

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6644879号  
(P6644879)

(45) 発行日 令和2年2月12日(2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月10日(2020.1.10)

(51) Int.Cl.

C09J 167/04 (2006.01)

F 1

C09J 167/04

請求項の数 29 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2018-515848 (P2018-515848)  
 (86) (22) 出願日 平成28年9月8日 (2016.9.8)  
 (65) 公表番号 特表2018-532845 (P2018-532845A)  
 (43) 公表日 平成30年11月8日 (2018.11.8)  
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2016/071142  
 (87) 國際公開番号 WO2017/055044  
 (87) 國際公開日 平成29年4月6日 (2017.4.6)  
 審査請求日 平成30年3月26日 (2018.3.26)  
 (31) 優先権主張番号 15187977.2  
 (32) 優先日 平成27年10月1日 (2015.10.1)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 歐州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 504421730  
 ピュラック バイオケム ピー. ブイ.  
 オランダ国, 4206 エーシー ゴリ  
 ンケム, アルケルセディーク 46  
 (74) 代理人 100085545  
 弁理士 松井 光夫  
 (74) 代理人 100118599  
 弁理士 村上 博司  
 (72) 発明者 シャエケンズ, ク里斯, フランソワ, フー  
 パート  
 オランダ国, 4206 エーシー ゴリ  
 ンケム, アルケルセディーク 46, ピュラ  
 ック バイオケム ピーブイ, アイピー  
 デパートメント 気付

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セットタイム改良剤を含む非反応性ホットメルト接着剤

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

非反応性ホットメルト接着剤であって、  
 ・接着剤の重量に基づいて計算して 10 ~ 90 重量 % の非晶質熱可塑性樹脂であって、ポリ乳酸と相溶性である非晶質熱可塑性樹脂と、  
 ・接着剤の重量に基づいて計算して 10 ~ 90 重量 % の、ポリ-L-乳酸 (PLLAU) 及びポリ-D-乳酸 (PDLAU) から選択されるポリ乳酸ポリマー単位 (PLAU) であって、0.75 kg/mol 以上の数平均分子量を有するポリ乳酸ポリマー単位 (PLAU) と、  
 ・第 1 の PLAU の重量に基づいて計算して 0.5 ~ 20 重量 % の、ポリ-L-乳酸 (PLLAU) 及びポリ-D-乳酸 (PDLAU) から選択される第 2 のポリ乳酸ポリマー単位 (PLAU) であって、0.75 kg/mol 以上の数平均分子量を有する第 2 のポリ乳酸ポリマー単位 (PLAU) と  
 を含み、第 1 の PLAU が PLLAU であるときは第 2 の PLAU は PDLAU であり、第 1 の PLAU が PDLAU であるときは第 2 の PLAU は PLLAU である、非反応性ホットメルト接着剤。

## 【請求項 2】

第 1 の PLAU の重量に基づいて計算して 1 ~ 10 重量 % の第 2 のポリ乳酸ポリマー単位 (PLAU) を含む、請求項 1 に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

## 【請求項 3】

第1のPLAUがPLLAUであり、第2のPLAUがPDLAUである、請求項1又は請求項2に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項4】

第1のPLAU及び/又は第2のPLAUが、0.75~10kg/molの範囲内の数平均分子量を有する、請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項5】

第1のPLAU及び/又は第2のPLAUが、1.5~7.5kg/molの範囲内の数平均分子量を有する、請求項4に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項6】

非晶質熱可塑性樹脂が、10~100kg/molの範囲内の数平均分子量(Mn)を有する、請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項7】

非晶質熱可塑性樹脂が、10~50kg/molの範囲内の数平均分子量(Mn)を有する、請求項6に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項8】

非晶質熱可塑性樹脂が、10~30kg/molの範囲内の数平均分子量(Mn)を有する、請求項6に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項9】

接着剤の重量に基づいて計算して20~80重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して20~80重量%の第1及び第2のPLA単位の合計とを含む、請求項1乃至請求項8のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項10】

接着剤の重量に基づいて計算して30~70重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して30~70重量%の第1及び第2のPLA単位の合計とを含む、請求項9に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項11】

接着剤の重量に基づいて計算して40~60重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して40~60重量%の第1及び第2のPLA単位の合計とを含む、請求項9に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項12】

非晶質熱可塑性樹脂が、乳酸及び別の反応性モノマーのランダムコポリマーである、請求項1乃至請求項11のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項13】

乳酸及び別の反応性モノマーのランダムコポリマーが、10~90重量%の乳酸モノマーと90~10重量%の別の反応性モノマーとを含む、請求項12に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項14】

乳酸及び別の反応性モノマーのランダムコポリマーが、20重量%以上の乳酸モノマーを含む、請求項13に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項15】

乳酸及び別の反応性モノマーのランダムコポリマーが、40重量%以上の乳酸モノマーを含む、請求項13に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項16】

乳酸及び別の反応性モノマーのランダムコポリマーが、50重量%以上の乳酸モノマーを含む、請求項13に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項17】

乳酸及び別の反応性モノマーのランダムコポリマーが、80重量%以下の乳酸モノマーを含む、請求項13に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項18】

10

20

30

40

50

別の反応性モノマーがカプロラクトンを含む、請求項12乃至請求項17のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項19】

乳酸モノマーとカプロラクトンとのコポリマーが、10～50kg/molの範囲内の数平均分子量( $M_n$ )を有する、請求項18に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項20】

乳酸モノマーとカプロラクトンとのコポリマーが、10～40kg/molの範囲内の数平均分子量( $M_n$ )を有する、請求項18又は請求項19に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項21】

非反応性ホットメルト接着剤が、接着剤の重量に基づいて計算して40～60重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して40～60重量%の第1及び第2のPLA単位とを含む、請求項18乃至請求項20のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項22】

熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位とが合計して、接着剤の50重量%以上をなす、請求項1乃至請求項21のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項23】

熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位とが合計して、接着剤の60重量%以上をなす、請求項22に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項24】

熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位とが合計して、接着剤の70重量%以上をなす、請求項22に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項25】

熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位とが合計して、接着剤の80重量%以上をなす、請求項22に記載の非反応性ホットメルト接着剤。

【請求項26】

請求項1乃至請求項25のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤の製造方法であって、非晶質熱可塑性樹脂と、第1のPLA Uと、第2のPLA Uとと一緒にし及び混合して液体組成物を形成する工程を含む方法。

【請求項27】

第1の工程で熱可塑性樹脂を第1又は第2のPLA Uの一方と一緒にして液体混合物を得て、第2の工程で第1又は第2のPLA Uの他方を加えて均質混合物を形成する、請求項26に記載の方法。

【請求項28】

第1の工程で熱可塑性樹脂を第1又は第2のPLA Uの一方と一緒にして液体混合物を得て、第2の工程で第1又は第2のPLA Uの他方を液相で加えて均質混合物を形成する、請求項26に記載の方法。

【請求項29】

複数の基材を互いに固定された位置に配置するための方法であって、請求項1乃至請求項25のいずれか1項に記載の非反応性ホットメルト接着剤の所定量を液体の形態で第1の基材の表面に施与する工程と、前記所定量の非反応性ホットメルト接着剤に第2の基材の表面を適用する工程と、複数の基材と非反応性ホットメルト接着剤とのアセンブリを非反応性ホットメルト接着剤の融点未満の温度に冷却する工程とを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セットタイムが改良された非反応性ホットメルト接着剤に関する。本発明は、かかる非反応性ホットメルト接着剤の製造方法及びその使用にも関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

## 【0002】

本明細書で用いる「ホットメルト接着剤」とは、流動可能な粘度の液体を得るために加熱され、基材への塗布後に冷却されて固体となる熱可塑性ポリマー組成物をいう。ホットメルト接着剤が、その融解温度未満又はその固化転移温度未満の温度に冷却されて固化した後、基材と接着材料との間に接着結合が形成される。接着剤と、接着剤が塗布された基材との間には本質的に何の化学結合も形成されないので、このホットメルト接着剤は、非反応性ホットメルト接着剤と呼ぶことができる。

## 【0003】

ホットメルト接着剤は、2つの基材を一緒に接合して2つの基材を互いに固定された関係に維持するためにしばしば使用される。ホットメルト接着剤は、不織層とポリマーフィルム層と一緒に接合するため不織層を含む物品にも使用される。ホットメルト接着剤はさらに、パッケージ構造の接着、例えばパッケージの構築、パッケージの封鎖又はその両方のため袋、箱、カートン、ケース及びトレイと一緒に接着させるのに使用される。これらは、テープ及びラベル用の感圧接着剤としても使用される。

10

## 【0004】

米国特許第5753724号には、ポリ乳酸ポリマーと、樹脂グレード又は高分子量の熱可塑性ポリエステル（これは、例えば熱可塑性ポリエステルウレタン、ポリ乳酸樹脂又はPHBV熱可塑性樹脂である。）とを含むホットメルト接着剤組成物が記載されている。

## 【0005】

20

国際公開第2008/044651号には、結晶性ポリ乳酸、非結晶性ポリ乳酸及び可塑剤から実質的になるポリ乳酸樹脂組成物を含有する生分解性ポリ乳酸系接着剤が開示されている。

## 【0006】

国際公開第2005/056680号には、医療用途に使用するための生分解性ホットメルト接着剤であって、57～100の範囲内の融点を有し、かつカプロラクトンコポリマー又はカプロラクトンコポリマーとポリカプロラクトンからなるポリマーブレンドに基づくものが記載されている。

## 【0007】

米国特許出願公開第2009/0234042号には、ポリプロピレンカーボネートとポリ乳酸との透明ブレンドが開示されている。このブレンドは、例えば発泡体又は固体若しくは硬質フィルムの形態のパッケージに使用される。接着剤としての使用については記載されていない。

30

## 【0008】

米国特許第5252642号には、ポリ乳酸とブレンド適合性エラストマーとの物理的混合物のブレンドを含む、分解性の衝撃性改質ポリ乳酸が開示されている。乳酸、ラクチド及び乳酸オリゴマーを可塑剤として添加し得る。この組成物は、使い捨てポリマー物品を形成するため溶融加工によって処理される。

## 【0009】

非反応性ホットメルト接着剤は、商業用途に適するように数多くの要件を満たさなければならない。

40

## 【0010】

第一に、明らかであろうが、使用時の接着剤の接着特性が良好でなければならない。接着の喪失は、例えばパッケージの開放を引き起こす可能性があるが、これは生産中も生産後も容認できない。

## 【0011】

さらに、ホットメルト接着剤は慣用的に顆粒の形態で提供され、使用前に溶融される。これらの顆粒は保存中に安定でなければならない。すなわち、顆粒の取扱いの妨げとならないように、顆粒同士が接着して大きくなりすぎることがあつてはならない。この特性を得るには、ホットメルト接着剤が室温で流動性を示さないように担保することが重要であ

50

る。

【0012】

ホットメルト接着剤の別の重要な特性は、セットタイム、すなわち接着剤が基材との結合を形成するのに必要な時間である。セットタイムは、接着剤を挟んで2つの基材を押し付け合うのに必要な時間を支配するので、商業運転において重要である。セットタイムは秒のオーダーであり得る。

【0013】

一方、セットタイムはしばしば非常に短くなくてはならないが、接着剤はある程度のオーブンタイムを示さなければならない。オーブンタイムは、接着剤の高温での塗布後に接着剤が依然として流動特性を有する時間である。これは、接着剤を支持基材に塗布した後に、良好な接着性を得ながらカバー基材を貼り付けることができる時間枠である。

10

【0014】

ホットメルト接着剤に望まれることがある他の特性は、ある程度の生分解性である。堆肥化される物の製造にホットメルト接着剤が使用される場合、接着剤がその物の残部と同じ時間枠内で分解できることが重要である。この特徴は、ホットメルト接着剤がパッケージ材料の製造に使用される場合に特に関連性がある。

【0015】

さらに、ホットメルト接着剤は、再生可能な資源から少なくとも部分的に誘導できるものであるのが好ましい。

【0016】

20

当技術分野では、良好な接着性能と低い低温流動性に起因する良好な保存安定性と、いくつかの実施形態では短いセットタイム、を併せもつ非反応性ホットメルト接着剤であって、再生可能な資源から調製できるポリマーに少なくとも部分的に基づく接着剤に対するニーズが存在する。本発明は、かかる接着剤を提供する。

【発明の概要】

【0017】

本発明は、非反応性ホットメルト接着剤であって、

・接着剤の重量に基づいて計算して10～90重量%の非晶質熱可塑性樹脂であって、ポリ乳酸と相溶性である非晶質熱可塑性樹脂と、

・接着剤の重量に基づいて計算して10～90重量%の、ポリ-L-乳酸(PLLAU)及びポリ-D-乳酸(PDLAU)から選択されるポリ乳酸ポリマー単位(PLAU)であって、0.75kg/mol以上の数平均分子量を有するポリ乳酸ポリマー単位(PLAU)と、

30

・第1のPLAUの重量に基づいて計算して0.5～20重量%の、ポリ-L-乳酸(PLLAU)及びポリ-D-乳酸(PDLAU)から選択される第2のポリ乳酸ポリマー単位(PLAU)であって、0.75kg/mol以上の数平均分子量を有する第2のポリ乳酸ポリマー単位(PLAU)と

を含み、第1のPLAUがPLLAUであるときは第2のPLAUはPDLAUであり、第1のPLAUがPDLAUであるときは第2のPLAUはPLLAUである、非反応性ホットメルト接着剤を提供する。

40

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明のホットメルト接着剤は、再生可能な資源から誘導することのできるPLAを含む。さらに、PLAは生分解性であり、非晶質熱可塑性樹脂及び組成物中の他の成分の性状に応じて、完全に生分解性の組成物を得ることができる。さらに、本接着剤は、良好な接着性能と低い低温流動性に起因する良好な保存安定性とを併せもつ。今回、この第2のPLAUの存在が減少したセットタイムをもたらすことが判明したが、これは数多くの用途に有益である。

【0019】

本発明の非反応性ホットメルト接着剤は、ポリ乳酸ポリマー単位(PLAU)を含む。

50

## 【0020】

本明細書において、ポリ乳酸ポリマー単位（PLAU）という用語は、90重量%以上の乳酸モノマー、特に95重量%以上、とりわけ98重量%以上の乳酸モノマーを含むポリマー単位をいう。PLAU中の乳酸モノマーは、乳酸自体に由来し得るが、好ましくは乳酸の環状二量体であるラクチドから得られる。開環重合技術によるポリ乳酸（コ）ポリマーの製造にラクチドを使用することは周知である。

## 【0021】

本明細書において、ポリ-L-乳酸単位（PLL AU）は、乳酸モノマーの90%以上、特に95%以上、とりわけ98%以上がL-乳酸モノマーであるPLAUと定義される。逆に、本明細書において、ポリ-D-乳酸単位（PDL AU）は、乳酸モノマーの90%以上、特に95%以上、とりわけ98%以上がD-乳酸モノマーであるPLAUと定義される。本発明の効果に関して、立体化学純度の高い単位を組合せると改善されたセットタイムをもたらすと考えられるので、百分率が高いほど好ましい。

10

## 【0022】

上述のように、非反応性ホットメルト接着剤組成物は、接着剤の重量に基づいて計算して10~90重量%、好ましくは30~70重量%、さらに好ましくは40~60重量%の、数平均分子量0.75kg/mol以上のポリ乳酸ポリマー単位（PLAU）を含む。組成物は第2のPLAUも含むので、以下、このPLAUは第1のPLAUとしても示す。

20

## 【0023】

本発明によれば、本組成物は第2のPLAUも含んでおり、これは第1のPLAUの0.5~20重量%の量で存在する。第2のPLAUの量が0.5重量%未満であると、組成物のセットタイムの減少は概して得られない。一方、PLAUの量が20重量%を超えると、その存在は組成物の特性に干渉し始めるおそれがあり、例えば高すぎる低剪断粘度をもたらすおそれがある。

## 【0024】

第2のPLAUが、第1のPLAUの1~10重量%、さらに好ましくは2~8重量%、最も好ましくは3~6重量%の量で存在するのが好ましいことがある。

## 【0025】

第1のPLAUはPLL AU又はPDL AUであり、第2のPLAUは逆の立体化学を有する。技術的観点からは第1のPLAUについてPLL AUとPDL AUのいずれも実現可能な選択肢であるが、第1のPLAUをPLAU A Uとし、第2のPLAUをPDL AUとするのが好ましいことがある。これは、D-乳酸よりも市場で入手し易いL-乳酸からPLL Aが得られるからである。

30

## 【0026】

いずれのPLA単位も、0.75kg/mol以上の平均分子量（Mn）を有する。いずれかのPLA単位のMnがこの値を下回ると、本発明の効果は得られなくなる。

## 【0027】

第1のPLAは好ましくは0.75~10kg/molの範囲内のMnを有する。第1のPLAUのMnが高すぎると、組成物を許容される粘度で処方するのが難しくなりかねない。他方、0.75kg/molの下限よりも高いMnは、組成物のセットタイムを短縮するのに役立ち得る。第1のPLAUが、1.5~7.5kg/molの範囲内、さらに好ましくは2.0~3.0kg/molの範囲内、最も好ましくは2.5kg/molのMnを有するのが好ましいことがある。

40

## 【0028】

第2のPLAUは好ましくは0.75~10kg/molの範囲内のMnを有する。第2のPLAUが高すぎると、接着剤組成物中の第2のPLAUの均質な存在を担保するのが難しくなりかねない。さらに、最終製品の粘度が高くなりすぎるおそれがある。他方、0.75kg/molの下限よりも高いMnは、組成物のセットタイムを短縮するのに役立ち得る。第2のPLAUが1.5~7.5kg/molの範囲内、さらに好ましくは

50

2.5～4.0 kg/mol の範囲内、最も好ましくは 3.5 kg/mol の Mn を有するのが好ましいことがある。

【0029】

一実施形態では、接着剤中の第 1 及び第 2 の PLA U の Mn の値が同じ範囲内にあるのが好ましい。さらに正確には、最大の PLA U の Mn が、最小の PLA U の Mn よりも最大でも 2.5 kg/mol しか大きくなく、特に最大でも 2.0 kg/mol しか大きくなのが好ましい。最大の PLA U の Mn が、最小の PLA U の Mn よりも最大でも 1.5 kg/mol しか大きくなのが好ましいことがある。2 種類の PLA U の分子量をこのようにして釣り合わせると、組成物が適度な粘度をもつようにするのに役立つと思われる。

10

【0030】

本明細書において、数平均分子量 Mn は、試料中のすべてのポリマー鎖の統計的平均分子量であり、以下の通り定義される。

$$Mn = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni}$$

式中、Mi は鎖の分子量であり、Ni はその分子量の鎖の数である。Mn は重合メカニズムによって予測することができ、所定の重量の試料中の分子の数を決定する方法、例えば末端基定量法のような束一的方法によって測定される。分子量分布に関して Mn に言及する場合、その分布において Mn の両側に同数の分子が存在する。本明細書において、Mn は、クロロホルムを溶媒及び移動相として使用し、ポリスチレンを標準として用いる相対的ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) によって決定される。検出は屈折率による。

20

【0031】

本発明の組成物に使用される PLA 単位は、それぞれ、PLLA ポリマー及び PDLA ポリマーの形態であり得る。ただし、これらの単位が、他の単位も包含するポリマー中に存在することも可能である。例えば、PLLA 単位がブロックとして存在するポリマー中に、単一種の立体化学の単位を 90% 未満含む乳酸ポリマーのブロックが含まれていてよい。かかるブロックの例は、メソ-ラクチド (50% の L- 乳酸モノマーと 50% の D- 乳酸モノマーを含む) の重合によって得られるブロックである。

30

【0032】

一般に、PLA U は、乳酸由来のモノマーを、PLA U 中又は PLA U 以外のポリマー中のいずれかに、70 重量 % 以上含むポリマー中に存在する。PLA U が、乳酸由来のモノマーを 80 重量 % 以上、特に 90 重量 % 以上含むポリマー中に存在するのが好ましいことがある。なお、本明細書において、PLA U を含むポリマーと非晶質熱可塑性樹脂とは別個の成分である。

【0033】

一実施形態では、ポリマー中に存在する PLA U は、そのポリマーの 80 重量 % 以上、特に 90 重量 % 以上をなす。

40

【0034】

一般に、第 1 の PLA U 及び第 2 の PLA U は別々のポリマー中に存在する。これによって、接着剤組成物の製造が簡単になり、最終組成物に対する特定の要件を満たすための組成物の調整の柔軟性が高まると考えられるからである。

【0035】

本発明の非反応性ホットメルト接着剤は、非晶質熱可塑性樹脂を含む。

【0036】

本明細書において、非晶質熱可塑性樹脂は、2.0 J/g 以下の融解エンタルピーを有する熱可塑性樹脂として定義される。これは DSC によって決定される。

【0037】

50

非晶質熱可塑性樹脂は1.0J/g以下の融解エンタルピーを有しているのが好ましく、これは、低い融解エンタルピーから証明される低い結晶化度は、接着剤が脆くなるのを防ぎ、より良好な接着特性を有するホットメルト接着剤をもたらすと考えられるからである。

【0038】

本明細書において、熱可塑性ポリマーという用語は、室温で固体であり、特定の温度を超えると可撓性、成形可能又は液状になり、上記温度未満で固体状態に戻り、これらの加熱及び冷却工程を繰り返すことができるポリマーをいう。

【0039】

本明細書において、「ポリ乳酸と相溶性」という用語は、非溶融熱可塑性樹脂とPLA単位がホットメルト接着剤中に存在する際にこれらの混合物が、溶融条件下及び室温のいずれにおいても安定であることを意味する。安定とは、室温で30日間及び溶融条件下で72時間貯蔵しても相分離が起こらず、エマルション又は懸濁液が均質なままであることを意味する。

10

【0040】

熱可塑性ポリマーがポリ乳酸と相溶性であるか否かを簡単な試験、例えばガラス容器内のある量(50ml)の接着剤組成物を融解温度を超える温度のオーブン内に(攪拌せずに)配置し、生成物の特性を視覚的に評価することによって決定することは、当業者が適宜なし得る事項の範囲内である。試験で用いられる温度は、接着剤を商業運転で使用し得る温度に対応すべきである。

20

【0041】

非晶質熱可塑性樹脂は、一般に、樹脂の性状に応じて10~100kg/molの範囲内のMnを有する。分子量が低すぎると、接着剤組成物の接着特性が不十分なものになりかねない。分子量が高すぎると、組成物の粘度が許容できないほど高くなりかねない。Mnが10~50kg/molの範囲内、特に10~30kg/molの範囲内、とりわけ約15kg/molであるのが好ましいことがある。

【0042】

ホットメルト接着剤に使用するのに適した非晶質熱可塑性樹脂は当技術分野で公知であり、市販されている。例えば、適切な非晶質熱可塑性樹脂には、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリレート、ポリオレフィン、エチルビニルアセテートポリマー、及びポリ(3-ヒドロキシブチレート-コ-3-ヒドロキシバリレート)ポリマーが含まれる。好ましい非晶質熱可塑性樹脂には、乳酸(一般にラクチドから誘導される)と別の反応性モノマーとのコポリマーが含まれる。これらについては、以下でさらに詳しく説明する。2種以上の樹脂の組合せも適用できる。

30

【0043】

熱可塑性ポリマー及びPLA単位のそれぞれの量は、広い範囲で変更し得る。一実施形態では、本発明の非反応性ホットメルト接着剤は、接着剤の重量に基づいて計算して20~80重量%、特に30~70重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して20~80重量%、特に30~70重量%の第1及び第2のPLA単位の合計とを含む。

40

【0044】

いくつかの実施形態では、本発明の非反応性ホットメルト接着剤が、接着剤の重量に基づいて計算して40~60重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して40~60重量%の第1及び第2のPLA単位の合計とを含むのが好ましいことがある。

【0045】

一実施形態では、非晶質熱可塑性樹脂は、乳酸、好ましくはラクチド由来のものと、1種以上の別の反応性モノマーとのランダムコポリマーである。ランダムコポリマーは、非晶質熱可塑性樹脂について上記で特定したように、2.0J/g以下の融解エンタルピーを有する。

50

## 【0046】

本明細書において、別の反応性モノマーは、乳酸モノマーではないモノマーであって、乳酸モノマー（一般にはラクチドの形態）と重合してポリマーを形成することができるモノマーとして定義される。

## 【0047】

本明細書において、別の反応性モノマーは、乳酸モノマーではないモノマーであって、乳酸モノマー（一般にはラクチドの形態）と重合してポリマーを形成することができるモノマーとして定義される。

## 【0048】

適切な別の反応性モノマーは、1つのアルコール基と1つのカルボン酸基を有するモノマーから選択することができる。このようなモノマーの代表例は、グリコール酸（しばしばグリコール酸の環状ジエステルであるグリコリドの形態）、ラクトン類及びマンデル酸である。

## 【0049】

興味深い別の反応性モノマーは、2つのアルコール基を有するモノマーと2つのカルボン酸基を有するモノマーの組合せから選択し得る。これらの2種類のモノマーは、略1:1のモル比、例えば0.8:1~1.2:1の範囲内のモル比で組合せるべきであり、ジアルコールモノマーがわずかに過剰であるのが好ましい。したがって、一実施形態では、ジオールとジカルボン酸とのモル比は1:1超~1.2:1の範囲内、特に1:1超~1.1:1の範囲内である。

## 【0050】

2つのヒドロキシル基を有する適切なモノマーの例は、エタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコールのようなペンタンジオール、ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びトリエチレングリコールである。

## 【0051】

適切なジカルボン酸の例は、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、マレイン酸、2,5-フランジカルボン酸及びリンゴ酸である。

## 【0052】

一般に、反応性モノマーは2~20個の炭素原子（C2~C20）を有し、より具体的には2~10個の炭素原子（C2~C10）を有する。いずれの場合も、C鎖は直鎖でも枝分れ鎖でもよく、他の適切な置換基を含んでいてもよい。

## 【0053】

現時点では、乳酸（一般にラクチドから誘導される）と、グリコール酸（しばしばグリコール酸の環状ジエステルであるグリコリドの形態）、ラクトン類（特にカプロラクトン）及びマンデル酸からなる群から選択される1種以上の別の反応性モノマーとのコポリマーが好ましいと考えられる。乳酸と別の反応性モノマーとしてのカプロラクトンとのコポリマーの使用が特に好ましいと考えられる。この実施形態については、以下でさらに詳しく説明する。

## 【0054】

乳酸と別の反応性モノマーとのランダムコポリマーを熱可塑性樹脂として使用する場合、該ポリマーは一般に10~90重量%の乳酸モノマーと90~10重量%の別の反応性モノマーを含む。ランダムコポリマーが、20重量%以上の乳酸モノマー、特に40重量%以上の乳酸モノマー、いくつかの実施態様では50重量%以上の乳酸モノマーを含むのが好ましいことがある。一実施形態では、ポリマーは、80重量%以下の乳酸モノマーを含む。残部は常に別の反応性モノマーからなる。

## 【0055】

本発明で使用される熱可塑性樹脂中に存在し得る乳酸モノマーは、D-乳酸、L-乳酸及びそれらの組合せに由来することができる。L-乳酸の使用が、その広い入手可能性の点で好ましいことがある。

10

20

30

40

50

## 【0056】

一実施形態では、非晶質熱可塑性樹脂は、乳酸と別の反応性モノマーとしてのカプロラクトンとのコポリマーを含む。

## 【0057】

乳酸と別の反応性モノマーとのランダムコポリマーについて上記に示した一般的な範囲は、この乳酸とカプロラクトンとのコポリマーにも当てはまる。この特定のコポリマーに関する、40～80重量%の乳酸モノマー、特にL-乳酸モノマーと、60～20重量%のカプロラクトンを含んでいるのが好ましい。このコポリマーは、50～70重量%の乳酸モノマー、特にL-乳酸モノマーと、残部のカプロラクトンを含んでいるのが特に好ましいと考えられる。

10

## 【0058】

分子量に関して、非晶質熱可塑性樹脂について上記に示した一般的な範囲がこの特定のコポリマーにも当てはまるが、乳酸モノマーとカプロラクトンとのコポリマーは、10～50kg/molの範囲内、特に10～40kg/molの範囲内のMnを有しているのが好ましいことがある。

## 【0059】

上記に示した一般的な範囲が同様に当てはまるが、カプロラクトンと乳酸とのコポリマーを本発明で使用する場合、本発明の非反応性ホットメルト接着剤は、接着剤の重量に基づいて計算して40～60重量%の非晶質熱可塑性樹脂と、接着剤の重量に基づいて計算して40～60重量%の第1及び第2のPLA単位とを含むのが好ましい。

20

## 【0060】

一般に、熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位とは合計して、本発明の接着剤組成物の50重量%以上をなす。熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位は共同して非反応性ホットメルト接着剤に所望の特性を与えるので、熱可塑性樹脂とポリ乳酸ポリマー単位とは合計して接着剤の60重量%以上、特に70重量%以上、とりわけ80重量%以上をなすのが概して好ましい。

## 【0061】

ホットメルト組成物は、ホットメルト接着剤組成物に添加される当技術分野で公知の添加剤を含むことができる。適切な添加剤には、組成物の接着特性を改善する粘着付与剤、組成物のTgを低下させる可塑剤、セットタイムの改善及び粘度の低下に役立つワックス、粘度を調整するための油、組成物にボリュームを与えるための充填剤、組成物の安定性を高めるための酸化防止剤のような安定剤、着色剤、流動挙動を調整するためのレオロジーア剤などが含まれる。

30

## 【0062】

これらの成分及びそれらの効果は当技術分野で公知であり、ここではこれ以上の説明は必要ない。

## 【0063】

有用な粘着付与剤は、合成ロジン樹脂系（例えばPermalyn 5095（登録商標）及びPermalyn 5110（登録商標））、脂肪族C5/C9樹脂系（例えばPiccotac 9095-E（登録商標）、Piccotac 8090-E（登録商標）、Piccotac 7590（登録商標）、Piccotac 6095（登録商標）、Piccotac 1125（登録商標）及びPiccotac 5090（登録商標））、水添ロジンエステル系（例えばForalyn 5020-F（登録商標）、ロジンエステル、Sylvatac RE12（登録商標）、Sylvatac RE5S（登録商標）及びSylvatac RE85S（登録商標））、テルペンフェノール系（例えばSylvares TP115P（登録商標）及びSylvares TP2040HM（登録商標））及びスチレン化フェノール樹脂系（例えばZonatac NG98（登録商標））のものである。有用な可塑剤は、クエン酸トリエチル（Citrafol Al Regular（登録商標）など）、O-アセチルクエン酸トリス（2-エチルヘキシル）（Citrafol AHI（登録商標）など）、クエン酸ト

40

50

リブチル (C i t r o f o l B I など) 及び O - アセチルクエン酸トリブチル A T B C (C i t r o f o l B I I (登録商標) など) である。有用なワックスは、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス及び合成ワックスである。有用な充填剤及び／又はレオロジー調整剤は、チョーク、重晶石、石英、石膏、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、シリカである。適切な安定剤は、I r g a n o x 1 0 1 0 (ペントエリスリトルテトラキス (3 - (3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート) のような酸化防止剤である。適切な酸スカベンジャーはカルボジイミドである。

#### 【 0 0 6 4 】

本発明のホットメルト接着剤は、一般に 8 0 ~ 2 2 0 の範囲内、特に 1 2 0 ~ 2 0 0 の範囲内に融解温度を有する。融解温度が低すぎると、接着剤は使用条件下で溶融しかねない。高い融解温度は、エネルギー消費及び塗布安定性の点で魅力的ではない可能性がある。

#### 【 0 0 6 5 】

本発明のホットメルト接着剤は、一般に、15秒未満、特に10秒未満のセットタイムを有する。セットタイムはさらに短くてもよく、例えば8秒未満であってもよい。セットタイムは、実施例1に記載されているように決定することができる。

#### 【 0 0 6 6 】

本発明のホットメルト接着剤は、一般に 8 0 0 0 m P a · s 未満、好ましくは 4 0 0 0 m P a · s 未満、特に 2 0 0 0 m P a · s 未満の粘度を有する。粘度は一般に 5 0 0 m P a · s を超える。5 0 0 m P a · s を下回ると、組成物は、塗布温度で液状となりすぎて、接着剤の「垂れ (r u n n i n g) 」を招くおそれがある。8 0 0 0 m P a · s を上回る粘度は高すぎてホットメルト接着剤の容易な塗布が難しくなりかねない。粘度は、A S T M - D 3 2 3 6 - 1 5 に従って、スピンドル 2 1 を用いて 1 7 5 の温度で測定することができる。

#### 【 0 0 6 7 】

接着剤組成物は、各種成分を液相で組合せることによって製造できる。一実施形態では、第1の工程で、熱可塑性樹脂を液相で用意し、それに P L A U を固相又は液相のいずれかで加えて液体組成物を形成する。第1の P L A U 及び第2の P L A U の両方を使用する場合、第1の工程で熱可塑性樹脂を第1又は第2の P L A U の一方と混合して液体混合物を得て、第2の工程で第1又は第2の P L A U の他方を加えるのが好ましい。後者の成分は、好ましくは、成分の素早い混合を担保する混合条件下で比較的高温の液相で添加される。最も好ましくは、第2の P L A U を熱可塑性樹脂に最初に添加する。樹脂と第2の P L A U を均質化した後、第1の P L A U を加える。この順序で成分を添加すると、混合物中の塊の形成が防止される。

#### 【 0 0 6 8 】

本発明はまた、複数の基材を一緒に接合するための、本発明の非反応性ホットメルト接着剤組成物の使用に関する。そこで、本発明は、複数の基材を互いに固定された位置に配置するための方法であって、上述の非反応性ホットメルト接着剤組成物の所定量を液体の形態で第1の基材の表面に施与する工程と、前記所定量の非反応性ホットメルト接着剤組成物に第2の基材の表面を適用する工程と、複数の基材と非反応性ホットメルト接着剤組成物とのアセンブリを非反応性ホットメルト接着剤組成物の融点未満の温度に冷却する工程とを含む方法に関する。

#### 【 0 0 6 9 】

本発明のホットメルト接着剤組成物は、多種多様な基材を一緒に接着するのに適している。適切な基材には、厚紙又は紙基材が含まれ、場合によってポリマーコーティング材料 (例えば、ポリオレフィン、さらに好ましくはポリエチレン、又はポリラクチド) の層が設けられていてもよい。適切な基材には、プラスチック、特にポリオレフィン又はポリ乳酸などからなる物、織物、包装に使用される箔 (例えば花又は植物の包装に使用される箔) だけでなく、カーペットの裏地も含まれる。適切な基材には、金属箔及び木材がさらに

10

20

30

40

50

含まれる。

【0070】

一実施形態では、基材はパッケージの一部である。

【0071】

その生分解性のため本発明の接着剤組成物は、特に熱可塑性樹脂が上述の乳酸とカプロラクトンとのコポリマーである場合、それ自体が生分解性である基材（例えば紙及び厚紙のようなセルロース系基材、及びポリ乳酸ポリマーを含む基材のような生分解性プラスチック基材）の接着に使用するのに特に魅力的である。

【0072】

互いに排他的でない限り、本発明の様々な実施形態を組合せることは当業者には明らかであろう。 10

【0073】

以下の実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0074】

例1

配合物を以下の出発材料から製造した。

【0075】

熱可塑性樹脂として、30重量%のカプロラクトンと70重量%の乳酸とを含むカプロラクトンと乳酸とのランダムコポリマーを使用した。コポリマーは15kg/molの分子量Mnを有していた。このコポリマーは、カプロラクトンとラクチドの開環重合によって製造した。 20

【0076】

第1のPLAUとして、2.5kg/molのMnを有するPLLA（セチルアルコールで開始）を使用した。

【0077】

第2のPLAUとして、3.5kg/molのMnを有するPDLA（セチルアルコールで開始）を使用した。

【0078】

3種類の組成物、すなわち第1のPLAUを含んでいたが第2のPLAUは含んでいなかった組成物A、並びに第1のPLAUと異なる量の第2PLAUとを含む組成物B及びCを調製した。すべての組成物は、熱可塑性樹脂を第1のPLAUと液相で均質混合物が得られるまで混合すること、組成物B及びCについては次いで第2のPLAUを攪拌下で添加することにより調製した。 30

【0079】

これらの組成物を、接着試験ユニットで以下の通り試験した。試験される接着剤の長さ140mmのラインを厚紙基材上に165で塗布した。0.5秒の一定オーブンタイム後に、第2の厚紙基材の25mm断片5枚を0.5m/sの接触速度で接着剤に適用し、0.5kg/25mmの圧力を保った。 40

【0080】

初期評価後、5個の接合部を1m/sで順次剥離した。セットタイムは、剥離時に、固化した接着剤が無傷なままの状態で、厚紙基材の纖維引裂が確実に得られるまで接合部を圧力下に置いておく必要のある時間として定義される。各接着剤について3回繰返し試験を行った。

【0081】

## 【表1】

表 1

	熱可塑性樹脂 (重量%)	第1のPLA (重量%)	第2のPLA (重量%)	セットタイム (s)	
A	50	50	-	7.6	10
B	49.5	49.5	1	6.7	
C	48.5	48.5	3	4.3	

## 【0082】

表1から明らかな通り、第1のPLAU及び第2のPLAUを両方含む組成物B及びCは、第2のPLAUを含有しない組成物Aよりもセットタイムが短い。組成物Bよりも第2のPLAU含有量がわずかに高い組成物Cは、組成物Bよりもさらに短いセットタイムを有する。

## 【0083】

20

例2

本発明のさらなる実施形態を例示するため、複数の熱可塑性樹脂に基づいて組成物を調製した。各種樹脂の組成及び分子量(Mn)を表2に示す。すべての樹脂は非晶質コポリマーであった。表2において、重量百分率は合成前のモノマー量に基づいて計算される。エステル化/重合反応中の水分除去のため、重量百分率の合計は100%を超える。

## 【0084】

## 【表2】

表 2

樹脂	組成	Mn (kg/mol)	30
1	トリエチレングリコール(65.34重量%)及びコハク酸(49.87重量%)	8.0	
2	コハク酸(32.79重量%)、イソフタル酸(31.55重量%)、ネオペンチルグリコール(31.55重量%)及びヘキサンジオール(20.95重量%)	8.0	40
3	アジピン酸(40.02重量%)、ネオペンチルグリコール(40.02重量%)及びラクチド(29.81重量%)	8.0	

## 【0085】

これらを、第1のPLAUとしての2.5kg/molのMnを有するPLLA(セチルアルコールで開始)、及び場合により第2のPLAUとしての3.5kg/molのMnを有するPDLA(セチルアルコールで開始)と混合した。

50

## 【0086】

第2のPLAUを含むもの及び含まないもの、様々な組成物を調製し、試験した。試験は、異なる塗布温度を用いた点を除いて、実施例1に記載の通り行った。以下の表3は各実験について示し、以下の表は、接着剤の組成、塗布温度及びセットタイムを示す。

## 【0087】

## 【表3】

表 3

	熱可塑性樹脂の種類及び量 (重量%)	第1のPLA (重量%)	第2のPLA (重量%)	塗工温度 (°C)	セットタイム (s)
E	種類1, 50	50	-	175	8
F	種類1, 48.5	48.5	3	175	5
G	種類2, 50	50	-	190	5
H	種類2, 48.5	48.5	3	190	3
I	種類3, 50	50	-	160	8
J	種類3, 48.5	48.5	3	160	6

10

20

## 【0088】

表3から明らかな通り、第2のPLAUの追加は常にセットタイムの減少をもたらす。

---

フロントページの続き

(72)発明者 ゴビウス ドゥ サルト, ゲリット  
オランダ国, 4206 エーシー ゴリンケム, アルケルセディーク 46, ピュラック バイオ  
ケム ピーブイ, アイピー デパートメント 気付

(72)発明者 ブラーム, ケビン, ベルナルダス  
オランダ国, 4206 エーシー ゴリンケム, アルケルセディーク 46, ピュラック バイオ  
ケム ピーブイ, アイピー デパートメント 気付

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開平05-339557 (JP, A)  
国際公開第2008/044651 (WO, A1)  
特表2017-512873 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C09J 1/00 - 201/10