

(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2017-528562

(P2017-528562A)

(43) 公表日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 123/14 (2006.01)	C09J 123/14	4 J 0 4 0
C09J 123/08 (2006.01)	C09J 123/08	
C09J 153/00 (2006.01)	C09J 153/00	
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2017-508650 (P2017-508650)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成27年8月20日 (2015. 8. 20)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85) 翻訳文提出日	平成29年3月23日 (2017. 3. 23)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/046008		アメリカ合衆国 ミシガン州 4 8 6 7 4
(87) 国際公開番号	W02016/028961		, ミッドランド, ダウ センター 2 0 4
(87) 国際公開日	平成28年2月25日 (2016. 2. 25)		O
(31) 優先権主張番号	62/039, 947	(74) 代理人	100092783
(32) 優先日	平成26年8月21日 (2014. 8. 21)		弁理士 小林 浩
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100095360
			弁理士 片山 英二
		(74) 代理人	100120134
			弁理士 大森 規雄
		(74) 代理人	100104282
			弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 結晶性ブロック複合材料を含むホットメルト接着剤組成物

(57) 【要約】

ホットメルト接着剤組成物は、(A) 10～95重量%のランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーであって、(i) プロピレン系インターポリマーの総重量に基づいて7重量%～49重量%の、 C_2 及び C_{4-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つのモノマー含有量、(ii) 4以下のMWD、(iii) 0.90 g/cc以下の密度、ならびに(iv) 50,000センチポアズ未満のブルックフィールド粘度を有する、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーと、(B) 1～60重量%の結晶性ブロック複合材料であって、(1) 結晶性エチレン系ポリマー、(2) C_{3-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つに由来する結晶性アルファオレフィン系ポリマー、及び(3) 90モル%を超えるエチレン由来の単位を含む10～90重量%の結晶性エチレンブロックを含み、かつ90モル%を超える C_{3-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つに由来する単位を含む10～90重量%の結晶性アルファオレフィンブロックを含む、ブロックコポリマーを含む、結晶性ブロック複合材料と、(C) 任意に、0超

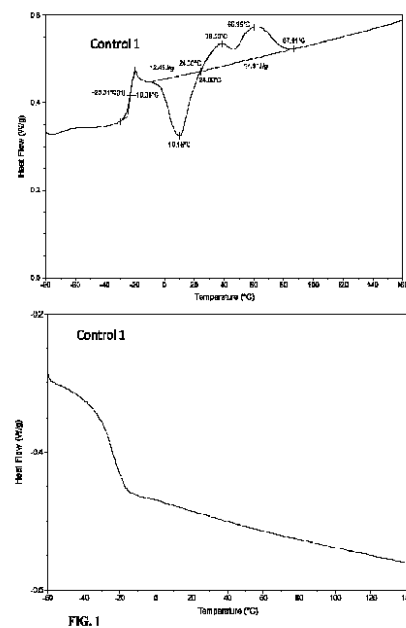


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ホットメルト接着剤組成物であって、

(A) 10～95重量%のランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーであって、(i) 前記プロピレン系インターポリマーの総重量に基づいて7重量%～49重量%の、 C_2 及び C_{4-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つのモノマー含有量、(ii) 4以下のMWD、(iii) 0.90 g/cc以下の密度、ならびに(iv) 50,000センチポアズ未満のブルックフィールド粘度を有する、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーと、

(B) 1～60重量%の結晶性ブロック複合材料であって、

(1) 結晶性エチレン系ポリマー、

(2) C_{3-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つに由来する結晶性アルファオレフィン系ポリマー、及び

(3) 90モル%を超えるエチレン由来の単位を含む10～90重量%の結晶性エチレンブロックを含み、かつ90モル%を超える C_{3-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つに由来する単位を含む10～90重量%の結晶性アルファオレフィンブロックを含む、ブロックコポリマーを含む、結晶性ブロック複合材料と、

(C) 任意に、0超～70重量%の粘着付与剤と、

(D) 任意に、0超～40重量%の、ワックス及び油の群から選択される少なくとも1つと、を含む、ホットメルト接着剤組成物。

【請求項2】

前記結晶性アルファオレフィン系ポリマー及び前記結晶性アルファオレフィンブロックが、プロピレンに由来する、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項3】

前記プロピレン系インターポリマー対結晶性ブロック複合材料の比率が、95：5～50：50である、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項4】

前記結晶性ブロック複合材料の結晶性ブロック複合材料指数が、0.2超～1.0未満である、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項5】

前記モノマー含有量が、前記ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーの総重量に基づいて、15重量%～35重量%である、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項6】

前記ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーが、プロピレン-オクテンコポリマーである、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項7】

前記組成物が、追加の結晶化造核剤を含有する、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項8】

前記組成物が、ガラス転移温度超から10℃/分の速度で加熱されて、組成物溶融を完了するとき、1.5 J/g以下のDSC二次冷却エンタルピーを呈する、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項9】

前記ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーの密度が、0.85 g/cc～0.89 g/ccである、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項10】

前記結晶性エチレン系ポリマーが、前記結晶性エチレンブロックと本質的に同一の組成物であり、前記結晶性アルファオレフィン系ポリマーが、前記結晶性アルファオレフィンブロックと本質的に同一の組成物である、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

実施形態は、結晶性ブロック複合材料（CBC）相容化剤を含むホットメルト接着剤（HMA）に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリマー技術における近年の発展は、新世代のプロピレンコポリマー系HMA（例えば、熱可塑性接着剤の形態である熱接着剤）を可能にしている。しかしながら、高コモノマー含有量（例えば、7重量パーセント（wt%）以上）のプロピレンコポリマーは、長い硬化時間を有するHMAをもたらす緩徐な結晶化速度を有することが知られている。しかしながら、高速スループットのために、変換器は、短い硬化時間を有する接着剤を所望する。

10

【0003】

結晶化挙動の分析は、結晶化ピーク及び開始温度の明白な増加を示すことができる示差走査熱量計（DSC）を利用することによって実行され得る。分析のためにDSCを使用して、第1の加熱、第1の冷却、及び第2の加熱が実行され得る。緩徐な結晶化速度は、典型的なDSCプロファイルまたはサーモグラムにおいて、第2の加熱時の低温結晶化ピークの出現によって定性的に特徴付けられる。これは、ポリマーが、通常の冷却速度条件下、例えば、1分当たり摂氏10度（℃/分）での事前の第1の冷却中に結晶化を完了できなかったことを示し得る。いくつかの場合、第1の冷却に時間がかかりすぎることもあり、これは製造及び／または最終製品特徴に対して悪影響を有する。

20

【0004】

より速い結晶化速度を観察するため（ならびにペレット化及び／または保管を可能にするため）に、エチレンコポリマーまたはより高弾性率のプロピレンコポリマーを、これらのプロピレンコモノマーにブレンドすることが提案されている。しかしながら、これらのエチレンコポリマーまたはより高弾性率のプロピレンコポリマーは、高コモノマー含有量のプロピレンコポリマーの造核（すなわち、結晶形成プロセスを開始するための核としての機能を果たす）に関して追加の利点を提供せず、しばしば所望されるよりも堅い製品をもたらす。したがって、この種類の高コモノマー含有量のプロピレンコポリマーの結晶化を加速させるために効果的な造核剤が探求される。

30

【発明の概要】

【0005】

実施形態は、ホットメルト接着剤組成物であって、（A）10～95重量%のランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーであって、（i）プロピレン系インターポリマーの総重量に基づいて7重量%～49重量%の、 C_2 及び C_{4-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つのコモノマー含有量、（ii）4以下のMWD、（iii）0.90 g/cc以下の密度、ならびに（iv）50,000センチポアズ未満のブルックフィールド粘度を有する、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーと、（B）1～60重量%の結晶性ブロック複合材料であって、（1）結晶性エチレン系ポリマー、（2） C_{3-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つに由来する結晶性アルファオレフィン系ポリマー、及び（3）90モル%を超えるエチレン由来の単位を含む10～90重量%の結晶性エチレンブロックを含み、かつ90モル%を超える C_{3-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つに由来する単位を含む10～90重量%の結晶性アルファオレフィンブロックを含む、ブロックコポリマーを含む、結晶性ブロック複合材料と、（C）任意に、0超～70重量%の粘着付与剤と、（D）任意に、0超～40重量%の、ワックス及び油の群から選択される少なくとも1つと、を含む、ホットメルト接着剤組成物を提供することによって実現され得る。

40

【図面の簡単な説明】

【0006】

50

【図1】プロピレン／1-オクテンコポリマー（対照1）の2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図2】本発明の実施例1、すなわち、図1の対照1と実施例のCBC1とのブレンドの、2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図3】比較例A、すなわち、図1の対照1とLicocene（登録商標）6102（メタロセンポリプロピレンワックス）とのブレンドの、2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図4】比較例B、すなわち、図1の対照1と実施例の比較CN1とのブレンドの、2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図5】比較例C、すなわち、図1の対照1と実施例の比較BCN1とのブレンドの、2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図6】比較例D、すなわち、図1の対照1とHyperform（登録商標）HPN-68L（造核剤）とのブレンドの、2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図7】比較例E、すなわち、図1の対照1とMilled（登録商標）NX（登録商標）8000（造核剤）とのブレンドの、2つのDSCプロファイルの組である。第1のDSCプロファイルは第2の加熱のものであり、第2のDSCプロファイルは第1の冷却のものである。

【図8】熱勾配相互作用クロマトグラフィー温度校正の溶出温度の外挿である。

【図9】比較BCN1、iPPとTAFMER（商標）P0280とのブレンド、及びVERSIIFY（商標）2400とTAFMER（商標）P0280とのブレンドの、高温液体クロマトグラフィー（HTLC）クロマトグラムを報告する。破線は、iPP、VERSIIFY（商標）2400（主ピーク）、及びTAFMER（商標）P0280の化学組成対それらの溶出体積の直線回帰適合である。

【発明を実施するための形態】

【0007】

実施形態は、結晶性ブロック複合材料（CBC）と、高コモノマー含有量のランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーとを含むホットメルト接着剤組成物に関する。本ホットメルト接着剤組成物は、粘着付与剤を含み得る。本ホットメルト接着剤組成物は、油及びワックスの群から選択される少なくとも1つを含み得る（すなわち、油及び／またはワックスを含み得る）。例えば、実施形態は、不織集合体接着剤のためのホットメルト接着剤組成物に関する。

【0008】

定義

元素周期表に対する全ての参照は、CRC Press, Inc., 1990により出版され、著作権が取得された元素周期表を指す。また、族（単数または複数）に対する全ての参照は、族を番号付けするためのIUPACシステムを用いるこの元素周期表に反映される族（単数または複数）に対するものとする。反対の定めがない限り、文脈から黙示的でない限り、または当該技術分野において慣例ではない限り、全ての部及びパーセントは重量に基づき、全ての試験方法は本開示の出願日時点で最新である。米国特許慣行の目的のため、特に、合成技術、製品及び加工設計、ポリマー、触媒、定義（本開示において具体的に提供されるいかなる定義とも矛盾しない程度まで）、ならびに当該技術分野の一般知識の開示に関して、参照されるいかなる特許、特許出願、または特許公開の内容も、それらの全体が参照により組み込まれる（あるいは、その米国等価版が同様に参照により

10

20

30

40

50

組み込まれる)ものとする。

【0009】

本開示における数値範囲は近似であるため、特に指定のない限り、範囲外の値を含み得る。数値範囲は、1単位の増分で、下限値から上限値(それらを含む)までの全ての値を含むが、但し、いかなる下限値といかなる上限値との間にも少なくとも2単位の分離が存在することを条件とする。一例として、例えば、分子量、粘度、メルトインデックスなどの组成的、物理的、または他の特性が100~1,000である場合、100、101、102などの全ての個々の値、及び100~144、155~170、197~200などの下位範囲が明白に列挙されることが意図される。1未満の値を含有する範囲、または1よりも大きい分数(例えば、1.1、1.5など)を含有する範囲について、1単位は、必要に応じて0.0001、0.001、0.01、または0.1であるとみなされる。10未満の一桁の数を含む範囲(例えば、1~5)について、1単位は、典型的には0.1であるとみなされる。これらは、具体的に意図されるものの例にすぎず、列挙される最低値と最高値との数値の全ての可能な組み合わせが、本開示において明白に述べられるものとみなされる。数値範囲は、本開示において、他のものの中でもとりわけ組成物の成分の密度及びメルトインデックスについて提供される。

10

【0010】

化学化合物に関して使用される場合、特に具体的に示されない限り、単数形は全ての異性体形態を含み、逆もまた同様である(例えば、「ヘキサン」は、個々または集合的にヘキサンの全ての異性体を含む)。「化合物」及び「複合体」という用語は、有機化合物、無機化合物、または有機金属化合物を指すために互換的に使用される。「原子」という用語は、イオン状態にかかわらず、すなわち、それが電荷もしくは部分電荷を帯びるか、または別の原子に結合されるかにかかわらず、元素の最小の構成物を指す。

20

【0011】

「組成物」及び類似する用語は、2つ以上の成分の混合物またはブレンドを意味する。例えば、HMAを調製する文脈において、組成物は、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーと、結晶性ブロック複合材料と(任意に、少なくとも1つの粘着付与剤ならびに/または少なくとも1つのワックス及び/もしくは油と)を含むであろう。

【0012】

「ブレンド」、「ポリマーブレンド」などの用語は、2つ以上のポリマーのブレンドを意味する。そのようなブレンドは、混和性であっても、または混和性でなくてもよい。そのようなブレンドは、相分離されても、または相分離されなくてもよい。そのようなブレンドは、透過型電子分光法、光散乱、X線散乱、及び当該技術分野において既知である任意の他の方法から決定される、1つ以上のドメイン構成を含有しても、または含有しなくてもよい。

30

【0013】

「ポリマー」という用語は、同一または異なる種類であるかにかかわらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。したがって、ポリマーという一般名称は、以下に定義されるように、1種類のモノマーのみから調製されるポリマーを指すために通常使用されるホモポリマーという用語、及びインターポリマーという用語を包含する。それはまた、全ての形態のインターポリマー、例えば、ランダム、ブロック、均質、異質なども包含する。

40

【0014】

「インターポリマー」及び「コポリマー」は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーの重合によって調製されるポリマーを意味する。これらの一般名称は、古典的コポリマー、すなわち、2つの異なる種類のモノマーから調製されるポリマーと、3つ以上の異なる種類のモノマー(例えば、ターポリマー、テトラポリマーなど)から調製されるポリマーとの両方を含む。

【0015】

「プロピレン系ポリマー」及び類似する用語は、(重合可能モノマーの総量に基づいて

50

）過半重量パーセントの重合プロピレンモノマーを含み、かつ任意に、プロピレンとは異なる少なくとも1つの重合コモノマーを含んで、プロピレン系インターポリマーを形成する、ポリマーを意味する。例えば、プロピレン系ポリマーがコポリマーである場合、プロピレンの量は、コポリマーの総重量に基づいて50重量%を超える。「プロピレン由来の単位」及び類似する用語は、プロピレンモノマーの重合から形成したポリマーの単位を意味する。「 α -オレフィン由来の単位」及び類似する用語は、 α -オレフィンモノマー、具体的には、 C_2 及び C_{4-10} α -オレフィンのうちの少なくとも1つの重合から形成したポリマーの単位を意味する。対照的に、「エチレン系ポリマー」及び類似する用語は、（重合可能モノマーの総重量に基づいて）過半重量パーセントの重合エチレンモノマーを含み、かつ任意に、エチレンとは異なる少なくとも1つの重合コモノマーを含んで、エチレン系インターポリマーを形成し得る、ポリマーを意味する。例えば、エチレン系ポリマーがコポリマーであると、エチレンの量は、コポリマーの総秤量するに基づいて50重量%を超える。

10

【0016】

「ランダムプロピレン系インターポリマー」及び類似する用語は、 α -オレフィンモノマー由来の単位が、ポリマー鎖にわたって交互パターン、周期的パターン、またはブロックパターンで分布するのとは対照的に、ポリマー鎖にわたってランダムに分布する、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーを意味する。

【0017】

「均質プロピレン系インターポリマー」及び類似する用語は、 α -オレフィンモノマー由来の単位が、バルクポリマーのポリマー鎖にわたってランダムかつおよそ均一に分布する、プロピレン/ α -オレフィンインターポリマーを意味する。

20

【0018】

「ブロックコポリマー」または「セグメント化コポリマー」という用語は、直線様式で接合された2つ以上の化学的に異なる領域またはセグメント（「ブロック」と呼ばれる）を含むポリマー、すなわち、ペンデント様式またはグラフト化様式ではなく、むしろ重合官能性に関して端々接合（共有結合）された、化学的に区別される単位を含むポリマーを指す。ブロックは、それらの中に組み込まれたコモノマーの量もしくは種類、密度、結晶化度の量、結晶化度の種類（例えば、ポリエチレン対ポリプロピレン）、そのような組成物のポリマーに起因し得る微結晶サイズ、立体規則性の種類もしくは程度（イソタクチックもしくはシンジオタクチック）、位置規則性もしくは位置不規則性、長鎖分岐もしくは超分岐を含む分岐の量、均質性、及び／または任意の他の化学的もしくは物理的特性において異なる。ブロックコポリマーは、ポリマー多分散度（PDIまたは M_w/M_n ）及びブロック長分布の両方の独特な分布によって、例えば、触媒（実施例において記載されるものなど）と組み合わせたシャトリング剤（複数可）の使用の効果に基づいて、特徴付けられる。

30

【0019】

「結晶性ブロック複合材料」（CBC）という用語は、結晶性エチレン系ポリマー（CEP）と、結晶性アルファオレフィン系ポリマー（CAOP）と、結晶性エチレンブロック（CEB）及び結晶性アルファオレフィンブロック（CAOB）を有するブロックコポリマーとを含む複合材料を指し、ブロックコポリマーのCEBは、結晶性ブロック複合材料中のCEPと本質的に同一の組成物であり、ブロックコポリマーのCAOBは、結晶性ブロック複合材料のCAOPと本質的に同一の組成物である。

40

【0020】

例えば、ブロック複合材料造核剤に関して本明細書に論じられる「ブロック複合材料」（BC）という用語は、コモノマー含有量が10モル%超かつ90モル%未満である軟質コポリマーと、モノマーが90モル%超かつ最大100モル%までの量で存在する硬質ポリマーと、ブロックコポリマー（例えば、軟質セグメント及び硬質セグメントを有するジブロック）とを含むポリマーを指し、ブロックコポリマーの硬質セグメントは、ブロック複合材料中の硬質ポリマーと本質的に同一の組成物であり、ブロックコポリマーの軟質セ

50

グメントは、ブロック複合材料の軟質コポリマーと本質的に同一の組成物である。そのようなブロック複合材料は、ブロック複合材料、それらを作製するためのプロセス、及びそれらの分析方法に関する記述を有する、例えば、米国特許出願公開第2011/0082257号、同第2011/0082258号、及び同第2011/0082249号に記載される。

【0021】

「硬質」セグメント／ブロックは、重合単位の高度結晶性ブロックを指す。硬質セグメントにおいて、モノマーは、90モル%を超える（例えば、93モル%を超える、95モル%を超える、及び／または98モル%を超える）量で存在し得る。換言すると、硬質セグメント中のコモノマー含有量は、2モル%未満、5モル%未満、7モル%未満、及び／または10モル%未満である。いくつかの実施形態において、硬質セグメントは、全てまたは実質的に全てのプロピレン単位を含む。「軟質」セグメントは、重合単位の非結晶性、実質的に非結晶性、またはエラストマーのブロックを指す。軟質セグメントにおいて、（コモノマーがモノマーとは異なる）コモノマー含有量は、10モル%超かつ90モル%未満（例えば、20モル%超かつ80モル%未満、及び／または33モル%超かつ75モル%未満）である。

10

【0022】

「結晶性」という用語は、示差走査熱量計（DSC）または等価技術によって決定される、一次転移または結晶融点（T_m）を持つポリマーまたはポリマーブロックを指す。この用語は、「半結晶性」という用語と互換的に使用され得る。

20

【0023】

「結晶化性」という用語は、得られるポリマーが結晶性であるように重合し得るモノマーを指す。結晶性プロピレンポリマーは、0.88 g/cc～0.91 g/ccの密度及び100℃～170℃の融点を有し得るが、これらに限定されない。

【0024】

「非結晶性」という用語は、示差走査熱量計（DSC）または等価技術によって決定される結晶融点を欠くポリマーを指す。

【0025】

「イソタクチックな」という用語は、¹³C-NMR分析によって決定される、少なくとも70パーセントのイソタクチックなペンタッドを有するポリマー反復単位として定義される。「高度にイソタクチックな」とは、少なくとも90パーセントのイソタクチックなペンタッドを有するポリマーとして定義される。

30

【0026】

プロピレン系インターポリマー

HMA組成物中のプロピレン系インターポリマーの量は、HMA組成物の総重量に基づいて、10重量%～95重量%、20重量%～90重量%、30重量%～85重量%、及び／または50重量%～85重量%である。プロピレン系インターポリマーは、ランダムインターポリマーまたは均質インターポリマーであり得る。

【0027】

使用されるランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、プロピレンインターポリマー及びポリプロピレンの反応器コポリマー（RCPP）を含み、かつ2個の炭素原子及び4～10個の炭素原子（すなわち、少なくとも1つのC₂及びC₄₋₁₀α-オレフィン由来の単位）のうちの少なくとも1つを有する、7重量%以上（または10モル%以上）のアルファオレフィンコモノマーを含む。例えば、アルファオレフィンコモノマー由来の単位の含有量は、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーの総重量に基づいて、7重量%～49重量%（例えば、10重量%～40重量%、15重量%～35重量%、20重量%～30重量%など）であり得る。ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、マルチブロックコポリマー及びジブロックコポリマーなどのブロックコポリマーと識別可能である（例えば、結晶性ブロックコポリマーとは異なる）。例えば、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、結晶性ブロック複合材料に関して

40

50

以下に論じられるように、典型的に均質な溶液種類の重合プロセスにおいて、鎖シャトリ
ング剤を使用することなく作製され得る。

【0028】

例えば、ランダムまたは均質プロピレン／アルファオレフィンインターポリマーは、（
A）60重量％～93重量％未満（例えば、80重量％～99重量％、及び／または85
重量％～99重量％）のプロピレン由来の単位と、（B）7重量％～40重量％（例えば
、15重量％～30重量％、及び／または20重量％～28重量％）の、エチレン及び／
またはC₄～10α-オレフィン（例えば、オクテン）のうちの少なくとも1つに由来す
る単位とを含むものとしてさらに特徴付けられ得る。プロピレン／アルファオレフィンイ
ンターポリマーは、平均で少なくとも0.001の長鎖分岐／1000個の総炭素を含有
し得る。

10

【0029】

プロピレンとの重合のための例示的なモノマーとしては、エチレン、1-ブテン、1-
ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、及び1-デセン
、ならびに4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、5-メチル-1-ヘ
キセン、ビニルシクロヘキサン、及びスチレンが挙げられる。好ましいモノマーとして
は、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、及び1-オクテンが挙げられる。例えば、ラ
ンダムまたは均質プロピレン系コポリマーとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテ
ン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、またはこれ
らの任意の組み合わせを有するプロピレンが挙げられる。追加の不飽和モノマーとして
は、1,3-ペンタジエン、ノルボルナジエン、及びジシクロペンタジエンが挙げられる
。例えば、アルファオレフィンは、それ由来の単位が10重量％～40重量％、15重量
％～35重量％、及び／または20重量％～30重量％の量で存在し、残りがプロピレン
である、オクテンであり得る。

20

【0030】

例示的なプロピレン系インターポリマーとしては、例えば、プロピレン／エチレン、プ
ロピレン／1-ブテン、プロピレン／1-ヘキセン、プロピレン／4-メチル-1-ペン
テン、プロピレン／1-オクテン、プロピレン／エチレン／1-ブテン、プロピレン／エ
チレン／ENB、プロピレン／エチレン／1-ヘキセン、及びプロピレン／エチレン／1
-オクテンが挙げられる。好ましいプロピレンインターポリマーは、プロピレン／エチレ
ン／1-ブテン、プロピレン／エチレン／1-ヘキセン、及びプロピレン／エチレン／1
-オクテンである。

30

【0031】

例示的なプロピレン系ポリマーは、当該技術分野の技術の範囲内の手段によって、例え
ば、シングルサイト触媒（メタロセンもしくは幾何拘束型）またはチーグラ-ナッタ触
媒を用いて形成される。例示的なポリプロピレンポリマーとしては、The Dow C
hemical Companyから入手可能なVERSIFY（商標）ポリマー、KS
4005ポリプロピレンコポリマー（これまではSolvayから入手可能）、及びKS
300ポリプロピレンターポリマー（これまではSolvayから入手可能）が挙げられ
る。プロピレン及びモノマー（エチレンまたはアルファオレフィンモノマー）は、例え
ば、Galli, et al., Angew. Macromol. Chem., Vol.
120, 73 (1984)によって、またはE. P. Moore等によってPolyp
ropylene Handbook, Hanser Publishers, New Y
ork, 1996、特に11～98頁において開示されるものなどの、当該技術分野の技
術の範囲内の条件下で重合され得る。

40

【0032】

ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、例えば、4以下、3.5以下、
3以下、及び／または2.5以下の狭分子量分布（MWD）を有する。MWDは、0を超
えても、0.5を超えても、及び／または1.0を超えてもよい。狭MWDのプロピレン
系ポリマーは、当該技術分野の技術の範囲内の手段によって形成される。狭MWDを有す

50

るプロピレン系ポリマーは有利に、ビスブレーキングによって、もしくはシングルサイト触媒作用を用いて反応器等級（ビスブレーキングされていない）を製造することによって、または両方の方法によってもたすことができる。

【0033】

プロピレン系インターポリマーは、反応器等級であっても、ビスブレーキングされていても、造核速度及び結晶化速度の増加を提供するために分岐またはカップリングされていてもよい。「カップリングされている」という用語は、本明細書では、溶融ポリマーが押出中に（例えば、環状ダイの直前の押出機内で）流動する耐性の変化を呈するようにレオロジー改質されている、プロピレン系ポリマーを指すために使用される。「ビスブレーキングされている」が鎖切断の方向である一方で、「カップリングされている」は、架橋またはネットワーク化の方向である。カップリングの一例として、押出後、得られるポリプロピレンポリマー組成物が初期メルトフローレートよりも実質的に低いメルトフローレートを達成するように、カップリング剤（例えば、アジド化合物）が比較的高メルトフローレートのプロピレンポリマーに添加される。好ましくは、カップリングまたは分岐ポリプロピレンについて、後続MFR対初期MFRの比率は0.7：1以下であり、より好ましくは0.2：1以下である。

10

【0034】

ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、1立方センチメートル当たり0.90グラム（g/cc）以下の密度を有する。例えば、プロピレン系コポリマーの密度は、0.83 g/cc～0.89 g/cc、0.84 g/cc～0.89 g/cc、0.85 g/cc～0.89 g/cc、0.85 g/cc～0.88 g/cc、0.85 g/cc～0.87 g/cc、及び/または0.86 g/cc～0.87 g/ccである。

20

【0035】

ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、350°F/177°Cで、ブルックフィールド粘度計を用いて測定される、50,000センチポアズ（cP）未満（例えば、40,000 cP未満、30,000 cP未満、20,000 cP未満、及び/または10,000 cP未満）のブルックフィールド粘度を有する。例えば、プロピレン系インターポリマーは、1000 cP～40,000 cP、1000 cP～30,000 cP、1000 cP～20,000 cP、1000 cP～10,000 cP、及び/または5,000 cP～10,000 cPのブルックフィールド粘度を有するコポリマーである。プロピレン系インターポリマーは、ASTM D1238に従って230°C/2.16 kgで測定される、1～5000 g/10分、1～3000 g/10分の範囲内、5～200 g/10分の範囲内、30～1000 g/10分の範囲内、及び/または30～500 g/10分の範囲内のメルトフローレート（MFR）を有し得る。例示的な実施形態において、MFRは30 g/10分以上である。

30

【0036】

ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、100,000 g/モル未満、90,000 g/モル未満、85,000 g/モル未満、及び/または80,000 g/モル未満の平均モル質量を有し得る。例えば、平均モル質量は、20,000 g/モル～90,000 g/モル（例えば、30,000 g/モル～90,000 g/モル、40,000 g/モル～90,000 g/モル、50,000 g/モル～90,000 g/モル、60,000 g/モル～90,000 g/モル、60,000 g/モル～80,000 g/モル、及び/または70,000 g/モル～80,000 g/モル）であり得る。

40

【0037】

ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーは、米国特許第7,199,203号に記載される示差走査熱量計（DSC）によって測定される、典型的には120°C未満の融解温度（Tm）、及び典型的には1グラム当たり70ジュール（J/g）未満の融解熱（Hf）を有し得る。

【0038】

プロピレン系インターポリマーは、実質的にイソタクチックなプロピレン配列を有する

50

ものとして特徴付けられる、プロピレン／アルファオレフィンインターポリマー（例えば、プロピレン／アルファオレフィンコポリマー）を含み得る。「実質的にイソタクチックなプロピレン配列」は、配列が、0.85を超える、代替形態において0.90を超える、別の代替形態において0.92を超える、及び別の代替形態において0.93を超える¹³C NMRによって測定されるイソタクチックトライアド（mm）を有することを意味する。イソタクチックトライアドは当該技術分野において周知であり、例えば、¹³C NMRスペクトルによって決定される、コポリマー分子鎖中のトライアド単位に関してイソタクチックな配列に言及する、米国特許第5,504,172号及び国際公開第2000/001745号に記載される。

【0039】

例示的なプロピレン／アルファオレフィンインターポリマーは、米国特許第8,609,228号及び同第6,525,157号にさらに記載される。例示的なプロピレン／アルファオレフィンインターポリマーは、商品名VERSIFY（商標）でThe Dow Chemical Companyから、または商品名VISTAMAXX（商標）でExxonMobil Chemical Companyから市販されている。

【0040】

結晶性ブロック複合材料（CBC）

HMA組成物中の結晶性ブロック複合材料の量は、HMA組成物の総重量に基づいて、1重量％～60重量％、5重量％～40重量％、15重量％～30重量％、及び／または20重量％～30重量％である。HMA組成物中のプロピレン系インターポリマー対結晶性ブロック複合材料の比率は、95：5～40：60であり得る。例えば、95：5～50：50、95：5～70：30、90：10～74：26、85：15～74：26、及び／または80：20、74：26である。

【0041】

結晶性ブロック複合材料（CBC）は、結晶性エチレン系ポリマー（CEP）と、結晶性アルファオレフィン系ポリマー（CAOP）と、結晶性エチレンブロック（CEB）及び結晶性アルファオレフィンブロック（CAOB）を有するブロックコポリマーとを含み、CEBはCEPと本質的に同一の組成物であり、CAOBはCAOPと本質的に同一の組成物である。結晶性ブロック複合材料において、アルファオレフィンは、 $C_3-10\alpha$ -オレフィン（例えば、プロピレン及び／またはブチレンであり得る）の群から選択される少なくとも1つであり、アルファオレフィン由来の単位は、90モル％を超えるCAOBを含む。例示的な実施形態において、CAOPは、プロピレン、例えば、90モル％以上のプロピレン由来の単位を含み、あらゆる残りは、エチレン及び／または $C_4-10\alpha$ -オレフィンの群から選択される少なくとも1つに由来し得る。さらに、CAOBがプロピレンを含む場合、CAOPもプロピレンを含む。CEPの量とCAOPの量との間の組成分割は、ブロックコポリマー中の対応するブロック間の組成分割と本質的に同一である。CEB及びCAOBは、硬質セグメント／ブロックと呼ばれ得る。

【0042】

例示的な実施形態において、CAOBは、 $C_3-10\alpha$ -オレフィンのうちの1つであるモノマー由来の単位が、93モル％を超える、95モル％を超える、及び／または96モル％を超える量で存在する、重合アルファオレフィン単位の高度結晶性ブロックを指す。換言すると、CAOB中のコモノマー含有量は、7モル％未満、5モル％未満、及び／または4モル％未満、である。プロピレン結晶化度を有するCAOBは、80℃以上、100℃以上、115℃以上、及び／または120℃以上である対応する融点を有し得る。いくつかの実施形態において、CAOBは、全てまたは実質的に全てのプロピレン単位を含む。CEBは、コモノマー含有量（プロピレンなど）が10モル％以下、0モル％～10モル％、0モル％～7モル％、及び／または0モル％～5モル％である、重合エチレン単位のブロックを指す。換言すると、CEBは、少なくとも90モル％のエチレン、90モル％を超えるエチレン、93モル％を超えるエチレン、及び／または95モル％を超えるエチレンに由来する。そのようなCEBは、75℃以上、90℃以上、及び／または1

10

20

30

40

50

00℃以上であり得る対応する融点を有する。

【0043】

例示的な一実施形態において、CAOBは、 C_{3-10} α -オレフィンのうちの1つであるモノマーが、少なくとも88重量%、及び／または少なくとも90重量%の量で存在する、重合アルファオレフィン単位の高度結晶性ブロックを指し得る。換言すると、CAOB中のモノマー含有量は、10重量%未満である。CEBは、モノマー含有量（プロピレンなど）が10重量%以下である重合エチレン単位のブロックを指し得る。

【0044】

結晶性ブロック複合材料は、従来のランダムコポリマー、ポリマーの物理的ブレンド、及び連続モノマー付加を介して調製されたブロックコポリマーとは区別され得る。結晶性ブロック複合材料は、結晶性ブロック複合材料指数、より良好な引っ張り強度、改善された破壊強度、より微細な形態、改善された光学、及び／またはより低温でのより大きな衝撃強度などの特徴によって、ランダムコポリマーとは、及び物理的ブレンドとは区別され得る。結晶性ブロック複合材料は、分子量分布、レオロジー、せん断減粘、レオロジー比率、及びブロック多分散度によって、連続モノマー付加によって調製されたブロックコポリマーとは区別され得る。結晶性ブロック複合材料の独特な特徴は、ブロックコポリマーの個々のブロックが結晶性であるため、それらが、キシレン分割、溶媒／非溶媒、または昇温溶出分割もしくは結晶化溶出分割などの溶媒または温度による従来の手段によって分割することができないことである。

【0045】

連続プロセスにおいて生成される場合、結晶性ブロック複合材料は、望ましくは1.7～1.5（例えば、1.8～1.0及び／または1.8～1.5）のPDIを持つ。例示的な結晶性ブロック複合材料は、結晶性ブロック複合材料、それらを作製するためのプロセス、及びそれらの分析方法の記述に関して、例えば、米国特許出願公開第2011-0313106号、同第2011-0313108号、及び同第2011-0313108号に記載される。例示的な実施形態において、結晶性ブロック複合材料は、重量平均分子量を数平均分子量で割ったもの（ M_w/M_n ）として定義される、1.0以下、7.0以下、2.0～6.0、3.0～5.0、及び／または4.0～5.0の分子量分布（MWD）を有し得る。

【0046】

結晶性ブロック複合材料ポリマーのアルファオレフィン、プロピレン、1-ブテン、または4-メチル-1-ペンテン、及び1つ以上のモノマーであり得る。例えば、ブロック複合材料は、重合形態で、プロピレン及びエチレン及び／もしくは1つ以上の C_{4-20} α -オレフィンモノマー、ならびに／または1つ以上の追加の共重合性モノマーを含むか、あるいは、それらは、4-メチル-1-ペンテン及びエチレン及び／または1つ以上の C_{4-10} α -オレフィンモノマーを含むか、あるいは、それらは、1-ブテン及びエチレン、プロピレン及び／もしくは1つ以上の C_{5-10} α -オレフィンモノマーならびに／または1つ以上の追加の共重合性モノマーを含む。追加の例示的なモノマーは、ジオレフィン、環状オレフィン、及び環状ジオレフィン、ハロゲン化ビニル化合物、ならびにビニリデン芳香族化合物から選択される。例示的な一実施形態において、モノマーはプロピレンであり、モノマーはエチレンである。

【0047】

結晶性ブロック複合材料ポリマー中のモノマー含有量は、実施例において論じられる結晶性ブロック複合材料指数（CBCI）決定を用いて測定され得る。結晶性ブロック複合材料のCBCIは、0超～1.0未満である。例えば、CBCIは、0.2～0.99、0.3～0.99、0.4～0.99、0.5～0.99、0.6～0.99、0.7～0.99、及び／または0.7～0.85である。例えば、結晶性ブロック複合材料は、0.5～95重量%のCEP、0.5～95重量%のCAOP、及び5～99重量%のブロックコポリマーを含む。例えば、結晶性ブロック複合材料は、0.5～79重量%のCEP、0.5～79重量%のCAOP、及び20～99重量%のブロックコポリマー、

ならびに／または0.5～49重量%のCEP、0.5～49重量%のCAOP、及び50～99重量%のブロックコポリマーを含む。重量パーセントは、結晶性ブロック複合材料の総重量に基づく。CEP、CAOP、及びブロックコポリマーの重量パーセントの合計は、100%に等しい。

【0048】

結晶性ブロック複合材料は、（例えば、第1のピーク及び第2のピークの両方について）90℃を超える T_m （結晶融点）、（例えば、第1のピーク及び第2のピークの両方について）100℃を超える T_m 、（例えば、第1のピーク及び第2のピークの少なくとも一方について）120℃を超える T_m 、ならびに／または（例えば、第1のピーク及び第2のピークの少なくとも一方について）125℃を超える T_m を有し得る。例えば、 T_m は、100℃～250℃、120℃～220℃、及び／または125℃～220℃の範囲内である。例示的な一実施形態に従うと、結晶性ブロック複合材料は、100℃～130℃（例えば、100℃～120℃、100℃～110℃など）の範囲内の第2のピーク T_m 、及び110℃～150℃（例えば、120℃～145℃、130℃～140℃など）の範囲内の第1のピーク T_m を呈し、第2のピーク T_m は第1のピーク T_m 未満である。

10

【0049】

ブロック複合材料及び結晶性ブロック複合材料のMFR（メルトフローレート）は、0.1～1000 dg/分（230℃/2.16 kg）、1～500 dg/分（230℃/2.16 kg）、3～30 dg/分（230℃/2.16 kg）、及び／または5～10 dg/分（230℃/2.16 kg）である。

20

【0050】

結晶性ブロック複合材料は、10,000 g/モル～2,500,000 g/モル、35,000 g/モル～1,000,000 g/モル、50,000 g/モル～300,000 g/モル、50,000 g/モル～200,000 g/モル、及び／または50,000 g/モル～150,000 g/モルの重量平均分子量（ M_w ）を有する。例えば、 M_w は、20 kg/モル～1000 kg/モル、50 kg/モル～500 kg/モル、及び／または80 kg/モル～125 kg/モルであり得る。

【0051】

結晶性ブロック複合材料ポリマーは、付加重合可能モノマーまたはモノマーの混合物を、付加重合条件下で、少なくとも1つの付加重合触媒、少なくとも1つの共触媒、及び鎖シャットリング剤を含む組成物と接触させることを含むプロセスによって調製され得、該プロセスは、定常状態の重合条件下で動作する2つ以上の反応器における、またはプラグ流動重合条件下で動作する1つの反応器の2つ以上の帯域における、区別されるプロセス条件下での、少なくともいくつかの成長するポリマー鎖の形成によって特徴付けられる。「シャットリング剤」という用語は、重合条件下で、少なくとも2つの活性触媒部位間のポリメリル交換を引き起こすことができる化合物または化合物の混合物を指す。すなわち、ポリマー断片の移動は、活性触媒部位のうちの1つ以上の両方向で生じる。シャットリング剤とは対照的に、「連鎖移動剤」は、ポリマー鎖成長の停止を引き起こし、成長するポリマーが触媒から移動剤へ1回限り移動することになる。好ましい一実施形態において、ブロック複合材料及び結晶性ブロック複合材料は、最も可能性の高い分布のブロック長を持つわずかなブロックポリマーを含む。

30

40

【0052】

ブロック複合材料及び結晶性ブロック複合材料の生成において好適なプロセスは、例えば、2008年10月30日に公開された米国特許出願公開第2008/0269412号に見出すことができる。具体的には、重合は、連続重合、好ましくは連続溶液重合として望ましく実施され、これらの重合では、触媒成分、モノマー、ならびに任意に、溶媒、アジュバント、スカベンジャー、及び重合助剤が1つ以上の反応器または帯域に連続的に供給され、ポリマー生成物がそこから連続的に除去される。この文脈において使用される「連続的」及び「連続的に」という用語の範囲内にあるのは、規則的または不規則な小間隔で断続的な反応体の添加及び生成物の除去が存在するため、経時的に、プロセス全体が

50

実質的に連続的であるプロセスである。第1の反応器もしくは帯域を含む重合中の任意の点で、第1の反応器の出口もしくは出口の少し手前で、あるいは第1の反応器もしくは帯域と第2または任意の後続の反応器もしくは帯域との間で、鎖シャトルリング剤（複数可）が添加され得る。モノマー、温度、圧力の差異、または連続して接続された少なくとも2つの反応器もしくは帯域間の重合条件の他の差異のために、コモノマー含有量、結晶化度、密度、立体規則性、位置規則性、または他の化学的もしくは物理的差異などの、同一分子内の異なる組成物のポリマーセグメントが、異なる反応器または帯域内で形成される。各セグメントまたはブロックのサイズは、連続ポリマー反応条件によって決定され、好ましくは最も可能性の高い分布のポリマーサイズである。

【0053】

2つの反応器または帯域内で、結晶性エチレンブロック（CEB）及び結晶性アルファオレフィブロック（CAOB）を有するブロックポリマーを生成する場合、第1の反応器もしくは帯域内でCEBを、第2の反応器もしくは帯域内でCAOBを生成すること、または第1の反応器もしくは帯域内でCAOBを、第2の反応器もしくは帯域内でCEBを生成することが可能である。新鮮な鎖シャトルリング剤を添加して、第1の反応器または帯域内でCEBを生成することがより有利であり得る。CEBを生成する反応器または帯域内での増加したレベルのエチレンの存在は、CAOBを生成する帯域または反応器内でも、その反応器または帯域内で、一層高い分子量をもたらし得る。新鮮な鎖シャトルリング剤は、CEBを生成する反応器または帯域内のポリマーのMWを低減するため、CEBセグメント長とCAOBセグメント長との間のより良好な全体的バランスをもたらす。

【0054】

反応器または帯域を連続で操作する場合、一方の反応器がCEBを生成し、他方の反応器がCAOBを生成するように、多様な反応条件を維持することが必要である。第1の反応器から第2の反応器への（連続）キャリアオーバー、または溶媒及びモノマー再循環系を通して第2の反応器から第1の反応器へと戻るエチレンのキャリアオーバーは、好ましくは最小化される。このエチレンを除去するための多くの可能な単位操作が存在するが、エチレンは高級アルファオレフィンよりも揮発性であるため、1つの簡便な方法は、CEBを生成する反応器の流出物の圧力を低減し、エチレンをフラッシュオフさせることによるフラッシュステップを通して、未反応のエチレンの大半を除去することである。例示的なアプローチは、追加の単位操作を回避し、高級アルファオレフィンに対してより一層大きな反応性のエチレンを利用して、CEB反応器にわたるエチレンの変換率を100%に近づけるようにすることである。反応器にわたる全体的モノマー変換は、アルファオレフィン変換率を高レベル（90～95%）で維持することによって制御することができる。

【0055】

結晶性ブロック複合材料からのための使用のための例示的な触媒及び触媒前駆体としては、例えば、国際公開第2005/090426号に開示されるものなどの金属錯体が挙げられる。他の例示的な触媒は、米国特許公開第2006/0199930号、米国第2007/0167578号、及び米国第2008/0311812号；米国特許第7,355,089号；国際公開第2009/012215号にも開示される。

【0056】

粘着付与剤

HMA組成物は、任意に、粘着付与剤を含む。粘着付与剤は、90℃、または93℃、または95℃、または97℃、または100℃、または105℃、または110℃～120℃、または130℃、または140℃、または150℃の（ASTM E28に従って測定される）環球軟化温度を有し得る。粘着付与剤は、粘弾性特性（例えば、タンデルタ）、レオロジー的特性（例えば、粘度）、粘着性（例えば、くっつく能力）、感圧性、及び湿潤特性などのHMA組成物の特性を変更し得る。いくつかの実施形態において、粘着付与剤は、組成物の粘着性を改善するために使用される。他の実施形態において、粘着付与剤は、組成物の粘度を低減するために使用される。特定の実施形態において、粘着付与剤は、被着材の表面を浸潤し、かつ／または被着材の表面への接着力を改善するために使

用される。

【0057】

本明細書に開示される組成物に好適な粘着付与剤は、室温で固形、半固形、または液体であり得る。粘着付与剤の非限定的な例としては、(1)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、二量化ロジン、及び重合ロジン)、(2)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スリトールエステル、及びロジンのフェノール変性ペンタエリスリトールエステル)、(3)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／テルペン及びアルファメチルスチレン／テルペン)、(4)ポリテルペン樹脂及び水素化ポリテルペン樹脂、(5)フェノール変性テルペン樹脂及びこれらの水素化誘導体(例えば、酸性媒体中で、二環式テルペン及びフェノールの縮合から生じる樹脂生成物)、(6)脂肪族または脂環式炭化水素樹脂及びこれらの水素化誘導体(例えば、主にオレフィン及びジオレフィンからなるモノマーの重合から生じる樹脂)、(7)芳香族炭化水素樹脂及びこれらの水素化誘導体、(8)芳香族変性脂肪族または脂環式炭化水素樹脂及びこれらの水素化誘導体、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。粘着付与剤が存在するそれらの実施形態において、HMA組成物中の粘着付与剤の量は、HMA組成物の総重量に基づいて、ゼロ超、または1重量%、または5重量%、または10重量%、または15重量%、または20重量%、または25重量%、または30重量%～35重量%、または40重量%、または45重量%、または50重量%、または55重量%、または60重量%、または65重量%、かつ最大70重量%までであり得る。粘着付与剤の量は、0重量%～70重量%(例えば、5重量%～60重量%、10重量%～50重量%、15重量%～40重量%など)である。

【0058】

一実施形態において、粘着付与剤は、脂肪族、脂環式、及び芳香族炭化水素ならびに変性炭化水素及び水素化バージョンと、テルペンならびに変性テルペン及び水素化バージョンと、ロジンならびにロジン誘導体及び水素化バージョンと、これらの粘着付与剤のうちの2つ以上の混合物とを含む。これらの粘着付与樹脂は、70℃～150℃の環球軟化点を有し、典型的には、350°F(177℃)で、ブルックフィールド粘度計を用いて測定される、2000センチポアズ以下の粘度を有する。これらはまた、異なる水素化レベルまたは飽和レベルでも入手可能であり、これは別の一般に使用される用語である。有用な例としては、Eastman Chemical Coから入手可能なEASTOTAC(商標)H-100、H-115、及びH-130が挙げられ、これらは、それぞれ、100℃、115℃、及び130℃の軟化点を有する、部分的に水素化した脂環式の石油炭化水素樹脂であると考えられる。これらは、異なるレベルの水素化を示すE等級、R等級、L等級、及びW等級で入手可能であり、Eが最も水素化されておらず、Wが最も水素化されていると考えられる。E等級は15の臭素価を有すると考えられ、R等級は5の臭素価を有すると考えられ、L等級は3の臭素価を有すると考えられ、W等級は1の臭素価を有すると考えられる。Eastman Chemical Co.製のEASTOTAC(商標)H-142Rは、140℃の軟化点を有すると考えられる。

【0059】

他の有用な粘着付与樹脂としては、部分的に水素化した脂肪族石油炭化水素樹脂であると考えられるESCOREZ(商標)5300、5400、及び5637、ならび部分的に水素化した芳香族変性石油炭化水素樹脂であると考えられるESCOREZ(商標)5600(全てExxonMobilから入手可能)と、Goodyear Chemical Co.から入手可能な脂肪族、芳香族石油炭化水素樹脂であると考えられるWINGTACK(商標)Extraと、Hercules, Inc.から入手可能な部分的に水素化した脂環式石油炭化水素樹脂であると考えられるHERCOLITE(商標)2100と、Cray Valley製の炭化水素樹脂であると考えられるNORSOLEN

E（商標）と、Arakawa Europe GmbHから入手可能な無色透明の水素化炭化水素樹脂であると考えられるARKON（商標）と、が挙げられる。

【0060】

一実施形態において、粘着付与剤としては、オレフィン及びジオレフィン（例えば、ExxonMobil Chemical Company（Houston, Tex.）製のESCOREZ（商標）1310LC、ESCOREZ（商標）2596、またはEastman Chemical Company（Kingsport, Tenn.）製のPICCOTAC（商標）1095、PICCOTAC（商標）9095からなるモノマーの重合から生じる樹脂などの脂肪族炭化水素樹脂、及びこれらの水素化誘導体、脂環式石油炭化水素樹脂及びこれらの水素化誘導体（例えば、ExxonMobil製のESCOREZ（商標）5300及び5400シリーズ、Eastman Chemical Company製のEASTOTAC（商標）樹脂）が挙げられる。いくつかの実施形態において、粘着付与剤としては、水素化環状炭化水素樹脂（例えば、Eastman Chemical Company製のREGALLREZ（商標）及びREGALLITE（商標）樹脂）が挙げられる。

10

【0061】

一実施形態において、粘着付与剤は、シラングラフト化非結晶性ポリアルファオレフィンまたはシラングラフト化エチレン/ α -オレフィンマルチブロックコポリマーのいずれかのシラノール基が反応する基を含まない。

【0062】

ワックス及び／または油

HMA組成物は、任意に、ワックス及び／または油（すなわち、ワックス及び／または油）の群から選択される少なくとも1つを含む。ワックス及び／または油は、HMA組成物の溶融粘度を低減するために使用される。油は可塑剤であり得る。ワックスの非限定的な例としては、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、副生成物のポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、酸化フィッシャー・トロプシュワックス、ならびにヒドロキシステアラミドワックス及び脂肪アミドワックスなどの官能化ワックスが挙げられる。油の非限定的な例としては、鉱物系油、石油系油、グリセロールトリヒドロキシオレートなどの官能化油、野菜油、脂肪油、当該技術分野において既知である他の可塑油、及びこれらの混合物が挙げられる。例示的な油は、芳香族含有量が低く、性質がパラフィン性またはナフテン性である、炭化水素油である。

20

30

【0063】

ワックス及び／または油の量は、HMA組成物の総重量に基づいて、ゼロ超から、または1重量%、または5重量%、または10重量%、または15重量%、または20重量%、または25重量%、または30重量%、かつ最大40重量%までである。HMA組成物中に存在するワックス及び／または油の量は、0重量%～40重量%であり得る。例えば、ワックス及び／または油の量は、HMA組成物の総重量の1重量%～30重量%、5重量%～30重量%、15重量%～25重量%などである。

【0064】

添加剤及び充填剤

HMA組成物は、任意に、（粘着付与剤、ワックス、及び油とは異なり、別個である）1つ以上の添加剤及び／または充填剤を含み得る。添加剤の非限定的な例としては、可塑剤、熱安定剤、光安定剤（例えば、UV光安定剤及び吸収剤）、光学的増白剤、帯電防止剤、潤滑剤、酸化防止剤、触媒、レオロジー改質剤、殺生物剤、腐食防止剤、脱水剤、有機溶媒、着色剤（例えば、色素及び染料）、界面活性剤、アンチブロック剤、造核剤、難燃剤、ならびにこれらの組み合わせが挙げられる。充填剤の非限定的な例としては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック、アルミノシリケート、粘土、ゼオライト、セラミックス、雲母、二酸化チタン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。添加剤及び／または充填剤の種類及び量は、HMA組成物の製造、保

40

50

管、使用、及び／または経済性を最大化するように選択される。

【0065】

例えば、HMA組成物は、当該技術分野において既知である造核剤などの造核剤を含み得る。例えば、HMA組成物は、カルボン酸塩（安息香酸ナトリウムを含む）、タルク、ホスフェート、金属—シリケート水和物、ジベンジリデンソルビトールの有機誘導体、ソルビトールアセタール、有機ホスフェート塩、及びこれらの組み合わせなどの造核剤を除外し得る。造核剤の他の非限定的な例としては、3：2，4—ジ—p—メチル—ジベンジリデンソルビトールが挙げられる。

【0066】

例えば、HMA組成物は酸化防止剤を含んでもよく、ここで、酸化防止剤とは、ポリマーの加工中に生じ得る酸化を最小化するために使用され得る化学化合物の種類または分類を指す。この用語はまた、ヒドロカルビルを含む酸化防止剤の化学的誘導体も含む。この用語は、酸化防止剤の記述において後述されるように、結合剤または改変剤単独の場合と比較して、カップリング剤（改変剤）と適切に組み合わせた場合、相互作用して修正されたラマンスペクトルを呈する複合体を形成する、化学化合物をさらに含む。酸化防止剤の量は、HMA組成物の総重量に基づいて1重量%未満であり得る。

【0067】

HMA組成物は、（例えば、油と同一であるか、またはそれとは異なる）可塑剤を含み得る。可塑剤は、押出性、柔軟性、加工性、及び／または伸縮性を改善するために添加され得る有機組成物であり得る。可塑剤は、周囲温度で液体または固形のいずれかであり得る。例示的な液体可塑剤としては、炭化水素油、ポリブテン、液体粘着付与樹脂、及び液体エラストマーが挙げられる。可塑剤油は主に、芳香族含有量が低く、性質がパラフィン性またはナプテン性である、炭化水素油である。可塑剤油は、揮発性が低くても、透明であっても、かつ可能な限り少ない色及び匂いを有してもよい。他の例示的な可塑剤としては、オレフィンオリゴマー、低分子量ポリマー、野菜油及びこれらの誘導体、ならびに同様の可塑液体が挙げられる。

【0068】

HMA組成物

一実施形態において、HMA組成物は、組成物の重量に基づいて、重量パーセントで、

(A) (i) 10～90重量%（例えば、20～80及び／または30～70重量%）のランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーであって、7重量%以上（例えば、10重量%以上及び／または12重量%以上）の C_2 及び／または C_{4-10} α -オレフィンモノマー含有量、(ii) 4以下（例えば、3.5以下及び／または3以下）のMW、(iii) 0.90 g/cc以下（例えば、0.89 g/cc以下及び／または0.88 g/cc以下）の密度、ならびに(iv) 30 g/10分以上（例えば、40 g/10分以上及び50 g/10分以上）のMFRを有する、ランダムまたは均質プロピレン系インターポリマーと、

(B) 1～60重量%（例えば、10～30重量%及び／またはそれ以上、15～25重量%の結晶性ブロック複合材料であって、(1) 90モル%以上（例えば、92モル%以上及び／またはより好ましくは95モル%以上）のエチレン由来の単位を含み、かつ残りの単位がプロピレンなどの C_2 及び／または C_{4-10} α -オレフィンに由来する、10～90重量%（例えば、20～80重量%及び／または30～70重量%）の結晶性エチレンブロック、ならびに(2) 90モル%以上（例えば、93モル%以上及び90モル%以上）のエチレン由来の単位を含み、残りがプロピレンなどの C_{3-10} α -オレフィンに由来する、10～90重量%（例えば、20～80重量%及び／または30～70重量%）の結晶性アルファオレフィンブロックを含む、結晶性ブロック複合材料と、を含む。

【0069】

HMA組成物は、HMA組成物の総重量に基づいて0～70重量%の少なくとも1つの粘着付与剤を含み得る。例えば、（含まれる場合）粘着付与剤の量は、HMA組成物の総

重量に基づいて、5重量%～70重量%、10重量%～50重量%、20重量%～40重量%、及び／または30重量%～40重量%であり得る。例示的な一実施形態において、HMA組成物は、30重量%～40重量%の粘着付与樹脂を含む。HMA組成物は、0～40重量%のワックス及び／または油を含み得る（ワックス及び／または油の合計重量は、0～40重量%である、など）。例えば、（含まれる場合）ワックス及び／または油の量は、HMA組成物の総重量に基づいて、5重量%～40重量%、10重量%～35重量%、15重量%～30重量%、及び／または20重量%～30重量%であり得る。例示的な一実施形態において、HMA組成物は、20重量%～30重量%のワックスを含む。HMA組成物は、0重量%～5重量%の酸化防止剤などの他の添加剤を含み得る。例えば、HMA組成物は、0.1重量%～2重量%の酸化防止剤を含み得る。

10

【0070】

HMAは、溶融物として接着結合される部品上に適用される接着剤であり、それらが冷却し、凝固するにつれ硬化する。HMA組成物は、非解決系接着剤であるように、ある溶媒を除外し得る。HMA組成物は、ブロック複合材料系高溶融粘度かつ高メルトフローインデックス接着剤組成物であり得る。

【0071】

HMA組成物は、溶融ブレンドされ、既知のHMA組成物と同一の様式で使用され得る。この組成物の溶融ブレンドは、当業者にとって既知である標準的手段によってもたすことができる。配合機器の例は、BANBURY（商標）またはBOLLING（商標）混合機などの内部バッチ混合機である。あるいは、FARREL（商標）連続混合機、COPERION（商標）二軸スクリュ混合機、またはBUSS（商標）混練連続押出機などの連続単軸もしくは二軸スクリュ混合機が使用されてもよい。成分は、混合物を完全に均質化するのに十分な温度かつ時間で混合される。利用される混合機の種類及び混合機の動作条件は、粘度、体積抵抗率、及び押出された表面の滑らかさなどの組成物の特性に影響を与える。ペレット化または造粒などのあらゆる仕上げ操作前に、HMAとCBCとを溶融ブレンドすることが好ましい。

20

【0072】

一実施形態において、プロセスは、プロピレン系インターポリマーと、結晶性ブロック複合材料と、任意に、ワックス及び／または油との溶融ブレンドを、均質化に供し、溶融ブレンドの溶融粘度を低減することを含む。さらなる一実施形態において、プロセスは、溶融ブレンドの溶融粘度を10%～40%低減することを含む。均質化ステップは、溶融ブレンドを高圧均質化に供することを含み得る。高圧均質化は、高圧ホモジナイザーを利用する。

30

【0073】

本明細書で使用される場合、「高圧ホモジナイザー」（またはHPH）は、少なくとも100バールの静水圧を流体物質に適用し、続いて、制限された流量をその流体に課す装置である。HPHは、溶融状態（ポリマー溶融物）または別様に流動可能な状態で、プロピレン系インターポリマーと、結晶性ブロック複合材料と、任意に、ワックス及び／または油とを配置することを含む。圧力ポンプは、典型的には100バール～2000バールの高圧下で、得られるポリマー溶融物をHPHの弁領域に送達する。弁領域において、均質化間隙が弁座と弁との間に存在する。均質化間隙は、弁座と弁との間の微小空間である。ポリマー溶融物が均質化間隙を通して流動し、かつそこを出ると、速度の急速な増加が圧力の急速な減少と同時に生じる。均質化間隙における強力なエネルギー放出は、オレフィン系ポリマーの個々の鎖を切断する乱流及び局所圧力を引き起こす。インパクトリングは、均質化間隙のすぐ下流にあっても、またはなくてもよい。インパクトリングによるポリマー溶融物の衝突は、均質化間隙を出るポリマー溶融物にさらなる乱流を与える。特定の理論によって束縛されないが、以下の現象、高い静水圧、せん断応力、キャビテーション、乱流、衝突、及び温度上昇のうちの1つ、いくつか、または全部がHPH中で生じ、かつポリマー溶融物の粘度低減に寄与すると考えられる。

40

【0074】

50

H P Hは、２段階高圧ホモジナイザーであり得る。第１段階は、上記のような圧力ポンプ及び弁領域を含む。第２段階は、キャビテーションを低減し、かつ乱流を増加させるために、第１段階よりも１０％～２０％少ない圧力を利用する、第２の圧力ポンプ及び第２の弁領域を含む。

【００７５】

H P Hは、１０％、または１５％、または２０％、または２５％～３０％、または３５％、または４０％、ポリマー溶融物の溶融粘度を低減し得る。溶融粘度の低減は、均質化前のポリマー溶融物の初期溶融粘度に基づく。粘度が低減したポリマー溶融物は、次の処理段階への移動のためにH P Hのチャンネルを通じて進む。一実施形態において、プロセスは、２５００ c P～２０，０００ c Pの溶融粘度を有するポリマー溶融物を、高圧ホモジナイザーに導入することを含む。プロセスは、ポリマー溶融物を高圧均質化に供し、１５００ c P～１２，０００ c Pの溶融粘度を有するポリマー溶融物を形成することを含む。一実施形態において、プロセスは、８００ c P～３５００ c Pの溶融粘度を有する配合されたホットメルトポリマー組成物を、高圧ホモジナイザーに導入することを含む。プロセスは、配合されたホットメルトポリマー組成物を高圧均質化に供し、４８０ c P～２１００ c Pの溶融粘度を有するホットメルトポリマー組成物を形成することを含む。

【００７６】

本H M A組成物は、様々な基材を結合するのに有用である。一実施形態において、第１の基材と、第２の基材と、第１の基材と第２の基材との間にあり、それらと接触する接着剤層とを含む物品。接着剤層は、本H M A組成物を含む。H M A組成物は、上記のような任意のH M A組成物であり得る。一実施形態において、接着剤層は、０．５ M P aを超えるラップせん断強度で第１の基材と第２の基材とを結合する。さらなる一実施形態において、接着剤層は、０．５ M P a超～１．５ M P aのラップせん断強度で第１の基材と第２の基材とを結合する。ラップせん断強度は、I S O 4 5 8 7に従って測定される。結果は、m e g a P a s c a l、またはM P aで報告される。

【００７７】

第１の基材は、第２の基材と同一の材料であってもよい。あるいは、第２の基材は、とは異なる材料であってもよい。第１の基材及び第２の基材に好適な材料の非限定的な例としては、金属（鋼、アルミニウム）金属箔、木材、ガラス、ポリマー材料（ポリオレフィン、アクリロニトリルブタジエンスチレン（A B S）、熱可塑性物質、エラストマー、ポリカーボネート、ポリウレタンなど）、塩化ポリビニル、フォーム／フォーム積層体、布（織布、不織布、天然、合成）、織物、紙、ならびにこれらの任意の組み合わせが挙げられる。不織集合体接着剤について、例えば、乳幼児用及び大人用おむつ、衛生用ナプキン、失禁パッド、ベッドパッド、女性用パッド、及びパンティライナーなどの衛生物品の製造のために。

【００７８】

一実施形態において、第１の基材は強固な材料を含み、第２の基材は柔軟な材料を含む。「強固な材料」とは、印加される力に応答する変形耐性がある材料である。本明細書で使用される場合、「柔軟な材料」とは、前述の強固な材料よりも変形に対して弱い耐性を有する材料である。換言すると、柔軟な材料は、強固な材料と比較してより大きな従順性または柔軟性を呈する。

【００７９】

一実施形態において、第１の基材は強固な材料を含み、第２の基材は強固な材料を含む。接着剤層は、０．５ M P aを超、または０．５ M P a超～１．５ M P aのラップせん断強度で、第１の強固な材料を第２の強固な材料に結合するか、または別様に接着する。

【００８０】

一実施形態において、第１の基材は強固な材料を含み、第２の基材は柔軟な材料を含む。接着剤層は、０．５ M P aを超、または０．５ M P a超～１．５ M P aのラップせん断強度で、強固な材料を柔軟な材料に結合するか、または別様に接着する。

【００８１】

一実施形態において、第1の基材は柔軟な材料を含み、第2の基材は柔軟な材料を含む。接着剤層は、0.5 MPaを超、または0.5 MPa超～1.5 MPaのラップせん断強度で、第1の柔軟な材料を柔軟な第2の材料に結合するか、または別様に接着する。

【実施例】

【0082】

試験方法

密度を、ASTM D-792に従って測定する。結果は、1立方センチメートル当たりグラム(g)、またはg/ccで報告される。

【0083】

メルトインデックス(I₂)を、ASTM D-1238(190℃、2.16 kg)に従って測定する。結果は、グラム/10分で報告される。 10

【0084】

メルトフローレート(MFR)を、ASTM D-1238(230℃、2.16 kg)に従って測定する。結果は、グラム/10分で報告される。

【0085】

分子量分布(MWD)を、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)に従って測定する。具体的には、従来のGPC測定を使用して、ポリマーの重量平均(M_w)分子量及び数平均(M_n)分子量を決定し、(M_w/M_nとして計算される)MWDを決定する。試料を、高温GPC装置(Polymer Laboratories, Inc. モデルPL220)で分析する。この方法は、水力学的体積の概念に基づく周知の一般的較正法を採用し、較正は、140℃のシステム温度で動作する4つのMixed A 20 μmカラム(Agilent(以前はPolymer Laboratory Inc.)製のPL gel Mixed A)とともに、狭ポリスチレン(PS)標準物質を用いて実施される。試料を、1, 2, 4-トリクロロベンゼン溶媒中「2 mg/mL」の濃度で調製する。流量は1.0 mL/分であり、注入サイズは100マイクロリットルである。 20

【0086】

論じられるように、分子量決定は、それらの溶出体積と組み合わせて、(Polymer Laboratories製の)狭分子量分布ポリスチレン標準物質を使用することによって推定される。等価ポリエチレン分子量は、(Journal of Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 6, (621) 1968においてWilliams and Wardによって記載される)ポリエチレン及びポリスチレンの適切なマーク・ホーウィंक係数を用いて、以下の方程式を導出することによって決定される。 30

【0087】

$M_{\text{ポリエチレン}} = a * (M_{\text{ポリスチレン}})^b$ 。

【0088】

この方程式において、(Williams and Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968)において記載されるように) $a = 0.4316$ であり、 $b = 1.0$ である。ポリエチレン等価分子量計算は、VISCOTEK TriSECソフトウェアバージョン3.0を用いて実行される。 40

【0089】

ポリプロピレン(Th. G. Scholte, N. L. J. Meijerink, H. M. Schoffeleers, and A. M. G. Brands, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3763-3782 (1984))及びポリスチレン(E. P. Otocka, R. J. Roe, N. Y. Hellman, P. M. Muglia, Macromolecules, 4, 507 (1971))に関して報告されたマーク・ホーウィंक係数を用いて、以下の方程式を使用することによって、各PS標準物質の等価ポリプロピレン分子量を計算した。

【0090】

【数 1】

$$M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}},$$

【0091】

式中、 M_{PP} は、PP 等価 MW であり、 M_{PS} は、PS 等価 MW であり、PP 及び PS に関するマーク・ホーウィंक係数のログ K 及び a 値は、以下に列挙される。

【0092】

10

〔表〕

ポリマー	a	ログK
ポリプロピレン	0.725	-3.721
ポリスチレン	0.702	-3.900

【0093】

溶出体積の関数として 4 次多項式フィットを用いて、対数分子量較正を生成した。数平均及び重量平均分子量を以下の方程式に従って計算した。

【0094】

20

【数 2】

$$M_n = \frac{\sum^i w f_i}{\sum^i (w f_i / M_i)} \quad (2), \quad M_w = \frac{\sum^i (w f_i * M_i)}{\sum^i (w f_i)} \quad (3),$$

【0095】

式中、 $w f_i$ 及び M_i はそれぞれ、溶出成分 i の重量分率及び分子量である。

【0096】

例えば、図 1～7 を参照すると、示差走査熱量計 (DSC) を使用して、ポリマー (例えば、エチレン系 (PE) ポリマー) 中の結晶化度を測定する。約 5～8 mg のポリマー試料を計量し、DSC パンに配置する。蓋をパン上に圧着して、密閉雰囲気を実にする。試料パンを DSC のセル内に配置し、次いで約 10℃/分の速度で、PE の場合、180℃ (ポリプロピレンまたは「PP」の場合、230℃) の温度まで加熱する。試料を、この温度で 3 分間保つ。次いで、試料を 10℃/分の速度で、PE の場合、-60℃ (PP の場合、-40℃) まで冷却し、この温度で 3 分間等温的に保つ。次いで、試料を 10℃/分の速度で、完全に溶融するまで加熱する (第 2 の熱)。結晶化度の割合を、第 2 の熱曲線から決定した融解熱 (H_f) を、PE の場合、292 J/g (PP の場合、165 J/g) の理論的融解熱で除し、この数に 100 を乗じて算出する (例えば、結晶化度 % = ($H_f / 292 \text{ J/g}$) × 100 (PE の場合))。

30

【0097】

40

特に指定のない限り、各ポリマーの溶融点 (複数可) (T_m) を第 2 の熱曲線 (ピーク T_m) から決定し、結晶化温度 (T_c) を第 1 の冷却曲線 (ピーク T_c) から決定する。

【0098】

ホモポリマーポリプロピレンの融解温度測定は、DSC を使用して、融点を決定する。直線ベースラインに関する最大熱流量での温度を、融点として使用する。直線ベースラインを、(ガラス転移温度を超える) 溶融開始から溶融ピークの終了までで構築する。温度を 10℃/分で室温から 200℃まで上昇させ、200℃で 5 分間維持し、10℃/分で 0℃まで低下させ、0℃で 5 分間維持し、次いで、温度を 10℃/分で 0℃から 200℃まで上昇させ、この第 2 の加熱サイクルからデータを取得する。

【0099】

50

高温熱勾配相互作用クロマトグラフィー測定は、市販の結晶化溶出分割装置 (C E F) (P o l y m e r C h a r, S p a i n) を使用するを使用して、高温熱勾配相互作用クロマトグラフィー (H T - T G I C、または T G I C) 測定を実施する (C o n g, e t a l., M a c r o m o l e c u l e s, 2011, 44 (8), 3062-3072)。単一の H y p e r c a r b カラム (100×4.6 mm、部品番号 35005-104646、T h e r m o S c i e n t i f i c) を分離に使用する。27ミクロンのガラスビーズ (カタログ番号 G L 01918/20-27um、M O - S C I S p e c i a l t y P r o d u c t s, L L C, R o l l a, M O, U S A) で充填された、3インチの長さを有する「1/4インチ×3/16インチの I D」ステンレス鋼カラムを、C E F 装置の頂部オープン上、I R 検出器の前に設置する。実験パラメータは、150℃の頂部オープン/移動ライン/針温度、160℃の溶解温度、2の溶解攪拌設定、0.400 mL の試料充填体積、15秒間のポンプ安定時間、0.500 mL / m の洗浄カラムのポンプ流量、0.300 mL / 分のカラム充填のポンプ流量、150℃の安定温度、3.0分間の安定時間 (前、カラムへの充填前)、1.0分間の安定時間 (後、カラムに充填した後)、5.0分間の S F (可溶性画分) 時間、3.00℃/分の150℃から30℃までの冷却速度、0.00 mL / 分の冷却プロセス中の流量、2.00℃/分の30℃から150℃までの加熱速度、15分間の150℃での等温時間、0.500 mL / 分の溶出流量、140マイクロリットルの注入ループサイズである。

【0100】

冷却プロセス中の流量は、グラファイトカラムの長さによって調節することができ、全てのポリマー画分は、冷却サイクルの終了時、カラム上にとどまらなくてはならない。

【0101】

試料を、O D C B 中 4.0 mg / m l の濃度 (以下に定義) で、120分間、160℃の P o l y m e r C h a r オートサンプラーによって調製する。シリカゲル 40 (粒径 0.2~0.5 mm、カタログ番号 10181-3、E M D) を、160℃の真空オープン中で使用前に約2時間乾燥させる。2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (1.6グラム、B H T、カタログ番号 B 1378-500 G、S i g m a - A l d r i c h) 及びシリカゲル 40 (5.0グラム) を、2リットルのオルト-ジクロロベンゼン (O D C B、99%無水等級、S i g m a - A l d r i c h) に添加する。この「B H T 及びシリカゲルを含有する O D C B」を、これより「O D C B」と呼ぶ。この O D C B に、乾燥窒素 (N₂) を使用前に1時間注入する。

【0102】

T G I C データを、P o l y m e r C h a r (S p a i n) 「G P C O n e」ソフトウェアプラットフォーム上で処理する。7.0 mL の O D C B を充填した 10 mL バイアル中、約 4~6 mg の E i c o s a n e、14.0 mg のイソタクチックホモポリマーポリプロピレン i P P (3.6~4.0の多分散度、及びポリエチレン当量として報告される 150,000~190,000 ダルトンの分子量 M_w、及び 3.6~4.0の多分散度 (M_w/M_n)、及び以下に明記される方法による 158~159℃での D S C 融解温度)、ならびに 14.0 mg のホモポリマーポリエチレン H D P E (ゼロのコモノマー含有量、ポリエチレン当量として報告される 115,000~125,000 ダルトンの M_w、及び 2.5~2.8の多分散度) の混合物によって、温度較正を実施する。溶解時間は 160℃で2時間である。

【0103】

較正プロセス (E i c o s a n e 溶出物及び H D P E 溶出物の場合 30℃~150℃) は、以下のステップからなる。

(1) 加熱速度に従って、溶出中の等温ステップのそれぞれについて溶出温度を外挿する (図 8 に実証)。

(2) 遅延体積を計算する。I R 測定チャネルクロマトグラム (y 軸) に対応する温度 (x 軸) を移動させて、E i c o s a n e ピーク最大値 (y 軸) が 30.0℃での溶出温度と一致するようにする。遅延体積を、温度差 (30℃-E i c o s a n e ピーク最大値

の実際の溶出温度)をこの方法の加熱速度で除し、次いで溶出流量を乗じて算出する。

(3) この同一の遅延体積調節によって記録された溶出温度を調節する。

(4) 加熱速度を直線スケーリングして、観察されたHDPE基準が150.0℃の溶出ピーク最大温度を有する一方で、Eicosane溶出ピーク最大温度が30.0℃にとどまるようにする。

(5) ポリプロピレンのピーク温度は119.3~120.2℃の範囲内で観察され、これは較正法の検証である。

【0104】

TGICのポリマー試料のデータ処理を、以下に記載する。

【0105】

溶媒ブランク(溶媒リザーバからのODCB)を、ポリマー試料と同一の実験条件で実施する。ポリマー試料のデータ処理は、各検出器チャンネルについての溶媒ブランクの減算、較正プロセスに記載される温度外挿、較正プロセスから決定される遅延体積による温度の補償、及び較正の加熱速度から計算される、30℃~150℃範囲に対する溶出温度軸の調節を含む。

【0106】

クロマトグラム(IR-4検出器の測定チャンネル)は、PolymerChar「GPC One」ソフトウェアと統合される。高溶出温度で、ピークが平坦なベースライン(ブランク減算クロマトグラムがおよそゼロ値)になり、可溶性画分(SF)の高温側で検出器信号の最小または平坦な領域になる場合、可視の差異から直線ベースラインを引く。

【0107】

温度積分上限は、ピークが平坦なベースライン領域(ブランク減算クロマトグラムがおよそゼロ値)になる場合、可視の差異に基づいて確立される。温度積分下限は、ベースラインと可溶性画分を含むクロマトグラムとの交差点に基づいて確立される。

【0108】

可溶性画分(SF)は、34.0℃以下で溶出する材料の重量パーセンテージとして定義される。

【0109】

可溶性画分%として溶出する材料

【0110】

【数3】

$$= 100X \frac{\int_{\text{温度積分下限}}^{34.0} IR - 4dT}{\int_{\text{温度積分下限}}^{\text{温度積分上限}} IR - 4dT}$$

【0111】

高温液体クロマトグラフィーは、わずかな変更をもって、公開される方法に従って行われる(Lee, D.; Miller, M. D.; Meunier, D. M.; Lyons, J. W.; Bonner, J. M.; Pell, R. J.; Shan, C. L. P.; Huang, T. J. Chromatogr. A 2011, 1218, 7173)。2つのShimadzu(Columbia, MD, USA)LC-20ADポンプを使用して、それぞれデカン及びトリクロロベンゼン(TCB)を送達する。各ポンプを、10:1の固定流動分割器(部品番号:620-PO20-HS、Analytical Scientific Instruments Inc., CA, USA)に接続する。分割器は、製造者によると、H₂O中、0.1mL/分で1500psiの圧力低下を有する。両方のポンプの流量を、0.115mL/分に設定する。分割後、デカン及びTCBの両方について、収集された溶媒を30分超秤量することによって決定される微流量は、0.01mL/分である。収集された溶出液の体積を、室温での溶媒の質量及び密度に

10

20

30

40

50

よって決定する。分離のために、微流量をHTLCカラムに送達する。主流動を、溶媒リザーバに送り戻す。50- μ L混合機(Shimadzu)を分割器の後に接続して、Shimadzuポンプからの溶媒を混合する。次いで、混合された溶媒を注入器またはWaters(Milford, MA, USA)GPCV2000のオープン内に送達する。Hypercarb(商標)カラム(2.1 $\times$ 100mm、5 μ m粒径)を、注入器と10口VICI弁(Houston, TX, USA)との間に接続する。弁は、2つの60 μ Lの試料ループを備える。弁を使用して、溶出液を第1の寸法(D1)HTLCカラムから第2の寸法(D2)SECカラムへと連続サンプリングする。Waters GPCV2000のポンプ及びPLgel Rapid(商標)-Mカラム(10 $\times$ 100mm、5 μ m粒径)を、D2サイズ排除クロマトグラフィー(SEC)のためにVICI弁に接続する。接続には、文献(Vander Horst, A.; Schoenmakers, P. J. J. Chromatogra. A 2003, 1000, 693)に記載される対称的な構成を使用する。濃度、組成物、及び分子量を測定するために、二重角光散乱検出器(PD2040、Agilent, Santa Clara, CA, USA)及びIR5推測吸収検出器を、SECカラムの後に接続する。

10

【0112】

HTLCの分離

バイアルを160 $^{\circ}$ Cで2時間、穏やかに振盪することによって、約30mgを8mLのデカン中に溶解させる。デカンは、ラジカルスカベンジャーとして400ppmのBHT(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)を含有する。次いで、試料バイアルを、注入のため、GPCV2000のオートサンプラーに移動させる。オートサンプラー、注入器、Hypercarbカラム及びPLgelカラムの両方、10口VICI弁、ならびにLS検出器及びIR5の両方の温度を、分離を通して140 $^{\circ}$ Cに維持する。

20

【0113】

注入前の初期条件は、以下の通りである。HTLCカラムの流量は、0.01mL/分である。D1 Hypercarbカラム内の溶媒組成は、100%デカンである。SECカラムの流量は、室温で2.51mL/分である。D2 PLgelカラム内の溶媒組成は、100%TCBである。D2 SECカラム内の溶媒組成は、分離を通して変化しない。

30

【0114】

311 μ Lのアリコート試料溶液を、HTLCカラム内に注入する。注入は、以下に記載する勾配を引き起こす。

0~10分まで、100%デカン/0%TCB、

10~651分まで、TCBは、0%TCBから80%TCBまで直線的に増加する。

【0115】

注入はまた、15 $^{\circ}$ 角度(LS15)での光散乱信号、ならびにEZChrom(商標)クロマトグラフィーデータシステム(Agilent)を用いる、IR5検出器からの「尺度」信号及び「メチル」信号(IR_{尺度}及びIR_{メチル})の収集も引き起こす。検出器からのアナログ信号は、SS420Xアナログ-デジタル変換器を通してデジタル信号に変換される。収集周波数は10Hzである。注入はまた、10口VICI弁の切り換えも引き起こす。弁の切り換えは、SS420X変換器からの中継信号によって制御される。弁は、3分毎に切り換えられる。クロマトグラムは、0~651分まで収集される。各クロマトグラムは、651/3=217SECクロマトグラムからなる。

40

【0116】

勾配分離後、0.2mLのTCB及び0.3mLのデカンを使用して、次の分離のためにHTLCカラムを洗浄し、再平衡化する。このステップの流量は0.2mL/分であり、混合機に接続されたShimadzu LC-20 ABポンプによって送達される。

【0117】

HTLCのデータ分析

50

651分間の未加工のクロマトグラムをまず展開して、217SECクロマトグラムをもたらす。各クロマトグラムは、2D溶出体積の単位で0～7.53mLである。次いで、積分限界を設定し、SECクロマトグラムは、スパイク除去、ベースライン補正、及び平滑化を受ける。このプロセスは、従来のSECにおける複数SECクロマトグラムのバッチ分析と同様である。ピークの左側（積分上限）及び右側（積分下限）の両方がゼロとしてベースラインにあることを確実にするために、全てのSECクロマトグラムの合計を目視検査する。さもなければ、積分限界を調節して、プロセスを反復する。

【0118】

1～217の各SECクロマトグラムnはHTLCクロマトグラムにおいてX-Yペアをもたらす、nは分数である。

$$X_n = \text{溶出体積 (mL)} = D1 \text{ 流量} \times n \times t_{\text{切り換え}}$$

式中、 $t_{\text{切り換え}} = 3$ 分は、10口VICI弁の切り換え時間である。

【0119】

【数4】

$$Y_n = \text{信号強度(電位)} = \sum_{\text{ピーク開始}}^{\text{ピーク終了}} IR_{\text{尺度、n}}$$

【0120】

上記の方程式は、例として $IR_{\text{尺度}}$ 信号を使用する。得られたHTLCクロマトグラムは、溶出体積の関数としての、別個のポリマー成分の濃度を示す。正規化 $IR_{\text{尺度}}$ HTLCクロマトグラムを図9に示し、Yは dW/dV によって表わされ、これは溶出体積に関する正規化重量分率を意味する。

【0121】

データのX-Yペアもまた、 $IR_{\text{メチル}}$ 信号及びLS15信号から得られる。 $IR_{\text{メチル}}/IR_{\text{尺度}}$ の比率を使用して、校正後の組成を計算する。LS15/ $IR_{\text{尺度}}$ の比率を使用して、校正後の重量平均分子量(M_w)を計算する。

【0122】

校正は、Lee et al. (同書)の手順に従う。高密度ポリエチレン(HDPE)、イソタクチックポリプロピレン(iPP)、ならびに20.0、28.0、50.0、86.6、92.0、及び95.8重量%Pのプロピレン含有量を有するエチレン-プロピレンコポリマーを、 $IR_{\text{メチル}}/IR_{\text{尺度}}$ 校正のための標準物質として使用する。標準物質の組成を、NMRによって決定する。標準物質を、IR5検出器を有するSECによって送液する。得られた標準物質の $IR_{\text{メチル}}/IR_{\text{尺度}}$ の比率を、それらの組成の関数としてプロットし、校正曲線を得る。

【0123】

HDPE基準を、ルーチンLS15校正に使用する。基準の M_w を、GPCによって、LS検出器及びRI(屈折率)検出器を用いて、104.2kg/モルとして事前決定する。GPCは、GPCにおける標準物質としてNBS1475を使用する。この標準物質は、NISTによる52.0kg/モルの認証値を有する。7～10mgの標準物質を、160℃の8mLのデカン中に溶解させる。溶液を、100%TCB中HTLCカラムに注入する。ポリマーを、0.01mL/分での一定100%TCB下で溶出させる。したがって、ポリマーのピークは、HTLCカラム空隙体積で出現する。校正定数 Ω を、総LS15信号(A_{LS15})及び総 $IR_{\text{尺度}}$ 信号($A_{IR、尺度}$)から決定する。

【0124】

【数5】

$$\Omega = \frac{A_{LS15}}{A_{IR、尺度} M_w}$$

10

20

30

40

50

【0125】

次いで、実験LS15／IR_{尺度}比率を、 Ω を通して M_w に変換する。

【0126】

例として、3つのHTLCクロマトグラムを図9に示す。黒色のクロマトグラムは、比較BCN1（すなわち、CBCN1）のものである。赤色のクロマトグラムは、iPPとTAFMER（商標）P-0280（Mitsui Chemicalsから市販されているエチレン／アルファオレフィンコポリマー生成物）とのブレンドのものである。青色のクロマトグラムは、VERSIIFY（商標）2400（The Dow Chemical Companyから市販されているプロピレン－エチレンコポリマー）とTAFMER（商標）P-0280とのブレンドのものである。破線は、iPP、VERSIIFY（商標）2400、及びTAFMER（商標）P-0280の化学組成対それらの溶出体積の直線回帰適合である。VERSIIFY（商標）2400は2つのピークを有することに留意されたい。主ピークの組成物及び溶出体積を、直線適合に使用する。3つのポリマーは全て、80,000ダルトンを超える M_w を有する。

10

【0127】

微細構造指数推定：ポリマーの吸着系溶媒勾配相互作用クロマトグラフィー（SGIC）分離において、ブロックコポリマーは、同一の化学組成のランダムコポリマーよりも後に溶出する（Brun, Y. ; Foster, P. J. Sep. Sci. 2010, 33, 3501）。具体的には、微細構造指数推定に使用される材料は、2つの画分、すなわち、同一の化学組成のランダムコポリマー及びブロックコポリマーに分けられる。初期溶出画分、すなわち、第1の画分は、ランダムコポリマーの比較的より高い存在を示す。後期溶出成分、すなわち、第2の画分は、ブロックコポリマーの比較的より高い存在を示す。微細構造指数は、

20

【0128】

【数6】

$$\text{微細構造指数} = \frac{1}{\sum_{\text{成分のピーク開始}}^{\text{成分のピーク終了}} \frac{w_n}{\text{成分}_n, \text{ランダム}} \frac{\text{成分}_n, \text{ランダム}}{\text{成分}_n, \text{試料}}}$$

30

【0129】

として定義され、式中、 w_n は画分nの重量分率である。成分_n、ランダムは、直線校正曲線由来の画分の化学組成（重量％P）である（図9中の破線）。曲線は、4.56 mLで0重量％Pに、1.65 mLで100重量％Pに達する。4.56 mLより先の組成は、0重量％Pであるとみなされる。1.65 mLより前の組成は、100重量％Pであるとみなされる。成分_n、試料は、試料から測定される画分の化学組成（重量％P）である。

【0130】

複合材料形成のための材料

40

触媒（[[rel-2', 2'-[（1R, 2R）-1, 2-シクロヘキサンジイルビス（メチレンオキシ-κO）]ビス[3-（9H-カルバゾール-9-イル）-5-メチル[1, 1'-ビフェニル]-2-オラト-κO]]（2-）]ジメチルーハフニウム）、及び実質的に米国特許第5,919,988号の実施例2に開示される、長鎖トリアルキルアミン（Akzo-Nobel, Inc.から市販されているArmeen（商標）M2HT）と、HClと、Li[B（C₆F₅）₄]との反応によって調製される、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレーートのメチルジ（C₁₄₋₁₈アルキル）アンモニウム塩の混合物である、共触媒-1を、Boulder Scientificから購入し、さらに精製することなく使用する。

【0131】

50

C S A - 1 (ジエチル亜鉛または D E Z) 及び共触媒 - 2 (修飾メチルアルモキサン (M M A O)) を、A k z o N o b e l から購入し、さらに精製することなく使用する。

【0132】

溶媒は、E x x o n M o b i l C h e m i c a l C o m p a n y から得ることができる炭化水素混合物 (I S O P A R (登録商標) E) であり、13-X 分子ふるいの床を通して使用前に精製される。

【0133】

結晶性ブロック複合材料 1 (以下の表 1 内 C B C 1)、比較ブロック複合材料造核剤 1 (以下の表 2 内 C B C N 1)、及び比較複合材料造核剤 1 (以下の表 3 内 C C N 1) をそれぞれ、(溶液パイロット施設において) 連続して接続された 2 つの連続攪拌槽反応器 (C S T R) を用いて調製する。各反応器は、液圧的に満たされ、定常状態条件で動作するように設定されている。モノマー、溶媒、触媒、共触媒 - 1、共触媒 - 2、及び C S A - 1 は、複合材料のそれぞれについて表 1、2、及び 3 に概要を述べるプロセス条件に従って、第 1 の反応器へと流動する。次いで、表 1、2、及び 3 に記載される第 1 の反応器の内容物が、連続して第 2 の反応器へと流動する。追加の触媒、共触媒 - 1、及び共触媒 - 2 が、第 2 の反応器に添加される。

【0134】

以下の表 1、2、及び 3 を参照すると、C B C 1、C B C N 1 (比較)、及び C C N 1 (比較) を形成するために、様々なプロセス条件が変化させられる。

【0135】

【表 1】

表1

CBC1を生成するためのプロセス条件

条件	第1の 反応器	第2の 反応器
反応器制御温度(°C)	140. 33	135. 19
溶媒供給量(lb/時)	242. 01	244. 58
プロピレン供給量(lb/時)	47. 08	49. 30
エチレン供給量(lb/時)	5. 46	—
反応器プロピレン濃度(g/L)	2. 00	2. 02
水素供給量(SCCM)	9. 62	9. 88
触媒流量(lb/時)	1. 96	2. 14
触媒濃度(ppm)	29. 91	900. 17
共触媒-1流量(lb/時)	1. 47	2. 16
共触媒-1濃度(ppm)	399. 40	7499. 77
共触媒-2流量(lb/時)	1. 83	0. 30
共触媒-2濃度(ppm)	2686. 20	2686. 20
DEZ流量(lb/時)	0. 64	—
DEZ濃度(ppm)	35985. 2	—

【0136】

【表 2】

表2

CBCN1を生成するためのプロセス条件

条件	第1の 反応器	第2の 反応器
反応器制御温度(℃)	140. 00	115. 54
溶媒供給量(lb/時)	144. 28	359. 67
プロピレン供給量(lb/時)	3. 73	60. 27
エチレン供給量(lb/時)	27. 98	10. 17
反応器プロピレン濃度(g/L)	1. 95	1. 97
水素供給量(SCCM)	9. 61	9. 61
触媒流量(lb/時)	0. 8	0. 5
触媒濃度(ppm)	150. 03	500. 02
共触媒-1流量(lb/時)	0. 81	0. 31
共触媒-1濃度(ppm)	199. 94	7999. 51
共触媒-2流量(lb/時)	1. 43	0. 31
共触媒-2濃度(ppm)	195. 31	14. 97
DEZ流量(lb/時)	1. 50	—
DEZ濃度(ppm)	4496. 93	—

10

20

【0137】

【表 3】

表3

CCN1を生成するためのプロセス条件

条件	第1の 反応器	第2の 反応器
反応器制御温度(℃)	115. 06	115. 09
溶媒供給量(lb/時)	389. 88	114. 55
プロピレン供給量(lb/時)	70. 01	21. 02
エチレン供給量(lb/時)	10. 52	0
反応器プロピレン濃度(g/L)	2. 33	2. 05
水素供給量(SCCM)	9. 62	9. 61
触媒流量(lb/時)	1. 2	0. 5
触媒濃度(ppm)	49. 93	500. 02
共触媒-1流量(lb/時)	1. 61	0. 31
共触媒-1濃度(ppm)	499. 98	7999. 51
共触媒-2流量(lb/時)	0. 8	0. 31
共触媒-2濃度(ppm)	1992. 61	1797. 31
DEZ流量(lb/時)	1. 29	—
DEZ濃度(ppm)	29986. 88	—

30

40

【0138】

上記を参照すると、CBC1は、結晶性ポリエチレンと、結晶性ポリエチレンブロック中に（結晶性エチレン系ポリマー及び結晶性プロピレン系ポリマーに加えて）90重量%

50

のエチレンを有する結晶性イソタクチックポリプロピレンジブロックコポリマーとを含む。C B C N 1 は、30重量%の硬質ブロック及び70重量%の軟質ブロックを有するプロピレンーエチレンブロック複合材料造核剤を含み、硬質ブロックは91重量%のエチレン由来の単位を含み、軟質ブロックは（プロピレン系ポリマー及びエチレン系ポリマーに加えて）15重量%のエチレン由来の単位を含む。C C N 1 は、80重量%の軟質ポリマー及び20重量%の硬質ポリマーを含むプロピレンーエチレン複合材料造核剤であり、軟質ポリマーは14重量%のエチレンを含む。

【0139】

得られるC B C 1、C B C N 1（比較）、及びC C N 1（比較）の測定された特性を、以下の表4に示す。H T L C分離による重量% P Pに関して、結晶性ブロック複合材料は、高温液体クロマトグラフィーによって分離される場合にポリプロピレン画分及びポリエチレン画分を示す傾向がある。

【0140】

【表 4】

表4
CBC1、CBCN1、及びCCN1の特性

実施例	HTLC分離に よる重量%PP	MFR (230℃ ／2. 16kg)	Mw g／モル	Mw／Mn	総重量% C_2	Tm(℃) ピーク1 (ピーク2)	Tc(℃)	溶融 エンタルピー (J／g)	Tg(℃)
CBC1	15. 4	7	103, 570	4. 48	46. 9	133(108)	91. 4	120. 4	*
CBCN1	N／A	17	105, 730	2. 59	37. 7	102	80	41. 9	−31
CCN1	N／A	21	158, 040	2. 56	10. 8	139	71	27. 6	−29

*測定されず

N／A:組成物は、HTLCを介して分離することができない(結晶性ポリプロピレン画分を欠くことを示す)

【0 1 4 1】

C B C 1 に関して、結晶性ブロック複合材料指数（C B C I）は、以下の表 5 に示され

10

20

30

40

50

る方法に基づいて、0.707であると測定される。比較BCN1及び比較CN1について、結晶性ブロック複合材料指数は決定することはできなかった。具体的には、ジブロック中のCEB対CAOBの比率が、結晶性ブロック複合材料全体における結晶性エチレン対結晶性アルファオレフィンの比率と同一であるという仮定の下、CBCIは、結晶性ブロック複合材料中のブロックコポリマーの量の推定を提供する。この仮定は、個々の触媒の動力学、及び本明細書に記載される鎖シャトル触媒作用を介したジブロックの形成のための重合機構についての理解に基づいて、これらの統計学的オレフィンブロックコポリマーについて妥当である。このCBCI分析は、ポリマーがプロピレンホモポリマー（この例ではCAOP）とポリエチレン（この例ではCEP）との単純ブレンドである場合、単離されたPPの量は、未満であることを示す。したがって、ポリエチレン画分は、ポリマーが単純にポリプロピレンとポリエチレンとのブレンドである場合、さもないと存在しない、認識可能な量のプロピレンを含有する。この「超過プロピレン」を説明するために、質量バランス計算を実施して、ポリプロピレン画分及びポリエチレン画分の量、ならびにHTLCによって分離された画分のそれぞれに存在するプロピレン重量%から、CBCIを推定することができる。

【0142】

【表5】

表5

結晶性ブロック複合材料指数(CBCI)決定

ライン番号	変数	供給業者	CBC1
1	全体的C3重量%合計	測定	53.100
2	PPブロック／ポリマー中のC3重量%	測定	99.000
3	PEブロック／ポリマー中のC3重量%	測定	10.000
4	PP重量分率(ブロックまたはポリマー中)	以下の方程式2	0.484
5	PE重量分率(ブロックまたはポリマー中)	1－ライン4	0.516
	HTLC分離の分析		
6	単離PP重量分率	測定	0.142
7	PE画分重量分率	測定	0.858
8	PE画分中のC3重量%	以下の方程式4	45.503
9	PE画分中のPP－ジブロック重量分率	以下の方程式6	0.399
10	PE画分中のPE重量分率	1－ライン10	0.601
11	PE画分中のジブロック重量分率	10／ライン4	0.824
12	結晶性ブロック複合材料指数(CBCI)	以下の方程式7	0.707

【0143】

上記の表5を参照すると、結晶性ブロック複合材料指数(CBCI)は、まず(全ポリマーの)全体的プロピレン／C3重量%をもたらす以下の方程式1に従って、ポリマー中の各成分からプロピレン重量%の合計を決定することによって測定される。この質量バランス方程式を使用して、ジブロックコポリマー中に存在するPP及びPEの量を定量化することができる。この質量バランス方程式を使用して、2成分ブレンド(または、3成分ブレンドもしくはn成分ブレンドに延長される)中のPP及びPEの量も定量化することができる。CBCIについて、PPまたはPEの全体量は、ジブロック中に存在するブロック中、ならびに未結合のPPポリマー及びPEポリマー中に含有される。

$$C3 \text{ 重量 \% 全体} = w_{PP} (C3 \text{ 重量 \% }_{PP}) + w_{PE} (C3 \text{ 重量 \% }_{PE}) \quad \text{方程式 1}$$
式中、

w_{PP} = ポリマー中のPPの重量分率

w_{PE} = ポリマー中のPEの重量分率

C 3 重量%_{P P} = P P 成分またはブロック中のプロピレンの重量パーセント

C 3 重量%_{P E} = P E 成分またはブロック中のプロピレンの重量パーセント

【0144】

プロピレン (C 3) の全体的重量%は、C 1 3 NMR、または全ポリマー中に存在する C 3 の総量を表すいくつかの他の組成物測定から測定されることに留意されたい。P P ブロック中のプロピレン重量% (C 3 重量%_{P P}) は 1 0 0 に設定されるか、またはその D S C 融点、NMR 測定、または他の組成物推定から別様に知られ、その値をその所定の位置に置くことができる。同様に、P E ブロック中のプロピレン重量% (C 3 重量%_{P E}) は 1 0 0 に設定されるか、またはその D S C 融点、NMR 測定、または他の組成物推定から別様に知られ、その値をその所定の位置に置くことができる。

10

【0145】

結晶性ブロック複合材料中の P P 対 P E の比率の計算：方程式 1 に基づいて、方程式 2 を用いて、ポリマー中に測定される総 C 3 の質量バランスからポリマー中に存在する P P の全体的重量分率を計算することができる。あるいは、それはまた、重合中のモノマー及びコモノマー消費の質量バランスからも推定することができる。全体として、これは、それが未結合成分中に存在するか、ジブロックコポリマー中に存在するかにかかわらず、ポリマー中に存在する P P 及び P E の量を表す。従来のブレンドについて、P P の重量分率及び P E の重量分率は、存在する P P ポリマー及び P E ポリマーの個々の量に対応する。結晶性ブロック複合材料について、P P 対 P E の重量分率の比率はまた、この統計学的ブロックコポリマー中に存在する P P 及び P E 間の平均ブロック比率に対応することが仮定

20

【0146】

【数 7】

$$w_{PP} = \frac{C3\text{重量}\%_{\text{全体}} - C3\text{重量}\%_{PE}}{C3\text{重量}\%_{PP} - C3\text{重量}\%_{PE}} \quad \text{方程式2}$$

【0147】

式中、

w_{PP} = 全ポリマー中に存在する P P の重量分率

30

C 3 重量%_{P P} = P P 成分またはブロック中のプロピレンの重量パーセント

C 3 重量%_{P E} = P E 成分またはブロック中のプロピレンの重量パーセント

【0148】

結晶性ブロック複合材料中のジブロックの量を推定するために、方程式 3～5 を適用し、H T L C 分析によって測定される単離された P P の量を使用して、ジブロックコポリマー中に存在するポリプロピレンの量を決定する。H T L C 分析においてまず単離または分離された量は「未結合の P P」を表し、その組成物は、ジブロックコポリマー中に存在する P P 硬質ブロックを代表するものである。方程式 3 の左側に全ポリマーの全体的 C 3 重量%を、方程式 3 の右側に (H T L C から単離された) P P の重量分率及び (H T L C により分離された) P E の重量分率を置換することによって、方程式 4 及び 5 を用いて P E 画分中の C 3 の重量%を計算することができる。P E 画分は、未結合の P P から分離された画分として記載され、ジブロック及び未結合 P E を含有する。単離された P P の組成物は、すでに記載した i P P ブロック中のプロピレン重量%と同一であることが仮定される。

40

$$C 3 \text{ 重量}\%_{\text{全体}} = w_{\text{単離された P P}} (C 3 \text{ 重量}\%_{PP}) + w_{PE - \text{画分}} (C 3 \text{ 重量}\%_{PE - \text{画分}}) \quad \text{方程式 3}$$

【0149】

【数 8】

$$C3\text{重量}\%_{PE\text{-画分}} = \frac{C3\text{重量}\%_{\text{全体}} - w_{\text{単離されたPP}}(C3\text{重量}\%_{PP})}{W_{PE\text{-画分}}} \quad \text{方程式4}$$

【0150】

$$W_{PE\text{-画分}} = 1 - W_{\text{単離されたPP}} \quad \text{方程式5}$$

式中、

 $W_{\text{単離されたPP}} = \text{HTLCから単離されたPPの重量分率}$
 $W_{PE\text{-分率}} = \text{ジブロック及び未結合のPEを含有する、HTLCから分離されたPEの重量分率}$ 10

 $C3\text{重量}\%_{PP} = \text{PP中のプロピレンの重量}\%$ 、これはまたPPブロック中及び未結合のPP中に存在するのと同じの量のプロピレンでもある

 $C3\text{重量}\%_{PE\text{-画分}} = \text{HTLCによって分離されたPE画分中のプロピレンの重量}\%$
 $C3\text{重量}\%_{\text{全体}} = \text{全ポリマー中の全体的プロピレン重量}\%$

【0151】

HTLCからのポリエチレン画分中のC3重量%の量は、「未結合のポリエチレン」中に存在する量を超えるブロックコポリマー画分中に存在するプロピレンの量を表す。ポリエチレン画分中に存在する「追加の」プロピレンを説明するために、この画分中にPPを存在させる唯一の方法は、PPポリマー鎖がPEポリマー鎖に接続されること（さもないければ、それは、HTLCによって分離されたPP画分で単離される）である。したがって、PPブロックは、PE画分が分離されるまで、PEブロックによって吸着されたままとどまる。

 20

【0152】

ジブロック中に存在するPPの量は、方程式6を用いて計算される。

【0153】

【数 9】

$$w_{PP\text{-ジブロック}} = \frac{C3\text{重量}\%_{PE\text{-画分}} - C3\text{重量}\%_{PE}}{C3\text{重量}\%_{PP} - C3\text{重量}\%_{PE}} \quad \text{方程式6}$$
 30

【0154】

式中、

 $C3\text{重量}\%_{PE\text{-画分}} = \text{HTLCによって分離されたPE画分中のプロピレンの重量}\%$ (方程式4)

 $C3\text{重量}\%_{PP} = \text{(すでに定義した) PP成分またはブロック中のプロピレンの重量}\%$
 $C3\text{重量}\%_{PE} = \text{(すでに定義した) PE成分またはブロック中のプロピレンの重量}\%$
 $W_{PP\text{-ジブロック}} = \text{HTLCによってPE画分で分離されたジブロック中のPPの重量分率}$ 40

【0155】

このPE画分中に存在するジブロックの量は、PPブロック対PEブロックの比率が、全ポリマー中に存在するPP対PEの全体的比率と同一であると仮定することによって推定することができる。例えば、全ポリマー中のPP対PEの全体的比率が1：1である場合、ジブロック中のPP対PEの比率も1：1であると仮定される。したがって、PE画分中に存在するジブロックの重量分率は、ジブロック中のPPの重量分率（ $w_{PP\text{-ジブロック}}$ ）に2を乗じたものである。これを計算するための別の方法は、ジブロック中のPPの重量分率（ $w_{PP\text{-ジブロック}}$ ）を、全ポリマー中のPPの重量分率で除することによるものである（方程式2）。

【0156】

全ポリマー中に存在するジブロックの量をさらに推定するために、P E画分中のジブロックの推定量に、H T L Cから測定されたP E画分の重量分率を乗じる。結晶性ブロック複合材料指数を推定するために、ジブロックコポリマーの量を、方程式7によって決定する。C B C Iを推定するために、方程式6を用いて計算されるP E画分中のジブロックの重量分率を（方程式2において計算される）P Pの全重量分率で除し、次いで、P E画分の重量分率を乗じる。C B C Iの値は0～1の範囲であり得、1は100%のジブロックに等しく、ゼロは従来のブレンドまたはランダムコポリマーなどの材料のものである。

【0157】

【数10】

$$CBCI = \frac{w_{PP-ジブロック}}{w_{PP}} \cdot w_{PE-画分} \quad \text{方程式7}$$

10

【0158】

式中、

$w_{PP-ジブロック}$ = H T L CによってP E画分で分離されたジブロック中のP Pの重量分率（方程式6）

w_{PP} = ポリマー中のP Pの重量分率

$w_{PE-画分}$ = ジブロック及び未結合のP Eを含有する、H T L Cから分離されたP Eの重量分率（方程式5）

20

【0159】

上記に論じたように、結晶性ブロック複合材料指数（C B C I）はC B C N 1（比較）については測定することができないため、C B C N 1のそのような微細構造指数は、上記に論じ、以下の表6に示す方法に従って決定される。

【0160】

【表6】

表6

CBCN1の微細構造指数推定*

	組成物ピーク1: 重量%P > 70			組成物ピーク2: 重量%P < 70			微細構造指数
実施例	濃度 重量%	組成物 重量%P	Mw Kg/モル	濃度 重量%	組成物 重量%P	Mw kg/モル	
CBCN1	25.4	87.8	72.4	74.6	49.0	131	1.8

30

*CCN1の微細構造指数は決定することができない

【0161】

プロピレン系インターポリマー形成のための材料

実施例のために、プロピレン/1-オクテンコポリマー（P O 1）（対照1とも呼ばれる）を、単一攪拌槽反応器を用いて調製する。反応器は、液圧的に満たされ、定常状態条件で動作するように設定されている。モノマー、溶媒（I s o p a r（商標）E F l u i dとしてE x x o n M o b i lから市販されている炭化水素溶媒）、触媒、共触媒-1、共触媒-2、及び水素は、以下の表7に概要を述べるプロセス条件に従って、反応器へと流動する。上記に論じる複合材料に関して同一の触媒、共触媒-1、及び共触媒-2を使用して、対照1を形成した。

【0162】

40

【表 7】

表7
対照1のプロセス条件

条件	第1の反応器
反応器制御温度(℃)	110
溶媒供給量(lb/時)	34
プロピレン供給量(lb/時)	5. 23
オクテン供給量(lb/時)	2. 20
反応器プロピレン濃度(g/L)	28. 32
水素供給量(SCCM)	32. 95
触媒流量(lb/時)	0. 14
触媒濃度(ppm)	16. 10
共触媒-1流量(lb/時)	0. 15
共触媒-1濃度(ppm)	122. 57
共触媒2流量(lb/時)	0. 19
共触媒2濃度(ppm)	17. 58

10

20

【0163】

P O 1（対照1）の測定される特性は、以下の通りである。

- (1) コモノマー（すなわち、オクテン）モル分率：0. 110
- (2) コモノマー（すなわち、オクテン）重量%：24. 9重量%
- (3) 密度：0. 862 g/cc
- (4) 融解温度（T_m）：60. 9℃
- (5) ガラス転移温度（T_g）：-21. 7℃
- (6) 170℃でのブルックフィールド粘度：8520 cP
- (7) 数平均分子量（M_n）：20, 532 g/モル
- (8) 重量平均分子量（M_w）：50, 075 g/モル
- (9) 平均モル質量（M_z）：79, 272 g/モル
- (10) 分子量分布（MWD）：2. 4

30

【0164】

実施例ブレンドの材料

A S T M E 2 8に従って測定される、142℃～148℃の範囲の滴点、約60 mPa・sの170℃でのブルックフィールド粘度、及び約0. 90 g/ccの密度を有するメタロセンポリプロピレンワックスであると考えられるL i c o c e n e（登録商標）6102（P P 1）（C l a r i a n tから入手可能）。

【0165】

ポリプロピレンのための二ナトリウムスーエンドービスクロ（2. 2. 1）ヘプタン-2-3-ジカルボキシレート系造核剤であると考えられるH y p e r f o r m（登録商標）H P N-68 L（N U C 1）（M i l l i k e nから入手可能）。

40

【0166】

ポリプロピレンのためのビス（4-プロピルベンジリデン）プロピルソルビトール系清澄造核剤であると考えられるM i l l a d（登録商標）N X（登録商標）8000（N U C 2）（M i l l i k e nから入手可能）。

【0167】

ペンタエリス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）系酸化防止剤であると考えられるI r g a n o x（登録商標）1010（A O 1）（B A S Fから入手可能）。

50

【0168】

表8は、実施例ブレンドにおいて使用される様々なブレンドを報告する。

【0169】

【表8】

表8
実施例ブレンド

構成成分	PO1 (重量%)	PP1 (重量%)	CBC1 (重量%)	CCN1 (重量%)	CBCN1 (重量%)	NUC1 (重量%)	NUC2 (重量%)	AO1 (重量%)
対照1	99.5	—	—	—	—	—	—	0.5
本発明1	74.6	—	24.9	—	—	—	—	0.5
比較例A	74.6	24.9	—	—	—	—	—	0.5
比較B	74.6	—	—	24.9	—	—	—	0.5
比較C	74.6	—	—	—	24.9	—	—	0.5
比較D	99.2	—	—	—	—	0.3	—	0.5
比較E	99.0	—	—	—	—	—	0.5	0.5

10

【0170】

上記のブレンドに必要とされる材料をMettler-Toledo AT201モデル研究室天秤上で秤量する。配合物の均一な分散及び分布を達成するために、小型ボウル（～50gの容量）を備えるHAAKE（商標）駆動モデルrs5000レオメータを使用する。ボウルを177℃まで加熱し、70RPMで5分間混合する。固形材料のうちの全てが熔融状態を達成した後、Irganox（登録商標）1010を添加する。

20

【0171】

表8のブレンドをDSC分析に供し、近似の結果を表9に報告し、図1～7に描写する。

【0172】

【表9】

30

表9
表8ブレンドのDSC分析

研究番号	第1の冷却		第2の加熱					二次結晶化 エンタルピー (J/g)
	Tc1	Tc2	Tc1	Tm1	Tm2	Tm3	Tm4	
	℃	℃	℃	℃	℃	℃	℃	
対照1	—	—	10	39	60	—	—	12.5
本発明1	70	90	9	39	63	106	134	1.0
比較例A	—	85	10	—	65	—	135	3.8
比較B	48	—	—	—	58	—	137	0
比較C	65	81	9	38	64	102	—	6.1
比較D	—	—	10	38	60	—	—	11.6
比較E	—	—	10	38	60	—	—	11.8

40

【0173】

表9及び図1に見られるように、熔融物から10℃/分で冷却されるとき、対照1は冷却結晶化を呈さない。再加熱時、約10℃でピークを有する二次冷却曲線（すなわち、結晶化）、及び約12.5J/gのエンタルピーが明らかとなる。そのような生成物は、迅

50

速な結合を必要とする個人衛生物品上へのスプレー適用などの典型的な接着剤処理機器において非常に長いサイクル時間を呈する。表9及び図3に見られるように、造核剤としてLicocene（登録商標）6102を用いる比較例Aは、約85℃のピークT_cを有する第1の冷却曲線を有し、いくらかの造核性能を示す。しかしながら、再加熱時、10℃のピークを有する二次冷却曲線が存在する。エンタルピーは約3.8 J/gであり、これは、組成物の実質的部分が造核されていないことを示す。

【0174】

表9及び図4は、比較例Bが約48℃のピークT_cを有する冷却曲線を呈することを示す。再加熱時、二次冷却曲線は明らかににはならなかった。しかしながら、T_cは比較的低温、冷却曲線は約80℃の範囲にわたって比較的広いことに留意されたい。したがって、比較例Bは造核されるが、48℃の組成物結晶化温度がポリマー加工機器における実際的な硬化時間が所望されるよりも長いことを示す。

【0175】

表9及び図5は、比較例Cは、81℃及び65℃での2つの顕著かつ急激な結晶化ピーク温度を有する冷却曲線を呈することを示し、これは、造核及び比較的速い結晶化速度を示す。しかしながら、比較例Cは再加熱時に顕著な二次冷却曲線を呈し、ピークT_cは約10℃であり、約6.0 J/gのエンタルピーが明らかとなる。

【0176】

表9ならびに図6及び7に見られ得るように、比較例D及びEはそれぞれ、ともにいかなる造核の証拠も、ほとんどから全く示さなかった。両方の実施例について、溶融物からの冷却時に冷却エンタルピーを測定する。約10℃のピークT_cを有する再加熱時の顕著な二次冷却曲線が、両方の比較例について見られる。比較例D及びEは、再加熱時、それぞれ約11.6及び11.8 J/gの二次冷却エンタルピーを示した。

【0177】

表9及び図2に見られ得るように、本発明の実施例1は、約90℃及び70℃での2つの急激な結晶化ピークT_mを呈した。比較的高い結晶化温度及び急激な結晶化曲線は、この組成物の結晶化速度が比較的速いことを示す。再加熱時、比較的小さい（例えば、非常に小さい）二次冷却曲線が出現する。二次冷却エンタルピーは約1 J/gであり、これは、実施例の実質的部分が造核されており、冷却サイクル中に結晶化を受けたことを示す。したがって、HMA組成物中での使用のための例示的な実施形態に従うと、プロピレン系インターポリマー及び結晶性ブロック複合材料ブレンドは、第1の冷却中に2つの急激な結晶化ピークT_mを呈し得る。例えば、急激な結晶化ピークT_mの両方は、50℃～150℃、60℃～120℃、及び／または65℃～95℃の2つの異なる温度で実現され得る。さらに、HMA組成物中での使用のための例示的な実施形態に従うと、第2の加熱時、プロピレン系インターポリマー及び結晶性ブロック複合材料ブレンドは、10℃/分の速度で溶融するとき、比較的小さい（例えば、1.5 J/g未満、及び／または0 J/gから最大1.5 J/gまで）の二次冷却曲線を呈し得る。したがって、HMA組成物中での使用のための例示的な実施形態に従うと、プロピレン系インターポリマー及び結晶性ブロック複合材料ブレンドは、（20重量%～30重量%のコモノマー含有量を有するプロピレン-オクテンコポリマーなどの高コモノマー含有量のプロピレンコポリマーの種類であり得る）プロピレン系インターポリマーの結晶化を加速させるための効果的な造核剤としての機能を果たし得る。

【0178】

ホットメルト接着剤組成物のための材料

以下の追加の材料が使用されるホットメルト接着剤組成物中で、対照1及び本発明1をさらに評価する。

【0179】

石油化学原料由来の、低分子量で、完全に水素化した、無色透明、不活性の熱可塑性樹脂であると考えられるRegalite（商標）R1090炭化水素樹脂（粘着付与剤）（Eastmanから入手可能）。

【0180】

実質的に無色であり、硫黄を含まず、高度に飽和し、かつ芳香族及び極性化合物を含まない、高度に精製され、水素処理されたパラフィン性プロセス油であると考えられる Shell Catenex Oil T145（油）（Shellから入手可能）。

【0181】

表10は、上記の本発明1を用いて本発明のHMA組成物を、上記の対照1を用いて比較HMA組成物を形成するための配合を報告する。

【0182】

【表10】

表10

HMA組成物

	本発明の HMA組成物	比較 HMA組成物
配合(重量%)		
対照1	—	59.5
本発明1	59.5	—
粘着付与剤	28.3	30.0
油	15.0	10.0
AO1	0.5	0.5
特性		
ブルックフィールド粘度 (センチポアズ)	7583	4263
動的剥離 5gsm(N/25mm)	3.2	4.0
動的剥離 3gsm(N/25mm)	2.6	2.8
動的剥離 2gsm(N/25mm)	1.8	2.6

【0183】

2つの600グラムバッチの各HMA配合物が調製される、1リットルのMolteni混合機を使用することによって、HMA組成物を調製する。全ての成分（追加のAO1を含む）を、表10の配合に従って、混合機内で混合する前に最低4時間、150℃で事前溶融する。2つの混合段階、つまり、（1）60rpmで3分間の混、及び（2）その後、120rpmで7分間の混合を採用する。制御機の設定温度は148℃である。

【0184】

ブルックフィールド粘度を、Brookfield RV-DV-II-Pro粘度計及びスピンドルSC4-27を用いて、ASTM D-3236に従って150℃で測定する。

【0185】

動的剥離試験について、NORDSON/JHT研究室コーターを用いて不織／背面シート積層体を調製することによって、積層体生成を実施する。溶融槽、移動ホース、及び溶融物塗布器は全て、150℃に設定する。「接着剤付加重量」は、2、3、及び5gsm（グラム／平方メートル）であり、それに従って得られるものを表10に示す。溶融ポンプのrpmは、27rpmで一定に保ち、必要とされる2、3、及び5gsmそれぞれのコーティング重量を得るためのライン速度は、典型的には23、16、及び10m／分である。積層圧力は、1.5バールに設定する。スロットコーティングダイ開口部は基材

に垂直であり、ゴムロールの midpoint の 4 c m 下に位置する。ダイは基材と接触させられ、約 2 m m の偏向をもたらす。C l o p a y からの「1 6 g s m」の通気性背面シート、M i c r o P r o (商標) F P S K - 1 6 M とともに、F I T E S A からの「1 2 g s m」の疎水性 P P 不織布を使用する。最終積層体構成は、以下の通り、P P 不織布／接着剤／背面シートである。

【0186】

積層体接着力試験のために、2 5 m m × 1 5 0 m m のサイズの試験試料を、接着剤積層体から機械方向に切断する。剥離力の測定を介して、I S O 1 1 3 3 9 に従う 1 8 0 ° の剥離試験構成を用いて、3 0 0 m m / 分の分離速度で接着力を試験する。5 つの試料の平均を記録する。

10

【0187】

上記の表 1 0 を参照すると、比較 H M A 組成物と比較して、本発明の H M A 組成物が、(2 g s m、3 g s m、及び 5 g s m のそれぞれのコーティング重量で) 望ましいブルックフィールド粘度及び動的剥離を実証することが見られる。このデータは、本発明の H M A 組成物中への C B C 1 の添加は、依然として効果的な造核剤として機能しながら、ホットメルト接着剤配合物における接着力特性と干渉し得ないことを示唆する。

【0188】

さらに、本発明の H M A 組成物及び比較 H M A 組成物の D S C 熱データを、以下の表 1 1 に列挙する。

【0189】

20

【表 1 1】

表11
DSC熱データ

	Tm1 (°C)	デルタ Hm1 (J/g)	Tm2 (°C)	デルタ Hm2 (J/g)	Tc1 (°C)	デルタ Hc1 (J/g)	Tc2 (°C)	デルタ Hc2 (J/g)	Tc3 (°C)	デルタ Hc3 (J/g)
本発明の HMA 組成物	101. 2	6. 14	121. 7	1. 54	85. 2	4. 71	74. 8	2. 87	59. 4	1. 31
比較 HMA 組成物	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず	存在 せず

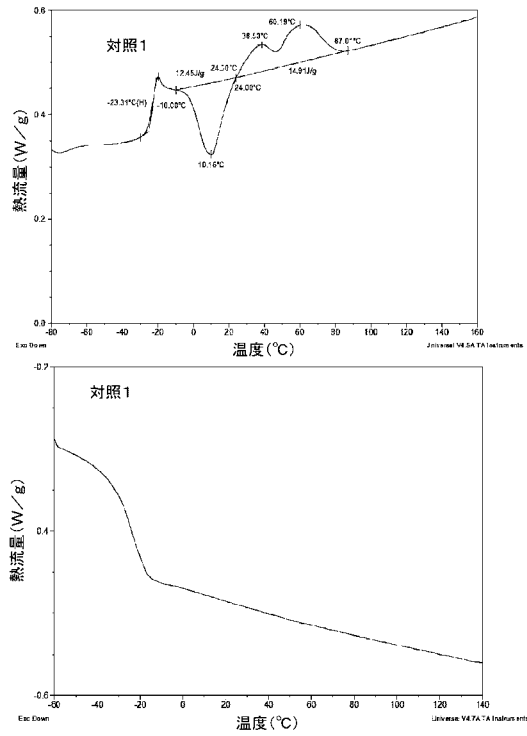
30

【0190】

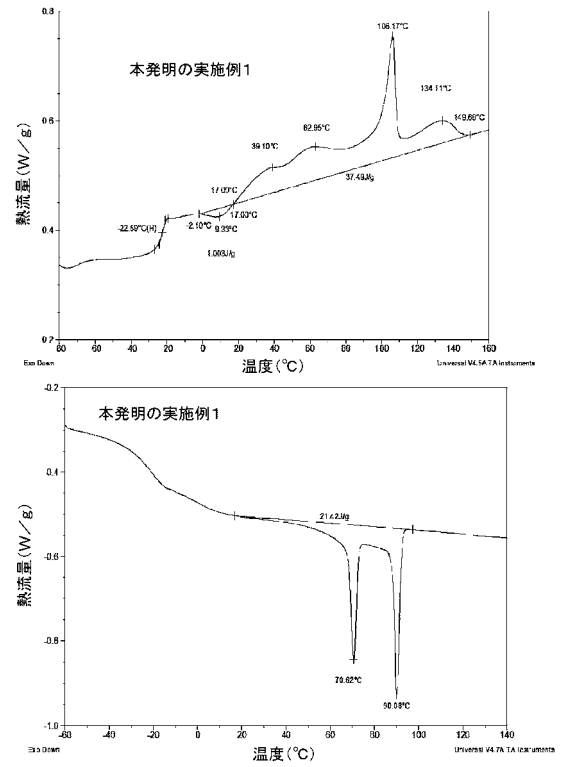
比較 H M A 組成物は、第 1 の冷却及び第 2 の加熱時にいかなる結晶化及び溶融挙動も示さない。本発明の H M A 組成物は、第 1 の冷却時に複数の結晶化ピークを、第 2 の加熱時に対応する溶融ピークを呈する。これらの結果は、C B C 1 材料の添加が、P O 1 の造核において効果的であるだけでなく、ホットメルト接着剤配合物中の P O 1 の造核にも効果的であることを実証する。したがって、結晶性ブロック複合材料は、本明細書において論じられるプロピレン系インターポリマーの造核において効果的であり、かつ結晶性ブロック複合材料及びプロピレン系インターポリマーの両方を含むホットメルト接着剤配合物の造核において効果的であり得る。

40

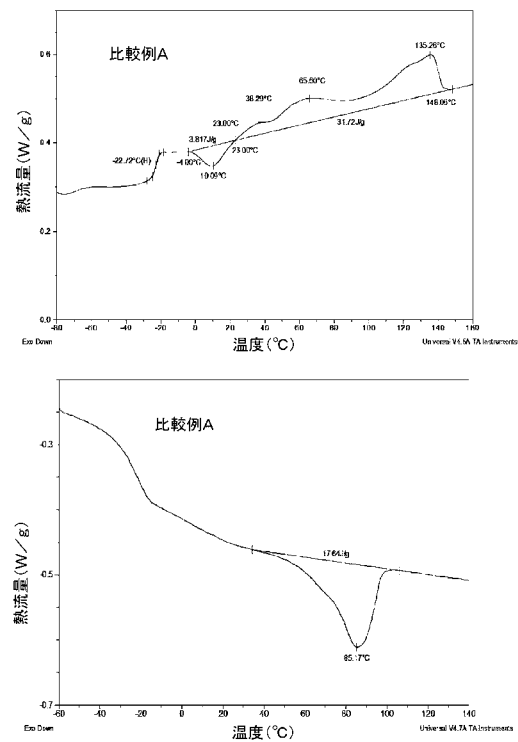
【図 1】



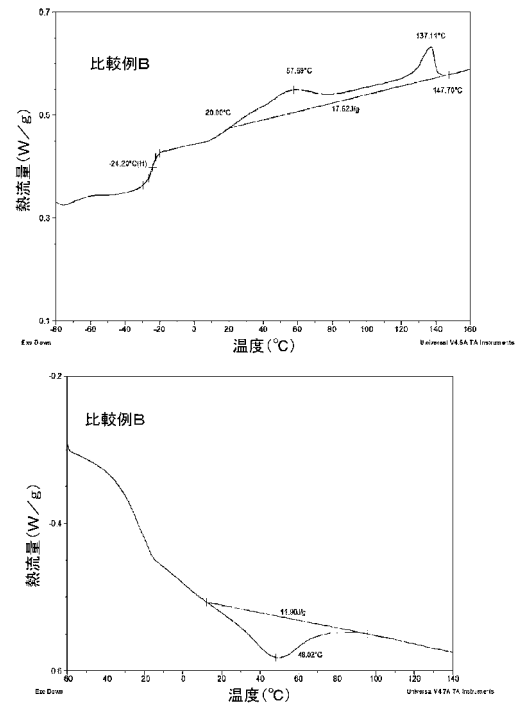
【図 2】



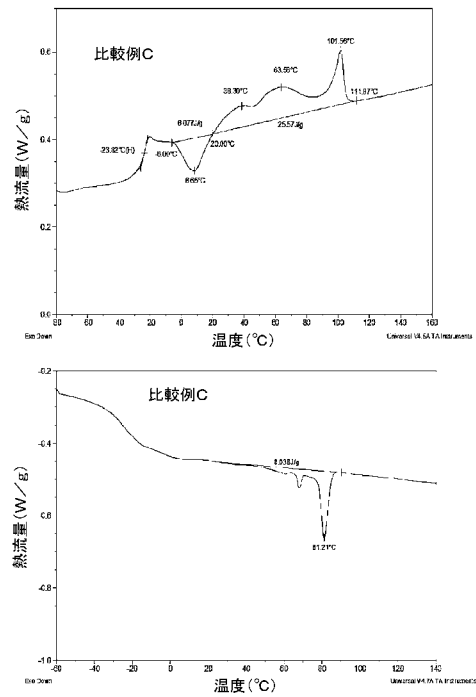
【図 3】



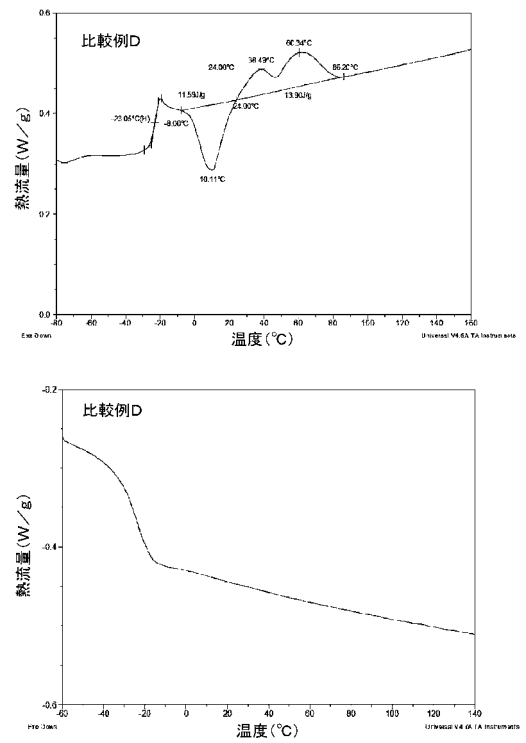
【図 4】



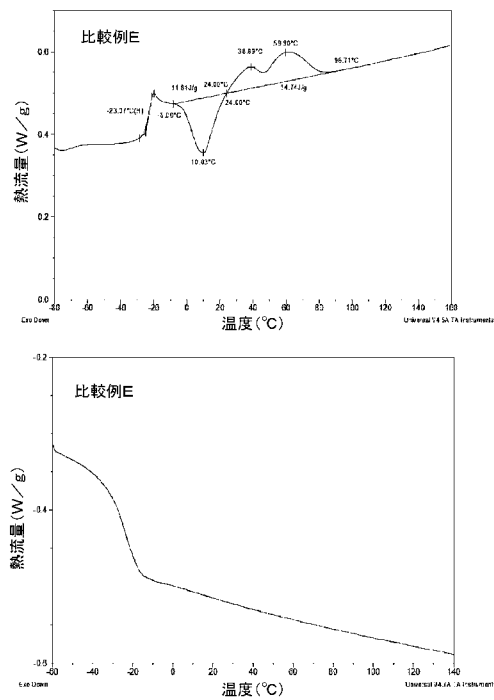
【図 5】



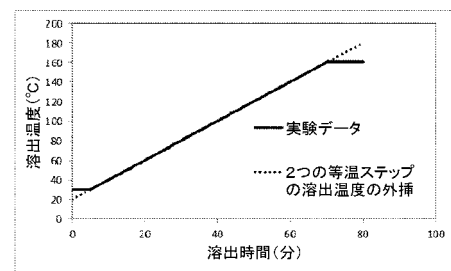
【図 6】



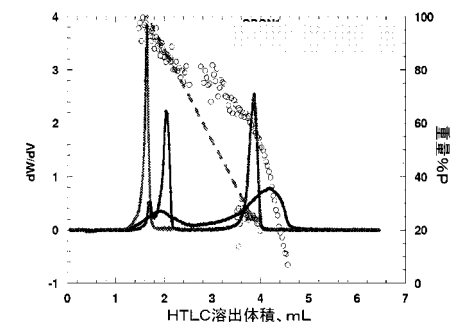
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2015/046008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C09J153/00 C09J123/14 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) 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) EP0-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 2014/043522 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC [US]) 20 March 2014 (2014-03-20) claims; examples -----	1-10
A	US 2011/313106 A1 (SHAN COLIN LI PI [US] ET AL) 22 December 2011 (2011-12-22) claims; examples -----	1-10
A	WO 2012/149391 A1 (ADHERENT LAB INC [US]; KNUTSON KEITH C [US]; QUINN THOMAS H [US]; BUNN) 1 November 2012 (2012-11-01) claims; examples -----	1-10
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ 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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
18 November 2015		26/11/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Iraegui Retolaza, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2015/046008

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014043522 A1	20-03-2014	CN 104797424 A	22-07-2015
		EP 2895328 A1	22-07-2015
		JP 2015531324 A	02-11-2015
		US 2015217544 A1	06-08-2015
		WO 2014043522 A1	20-03-2014

US 2011313106 A1	22-12-2011	US 2011313106 A1	22-12-2011
		US 2011313107 A1	22-12-2011
		US 2011313108 A1	22-12-2011

WO 2012149391 A1	01-11-2012	US 2013060215 A1	07-03-2013
		US 2015080511 A1	19-03-2015
		WO 2012149391 A1	01-11-2012

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

(72)発明者 イー・ジン

アメリカ合衆国 テキサス州 77459 ミズーリ・シティ レッド・ブルフ・ターン 11310

(72)発明者 キム・エル・ウォルトン

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ハックルベリー・ドライブ 219

(72)発明者 ゲイリー・アール・マーチャンド

アメリカ合衆国 ルイジアナ州 70737 ゴンザレス テスクコ・コート 6277

Fターム(参考) 4J040 DA041 DA111 DM021 JA06 JB01 KA26 KA43 LA02 LA06 MA09
NA10

【要約の続き】

～70重量%の粘着付与剤と、(D)任意に、0超～40重量%の、ワックス及び油の群から選択される少なくとも1つと、を含む。

【選択図】図1