

(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2014-514404

(P2014-514404A)

(43) 公表日 平成26年6月19日(2014.6.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 123/00 (2006.01)	C 0 9 J 123/00	4 J 0 4 0
C 0 9 J 123/08 (2006.01)	C 0 9 J 123/08	
C 0 9 J 11/06 (2006.01)	C 0 9 J 11/06	
C 0 9 J 153/02 (2006.01)	C 0 9 J 153/02	
C 0 9 J 123/20 (2006.01)	C 0 9 J 123/20	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-504074 (P2014-504074)	(71) 出願人	510180393
(86) (22) 出願日	平成24年4月9日 (2012.4.9)		ボスティック, インコーポレイテッド
(85) 翻訳文提出日	平成25年11月22日 (2013.11.22)		アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 532
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/032773		26-3413, ウォーワトサ, ウォータ
(87) 国際公開番号	W02012/139120		ータウン プランク ロード 11320
(87) 国際公開日	平成24年10月11日 (2012.10.11)	(74) 代理人	100114775
(31) 優先権主張番号	61/473, 563		弁理士 高岡 亮一
(32) 優先日	平成23年4月8日 (2011.4.8)	(74) 代理人	100121511
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小田 直
		(74) 代理人	100191086
			弁理士 高橋 香元
		(72) 発明者	ヴィットラーノ, マイケル, ディー.
			アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 53
			129, ウェスト アリス, 8004 ウ
			ェスト ロジャース ストリート
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体可塑剤を含有するポリオレフィン系ホットメルト接着剤

(57) 【要約】

ホットメルト接着剤、より具体的には、メタロセン触媒によるポリエチレン重合体、水素付加スチレン系ブロック共重合体、粘着付与樹脂および固体可塑剤を含むホットメルト接着剤。好ましいポリエチレン重合体は、エチレン - オクテン共重合体であり、好ましいスチレン系ブロック共重合体は、スチレン含有量が30%未満のスチレン - エチレン - ブチレン - スチレンである。好ましい固体可塑材は、グリセロールトリベンゾエートまたは1,4-シクロヘキサンジメタノ - ルジベンゾエートである。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

- (a) 約 20 重量% ~ 60 重量% のメタロセン触媒によるポリオレフィン重合体；
- (b) 約 15 重量% ~ 65 重量% の粘着付与樹脂；
- (c) 約 2 重量% ~ 20 重量% のスチレン系ブロック共重合体；および
- (d) 約 2 重量% ~ 25 重量% の固体可塑剤

を含むホットメルト接着組成物。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン重合体が、ポリエチレン重合体であることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

10

【請求項 3】

前記ポリエチレン重合体が、エチレンおよび $C_4 \sim C_8$ アルファオレフィン共単量体の共重合体であることを特徴とする、請求項 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記共単量体がブテン - 1 であることを特徴とする、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

前記共単量体がオクテン - 1 であることを特徴とする、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 6】

前記重合体が、100 g / 10 分を超えるメルトインデックスを有することを特徴とする、請求項 3 に記載の組成物。

20

【請求項 7】

前記共重合体が、200 g / 10 分を超えるメルトインデックスを有することを特徴とする、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記共重合体が、500 g / 10 分を超えるメルトインデックスを有することを特徴とする、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記粘着付与樹脂が、脂肪族および環状脂肪族石油炭化水素樹脂、水素化脂肪族および環状脂肪族石油炭化水素樹脂、水素化芳香族石油炭化水素樹脂、脂肪族 / 芳香族石油由来炭化水素樹脂、水素化脂肪族 / 芳香族由来炭化水素樹脂、芳香族変性環状脂肪族樹脂、水素化芳香族変性環状脂肪族樹脂、ポリテルペン樹脂、天然テルペンの共重合体および三元重合体、ならびにこれらの混合物から成る群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

30

【請求項 10】

前記粘着付与樹脂が 90 を超える軟化点を有することを特徴とする、請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記スチレン系ブロック共重合体が、スチレン - ブタジエン (SB)、スチレン - ブタジエン - スチレン (SBS)、スチレン - イソプレン - スチレン (SIS)、スチレン - イソプレン (SI)、スチレン - イソプレン - ブタジエン - スチレン (SIBS)、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレン (SEBS)、スチレン - エチレン - ブチレン (SEB)、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (SEPS)、スチレン - エチレン - プロピレン (SEP) およびスチレン - エチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (SEEPS) から成る群から選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 12】

前記スチレン系ブロック共重合体が約 10 重量% ~ 約 30 重量% のスチレン含有量を有することを特徴とする、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記スチレン系ブロック共重合体が約 10 重量% ~ 約 20 重量% のスチレン含有量を有することを特徴とする、請求項 11 に記載の組成物。

50

【請求項 14】

前記スチレン系ブロック共重合体が約 13 重量 % のスチレン含有量を有することを特徴とする、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記スチレン系ブロック共重合体がスチレン - イソブレン - スチレン (SIS) 共重合体であることを特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記スチレン系ブロック共重合体がスチレン - エチレン - ブチレン - スチレン (SEBS) ブロック共重合体であることを特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 17】

スチレン系ブロック共重合体が、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (SEPS) ブロック共重合体であることを特徴とする、特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

10

【請求項 18】

前記スチレン系ブロック共重合体がスチレン - エチレン - プロピレン (SEP) ブロック共重合体であることを特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

【請求項 19】

前記スチレン系ブロック共重合体がスチレン - エチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (SEEPS) ブロック共重合体であることを特徴とする、請求項 12 に記載の組成物。

20

【請求項 20】

前記固体可塑剤が 60 以上の軟化点を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 21】

前記固体可塑剤が、グリセロールトリベンゾエートおよび 1,4-シクロヘキサジメタノールジベンゾエートから成る群から選択されることを特徴とする、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 22】

約 2 重量 % ~ 約 20 重量 % の固体可塑剤を含む、請求項 20 に記載の組成物。

【請求項 23】

約 2 重量 % ~ 約 15 重量 % の前記可塑剤を含む、請求項 20 に記載の組成物。

30

【請求項 24】

約 30 重量 % ~ 約 60 重量 % の前記ポリエチレン重合体を含む、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 25】

約 40 重量 % ~ 約 60 重量 % の前記ポリエチレン重合体を含む、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 26】

約 20,000 センチポイズ以下の粘度を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 27】

約 15,000 センチポイズ以下の粘度を有する、請求項 1 に記載の組成物。

40

【請求項 28】

約 10,000 センチポイズ以下の粘度を有する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 29】

約 2 重量 % ~ 約 15 重量 % の前記スチレン系ブロック共重合体を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 30】

約 2 重量 % ~ 約 12 重量 % の前記スチレン系ブロック共重合体を含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 31】

50

30 での貯蔵弾性率 G' が少なくとも 1×10^6 ダイン / cm^2 である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 2】

30 での貯蔵弾性率 G' 対 70 での貯蔵弾性率 G' の比率が 100 以上である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 3】

30 での貯蔵弾性率 G' 対 70 での貯蔵弾性率 G' の比率が 200 以上である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3 4】

30 での貯蔵弾性率 G' 対 70 での貯蔵弾性率 G' の比率が 500 以上である、請求項 1 に記載の組成物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホットメルト接着剤、より具体的には、メタロセン触媒によるポリエチレン重合体、水素付加スチレン系ブロック共重合体、粘着付与樹脂および固体可塑剤を含むホットメルト接着剤に関する。

【背景技術】

【0002】

歴史的に、接着剤の調合者は、製品に低い粘度、迅速なセット速度、優れた接着、ならびに低減したコールドフローおよび / またはブロッキングを与えるために苦闘してきた。これらの特性の多くは、従来の原料および調合技法を使った場合、相互に排他的である。本発明は、ホットメルト調合者が、他の特性を損なうことなく、製品に低い粘度、迅速なセット速度、優れた接着、ならびに低減したコールドフローおよび / またはブロッキングを付与することのできる新規の方法を詳述する。

20

【0003】

使い捨ておむつの構造に使われる不織布などの薄いおよび / または多孔性の基材を重ね合わせるために使われる接着剤は、コールドフロー、ブロッキングまたはマイグレーションを発揮できない。薄いおよび / または多孔性の基材の重ね合わせまたは接着に使われる従来のエチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、アモルファス・ポリアルファオレフィン (APO) およびスチレン系ブロック共重合体 (SBC) をベースとする接着剤は、一般的に、接着性を高めながら、コールドフロー、マイグレーションおよび / またはブロッキングを低減させるバランスに苦労する。

30

【0004】

基材を重ね合わされる用途に使われる接着剤は、多種多様な表面特性 (処理、再利用された含有物、多孔性) を守ることがしばしば要求される。基材自体は、また、剛性、密度、化学的組成などの物理特性が変化する可能性もある。結果として、接着剤はこれらの障害を克服するように調合されなければならない。したがって、接着剤の調合者は、可能な用途のウィンドウが最も広い接着剤を開発するために、新しい材料および新規の調合戦略を継続的に評価している。接着剤の用途のウィンドウは、接着剤が用途の欠陥および / または製造変数を克服するための能力として定義される。本発明では、ホットメルト調合者が、ラミネーション用途に有益な特性を最大化できる新規方法を詳述する。

40

【0005】

歴史的に、接着剤の調合者は、迅速なセット速度と粘着とのバランスを取ることが必要であり続けてきた。一般にセット速度が速くなるほど、接着剤の接着力は低下する。従来の調合の低粘度の接着剤の接着性を増加させることも、また、その接着剤がよりコールドフローおよび / またはブロッキングを発揮する原因となる。コールドフローは比較的低温度において、低圧下で接着剤がフロ - または「クリープ」する傾向として定義される。ブロッキングは、コーティングされた接着剤の、出荷中および / または保管中における接触した基材への望ましくない付着として定義される。

50

【0006】

長年に渡り、接着剤の調合者らは、調合に多種多様な異なる重合体ならびにその他の添加剤を活用し、これらの属性のバランスを取ってきた。これらの重合体の例としては、以下に限られないが、ポリオレフィン（エチレン系またはプロペン系重合体）、スチレン系の共重合体（飽和および不飽和両方の中間ブロック）、官能基が導入されたポリオレフィン（酸素含有単量体を有するエチレンまたはプロペン共重合体）またはAPAO（エチレン-、プロペン-またはブテン-共重合体）およびEVA（エチレン-酢酸ビニル）が挙げられる。

【0007】

ホットメルト接着剤中で固体可塑剤を使うことも、また、知られている。例えば、米国特許第5,026,756号および米国特許第5,091,454号は、どちらも、ホットメルト接着剤中における固体可塑剤、具体的には、1,4-シクロヘキサジメタノールジベンゾ酸塩の使用を論じている。SIS系の製品の例がそれぞれ1つとポリアミドを基材とする製品1つもあるが、どちらもEVAを基材とする接着剤における固体可塑剤の使用に関している。添加剤の重合体基材としてポリエチレンまたはSEBSには言及されていない。

10

【0008】

米国特許第5,624,986号ならびに米国特許第5,853,864号および米国特許第5,627,229号は、固体可塑剤の使用を論じているが、それらはすべて、凝固する前に一定の期間、コールドフローする添加剤に関する。最終用途には、おむつ、パレット積み付け接着剤および煙草カートンの高湿潤強度の芯が挙げられる。例には、EVA、SBC重合体およびその他が含まれるが、メタロセン触媒によるポリアルファオレフィンには言及していない。

20

【0009】

米国特許第6,582,829号では、ホットメルト接着剤で使われるエチレン/アルファオレインとブロック共重合体との組合せが開示されているが、固体可塑剤との組合せは語られていない。

【0010】

米国特許第6,034,159号では、SISブロック共重合体、粘着付与樹脂、高融点合成蠟、固体安息香酸可塑剤、およびエチレン系重合体を含んでもよい最高15%の適合性のある重合体から作られる製本用接着剤を開示している。

30

【0011】

米国特許第5,747,573号では、非晶性ポリアルファオレフィン、固体安息香酸可塑剤および粘着剤から成るヒットメルトを開示している。

【発明の概要】

【0012】

本発明は、メタロセン触媒技術に基づくポリオレフィン重合体、粘着剤、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤の使用に基づく。

【0013】

本発明は、ホットメルト接着剤配合処方、好ましくは、メタロセン触媒技術に基づくポリエチレン重合体、粘着付与樹脂、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤を含む配合処方を提供する。これらの配合処方は、従来のEVA、APAOおよびSBC粘着剤に比べて優れた熱間粘着性、粘着特性、ブロッキングおよび/またはコールドフローに対する抵抗性、ならびに高速なセット速度を提供する。用途としては、以下に限られないが、使い捨て外衣、熱反応テープ、おむつ、生理用パッド、ケースおよびカートンのシール、製本、一般的な組立ておよび濾過が挙げられる。

40

【0014】

したがって、1つの態様において、以下を含むホットメルト接着剤が提供される：
(a) 約20重量%から60重量%のメタロセン触媒によるポリオレフィン重合体；
(b) 約15重量%から約65重量%の粘着付与樹脂；

50

- (c) 約 2 重量 % から約 20 重量 % のスチレン系ブロック共重合体 ; および
(d) 約 2 重量 % から約 25 重量 % の固体可塑剤。

【0015】

もう 1 つの態様において、ポリオレフィン はポリエチレン重合体である。

【0016】

さらなるもう 1 つの態様において、メタロセン触媒によるポリエチレン重合体は、エチレンと C4 から C8 のアルファ - オレフィン共単量体である。この共単量体は、好ましくは、ブテン - 1 またはオクテン - 1 である。エチレン系共重合体のメルトインデックスは、100 g / 10 分を超え、好ましくは、200 g / 10 分を超え、最も好ましくは 500 g / 10 分を超える。このエチレン系共重合体は、より好ましくは、約 30 重量 % から約 60 重量 % の範囲で存在し、最も好ましくは、約 40 重量 % から約 60 重量 % の範囲で存在する。

10

【0017】

さらなるもう 1 つの態様において、粘着付与樹脂は、脂肪族および環状脂肪族石油炭化水素樹脂、水素化脂肪族および環状脂肪族石油炭化水素樹脂、水素化芳香族石油炭化水素樹脂、脂肪族 / 芳香族石油由来炭化水素樹脂、水素化脂肪族 / 芳香族由来炭化水素樹脂、芳香族変性環状脂肪族樹脂、水素化芳香族変性環状脂肪族樹脂、ポリテルペン樹脂、天然テルペンの共重合体および三元重合体、ならびにこれらの混合物から選択される。好ましくは、粘着付与樹脂は、90 以上の軟化点を有し、約 30 重量 % から約 60 重量 % の範囲で存在する。

20

【0018】

さらなるもう 1 つの態様において、スチレン系ブロック共重合体は、約 2 重量 % から約 20 重量 %、好ましくは、約 2 重量 % から約 15 重量 %、最も好ましくは、約 2 重量 % から約 12 重量 % の量で存在し、スチレン - ブタジエン (SB)、スチレン - ブタジエンスチレン (SBS)、スチレン - イソブレン - スチレン (SIS)、スチレン - イソブレン (SI)、スチレン - イソブレン - ブタジエン - スチレン (SIBS)、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレン (SEBS)、スチレン - エチレン - ブチレン (SEB)、スチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (SEPS)、スチレン - エチレン - プロピレン (SEP) およびスチレン - エチレン - エチレン - プロピレン - スチレン (SEEPS) から選択される。好ましくは、スチレン系ブロック共重合体は、SIS、SEBS、SEPS、SEP または SEEPS である。また、そのスチレン含有量は、好ましくは、約 10 重量 % から約 30 重量 %、より好ましくは、約 10 重量 % から約 20 重量 % である。最も好ましくは、スチレン系ブロック共重合体は、そのスチレン含有量が約 13 重量 % の SEP である。

30

【0019】

さらなるもう 1 つの態様において、可塑剤は 60 以上の軟化点を有し、好ましくは、グリセロールトリベンゾエートおよび 1,4 - シクロヘキサジメタノールジベンゾエートから選択される。

【0020】

本発明の接着剤組成物は、一般的に、噴霧用途に使用されるため、325 ° F で測定されるブルックフィールド粘度は、20,000 センチポイズ (cP) 以下、好ましくは、15,000 cP 以下、最も好ましくは、10,000 cP 以下とすべきである。

40

【発明を実施するための形態】

【0021】

メタロセン触媒技術に基づく、ポリオレフィン重合体、好ましくは、ポリエチレン重合体、粘着剤、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤の組合せは、ブロッキングおよびコールドフローに抵抗しながら、迅速なセット速度、向上した熱間粘着性および増加した粘着特性を発揮するホットメルト接着剤処方に組み込むことが可能であることが発見された。

【0022】

50

より最近には、より精密に適合化された特性を有するポリオレフィンを作成する目的にメタロセン触媒作用が使われてきた。例えば、重合体の分子量は、それより以前のチーグラー・ナッタ触媒では不可能だった方法でコントロール可能である。エチレン系重合体は、ブテン - 1 およびオクテン - 1 などの高レベルの共単量体を使って、極めて低レベルの結晶化度および密度を有する重合体を産生することで作成することができる。これらの重合体は、従来の世代のポリオレフィンをベースとするものよりも、より好ましい特性を有するホットメルト接着剤を作成する目的に使用されてきた。これらのメタロセン重合体の例としては、Dow Chemical Company 製の Affinity (登録商標) および Engage (登録商標) の重合体が挙げられる。この種の重合体および接着剤は、どちらも参照により本明細書に具体的に組み込まれる、米国特許第 6, 107, 430 号および第 6, 319, 979 号に記述されている。

10

【0023】

エチレン系オレフィン共重合体および少なくとも 1 つの α -オレフィンは、接着剤の 1 つの成分である。これらの共重合体は、メタロセン触媒作用によって製造される。本発明の 1 つの実施形態は、 $C_4 \sim C_{30}$ - オレフィンと一緒に、このようなエチレン系共重合体または三元重合体を使用する。エチレンに追加的に添加できる共単量体は、エチレンと共重合できることが知られているオレフィン系不飽和単量体である。

【0024】

それらは、特に、ブテン、ヘキセン、メチルペンテン、オクテンなどの直鎖または分岐鎖の $C_4 \sim C_{20}$ - オレフィン、ノルボルネンまたはノルボルエナジンのような環状不飽和化合物、対称または非対称の飽和エチレン誘導体に関し、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基ならびに不飽和カルボン酸またはカルボン酸無水物は適切な置換基である。

20

【0025】

接着剤は、約 20 ~ 60 重量%、より好ましくは、約 30 重量%から約 60 重量%、最も好ましくは、約 40 重量%から約 60 重量%のメタロセン系ポリオレフィン重合体を含有する。重合体は 190 の温度および 2.16 kg の重量を使って、ASTM 1238 に従って動作させたとき、好ましくは、比較的高いメルトインデックスを有する。好ましくは、メルトインデックスは、100 g / 10 分を超え、より好ましくは、200 g / 10 分を超え、最も好ましくは、500 g / 10 分を超え、最大 2000 g / 10 分である。とりわけ有用なエチレン / オクテン共重合体の 2 つの等級は、Affinity GA 1900 および Affinity GA 1950 であり、これらのメルトインデックスはそれぞれ 1000 g / 10 分および 500 g / 10 分である。これらの重合体は、Dow Chemical Company から入手可能である。

30

【0026】

本発明の接着剤は、メタロセン触媒による熱可塑性のポリオレフィン、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤と組み合わせた粘着付与樹脂を含有する。粘着付与樹脂は、重合体および可塑剤との固有の適合度に応じて選択される。

【0027】

本発明のホットメルト接着剤で使用される粘着付与樹脂または粘着剤は、粘着特性を拡大し、固有接着を向上する。本明細書中で使用される場合、「粘着付与樹脂」という用語は以下を含む：

40

(a) ASTM 方法 E 28 によって測定される場合、10 ~ 160 のリングとボールの軟化点を有する脂肪族および環状脂肪族石油炭化水素樹脂であり、後者の樹脂は、主に脂肪族および / または環状脂肪族オレフィンおよびジオレフィンから成る単量体の重合化から生じる；さらに、水素化脂肪族および環状脂肪族石油炭化水素樹脂も含まれる；この種の C_5 オレフィンフラクションをベースとするかかる市販の樹脂の例としては、Hercules Corp. により販売される Piccotac 95 粘着付与樹脂および Exxon Mobil Chemical Company によって販売される Escor 1310 LC である；

(b) 芳香族石油炭化水素樹脂およびその水素化誘導体；

50

- (c) 脂肪族 / 芳香族石油由来炭化水素樹脂およびその水素化誘導体 ;
 (d) 芳香族変性環状脂肪族樹脂およびその水素化誘導体 ; ;
 (e) 約 10 ~ 約 140 の軟化点を有するポリテルペン樹脂。後者のポリテルペン樹脂は、一般に、適度に低い温度において、フリーデル・クラフツ触媒の存在下で、ピネンとして知られるモノテルペンなどのテルペン炭化水素の重合化から生じる ; さらに、水素化ポリテルペン樹脂も含まれる ; および
 (f) 天然テルペンの共重合体および三元重合体、例えば、スチレン / テルペン、 - メチルスチレン / テルペンおよびビニルトルエン / テルペン。

【0028】

上述した粘着付与樹脂の 2 つまたはそれ以上の混合物が、一部の処方には必要とされ得る。粘着付与樹脂は 15 重量 % ~ 65 重量 % の範囲で使用してよいが、好ましい量は、約 30 重量 % ~ 約 60 重量 % である。本発明に有用な粘着付与樹脂は、恐らく極性粘着付与樹脂を含み得るが、利用可能な極性粘着付与樹脂の選択肢は、極性樹脂の多くはポリオレフィン重合体と部分的にのみ適合するように見えるという事実には照らすと、限定される。

【0029】

上記の通り、本発明の範囲内で有用な粘着付与樹脂は、約 15 重量 % ~ 65 重量 % を構成する。好ましくは、粘着付与樹脂は、市販されている比較的非極性タイプのいずれからでも選択することができる。好ましい樹脂としては、脂肪族石油炭化水素樹脂があり、この例は、Eastman Chemical から入手可能な Hercotac 1148 などの C₅ オレフィンをベースとしている。また、Eastman Chemical から入手可能な Piccotac 9095 または Cray Valley Chemicals から入手可能な Wings tack STS などの芳香族変性 C₅ 樹脂も好ましい。他の好ましい樹脂は、水素化ジシクロペンタジエン (DCPD) をベースとするまたはその芳香族変性誘導体である。そのような樹脂の例としては、ExxonMobil Chemical Company から販売されている、それぞれ Escorez 5400 および Escorez 5600 がある。ASTM E - 28 により測定される粘着付与樹脂 (単数および複数) のリングとボールの軟化点は、70 を越えるべきであり、好ましくは、80 を越えるべきあり、最も好ましくは、90 を越えるべきであるが、140 を越えるべきではなく、好ましくは 125 以下であるべきである。

【0030】

可塑剤は、広義には、押出性、柔軟性、加工性またはストレッチ性を向上するためにゴムおよびその他の樹脂に添加できる、典型的に有機性の組成物として定義される。接着剤中の典型的な可塑剤は、周囲温度では液体の可塑化用オイルである。本発明の接着剤中の可塑剤は、典型的には、少なくとも 45 のリングとボールの軟化点を有する、周囲温度において固体の組成物である。好ましくは、可塑剤組成物は少なくとも 60 のリングとボールの軟化点を有する。軟化点を上げる (60 ~ 130) ことは、高温における耐熱性の向上または付着破壊の防止に役立ち得る。

【0031】

固体可塑剤は、セット速度を高めるのと並行して、熱間粘着性および固有接着を向上する役割を務めるが、また、圧力感度の量を減少させもする。歴史的に、液体可塑剤、蠟および / またはその他の希釈剤が、熱間粘着性、接着性および粘度を変化させる目的に使用されてきたが、液体可塑剤は、圧力感度を増加させ、接着剤をより柔らかくし、その結果、ブロッキングおよび表面滲みを増加させる。

【0032】

本発明で使用される可塑剤の有用なクラスの 1 つは、ベンゼンジカルボン酸の環状脂肪族または芳香族エステルである。このような可塑剤は、シクロヘキサノール、フェノール、ナフトール、またはその他の炭素原子を 5 ~ 12 個有する一価アルコ - ル化合物などの、環状脂肪族または芳香族アルコ - ルからエステルを形成することにより調製される。ジカルボン酸化合物からのエステル化合物は、典型的には、フタル酸類である。可塑剤中で使用することのできるフタル酸類は、1, 2 - ベンゼンジカルボン酸、1, 3 - ベンゼン

10

20

30

40

50

ジカルボン酸（イソフタル酸）または 1, 4 - ベンゼンジカルボン酸（テレフタル酸）である。このクラスの好ましい可塑剤は、フタル酸ジシクロヘキシルまたはフタル酸ジフェニルである。最も好ましくは、オルトフタル酸ジシクロヘキシルが使用される。

【0033】

有用な可塑剤のもう 1 つのクラスは、芳香族 2 ~ 10 個のヒドロキシ基を有する、環状脂肪族多官能価アルコールのカルボン酸エステルである。好ましいヒドロキシ化合物の具体的な例としては、1, 4 - シクロヘキサジメタノールおよびその他の有用な環状脂肪族多官能価化合物である。本発明のこのクラスのエステル化合物を形成するために、環状脂肪族多官能価アルコールと一緒に使用することのできる芳香族カルボン酸は、典型的には、少なくとも 1 つの芳香族基および少なくとも 1 つのカルボキシル基を有する。代表的な酸は、安息香酸、ナフタン酸（naphthanoic acid）および 4 - メチル安息香酸である。

10

【0034】

最も好ましい可塑剤は、60 を超えるリングとボールの軟化点を有する固体であり、安息香酸塩と呼ばれる可塑剤のクラスに属す。具体的な例としては、軟化点が 71 のグリセロ - ルトリベンゾエートおよびシクロヘキサジメタノールジベンゾ酸塩化合物が挙げられる。1, 4 - シクロヘキサジメタノールジベンゾ酸塩は、代表的な例であり、軟化点は 118 である。これは Eastman Chemical から Benzoflex 352 という名前で市販されている。

20

【0035】

その他の固体可塑剤が知られており、本発明の調合で使うことが可能である。これらは、とりわけ安息香酸スクロース、安息香酸グリセロールが挙げられる。しかしながら、固体可塑剤は、60 を超える軟化点を有することが望ましい。

【0036】

固体可塑剤の量は、最小で約 2 重量% から最大で約 25 重量% まで、好ましくは、約 2 重量% から約 20 重量%、最も好ましくは、約 2 重量% から約 15 重量% まで、広く変化させることが可能である。

【0037】

本発明に従って、任意の種類の弾性ブロック共重合体をホットメルト接着剤の調合に使用することができ、約 2 重量% ~ 約 20 重量%、好ましくは、約 2 重量% ~ 約 15 重量%、最も好ましくは、約 2 重量% ~ 約 12 重量% の量で組成物に組み込んでもよい。有用な弾性ブロック共重合体の中には、A - B、A - B - A、A - (B - A)_n - B または (A - B)_n - Y があり、ここで、A は 80 を超える Tg を有するポリビニル芳香族ブロックを含み、B は - 10 より低い Tg を有するゴム状の中間ブロックを含み、Y は多価化合物を含み、n は少なくとも 3 の整数である。

30

【0038】

ホットメルト接着剤中で従来、使用されているこれらの後者のブロック共重合体は、スチレン系ブロック共重合体（SBC）であり、スチレン - ブタジエン（SB）、スチレン - ブタジエンスチレン（SBS）、スチレン - イソプレン - スチレン（SIS）、スチレン - イソプレン（SI）、スチレン - イソプレン - ブタジエン - スチレン（SIBS）、スチレン - エチレン - ブチレン - スチレン（SEBS）、スチレン - エチレン - ブチレン（SEB）、スチレン - エチレンプロピレン - スチレン（SEPS）およびスチレン - エチレンプロピレン（SEP）ならびにスチレン - エチレンエチレン - プロピレン - スチレン（SEEPS または水素化 SIBS）が挙げられる。重合体のスチレンの総含有量は、その重合体の最高 51 重量% とすることができるが、重合体は、最適な性能にするために、3 個以上の A ブロックを有することができるため、A ブロックの合計は、重合体の約 45 重量% 以下、最も好ましくは、重合体の 35 重量% 以下である。S - B - S（スチレン - ブタジエンスチレン）共重合体においては、好ましい分子量は、約 50,000 ~ 120,000 であり、好ましいスチレン含有量は約 20 ~ 45 重量% である。S - I - S（スチレン - イソプレン - スチレン）共重合体においては、好ましい分子量は、約 100,000 ~ 200,000 であり、好ましいスチレン含有量は約 20 ~ 45 重量% である。

40

50

000～200，000であり、好ましいスチレン含有量は、約14～35重量%である。ブタジエン中間ブロックを水素化することで、エチレン-ブチレン中間ブロックに典型的に変換されるゴム状の中間ブロックが産生され、SEBS重合体と称される。最も好ましい重合体は、スチレンを30%未満含有するSIS、SEBSおよびSEPSおよびSEEPSブロック共重合体である。特に好ましくは、Kraton Performance Polymers 有限会社から入手可能なKraton 1657と称される、SEBS重合体である。スチレン含有量12重量%および25にて液体粘度1500センチポイズ(トルエン中で20重量%)を有するSEBSブロック共重合体である。

【0039】

このようなブロック共重合体は、例えば、Kraton Polymers、Polimeri Europa、Total Petrochemicals、DexcoおよびKurarayから入手可能である。

10

【0040】

これらの例は、メタロセン触媒技術に基づくポリエチレン重合体、粘着付与樹脂、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤から成るホットメルト接着剤を示しているが、以下に限らないが、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン/エチレン共重合体、エチレン/アルファ-オレフィン共重合体、エチレンn-ブチルアクリレート共重合体なども含め、その他の補助的な重合体も、特定の望ましい機能を提供する目的で使用することもできることが明らかになった。

【0041】

本発明のホットメルトは、また、接着剤の性能を損なわない限り、例えば、一切目に見える度合いで粘り付きを増加しない限り、可塑化用オイル、蠟またはその他の添加物などの、その他の補助剤を比較的少量含有してもよい。それらが存在する場合、このような補助剤の量は、一般に10重量%未満となる。

20

【0042】

補助剤として有用な適合する可塑化用オイルは、鉱物油およびポリブテンなどの、通常のオイルから選択されてよい。

【0043】

蠟も、また、接着剤組成物中で補助剤として使用されることが可能であり、それらの接着接合性を認知可能なほど低下させることなく、ホットメルト構造接着剤のメルト粘度を低下させる目的に使用される。これらの蠟は、また、温度性能に影響を及ぼさずに、組成物の開放時間の減少にも使用される。

30

【0044】

接着剤の蠟材料成分は、任意選択であるが、含有するときは、接着剤組成物の最高約10重量%、好ましくは最高わずか5重量%までを含有してよい。

【0045】

有用な蠟材料の中には、以下がある：

(1) ASTM法D-1321により測定される硬度値が約0.1～120で、ASTM軟化点が約66～120である、低分子量、すなわち、100～6000g/モルのポリエチレン；

40

(2) 約130°～170°の軟化点を有する、パラフィン蠟および約135°～200°Fの軟化点を有する微結晶蠟などの石油蠟であり、後者の軟化点はASTM法D127-60により測定される；

(3) 「Licocene」の名前でClariantから市販されている商品のようなメタロセン触媒によるプロピレン系蠟；

(4) 例えば、米国特許第4,914,253号、第6,319,979号またはWO第97/33921号もしくはWO第98/03603号で記述されたもののような、メタロセン触媒による蠟または単一部位触媒による蠟。

(5) フィッシャー・トロプシュ(Fischer-Tropsch)ワックスなど、一酸化炭素と水素を重合することにより作成された合成蠟；

50

(6) ポリオレフィン蠟。本明細書中で使用される場合、「ポリオレフィン蠟」という用語は、オレフィン系単量体単位で構成されるこれらの高分子または長鎖エンティティを指す。これらの材料は、Eastman Chemical Co. から「Epoplene」の商品名で市販されている。本発明の組成物中で使用するのに好ましい材料は、 200°F (93°C) ~ 350°F (177°C) のリングとボールの軟化点を有する。

【0046】

理解されるべきである通り、これらの蠟のそれぞれは室温では固体である。他の有用な物質としては、水素化されているおかげで、周囲温度では固体の動物、魚および植物の水素添加脂、水素添加獣脂、ラード、大豆油、綿実油、ひまし油などの油が挙げられ、これらは、また、蠟材料の相当品として機能する点でも有用であることが明らかになっている。

10

【0047】

接着剤は、また、典型的には、安定化剤または抗酸化剤も含む。本発明のホットメルト接着剤組成物中で有用な安定化剤は、上述の重合体を保護し、それにより全接着系を、接着剤の製造と適用中、ならびに、最終製品の周囲環境への通常の暴露で、通常、発生する熱劣化および酸化的分解反応の作用から保護し易くする目的で組み込まれる。このような劣化は、通常、接着剤の外観、物性および性能特性の劣化として明らかになる。特に好ましい抗酸化剤は、Irganox 1010、すなわち特にBASFにより製造されるテトラキス(メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート))メタンである。

20

【0048】

本発明の接着剤は、以下の手順を使って調製された：

【0049】

本発明の方法で有用な接着剤組成物は、当技術分野で公知の技法のいずれを使って製造されてもよい。手順の代表的な例は、液体物質のすべてをジャケット付きのり調合槽、好ましくは、ローターを装備したBaker-PerkinsまたはDayタイプのジャケット付き耐久型混合機に入れ、その後、この混合機の温度を 120°C ~ 177°C の範囲上げを必要とする。続いて固体粘着付与樹脂およびその他の添加物を加えて、溶解させ、均一な混合物を形成する。最終的に、完全に混じり合うまで、重合体を添加する。このステップで使用される精密な温度は、特定の成分の融解点および最終的な接着剤の粘度に依存するだろうことを理解されるべきである。重合体が完全に溶解するまで得られる接着剤組成物を攪拌する。次に封入空気をすべて除去するために真空を加える。

30

【0050】

以下の材料が使用された：

【0051】

Escorez 5600は、 100°C の軟化点を有する水素化芳香族変性環状脂肪族炭化水素樹脂である。これはExxonMobil Chemicalから入手可能である。

【0052】

Kaydolは、Sonneborn, Inc. から入手可能な白色鉱油である。

40

【0053】

Irganox 1010はヒンダ-ドフェノール系抗酸化剤である。これはCiba Speciality Chemicalsから入手可能である。

【0054】

Affinity GA 1950は、 190°C / 2.16 kg にてASTM D-1238を使用した場合、 500 g / 10 分 のメルトインデックスを有する、メタロセン触媒によるエチレン/オクタン共重合体である。密度は 0.874 g/cc であり、結晶性レベルは 18.3% である。これはDow Chemical Coから入手可能である。

50

【 0 0 5 5 】

A f f i n i t y G A 1 9 0 0 は、1 9 0 / 2 . 1 6 k g にて A S T M D - 1 2 3 8 を使用した場合、1 0 0 0 g / 1 0 分 のメルトインデックスを有する、メタロセン触媒によるエチレン / オクタン共重合体である。密度は 0 . 8 7 0 g / c c であり、結晶性レベルは 1 5 . 8 % である。これは D o w C h e m i c a l C o から入手可能である。

【 0 0 5 6 】

A t e v a 2 8 4 2 A は、メルトインデックスが 4 0 0 で、酢酸ビニル含有量が 2 8 % のエチレン・酢酸ビニル共重合体である。これは C e l a n e s e C o r p o r a t i o n から入手可能である。

10

【 0 0 5 7 】

B e n z o f l e x 3 5 2 は、前述した通り、1 1 8 の軟化点を有する固体可塑剤であり、E a s t m a n C h e m i c a l から入手可能である。

【 0 0 5 8 】

K r a t o n D 1 1 9 3 は、2 4 % のスチレンおよび 2 0 % のジブロックを含有しているスチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体である。これは、K r a t o n P e r f o r m a n c e P o l y m e r s から入手可能である。

【 0 0 5 9 】

K r a t o n 1 6 5 7 は、1 3 % のスチレンおよび 3 0 % のジブロックを含有している S E B S ブロック共重合体である。これは K r a t o n P e r f o r m a n c e P o l y m e r s から入手可能である。

20

【 0 0 6 0 】

K r a t o n D 1 1 6 1 は、スチレン含有量が 1 5 % で、ジブロック含有量が 1 9 % の S I S ブロック共重合体である。これは K r a t o n P e r f o r m a n c e P o l y m e r s から入手可能である。

【 0 0 6 1 】

R 7 3 5 2 は、1 5 0 ° F 軟化点パラフィン蠟であり、S a s o l W a x A m e r i c a s から入手可能である。

【 0 0 6 2 】

S y l v a l i t e 1 0 0 は、1 0 0 の軟化点を有するトール油ロジンエステルであり、A r i z o n a C h e m i c a l から入手可能である。

30

【 0 0 6 3 】

C a l s o l 5 5 5 0 は、C a l u m e t S p e c i a l i t y P r o d u c t s から入手可能なナフテン系プロセスオイルである。

【 0 0 6 4 】

P i c c o t a c 9 0 9 5 は、9 5 の軟化点を有する芳香族変性炭化水素樹脂である。これは E a s t m a n C h e m i c a l C o から入手可能である。

【 0 0 6 5 】

V e s t o p l a s t 7 0 8 は、E v o n i k I n d u s t r i e s から入手可能な非晶性ポリアルファオレフィンである。これは 1 9 0 にて約 8 , 0 0 0 センチポイズの粘度および 1 0 6 の R & B 軟化点を有する。

40

【 0 0 6 6 】

E a s t o f l e x E 1 0 6 0 は、プロピレン系ポリアルファオレフィンである。これは 1 9 0 にて 6 0 0 0 c P の粘度および 1 3 5 にて R & B 軟化点を有する。これは E a s t m a n C h e m i c a l s から入手可能である。

【 0 0 6 7 】

E s c o r e z 2 5 9 6 は、9 6 の軟化点を有する芳香族変性脂肪族炭化水素樹脂である。これは E x x o n M o b i l C h e m i c a l C o から入手可能である。

【 0 0 6 8 】

S u k a r e z S U - 4 0 0 は、1 0 0 の軟化点を有する水素化芳香族 / C 5 / 環

50

状炭化水素系樹脂である。これはKolon Industries, Incから入手可能である。

【0069】

Sukarez SU-210は、110の軟化点を有する水素化C5/環状炭化水素系樹脂である。これはKolon Industries, Incから入手可能である。

【0070】

Zonatac 105は、Arizona Chemical Coから入手可能な、105の軟化点を有するスチレン化テルペン樹脂である。

【0071】

Elvax 150は、DuPontにより製造されるエチレン・酢酸ビニル共重合体である。これは、酢酸ビニル含有量が33%であり、190/2.16kgにて、ASTM D-1238を使用する場合、43g/10分のメルトフローレートを有する。

【0072】

TRS TPE4202は、基本的にジブロックのない、40%スチレンを有する直鎖SBSブロック共重合体である。これはTSRC Corporationが製造している。

【0073】

以下の試験を、接着剤に対して実施し、粘度、軟化点、剥離強度およびコールドフローを測定した。

【0074】

続いて、得られたホットメルト接着剤を、多種多様な塗布技法を使って、基材に塗布することができる。例としては、ホットメルトグルーガン、ホットメルトスロットダイコーティング、ホットメルトホイールコーティング、ホットメルトローラーコーティング、メルト吹き付けコーティング、スパイラルスプレーなどが挙げられる。好ましい実施形態においては、ホットメルト接着剤はスパイラルスプレーを使って基材に噴霧され、これはおむつの製造において、弾性アタッチメントおよび構造用にフィラメント状螺旋パターンを作り出すのに好ましい技法である。1つの例において、ホットメルトコーティング装置は、中心にノズルの先端を有するコーティングダイのような円盤を装備している。この先端は、熱風噴射を通過させる一連の傾斜したオリフィスで囲まれている。ホットメルト接着剤は細いフィラメントの形でノズルからポンプで押し出される。続いて、このフィラメントは、オリフィスから排出される高速熱風噴射により回転され、それにより、1本の接着剤から螺旋状を作り出し、基材に移される。噴霧技法の完全な詳細を提供することは本発明の意図ではなく、詳細は文献に記載されている。

【0075】

本発明の場合、接着剤を塗布する好ましい方法は、噴霧塗布であり、最も好ましくは空気により補助されるものである。このような技法の中で最も一般的なのは、スパイラルスプレー(NordsonによるControlled Fiberization(商標)、NordsonによるSummit(商標)、NordsonによるSurewrap(商標)、ITWによるOmega(商標)および様々なメルト吹き付けプロセスである。本発明の場合、ホットメルト接着剤を塗布する温度は、熱感性の基材が破損しないように、170より下であるものとする。好ましくは、この温度は160以下、最も好ましくは150より下であるものとする。

【0076】

本発明の接着剤組成物は、例えば、使い捨て不織衛生品、紙加工、柔軟包装、木材加工、カートンおよびケースの封止、ラベル付けおよびその他の組立て体の用途などの数多くの用途で使用され得る。特に好ましい用途としては、使い捨ておむつと生理ナプキンの構造、おむつと成人の尿失禁用ブリーフの弾性アタッチメント、おむつとナプキンの芯の安定化、おむつのバックシート積層、工業用濾材の変換、手術衣と外科用ドレープの組立て体などが挙げられる。本発明の接着剤は、使い捨ておむつ、トレーニングパンツおよび成

10

20

30

40

50

人の尿失禁用製品での使用向けの弾性アタッチメントおよび／または構造の接着剤として特に適している。

機器の特徴

【0077】

本発明で記述される新規接着剤の調合物のレオロジー分析は、30 ～ 70 の間では G' (貯蔵弾性率) の急速な増加を示す。この G' の急速な増加は、速いセット速度の特徴である。この弾性率の増加は、2桁を超える。

【0078】

ブルックフィールド粘度を 350 °F (177) にて A S T D - 3236 法に従って試験し、センチポイズ (c P 単位) で報告する。

10

【0079】

動的温度ステップ試験

【0080】

所定のホットメルト接着剤のレオロジーは、Ares 3モデルなどの T A I n s t r u m e n t s レオメータを使って測定することができる。以下の表に記載した接着剤の場合、温度ステップ手順を使って、様々な温度での貯蔵弾性率 G' 、ならびにガラス転移温度 T_g を測定した。機器は毎秒 10 ラジアン/秒の周波数に設定し、温度は +140 ～ -40 まで変化させた。使用した平行板は 25 mm の直径および 1.6 mm の隙間があった。70 および 30 の弾性値をこの試験方法を使用して得た。

20

【0081】

一般に、本出願に記述するものなどのホットメルト接着剤は、30 の貯蔵弾性率 (G') が約 1×10^6 ダイン/cm² を超えると、非粘着性になる。

性能評価

【0082】

本発明に記述される新規接着剤調合物の接合評価は、従来の Eva、APAO および SBC 接着剤に比べて優れた性能を示す。本発明に記述される新規接着剤調合物を使用した剥離値は、強度の増加を示す。この剥離強度の増加は、従来の調合の Eva、APAO および SBC 接着剤で見られるような、ブロッキングおよび／またはコールドフローの増加という犠牲を伴わない。

30

【0083】

本発明で記述される新規接着剤の調合物の高温での剥離強度保持は、従来の調合の Eva、APAO および SBC 接着剤と比較して大幅に増加される。

実施例 1

【0084】

本発明は、ポリプロピレン不織布基材積層用途における以下の成分の混合を含むホットメルト接着剤組成物を提供する。表 1 は、メタロセン触媒技術に基づくポリエチレン重合体、粘着付与剤、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤と比較した数多くの従来技術の例を示す。

【表 1】

表 1				
最終用途	ポリプロピレン不織布基材積層			
	原料	比較	比較	特許
原料	組成	例 1	例 2	例 1
R7352	150 mp パラフィン蠟	12 %		
Sylvalite 100	100 mp ロジンエステル	42 %	57%	
Ateva 2842A	28VA/42 MI	46 %		

	EVA			
Kaydol	鉱物油		23%	
Kraton DI193	S I S 重合体		20%	
Benzoflex 352	固体可塑剤			7%
Escorez 5600	水素化樹脂			45 %
Affinity GA 1900	メタロセン重合体			43 %
Kraton G 1657	水素化スチレン系共重合体			5 %
セット速度		速い	普通	速い
Brookfield Viscosity at 325°F		2000cP	1300cP	3500cP
コールドフロー／ブロッキング		良好	劣る	優れている
接着力		劣る	良好	良好
70℃におけるG ¹		該当なし	26, 195 ダイン／cm ²	4750 ダイン／cm ²
30℃におけるG ¹		該当なし	146, 700 ダイン／cm ²	3.2 x 10 ⁶ ダイン／cm ²
30℃におけるG ¹ 70℃におけるG ¹		該当なし	5.6	673

10

20

30

40

50

【0085】

表1の比較例1は、冷却したときは、比較的非粘着性だったが、うまく噴霧せず、接着力が劣ったEVA系組成物を示している。

【0086】

表1の比較例2は、うまく噴霧でき、適度な接着力があったが、冷却すると、非常に粘着性で、顕著な表面しみおよびブロッキングがあったSIS系組成物を示している。

【0087】

表1の特許例1は、うまく噴霧できて、冷却したときに非粘着性だったのみならず、表面しみもブロッキングの問題もなかった本発明に従うポリエチレン系組成物を示している。

実施例2

【0088】

本発明は、パイラップ絶縁構造接着剤として使用されるための以下の成分の混合を含

むホットメルト接着剤組成物を提供する。表 2 はメタロセン触媒技術に基づくポリエチレン重合体、粘着剤、スチレン系ブロック共重合体および固体可塑剤と比較した数多くの従来技術の例を示す。

【表 2】

例 1

表 2				
最終用途	ポリプロピレン不織布基材積層			
	原料	比較	比較	特許
原料	組成	例 1	例 2	例 1
Calsol 5550	鉱物油	10 %		
Piccotac 9095	芳香族変性 C 5	50 %		
Vestoplast 708	プロピレン、 I - ブテンエチ レン三元重合体	20 %		
Eastoflex E1060	非晶性ポリオレ フィン	20 %		
Calsol 5550	鉱物油		20%	
Kraton D1161	S I S 重合体		20%	
Escorez 2596	芳香族変性 脂肪族樹脂		60%	

10

20

30

	脂肪族樹脂			
Benzoflex. 352	固体可塑剤			5%
Sukarez SU- 400	水素化樹脂			50%
Affinity GA 1950.	メタロセン 重合体			40 %
Kraton G 1657	水素化スチレン 系ブロック共重 合体			5 %
セット速度		遅い	普通	速い
325°Fにお けるブルックフ ィールド粘度		1350cP	2400cP	8000cP
コールドフロー ／ブロッキング		普通	劣る	優れている
接着力		良好	良好	良好
70℃におけ るG ¹		9100 ダイン／cm ²	72,400 ダイン／cm ²	該当なし
30℃におけ るG ¹		7.3 x 10 ⁵ ダイン／cm ²	1.9 x 10 ⁵ ダイン／cm ²	該当なし
$\frac{30℃におけるG^1}{70℃におけるG^1}$		80.2	2.6	該当なし

10

20

30

40

50

【0089】

表2の比較例1は、うまく噴霧され、適度な接着力があったが、冷却すると、望ましくない表面しみおよびブロッキングがあったAPAO系接着剤を示している。

【0090】

表2の比較例2は、うまく噴霧され、適度な接着力があったが、冷却すると、非常に粘着性で、顕著な表面しみおよびブロッキングがあったSIS系接着剤を示している。

【0091】

表2の特許例1は、うまく噴霧できて、冷却したときに非粘着性だったのみならず、表面しみもブロッキングの問題もなかった本発明に従うポリエチレン系組成物を示している。

実施例3

【0092】

本発明は、PE/PP基材に粒状材を接着させるための接着剤としての使用向けの以下の成分から成る混合物を含む、ホットメルト接着剤組成物を提供する。表3はメタロセン触媒技術に基づくポリエチレン重合体、粘着剤、スチレン系ブロック共重合体および固体

可塑剤と比較した数多くの従来技術の例を示す。

【表 3】

表 3				
最終用途	P E / P P シートへの粒状材の接着			
	原料	比較	比較	特許
原料	組成物	例 1	例 2	例 1
Kaydol	鉱油	12 %		
Zonatac 105	スチレン化 テルペン	25%	14%	
Piccotac 9095	芳香族変性 C 5	25%		
Elvax 150	28VA/150 MI EVA	38%		
Calsol 5550	鉱油		23%	
Sucorez SU210	水素化樹脂		43%	
TRSR TPE4202	S B S 重合体		20%	
Benzoflex 352	固体可塑剤			5%
Escorez 5600	水素化樹脂			50 %
Affinity GA 1900	メタロセン重 合体			37 %
Kraton G 1657	水素化スチレン 系ブロック共重 合体			8 %

10

20

30

40

セット速度		遅い	普通	速い
粘土		低い	低い	低い
コールドフロー ／ブロッキング		劣る	劣る	優れている
接着力		良好	良好	良好
70℃における G^1		21930 ダイン／ cm^2	107960 ダイン／ cm^2	該当なし
30℃における G^1		1.6×10^5 ダイン／ cm^2	378940 ダイン／ cm^2	該当なし
$\frac{30^\circ\text{Cにおける}G^1}{70^\circ\text{Cにおける}G^1}$		72.5	3.5	該当なし

10

20

【0093】

表3の比較例1は、うまく噴霧され、適度な接着力があったが、冷却すると、非常に粘着性で、顕著な表面しみおよびブロッキングがあったEVA系組成物を示している。

【0094】

表3の実施例2は、うまく噴霧され、適度な接着力があったが、冷却すると、非常に粘着性で、顕著な表面しみおよびブロッキングがあったSBS系組成物を示している。

【0095】

表3の例1はうまく噴霧できて、冷却したときに非粘着性だったのみならず、表面しみもブロッキングの問題もなかった本発明に従うポリエチレン系組成物を示している。

【0096】

表1～3の上記のデータから分かるように、30℃における貯蔵弾性率 G^1 対70℃における貯蔵弾性率 G^1 の比率は、100以上、より好ましくは200以上、最も好ましくは、500以上であるべきである。さらに、30℃における貯蔵弾性率 G^1 は、接着剤が感圧性にならないことを確実にするためには、 1×10^6 ダイン／ cm^2 を超えなければならない。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2012/032773

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C09J123/08 C09J193/04
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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 034 159 A (MALCOLM DAVID B [US]) 7 March 2000 (2000-03-07) cited in the application column 6, lines 45-52; claims 1-10; example 1 -----	1-34
A	US 5 747 573 A (RYAN LISA L [US]) 5 May 1998 (1998-05-05) cited in the application claims 1-3; example 1 -----	1-34
A	WO 2011/022523 A2 (HENKEL CORP [US]; HU YUHONG [US]; XENIDOU MARIA [US]; POLLOCK-DOWNER A) 24 February 2011 (2011-02-24) page 9, paragraph 36; example 2 -----	1-34



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 doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 May 2012

Date of mailing of the international search report

23/05/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Knutzen-Mies, Karen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2012/032773

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6034159	A	07-03-2000	NONE	

US 5747573	A	05-05-1998	NONE	

WO 2011022523	A2	24-02-2011	CA 2770457 A1	24-02-2011
			WO 2011022523 A2	24-02-2011

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 125/08	(2006.01)	C 0 9 J 125/08	
C 0 9 J 125/10	(2006.01)	C 0 9 J 125/10	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 スタフィール, ケビン
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 5 3 0 1 8, デラフィールド, 2 1 9 4 コーチメン コー
ト

(72)発明者 ハイルミケル, ツェベオット
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 5 3 2 0 9, ブラウン ディアー, 8 1 8 0 ノース サー
ティーエイス ストリート

F ターム(参考) 4J040 BA192 DA041 DA131 DB041 DB051 DM011 DN032 ED092 HD41 JA06
JB01 KA14 KA26 KA31 LA06 LA08 NA10 NA11