

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6312790号
(P6312790)

(45) 発行日 平成30年4月18日(2018.4.18)

(24) 登録日 平成30年3月30日(2018.3.30)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 123/08	(2006.01) C09J 123/08
C09J 123/26	(2006.01) C09J 123/26
C09J 191/06	(2006.01) C09J 191/06
C09J 11/06	(2006.01) C09J 11/06
C09J 151/06	(2006.01) C09J 151/06

請求項の数 11 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-500244 (P2016-500244)
(86) (22) 出願日	平成26年2月12日 (2014.2.12)
(65) 公表番号	特表2016-514190 (P2016-514190A)
(43) 公表日	平成28年5月19日 (2016.5.19)
(86) 國際出願番号	PCT/US2014/015977
(87) 國際公開番号	W02014/158396
(87) 國際公開日	平成26年10月2日 (2014.10.2)
審査請求日	平成29年2月10日 (2017.2.10)
(31) 優先権主張番号	13/795, 228
(32) 優先日	平成25年3月12日 (2013.3.12)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

早期審査対象出願

(73) 特許権者	514056229 ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハツツング ドイツ連邦共和国 40589 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラーゼ 67
(74) 代理人	100106297 弁理士 伊藤 克博
(74) 代理人	100129610 弁理士 小野 晓子
(72) 発明者	チャン、チュイワー アリス アメリカ合衆国 08844 ニュー ジ ャージー州 ヒルズボロウ バーニストン コート 4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 幅広い使用温度範囲を有する接着剤組成物およびその使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 10 ~ 25 重量% の、酢酸ビニル含量が 25 重量% 未満であるエチレン酢酸ビニルポリマーと、(2) 2 ~ 10 重量% の、官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーとからなるポリマー混合物であって；ポリマー混合物の全てが、前記エチレン酢酸ビニルポリマーおよび前記官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーに由来する、ポリマー混合物；

(B) ワックス；

(C) 20 ~ 60 重量% の粘着付与剤；ならびに

(D) 添加物

を含むホットメルト接着剤組成物であって、

該接着剤は官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーを含まない接着剤よりも改善された低温可とう性および耐熱性を有し、

全成分は該接着剤の 100 重量% に等しく、かつ、

該接着剤は、溶融温度において、透明で混和状態である、ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 2】

エチレン酢酸ビニルポリマーが、ASTM D1238 に従って 200 ~ 500 のメルトイントデックスを有する、請求項 1 に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 3】

エチレン酢酸ビニルポリマーが、22 % 未満の酢酸ビニル含量を有する、請求項 1 に記

載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 4】

官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーが、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C9、C10、C11またはC12モノマーから選択されるコモノマーとエチレンとを含む、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 5】

官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーが、フマル酸、アクリル酸、アセテート、スルホネート、シトラコン酸無水物および無水マレイン酸からなる群より選択される官能基でグラフトされたコポリマーである、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 6】

ワックスが、80より高い融点を有する、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

10

【請求項 7】

粘着付与剤が、脂肪族または脂環式炭化水素、芳香族炭化水素、ロジン、ロジンエステルおよびテルペンエステルからなる群より選択される、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 8】

粘着付与剤が、芳香族修飾脂肪族または脂環式炭化水素から選択される、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 9】

前記添加物が、可塑剤および/または油を含む、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

20

【請求項 10】

前記添加物が、安定剤、架橋剤、充填剤、核化剤、エラストマー、着色剤、レオロジー調節剤およびそれらの混合物のうちの1種または複数を含む、請求項1に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項 11】

セルロース系基材と、

(A) (1) 10~25重量%の、酢酸ビニル含量が25重量%未満であるエチレン酢酸ビニルポリマーと、(2) 2~10重量%の、官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーとからなるポリマー混合物であって；ポリマー混合物の全てが、前記エチレン酢酸ビニルポリマーおよび前記官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーに由来する、ポリマー混合物；

30

(B) ワックス；

(C) 20~60重量%の粘着付与剤；ならびに

(D) 添加物

を含む接着剤と、を含む物品であって、

該接着剤は官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーを含まない接着剤よりも改善された低温可とう性および耐熱性を有し、

全成分は該接着剤の100重量%に等しく、かつ、

40

該接着剤は、溶融温度において、透明で混和状態である、物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、幅広い使用温度範囲を有するホットメルト接着剤、特に、ケース、トレイ、袋およびカートンの密封用途に非常に適したこれらの接着剤の製造に関する。

【背景技術】

【0002】

ホットメルト接着剤は、溶融状態の間に基材に塗布され、接着層を硬化するために冷却される。ホットメルト接着剤は、一般に段ボール箱、トレイおよびカートンなどの包装を

50

密封するのに使用される。環境および輸送条件に依存して、いくつかの包装は、ホットメルト接着剤が高耐熱性および低寒冷温度性能を有することを必要とする。典型的に、従来のホットメルト接着剤は温度スペクトルの両端ではなく、高温または低温のいずれかで強い結合を示す。このため、包装の所望の要求または環境条件に依存して、種々のまたは複数の接着剤を使用する必要があり、製造工程における休止時間が長くなる。

【0003】

酢酸ビニル含量の高いエチレン酢酸ビニル（EVA）は多くの理由によりケースおよびカートンの密封のためのホットメルト接着剤に幅広く使用される。ポリマーの高酢酸ビニル含量により極性セルロース系基材に対して強い接着を形成するが、高酢酸ビニル含量EVAポリマーは高価であり、低温または高温の温度スペクトルのいずれかで弱い接着となる。

10

【0004】

低温接着は、低ガラス転移温度ポリマーおよび/または低融点ワックスおよび粘着付与剤を使用することによりホットメルト接着剤用に改善される。この改善はその接着剤の高温性能を犠牲にして生じる。

【0005】

そのスペクトルの両端で使用温度範囲を拡大するホットメルト接着剤の当技術分野での必要性がある。本発明はこの必要性を満たす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

本発明は、幅広い使用温度範囲を提供するホットメルト接着剤および該接着剤を含む製造物品に関する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一実施形態は、(1)約25wt%未満の酢酸ビニル含量を有するエチレン酢酸ビニルポリマー、(2)官能化工チレン- -オレフィンコポリマー、(3)ワックス、および(4)粘着付与剤を含むホットメルト接着剤を対象とする。接着剤は改善された低温可とう性および高耐熱性を有する。

【0008】

30

別の実施形態において、本発明は(1)約20wt%未満の酢酸ビニル含量を有するエチレン酢酸ビニルポリマー、(2)官能化工チレン- -オレフィンコポリマー、(3)ワックス、および(4)粘着付与剤を含むホットメルト接着剤を対象とする。

【0009】

さらにもう一つ別の実施形態は、セルロース系基材と、(1)約25%未満の酢酸ビニル含量を有するエチレン酢酸ビニルポリマー、(2)官能化工チレン- -オレフィンコポリマー、(3)ワックス、および(4)粘着付与剤を含むホットメルト接着剤とを含む物品を対象とする。製造物品は、製品を包装するのに使用されるカートン、ケース、トレイまたは袋である。物品はそのようなホットメルト接着剤で接着されたボール紙、板紙または他の基材を含む。別の実施形態において、接着剤は物品、たとえばカートン、ケース、トレイまたは袋に、その製造中および製品の包装前に予め塗布される。

40

【発明を実施するための形態】

【0010】

ここで引用されたすべての文献は、その全体が参考として組み込まれる。

【0011】

重量% (wt%)は、特に記載がない場合、接着剤の全重量に基づいて計算される。

【0012】

高耐熱性および良好な耐寒性を有するホットメルト接着剤の使用は、限界温度下で輸送および/または貯蔵されるケース、カートン、袋またはトレイなどの包装に望ましい。

【0013】

50

高温および低温性能の優れたバランスを有するホットメルト接着剤は低い酢酸ビニル含量のエチレン酢酸ビニル(EVA)ポリマーと官能化メタロセン触媒コポリマーのポリマーとの組み合わせを使用することにより得ることができることが見いだされた。

【0014】

ホットメルト接着剤組成物は、少なくとも1種のエチレン酢酸ビニルコポリマー(EVAコポリマー)を含む。存在する酢酸ビニルの相対量は、どのように、また、どの程度で、得られるエチレンコポリマーが混合組成物中の極性ポリマー成分としてみられるかを確証するものとして検討することができる。

【0015】

エチレン酢酸ビニルコポリマーは、可変量の酢酸ビニル含量を有することができるが、好ましくは酢酸ビニル単位含量が6~30重量%、より好ましくは25重量%未満、最も好ましくは24重量%、23重量%、22重量%、21重量%および20重量%未満である。エチレン酢酸ビニルコポリマーは、不飽和カルボン酸またはその誘導体での修飾を含む当技術分野で既知の方法(たとえばグラフト)で任意で修飾することができる。

【0016】

本発明の接着剤は、少なくとも約400g/10分のMI、好ましくは500g/10分のMIを有するエチレン酢酸ビニルポリマーを約10~約60wt%、より好ましくは約20~約50wt%含む。

【0017】

適切なエチレン酢酸ビニルコポリマーはE.I.duPont de Nemours and Company(DuPont)、Wilmington、DelawareからELVAXの商標で入手可能なものを含む。他のエチレン酢酸ビニルコポリマーは、Exxon Chemical Co.から商標ESCORENEで、また、Millennium Petrochemicals、Rolling Meadows、Illinoisから商標ULTRATHENEで入手可能であり、AT Polymers & Film Co.、Charlotte、NCから入手可能なATコポリマーおよびAtofina Chemicals、Philadelphia、PAからのEVATA NEである。

【0018】

また、エチレン酢酸ビニルコポリマーの混合物は、得られた混合物が記載された範囲内の酢酸ビニルの重量割合およびメルトイインデックスになる限り使用することができる。そのため、異なるメルトイインデックスおよび異なる酢酸ビニルの割合を有する2つのエチレン酢酸ビニルを混合することが可能である。

【0019】

官能化工チレン- -オレフィンコポリマーは、C3(プロピレン)、C4(ブチレン)、C5(ペンテン)、C6(ヘキサン)、C7(ヘプテン)、C8(オクテン)、C9(ノネン)、C10(デセン)、C11(ウンデセン)またはC12(ドデン)モノマーから選択されるコモノマーとエチレンとを含む。

【0020】

官能基は、メタロセンポリエチレンコポリマーにグラフトされ、官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーを形成する。この工程は、メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーを反応器または押出機中で官能化成分と混合することにより行われる。当業者は、種々の官能基がメタロセン触媒ポリエチレンコポリマーを有するコポリマーの主鎖に反応またはグラフトすることができ、結果として官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーとなることを理解する。本発明の実施で使用することができる官能基は、たとえば、アクリル酸、アセテート、スルホネート、無水マレイン酸、フマル酸およびシトラコン酸無水物を含む。接着剤に有用な官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、アクリル酸官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー、酢酸官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー、スルホン酸官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマー、無水マレイン酸官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーなどを含む。一実施形態では、官能化メタロ

10

20

30

40

50

セン触媒ポリエチレンコポリマーは無水マレイン酸修飾メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーである。別の実施形態では、官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーはマル酸修飾メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーである。さらなる実施形態では、官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーはシトラコン酸無水物修飾メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーである。

【0021】

官能化メタロセン触媒エチレンコポリマー中の官能基は、典型的にそのコポリマー全体にわたって無作為に分布される。本発明の接着剤の特に好ましい実施形態は、メタロセンポリエチレン触媒コポリマーの重量に基づいて約0.1～約8wt%、特に約0.3～約5wt%、より具体的には約0.5～約3wt%の官能基を含む官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーを含む。

【0022】

本発明に好適な官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、2,000Da超の分子量を有する。官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは官能化修飾ワックスとは異なる。当業者は、官能化修飾ワックスが典型的に2,000Da未満の分子量を有するが、そのコポリマーは2,000Da超の分子量を有することを理解する。官能化工チレンコポリマーの結晶度は10～30%の範囲である。官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーの粘度は350°Fで10,000cP～20,000cPの範囲である。好適な官能化メタロセン触媒ポリエチレンは、190、2.16kgで約200～約2,000g/10分、好ましくは約500～約1750の範囲のASTM D1238に従って測定されたメルトインデックスを有する。一つの例示的な官能化メタロセン触媒ポリエチレンはDOW(登録商標)からのAFFINITY(商標)GA1000Rである。

【0023】

官能化メタロセン触媒ポリエチレンコポリマーは、典型的に接着剤の約0.5wt%～約20wt%、より好ましくは約1wt%～約15wt%、最も好ましくは約2～約10wt%の量で使用される。20wt%超えの使用は、相分離となり、接着剤の他の成分と相溶しない。

【0024】

本発明の接着剤組成物は、好ましくは粘着付与される。粘着付与成分は、接着剤の全重量に基づいて、通常約20wt%～約60wt%、より好ましくは約20wt%～約50wt%、さらに好ましくは約20wt%～約45wt%の量で存在する。粘着付与樹脂は、典型的に約70～約150の間、より典型的には約80～約110の間、さらに100、99、98、97、96および95未満のASTM法E28により測定された環球式軟化点を有する。2種以上の粘着付与樹脂の混合物はいくつかの配合物で望ましい。

【0025】

いくつかの実施形態において、粘着付与剤は合成炭化水素樹脂である。合成炭化水素樹脂には、脂肪族または脂環式の炭化水素、芳香族炭化水素、芳香族修飾脂肪族または脂環式炭化水素およびそれらの混合物が含まれる。また、上述の合成炭化水素樹脂の水素化されたものも含まれる。

【0026】

限定されない例としては、Cray ValleyからWingtack(商標)Extiraの商標名およびExxonからEscorez(商標)2203Lシリーズとして入手可能であるものなどの脂肪族オレフィン由来樹脂が含まれる。このクラスの一般的なC5炭化水素由来粘着付与樹脂は、80より高い軟化点を有するピペリレンと2-メチル-2-ブテンのジエン-オレフィンコポリマーである。この樹脂はWingtack95の商標名で市販されている。

【0027】

また、C9芳香族修飾C5炭化水素由来粘着付与剤も有用である。そのような粘着付与

10

20

30

40

50

剤は Sartomer and Cray Valley から Norsolene の商標名で、 Rutgers から TK 芳香族炭化水素樹脂のシリーズとして入手可能である。 Norsolene M1090 は 95 ~ 110 の環球式軟化点を有する低分子量の熱可塑性炭化水素ポリマーであり、 Cray Valley から市販されている。

【0028】

他の有用な粘着付与樹脂は、たとえばガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、水素化ロジン、二量体化ロジン、レジネートおよびポリマー化ロジン、グリセロールを含む天然および修飾ロジン、ならびに、たと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、ポリマー化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およびロジンのフェノール修飾ペンタエリスリトールエステルなどの天然および修飾ロジンのペンタエリスリトールエステル；たとえばスチレン／テルペンおよび メチルスチレン／テルペンを含む天然テルペンのコポリマーおよびターポリマー；ASTM 法 E 28 - 58 T で測定された約 70 ~ 150 の軟化点を有するポリテルペン樹脂；たとえば酸性媒体中の二環式テルペンとフェノールの縮合により得られる樹脂生成物を含むフェノール修飾テルペン樹脂およびその水素化誘導体；約 70 ~ 135 の環球式軟化点を有する脂肪族石油炭化水素樹脂；芳香族石油炭化水素樹脂およびその水素化誘導体；ならびに脂環族石油炭化水素樹脂およびその水素化誘導体などの任意の相溶性の樹脂またはそれらの混合物を含む。また、環状または非環式の C [5] 樹脂および芳香族修飾非環式または環状樹脂も含まれる。本発明の実施に使用することができる市販のロジンおよびロジン誘導体の例は、 Arizona Chemical から入手可能な SYLVALITE RE - 110、SYLVARE S RE 115、SYLVARES RE 104 および SYLVARES ZT 106；DRT からの Dertocal 140、荒川化学工業株式会社からの Limed Rosin No. 1、GB - 120 および Pencel C を含む。市販のフェノール／芳香族修飾テルペン樹脂の例は、 Arizona Chemical から入手可能な Sylvares TP 2040 HM、Sylvares ZT - 106 および Sylvares TP 300 である。

【0029】

本発明で使用するのに好適なワックスとして、マイクロクリスタリンワックス、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、副産物ポリエチレンワックス、およびフィッシャー - トロプシュワックスが挙げられる。高密度で低分子量のポリエチレンワックス、副産物ポリエチレンワックスおよびフィッシャー - トロプシュワックスは、従来、当技術分野で合成高融点ワックスと呼ばれている。また、 Shell Lubricants, Houston, Tex. から入手可能な CALLISTA (登録商標) 122、158、144、435 および 152、Sasol - SA / Moore & Munger, Shelton, Conn. から入手可能な PARAFLINT (登録商標) C - 80 および PARAFLINT (登録商標) H - 1、H - 4 および H - 8、フィッシャー - トロプシュワックスは本発明の実施で使用される好ましいワックスである。

【0030】

本発明の実施で使用することができるパラフィンワックスとして、 Citgo Petroleum, Co., Houston, Tex. から入手可能な PACEMAKER (登録商標) 30、32、35、37、40、42、45 & 53；Astor Wax Corporation, Doraville, Ga. から入手可能な OKERIN (登録商標) 236 TP；Pennzoil Products Co., Houston, Tex. から入手可能な PENRECO (登録商標) 4913；Moore & Munger, Shelton, Conn. から入手可能な R - 7152 Paraffin Wax および International Waxes, Ltd., Ontario, Canada から入手可能な Paraffin Wax 1297；Moore and Munger から入手可能な R - 2540 および CP Hall (Stow, Ohio) から入手可能な製品指定 1230、1236、1240、1245、1246、1255、12

10

20

30

40

50

60 & 1262 の下で、C P H a l l から入手可能な他のパラフィンワックスが挙げられる。

【0031】

ここで有用なマイクロクリスタリンワックスは、30～100個の間の炭素長で50重量%以上の環状または分岐アルカンを有するものである。それらは一般にパラフィンおよびポリエチレンワックスよりも低い結晶度であり、約70より高い融点を有する。例として、タルサ、オクラホマ州に位置するP e t r o l i t e C o r p . から入手可能なV I C T O R Y (登録商標) A m b e r W a x、70融点ワックス；シカゴ、イリノイ州にあるB a r e c o から入手可能なB A R E C O (登録商標) E S - 7 9 6 A m b e r W a x、70融点ワックス；A s t o r W a x C o r p . から入手可能なO K E R I N (登録商標) 1 7 7 、8 0 融点ワックス；タルサ、オクラホマ州にあるP e t r o l i t e C o r p . から入手可能なB E S Q U A R E (登録商標) 1 7 5 および1 9 5 A m b e r W a x ならびに8 0 および9 0 融点マイクロクリスタリンワックス；スメスポート、ペンシルベニア州に位置するI n d u s t r i a l R a w M a t e r i a l s から入手可能なI N D R A M I C (登録商標) 9 1 、9 0 融点ワックス；およびニューヨーク、ニューヨーク州に位置するP e t r o w a x P a . , I n c . から入手可能なP E T R O W A X (登録商標) 9 5 0 8 L i g h t 、9 0 融点ワックスが挙げられる。

【0032】

このカテゴリー内にある高密度で低分子量のポリエチレンワックスの例としては、P e t r o l i t e , I n c . (T u l s a , O k l a) からP o l y w a x 5 0 0 、P o l y w a x (商標) 1 5 0 0 およびP o l y w a x (商標) 2 0 0 0 として入手可能なエチレンホモポリマーが挙げられる。P o l y w a x (商標) 2 0 0 0 は約2 0 0 0 の分子量を有し、M w / M n が約1 . 0 、1 6 での密度が約0 . 9 7 g / c m ³ および融点が約1 2 6 である。

【0033】

ワックスは接着剤の配合物中、接着剤の全重量に基づいて、典型的に1 0 w t % ～約6 0 w t % 、最も好ましくは約1 5 w t % 超から約5 0 w t % までの量で存在する。

【0034】

好ましいワックスは、1 2 0 ° F ~ 2 5 0 ° F の間、より好ましくは1 5 0 ° F ~ 2 3 0 ° F の間、最も好ましくは1 8 0 ° F ~ 2 2 0 ° F の間の融点を有する。ワックスの溶融温度は、当技術分野で既知の種々の方法により測定することができるが、ここで記録されるような溶融温度の値はD S C により測定されたものであり、ワックスを1 0 / 分の割合でその溶融温度よりも約2 0 高い温度まで加熱し、等温で約3 分間維持し、その後1 0 0 / 分の割合で- 5 0 まで急冷してから1 0 / 分の割合で再度加熱し、D S C の2回めの加熱曲線の最も高いピークをD S C 溶融温度としてみなしした。

【0035】

他のポリマー添加物が所望により接着剤配合物に添加することができることが認識されよう。本発明の接着剤は、安定剤または酸化防止剤を含むこともできる。これらの化合物は、加熱、光または粘着付与樹脂などの原料からの残存触媒などのものにより誘導される、酸素との反応により引き起こされる分解から接着剤を保護するために添加される。適用可能な安定剤または酸化防止剤の中で、ここでは高分子量のヒンダードフェノールおよび硫黄およびリン含有フェノールなどの多官能性フェノールが含まれる。ヒンダードフェノールは当業者によく知られており、そのフェノール性水酸基に近接して立体的に嵩高いラジカルも含むフェノール化合物として特徴づけられる。特に、三級ブチル基は一般にフェノール性水酸基に対してオルト位の少なくとも1つでベンゼン環上に置換される。水酸基に近いこれらの立体的に嵩高い置換されたラジカルの存在は、その伸縮振動数およびそれに応じてその反応性を抑制する役割があり、このためこの妨害はフェノール化合物にその安定特性を付与する。代表的なヒンダードフェノールとして、1 , 3 , 5 - トリメチル-2 , 4 , 6 - トリス - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - ベ

ンゼン、ペンタエリトリルテトラキス - 3 (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート、n - オクタデシル - 3 (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロピオネート、4 , 4 ' - メチレンビス (2 , 6 - tert - プチル - 4 - フェノール) 、4 , 4 ' - チオビス (6 - tert - プチル - o - クレゾール) 、2 , 6 - ジ - tert プチルフェノール、6 - (4 - ヒドロキシフェノキシ) - 2 , 4 - ビス (n - オクチル - チオ) - 1 , 3 , 5 トリアジン、ジ - n - オクチルチオ) エチル 3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、およびソルビトールヘキサ [3 - (3 , 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - フェニル) - プロピオネート] が挙げられる。

【 0036 】

10

これらの酸化防止剤の性能は、たとえばチオジプロピオン酸エステルおよびホスファイトなどの既知の協力剤と併せて使用することによりさらに強化される。ジステアリルチオプロピオネートは特に有用である。これらの安定剤は、もし使用される場合、一般に約 0 . 1 ~ 1 . 5 w t % 、好ましくは 0 . 25 ~ 1 . 0 w t % の量で存在する。

【 0037 】

そのような酸化防止剤は BASF から市販されており、ヒンダードフェノールである IRGANOX (登録商標) 565 、 1010 および 1076 を含む。これらは一次酸化防止剤であり、ラジカルスカベンジャーとして作用し、単独または BASF から入手可能な IRGAFOS (登録商標) 168 のような亜リン酸酸化防止剤などの他の酸化防止剤と組み合わせて使用することができる。亜リン酸触媒は二次触媒と考えられ、一般に単独で使用されない。これらは主に過酸化物分解剤として使用される。他の入手可能な触媒は、スタンフォード、コネチカット州にある Cytec Industries から入手可能な CYANOX (登録商標) LTD 、およびバトンルージュ、ルイジアナ州にある Albemarle Corp. から入手可能な ETHANOX (登録商標) 1330 である。そのような酸化防止剤の多くは、単独または他のそのような酸化防止剤と組み合わせての使用のいずれでも入手可能である。これらの化合物は、少量でホットメルトに添加され、他の物理特性に影響がない。物理特性に影響せずに添加することができる他の化合物は、一組だけ言及するなら、色を加える顔料または蛍光剤である。これらの添加物は、当業者に既知である。接着剤の考えられる最終用途に応じて、従来ホットメルト接着剤に添加される可塑剤、顔料、染料および充填剤などの他の添加物が含まれてもよい。また、少量の追加的粘着付与剤および / またはマイクロクリスタリンワックス、水素化ヒマシ油および酢酸ビニル修飾合成ワックスなどのワックスも、微量、たとえば約 10 重量 % までで本発明の配合物に取り込むことができる。

20

【 0038 】

30

本発明の接着剤組成物は、約 275 ° F 超え、典型的には約 300 ° F の温度で均質な混合物が得られるまで溶融状態で成分を混合することにより調製される。種々の混合の方法が当技術分野で既知であり、均質な混合を生じるあらゆる方法は満足できるものである。たとえば、コールズ搅拌機はこれらの組成物を調製するのに効果的な混合を提供する。

【 0039 】

40

本発明の接着剤組成物は、典型的には 350 ° F で約 600 cP (センチポイズ) ~ 約 1 , 500 cP の範囲の粘度を有する。

【 0040 】

本発明のホットメルト接着剤は、たとえば、後で冷蔵または冷凍に供される溶融チーズ、アイスクリーム、ヨーグルトまたは新鮮な焼成品の包装に使用されるカートン、ケースまたはトレイ、およびしばしば輸送および貯蔵中に高ストレスおよび不利な環境条件にさらされる段ボール箱の密封および封鎖操作のような熱充填包装用途などの、耐寒性に加えて非常に高い耐熱性が重要である密封用途の場合に特に有用である。

【 0041 】

EVA 系のホットメルト接着剤は、極性基材、たとえばセルロース基材によく接着し、このため幅広く使用されるが、温度スペクトルの 2 つの端では充分に機能しない。EVA

50

系接着剤の高温性能は、高軟化点の粘着付与剤および高融点ワックスを使用することにより低温性能を犠牲にして改善することができる。逆に、EVA系接着剤の低温性能は低軟化点の粘着付与剤および低融点ワックスを使用することにより高温性能を犠牲にして改善することができる。また、エチレン- - -オレフィンコポリマーなどの低ガラス転移温度(T_g)ポリマーのホットメルト接着剤中の使用により良好な低温性能になるが、ポリマーの低極性により接着剤の貧弱な接着に至る。EVAおよびエチレン- - -オレフィンコポリマーの2つのポリマーの組み合わせは、温度スペクトルの両端で良好な性能を示す一方、それらは混和せず、そのため拮抗的接着特性となる。従って、ポリエチレンコポリマーにグラフトした10%未満の官能基を有する官能化低 T_g メタロセンポリエチレンの添加により溶融状態で透明接着剤を形成することでEVAポリマーと相溶性であり、相乘的に高温性能を増加させながら接着剤の低温可とう性を提供することは驚異的である。極限の使用温度範囲の性能要求を提供する一方で、製造工程を効率的にして接着剤の種類を少なくすることができるため、EVAおよび官能化メタロセンポリエチレンの混合物を含むホットメルト接着剤は、包装用途の多様性を与える。

【0042】

本発明のホットメルト接着剤は、包装、加工、タバコ製造、製本、袋の端閉じおよび不織布市場での使用が見出される。その接着剤は特に、ケース、カートンおよびトレイ形成接着剤として、またとえばシリアル、クラッカーおよびビール製品の包装における熱密封用途を含む密封接着剤としての使用が見出される。荷造り業者への出荷前にその製造業者により接着剤が適用されるカートン、ケース、箱、袋、トレイなどの容器は、本発明に包含される。包装後、その容器は熱密封される。接着剤は、また不織布物品の製造に特に有用である。接着剤は、構造用接着剤として、位置決め接着剤として、およびたとえばおむつ、女性用衛生パッド(従来の生理用ナプキンおよびパンティーライナーを含む)などの製造での弾性アタッチメント用途でも使用することができる。

【0043】

接着される基材は、バージンおよび再生クラフト紙、高および低密度クラフト紙、チップボードならびに種々の処理や被覆がなされたクラフト紙およびチップボードを含む。複合材料もアルコール飲料の包装などの包装用途で使用される。これらの複合材料は、アルミニウムホイルでラミネート加工され、さらに、ポリエチレン、マイラ、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニルおよび種々の他の種類のフィルムなどのフィルム材料でラミネート加工されたチップボードを含む。さらに、これらのフィルム材料は、チップボードまたはクラフト紙に直接接着することもできる。上述の基材は、包装産業に有用性が見出されたおびただしい種類の基材、特に複合材料として決して完全に網羅したリストを示しているわけではない。

【0044】

包装用のホットメルト接着剤は一般に、ピストンポンプまたはギアポンプ押出装置を用いてビーズ形状で基材上に押出される。ホットメルト塗布装置はNordson、ITWおよびSlautterbackを含む数社の供給会社から入手可能である。ホイールアブリケーターもホットメルト接着剤の塗布に一般に使用されているが、押出装置より使用頻度は少ない。

【0045】

当業者に明白であるように、その精神および範囲から逸脱することなく本発明の多くの改変形態および変形形態をなすことができる。本明細書に記載された特定の実施形態は例として提供されるのみであり、本発明は、添付の特許請求の範囲とそのような特許請求の範囲に与えられる均等物の完全な範囲によってのみ限定される。

【実施例】

【0046】

例

以下の例は、例証目的でのみ提供される。配合物中のすべての部は重量によるものである。

10

20

30

40

50

【0047】

【表1】

接着剤のポリマー	試料C1	試料C2	試料C3	試料A
EVA, 酢酸ビニル 19%, MI=500	35	25		25
EVA, 酢酸ビニル 33%, MI=400				
エチレン α オレフィンコポリマー		10	35	
無水マレイン酸グラフトエチレン α オレフィンコポリマー				10

10

【0048】

比較試料C1は低酢酸ビニルエチレン含量(19%)のEVAポリマーに基づく接着剤であり、比較試料C2は低酢酸ビニル含量EVAポリマーと低Tgエチレン- -オレフィンコポリマーの混合物であり、比較試料C3は高酢酸ビニルエチレン含量(33%)EVAポリマーに基づく接着剤である。試料Aの接着剤は、低酢酸ビニル含量EVAポリマーと無水マレイン酸グラフトエチレン- -オレフィンコポリマーの混合物である。試料は、表1に記載された成分と25wt%のフィッシャー-トロプシュワックス(融点105)および40wt%の炭化水素樹脂(軟化点100)を金属容器中で合わせ、350°Fでステンレス鋼混合羽根を用いて均質な混合物が形成されるまで混合することにより形成した。

20

【0049】

その後、接着剤を2枚のクラフト紙基材の間に指定された塗布温度で1/2"の圧縮ビーズ幅で塗布した(表2)。熱ストレスおよび接着特性を試料から測定し、結果を表2に要約した。

【0050】

熱ストレスは、圧力がかかった結合ができなくなる温度として規定される。特定の寸法の2つの段ボール板紙の間に接着剤の複合構造(1/2"圧縮)を形成することにより熱ストレス試験を行った。少なくとも3つの試験試料を調製した。試験試料を室温で24時間の条件下においた。その後、この複合体を形成する接着剤ビーズを特定の温度で24時間、約100gのカンチレバーストレス下においた。接着剤が熱ストレスに合格する最高温度を記録した。

30

【0051】

以下のように接着力(纖維引き裂け)を測定した。1/2"幅の接着剤ビーズを特定の塗布温度で2"×3"の二重溝付き段ボール片に塗布し、直ちに第2の段ボール片と接触させて接着を形成した。その接着の上に直ちに200g重を載せて10秒間かけて圧縮力を与えた。調製された試験片を室温で24時間の条件下におき、さらに特定の温度で24時間おいた。接着を手で分離させ、得られる纖維引き裂けを記録した(高い値ほど良好な接着を示す)。接着剤と基材の間の界面ではなく、基材内での破壊を示す接着剤の表面に残る纖維量として纖維引き裂けを算出した。3つの試験片を試験して平均の纖維引き裂け率を得た。

40

【0052】

【表2】

	試料C1	試料C2	試料C3	試料A
熱ストレス (24時間)				
130°F (54°C)	N/A	N/A	不合格	N/A
135°F (57°C)	合格	合格	不合格	合格
140°F (60°C)	合格	不合格	N/A	合格
145°F (63°C)	合格	N/A	N/A	合格
接着力 (平均繊維引き裂け%)				
145°F (63°C)	52	N/A	N/A	48
140°F (60°C)	61	18	N/A	63
135°F (57°C)	76	91	10	94
130°F (54°C)	N/A	N/A	33	N/A
20°F (-7°C)	38	65	84	94
0°F (-18°C)	13	60	97	96
-20°F (-29°C)	18	58	99	90

【0053】

表2に示されるように、19%の低酢酸ビニル含量のEVAポリマーに基づく接着剤(比較試料C1)は、低温で不充分な接着であった。低酢酸ビニル含量のEVAポリマーにエチレン- -オレフィンコポリマーを添加したもの(比較試料C2)は高温性能が不充分であったが、低温性能は僅かに改善された。33%の酢酸ビニル含量のEVAポリマーで作られた接着剤(比較試料C3)は、高温で不充分な接着であった。低酢酸ビニル含量のEVAポリマーと官能化工チレン- -オレフィンコポリマーの試料Aのみ、145°Fの熱ストレス試験に合格し、低温で高い平均繊維引き裂け率を有した。

【0054】

当業者に明白であるように、その精神および範囲から逸脱することなく本発明の多くの改変形態および変形形態をなすことができる。本明細書に記載された特定の実施形態は例として提供されるのみであり、本発明は、添付の特許請求の範囲とそのような特許請求の範囲に与えられる均等物の完全な範囲によってのみ限定される。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 ベルムーデス、ステファン
アメリカ合衆国 07924 ニュー ジャージー州 バーナーズビル モント ハーモニー 口
ード 341

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開昭60-051768(JP, A)
米国特許第04299745(US, A)
特開2012-136648(JP, A)
特開平08-325539(JP, A)
特開2001-172590(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00 - 201/10