法の様々な変形は、付記請求の範囲内に含まれるものとする。さらに本明細書中で開示した特定の代表的な組成物及び方法は具体的に記載されているが、たとえ特に詳細に説明されていなくても、組成物及び方法の工程の他の組み合わせも、付記請求の範囲に含まれるものとする。従って、工程、要素、成分または構成要素の組み合わせは、本明細書中で明白に記載されているが、明白に述べられていても、工程、要素、成分または構成要素の他の組み合わせも含まれる。

40

【0131】

本明細書に記載の例示的な態様を検討する際に、当業者には、さらに変形すること、均等なものとすること、及び変更をすることが可能であることは明らかである。実施例並びに本明細書の残りの部分における全ての部及び割合は、他に記載しない限り重量である。さらに、特定のセットの特性、測定の単位、条件、物理的状態または割合を表すような、明細書または請求項に列挙される特定のセットの数字の全ての範囲は、参照として本明細書中で明確になされているかどうかに関わらず、そのように列挙されるすべての範囲の数

50

のあらゆるサブセットを含む、かかる範囲内に入る全ての数を文字通りに含むことが意図されている。たとえば、下限 R_L と上限 R_U の数的な範囲が開示されるときはいつでも、その範囲内に入る全ての数 R が具体的に開示される。特に、その範囲内の以下の数 R が具体的に開示される: $R = R_L + k (R_U - R_L)$ 、ここで、 k は 1 % の増分で 1 % ~ 100 %までの範囲の変数であり、たとえば k は 1 %、2 %、3 %、4 %、5 % から 50 %、51 %、52 % から 95 %、96 %、97 %、98 %、99 % または 100 % である。さらに、上記で計算したように、任意の二つの値 R により表されるすべての数字の範囲も具体的に開示される。本明細書に示され且つ記載されたことに加えて、本発明の全ての変形は、上記記載及び付記図面から当業者には明らかであろう。かかる変形は、付記請求の範囲の中に含まれるものとする。本明細書で引用したすべての刊行物は、その全体が参照として含まれる。

【0132】

本明細書中で使用される「～を含む (comprising)」なる用語及びその変形は、「～を包含する (including)」及びその変形と同義として使用され、オープンの非限定的な用語である。「～を含む」及び「～を包含する」なる用語は様々な態様を説明するために本明細書中で使用されてきたが、本発明のより具体的な態様を提供するために「～から本質的になる (consisting essentially of)」及び「～からなる (consisting of)」なる用語も、「～を含む」及び「～を包含する」の代わりに使用することができ、開示される。特に示さない限り、本明細書及び特許請求の範囲で使用される配置、寸法などを表す全ての数字は一応の数字と理解すべきであり、均等論の適用を限定するものではなく、有効数字及び通常の丸め方を考慮して解釈すべきである。

【0133】

他に記載しない限り、本明細書中で使用されるすべての技術的及び科学的用語は、開示された発明が属する当業者によって通常理解されるものと同一の意味を有する。本明細書中に引用した刊行物及び引用された資料は、明確に参考として含まれる。

[発明の態様]

[1] (a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーから誘導したポリマーと、

(b) ある水酸基価及びある酸価を有するロジンエステルとを含む組成物であって、前記ロジンエステルは 6 以下の水酸基価をもち、前記水酸基価と前記酸価との合計は 18 以下である、前記組成物。

[2] 前記ロジンエステルが 5 以下の水酸基価を有する、[1] に記載の組成物。

[3] 前記ロジンエステルが 15 以下の酸価を有する、[1] または [2] に記載の組成物。

[4] 前記ロジンエステルが 10 以下の酸価を有する、[1] ~ [3] のいずれか 1 に記載の組成物。

[5] 前記ロジンエステルが 5 以下の酸価を有する、[1] ~ [4] のいずれか 1 に記載の組成物。

[6] 前記水酸基価と酸価との合計が 15 以下である、[1] ~ [5] のいずれか 1 に記載の組成物。

[7] 前記水酸基価と酸価との合計が 10 以下である、[1] ~ [6] のいずれか 1 に記載の組成物。

[8] 前記ロジンエステルが 8 以下の P A N 数を有する、[1] ~ [7] のいずれか 1 に記載の組成物。

[9] 前記ロジンエステルが 5 以下の P A N 数を有する、[1] ~ [8] のいずれか 1 に記載の組成物。

[10] 前記ロジンエステルが 3 以下の P A N 数を有する、[1] ~ [9] のいずれか 1 に記載の組成物。

[11] 前記ロジンエステルが、トールオイルロジン、ガムロジン、ウッドロジン、また

10

20

30

40

50

はその組み合わせから誘導される、[1]～[10]のいずれか1に記載の組成物。

[12] 前記ロジンエステルがトールオイルロジンから誘導される、[1]～[11]のいずれか1に記載の組成物。

[13] 前記ロジンエステルが4以下のガードナーカラーを有する、[1]～[12]のいずれか1に記載の組成物。

[14] 前記ロジンエステルが2以下のガードナーカラーを有する、[1]～[13]のいずれか1に記載の組成物。

[15] 前記ロジンエステルが、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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリトール、ジペンタエリトリトール、マンニトールまたはその組み合わせを含む多価アルコールから誘導される、[1]～[14]のいずれか1に記載の組成物。10

[16] 前記極性モノマーが、アルカン酸ビニルモノマー、アクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸エステルモノマー、またはその混合物を含む、[1]～[15]のいずれか1に記載の組成物。

[17] 前記アルカン酸ビニルモノマーが、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、及びその組み合わせからなる群から選択されるモノマーを含む、[16]に記載の組成物。

[18] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸エステルと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは他のアルコールとの反応から誘導され、前記メタクリル酸エステルモノマーが、メタクリル酸エステルと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは他のアルコールとの反応から誘導される、[16]に記載の組成物。20

[19] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルまたはその混合物を含み、前記メタクリル酸エステルモノマーが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、またはその混合物を含む、[16]に記載の組成物。

[20] 前記アクリル酸エステルモノマーがアクリル酸n-ブチルである、[16]に記載の組成物。

[21] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル5重量%～75重量%から誘導されるコポリマーである、[1]～[20]のいずれか1に記載の組成物。30

[22] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル10重量%～40重量%から誘導されるコポリマーである、[1]～[21]のいずれか1に記載の組成物。

[23] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル17重量%～34重量%から誘導されるコポリマーである、[1]～[22]のいずれか1に記載の組成物。

[24] 前記ポリマーがエチレン酢酸ビニル共重合体である、[1]～[23]のいずれか1に記載の組成物。40

[25] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル5重量%～75重量%から誘導されるコポリマーである、[1]～[24]のいずれか1に記載の組成物。

[26] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル10重量%～50重量%から誘導されるコポリマーである、[1]～[25]のいずれか1に記載の組成物。

[27] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合された全てのモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル30重量%～45重量%から誘導されるコポリマーである、[1]～[26]のいずれか1に記載の組成物。

[28] 前記ポリマーがエチレンアクリル酸n-ブチルである、[1]～[27]のいず

れか1に記載の組成物。

[29] 前記組成物がホットメルト接着剤である、[1]～[28]のいずれか1に記載の組成物。

[30] さらに蠟を含む、[1]～[29]のいずれか1に記載の組成物。

[31] さらに酸化防止剤を含む、[1]～[30]のいずれか1に記載の組成物。

[32] 前記組成物が177で96時間の定温放置の際に10%未満の粘度変化を示す、[1]～[31]のいずれか1に記載の組成物。

[33] 前記組成物が、177で96時間の定温放置の際に5%未満の粘度変化を示す、[1]～[32]のいずれか1に記載の組成物。

[34] 前記組成物が、177で96時間の定温放置後に10以下のガードナーカラーを有する、[1]～[33]のいずれか1に記載の組成物。 10

[35] 前記組成物が177で96時間の定温放置後に8以下のガードナーカラーを有する、[1]～[34]のいずれか1に記載の組成物。

[36] 前記組成物が177で96時間の定温放置後に5以下のガードナーカラーを有する、[1]～[35]のいずれか1に記載の組成物。

[37] 前記組成物が177で9日間の定温放置の際に30%未満のチャー形成を示す、[1]～[36]のいずれか1に記載の組成物。

[38] 前記組成物が177で9日間の定温放置の際に20%未満のチャー形成を示す、[1]～[37]のいずれか1に記載の組成物。

[39] (a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー、及び 20

(b) ある水酸基価とある酸価を有するロジンエステルを含む組成物であって、前記水酸基価と酸価の合計が10以下である、前記組成物。

[40] 前記ロジンエステルが6以下の水酸基価を有する、[39]に記載の組成物。

[41] 前記ロジンエステルが5以下の酸価を有する、[39]または[40]に記載の組成物。

[42] 前記水酸基価と酸価の合計が7以下である、[39]～[41]のいずれか1に記載の組成物。

[43] 前記水酸基価と酸価の合計が5以下である、[39]～[42]のいずれか1に記載の組成物。 30

[44] 前記ロジンエステルが8以下のPAN数を有する、[39]～[43]のいずれか1に記載の組成物。

[45] 前記ロジンエステルが5以下のPAN数を有する、[39]～[44]のいずれか1に記載の組成物。

[46] 前記ロジンエステルが3以下のPAN数を有する、[39]～[45]のいずれか1に記載の組成物。

[47] 前記ロジンエステルが、トールオイルロジン、ガムロジン、ウッドロジン、またはその組み合わせから誘導される、[39]～[46]のいずれか1に記載の組成物。

[48] 前記ロジンエステルがトールオイルロジンから誘導される、[39]～[47]のいずれか1に記載の組成物。 40

[49] 前記ロジンエステルが4以下のガードナーカラーを有する[39]～[48]のいずれか1に記載の組成物。

[50] 前記ロジンエステルが2以下のガードナーカラーを有する[39]～[49]のいずれか1に記載の組成物。

[51] 前記ロジンエステルが、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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、マンニトール、またはその組み合わせを含む多価アルコールから誘導される、[39]～[50]のいずれか1に記載の組成物。

[52] 前記極性モノマーが、アルカン酸ビニルモノマー、アクリル酸エステルモノマー

、メタクリル酸エステルモノマー、またはその組み合わせを含む、[39]～[51]のいずれか1に記載の組成物。

[53] 前記アルカン酸ビニルモノマーが、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニル及びその組み合わせからなる群から選択されるモノマーを含む、[52]に記載の組成物。

[54] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸エステルと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは他のアルコールとの反応から誘導され、前記メタクリル酸エステルモノマーがメタクリル酸エステルと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは他のアルコールとの反応から誘導される、[52]に記載の組成物。

10

[55] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルまたはその混合物を含み、前記メタクリル酸エステルモノマーが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、またはその混合物を含む、[52]に記載の組成物。

[56] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸n-ブチルである、[52]に記載の組成物。

[57] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル5重量%～75重量%から誘導されたコポリマーである、[39]～[56]のいずれか1に記載の組成物。

[58] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル10重量%～40重量%から誘導されたコポリマーである、[39]～[57]のいずれか1に記載の組成物。

20

[59] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル17重量%～34重量%から誘導されたコポリマーである、[39]～[58]のいずれか1に記載の組成物。

[60] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル5重量%～75重量%から誘導されたコポリマーである、[39]～[59]のいずれか1に記載の組成物。

[61] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル10重量%～50重量%から誘導されたコポリマーである、[39]～[60]のいずれか1に記載の組成物。

30

[62] 前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル30重量%～45重量%から誘導されたコポリマーである、[39]～[61]のいずれか1に記載の組成物。

[63] 前記ポリマーがエチレン酢酸ビニル共重合体である、[39]～[62]のいずれか1に記載の組成物。

[64] 前記ポリマーがエチレンアクリル酸n-ブチルである、[39]～[63]のいずれか1に記載の組成物。

[65] 前記組成物がホットメルト接着剤である、[39]～[64]のいずれか1に記載の組成物。

40

[66] さらに蠍を含む、[39]～[65]のいずれか1に記載の組成物。

[67] さらに酸化防止剤を含む、[39]～[66]のいずれか1に記載の組成物。

[68] 前記組成物が、177で96時間の定温放置の際に10%未満の粘度変化を示す、[39]～[67]のいずれか1に記載の組成物。

[69] 前記組成物が、177で96時間の定温放置の際に5%未満の粘度変化を示す、[39]～[68]のいずれか1に記載の組成物。

[70] 前記組成物が、177で96時間の定温放置後に10以下のガードナーカラーを有する、[39]～[69]のいずれか1に記載の組成物。

[71] 前記組成物が、177で96時間の定温放置後に8以下のガードナーカラーを有する、[39]～[70]のいずれか1に記載の組成物。

50

[72] 前記組成物が、177で96時間の定温放置後に5以下のガードナーカラーを有する、[39] ~ [71] のいずれか1に記載の組成物。

[73] 前記組成物が177で9日間の定温放置の際に30%未満のチャー形成を示す、[39] ~ [72] のいずれか1に記載の組成物。

[74] 前記組成物が177で9日間の定温放置の際に20%未満のチャー形成を示す、[39] ~ [73] のいずれか1に記載の組成物。

[75] (a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー、及び

(b) ロジンエステルを含む組成物であって、前記ロジンエステルが6以下の水酸基価と15以下の酸価を有する、前記組成物。

10

[76] 前記ロジンエステルが5以下の水酸基価を有する、[75] に記載の組成物。

[77] 前記ロジンエステルが10以下の酸価を有する、[75] または[76] に記載の組成物。

[78] 前記ロジンエステルが5以下の酸価を有する、[75] ~ [77] のいずれか1に記載の組成物。

[79] 前記水酸基価と酸価の合計が18以下である、[75] ~ [78] のいずれか1に記載の組成物。

[80] 前記水酸基価と酸価の合計が10以下である、[75] ~ [79] のいずれか1に記載の組成物。

20

[81] 前記ロジンエステルが8以下のPAN数を有する、[75] ~ [80] のいずれか1に記載の組成物。

[82] 前記ロジンエステルが5以下のPAN数を有する、[75] ~ [81] のいずれか1に記載の組成物。

[83] 前記ロジンエステルが3以下のPAN数を有する、[75] ~ [82] のいずれか1に記載の組成物。

[84] 前記ロジンエステルが、トールオイルロジン、ガムロジン、ウッドロジン、またはその組み合わせから誘導される、[75] ~ [83] のいずれか1に記載の組成物。

[85] 前記ロジンエステルが、トールオイルロジンから誘導される、[75] ~ [84] のいずれか1に記載の組成物。

[86] 前記ロジンエステルが、4以下のガードナーカラーを有する、[75] ~ [85] のいずれか1に記載の組成物。

30

[87] 前記ロジンエステルが、2以下のガードナーカラーを有する、[75] ~ [86] のいずれか1に記載の組成物。

[88] 前記ロジンエステルが、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、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリトリール、ジペンタエリトリール、マンニトール、及びその組み合わせからなる群から選択される多価アルコールから誘導される、[75] ~ [87] のいずれか1に記載の組成物。

[89] 前記極性モノマーが、アルカン酸ビニルモノマー、アクリル酸エステルモノマー、メタクリル酸エステルモノマー、またはその組み合わせを含む、[75] ~ [88] のいずれか1に記載の組成物。

40

[90] 前記アルカン酸ビニルモノマーが、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ラウリン酸ビニルまたはその組み合わせを含む、[89] に記載の組成物。

[91] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸エステルと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは他のアルコールとの反応から誘導され、前記メタクリル酸エステルモノマーがメタクリル酸エステルと、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールまたは他のアルコールとの反応から誘導される、[89] に記載の組成物。

[92] 前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸メチル

50

、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシルまたはその混合物を含み、前記メタクリル酸エステルモノマーが、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、またはその混合物を含む、[89]に記載の組成物。

[93]前記アクリル酸エステルモノマーが、アクリル酸n-ブチルである、[89]に記載の組成物。

[94]前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル5重量%～75重量%から誘導されたコポリマーである、[75]～[93]のいずれか1に記載の組成物。

[95]前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル10重量%～40重量%から誘導されたコポリマーである、[75]～[94]のいずれか1に記載の組成物。
10

[96]前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、酢酸ビニル17重量%～34重量%から誘導されたコポリマーである、[75]～[95]のいずれか1に記載の組成物。

[97]前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル5重量%～75重量%から誘導されたコポリマーである、[75]～[96]のいずれか1に記載の組成物。

[98]前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル10重量%～50重量%から誘導されたコポリマーである、[75]～[97]のいずれか1に記載の組成物。
20

[99]前記ポリマーが、ポリマーを形成するために重合されたモノマーの全重量を基準として、アクリル酸n-ブチル30重量%～45重量%から誘導されたコポリマーである、[75]～[98]のいずれか1に記載の組成物。

[100]前記ポリマーがエチレン酢酸ビニル共重合体である、[75]～[99]のいずれか1に記載の組成物。

[101]前記ポリマーがポリ酢酸ビニルである、[75]～[100]のいずれか1に記載の組成物。

[102]前記組成物がホットメルト接着剤である、[75]～[101]のいずれか1に記載の組成物。

[103]さらに蠍を含む、[75]～[102]のいずれか1に記載の組成物。
30

[104]さらに酸化防止剤を含む、[75]～[103]のいずれか1に記載の組成物。

[105]前記組成物が、177で96時間の定温放置の際に10%未満の粘度変化を示す、[75]～[104]のいずれか1に記載の組成物。

[106]前記組成物が、177で96時間の定温放置の際に5%未満の粘度変化を示す、[75]～[105]のいずれか1に記載の組成物。

[107]前記組成物が、177で96時間の定温放置後に10以下のガードナーカラーを有する、[75]～[106]のいずれか1に記載の組成物。

[108]前記組成物が、177で96時間の定温放置後に8以下のガードナーカラーを有する、[75]～[107]のいずれか1に記載の組成物。
40

[109]前記組成物が、177で96時間の定温放置後に5以下のガードナーカラーを有する、[75]～[108]のいずれか1に記載の組成物。

[110]前記組成物が177で9日間の定温放置の際に30%未満のチャーフォームを示す、[75]～[109]のいずれか1に記載の組成物。

[111]前記組成物が177で9日間の定温放置の際に20%未満のチャーフォームを示す、[75]～[110]のいずれか1に記載の組成物。

[112](a)一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマー、及び

(b)トールオイルロジンから誘導したロジンエステルを含む組成物であって、前記ロジンエステルが10以下の酸価と8以下のPAN数を有する、前記組成物。
50

[1 1 3] 前記ロジンエステルが 1 を超える種類のロジンエステルを含む、[1 1 2] に記載の組成物。

[1 1 4] (a) ホットメルト接着剤の全重量を基準としてエチレン酢酸ビニル共重合体コポリマー 20 重量 % ~ 60 重量 %、及び

(b) ホットメルト接着剤の全重量を基準としてトールオイルロジンから誘導したロジンエステル 20 重量 % ~ 50 重量 % を含むホットメルト接着剤であって、

前記ロジンエステルは 6 以下の水酸基価、10 以下の酸価と 8 以下の P A N 数とを有する、前記ホットメルト接着剤。

[1 1 5] (a) ホットメルト接着剤の全重量を基準としてエチレニアクリル酸 n - ブチルコポリマー 20 重量 % ~ 60 重量 % と、

(b) ホットメルト接着剤の全重量を基準としてトールオイルロジンから誘導したロジンエステル 20 重量 % ~ 50 重量 % を含むホットメルト接着剤であって、

前記ロジンエステルは 6 以下の水酸基価、10 以下の酸価と 8 以下の P A N 数とを有する、前記ホットメルト接着剤。

[1 1 6] (a) 熱可塑性道路標示配合物の全重量を基準として、一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーと、エチレンを重合して誘導したエチレンポリマー 10 重量 % 以下と、

(b) 熱可塑性道路標示配合物の全重量を基準として、トールオイルロジンから誘導したロジンエステル 5 重量 % ~ 25 重量 % を含む熱可塑性路面標示配合物であって、

前記ロジンエステルは 6 以下の水酸基価、10 以下の酸価と 8 以下の P A N 数とを有する、前記熱可塑性路面標示配合物。

[1 1 7] 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、6 以下の水酸基価及び 15 以下の酸価を有するロジンエステルとを混合することを含む、ホットメルト接着剤の製造方法。

[1 1 8] 前記ロジンエステルが 10 以下の酸価を有する、[1 1 7] に記載の方法。

[1 1 9] 前記ロジンエステルが 8 以下の P A N 数を有する、[1 1 7] または [1 1 8] に記載の方法。

[1 2 0] 6 以下の水酸基価を有するロジンエステルを得るためにロジンをエステル化する工程をさらに含む、[1 1 7] ~ [1 1 9] のいずれか 1 に記載の方法。

[1 2 1] 3 以下の水酸基価を有するロジンエステルを得るためにロジンをエステル化することをさらに含む、[1 1 7] ~ [1 2 0] のいずれか 1 に記載の方法。

[1 2 2] 前記ロジンエステルが 1 を超える種類のロジンエステルを含む、[1 1 7] ~ [1 2 1] のいずれか 1 に記載の方法。

[1 2 3] (a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、

(b) トールオイルロジンから誘導したロジンエステルを含む組成物であって、

前記組成物は 177 で 9 日間の定温放置の際に 30 % 未満のチャ-形成を示す、前記組成物。

[1 2 4] 前記組成物は 177 で 9 日間の定温放置の際に 20 % 未満のチャ-形成を示す、[1 2 3] に記載の前記組成物。

[1 2 5] (a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、

(b) トールオイルロジンから誘導したロジンエステルを含む組成物であって、

前記組成物は 177 で 96 時間の定温放置の際に 10 % 未満の粘度変化を示す、前記組成物。

[1 2 6] 前記組成物が 177 で 96 時間の定温放置の際に 5 % 未満の粘度変化を示す、[1 2 5] に記載の組成物。

[1 2 7] (a) 一つ以上のエステル基を有する少なくとも一種の極性モノマーをエチレンと重合して誘導したエチレンポリマーと、

(b) トールオイルロジンから誘導したロジンエステルを含む組成物であって、

10

20

30

40

50

前記組成物は 177 で 96 時間の定温放置後に 10 以下のガードナー カラーを有する、前記組成物。

[128] 前記組成物は 177 で 96 時間の定温放置後に 8 以下のガードナー カラーを有する、[127] に記載の組成物。

フロントページの続き

(74)代理人 100112634

弁理士 松山 美奈子

(72)発明者 ラング , ヨーゼフ , ヒュベルタス・マリア

オランダ国 アルメール 1325 エルペー , マルレネ・ディートリヒシュタート 8

(72)発明者 シャープマン , マーク・シー

オランダ国 アルメール 1326 ペーテー , クヴィクステプシュタート 44

(72)発明者 ケルダーマン , エリック

オランダ国 アルメール 1318 エルエール , ヨセフ・イスラエルスラーン 30

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特開昭63-186783(JP,A)

特開平07-315892(JP,A)

特表2005-530913(JP,A)

特開2007-051282(JP,A)

特開2009-084421(JP,A)

特開2010-174072(JP,A)

特開2011-173173(JP,A)

国際公開第2010/104144(WO,A1)

国際公開第2012/141675(WO,A1)

国際公開第2013/133407(WO,A1)

米国特許出願公開第2011/0213120(US,A1)

米国特許出願公開第2011/0034669(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/16

C08K 3/00 - 13/08

C09J 1/00 - 201/10