

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 6 日(06.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/115449 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 123/12 (2006.01) *C09J 121/00* (2006.01)
C09J 109/06 (2006.01) *C09J 125/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052267
- (22) 国際出願日: 2015 年 1 月 28 日(28.01.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-018620 2014 年 2 月 3 日(03.02.2014) JP
特願 2014-018623 2014 年 2 月 3 日(03.02.2014) JP
- (71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小林 賢司(KOBAYASHI, Kenji); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 巽 富美男(TATSUMI, Tomio); 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HOT MELT ADHESIVE

(54) 発明の名称: ホットメルト接着剤

(57) Abstract: Provided is a hot melt adhesive that has high fluidity during when melted, exhibits high adhesive strength between PP nonwoven fabrics, and has high adhesiveness with PE film/PP nonwoven fabric and long-term stability. A hot melt adhesive having at least one type selected from (A) a propylene homopolymer that satisfies (i) to (iii) below, and (B) a styrene random copolymer and an elastomer having an elongation at break of 700% or more and a tensile modulus of elasticity of 10 MPa or less. (i) The tensile modulus of elasticity at 23°C is 400 MPa or less, (ii) the weight-average molecular weight (Mw) is 10,000 to 150,000, and (iii) Mw/Mn is 2.5 or less.

(57) 要約: 熔融時の流動性が高く、PP 不織布同士の高い接着強度を示し、更に、PE フィルム - PP 不織布の高い接着性、及び長期安定性を有するホットメルト接着剤を提供する。(A) 下記 (i) ~ (iii) を満たすプロピレン単独重合体と、(B) スチレン系ランダム共重合体、及び破断伸び 700% 以上かつ引張弾性率 10 MPa 以下のエラストマー類から選ばれる少なくとも一種を含むホットメルト接着剤。(i) 23°C における引張弾性率が 400 MPa 以下 (ii) 重量平均分子量 (Mw) が 10,000 ~ 150,000 (iii) Mw/Mn が 2.5 以下

WO 2015/115449 A1

明 細 書

発明の名称：ホットメルト接着剤

技術分野

[0001] 本発明は、プロピレン単独重合体を必須成分とするホットメルト接着剤に関する。

背景技術

[0002] ホットメルト接着剤は、無溶剤の接着剤であり、加熱溶融することで被着体に塗工後、冷却することで固化して接着性を発現するので、瞬間接着及び高速接着が可能であるという特徴を有し、幅広い分野で使用されている。ホットメルト接着剤で接着される被着材もそれらの使用条件も様々であり、現在、各種用途向けに種々のホットメルト接着剤が開発され市場に供給されており、使用条件についても低温から高温までの様々な使用温度が想定されている。

[0003] 従来のホットメルト接着剤としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、あるいは、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体やスチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体等の熱可塑性エラストマーをベースポリマーに使用し、これに粘着性付与樹脂や可塑剤を配合した樹脂組成物が主に使用されている。

しかしながら前記のようなベースポリマーを用いて製造されたホットメルト接着剤は、加熱時の熱安定性が悪く、塗工時に酸化、ゲル化、分解、着色などを起こしたり、接着部の強度が経時変化を起こすといったような問題があった。

プロピレン系重合体は従来よりホットメルト接着剤のベースポリマーとして使用されている。なかでもメタロセン系触媒により重合された低分子量ポリプロピレンは、流動性が高くホットメルト接着剤として使用した場合の塗布性に優れ、PP等の低極性物質の接着強度に優れ、加熱溶融時の熱安定性に優れることから、各種ホットメルト接着剤のベースポリマーとして好適に

使用できる（特許文献１）。特に紙おむつや生理用品等の衛生材料の組み立てに用いられているスプレー塗布に適している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：国際公開第０３／０９１２８９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に記載のポリプロピレンをベースポリマーとしたホットメルト接着剤は、ポリプロピレン製不織布（以下「ＰＰ不織布」ともいう）同士の張り合わせにおいては高い接着強度を示すものの、衛生材料を構成する他の素材、特にポリエチレン製フィルム（以下「ＰＥフィルム」ともいう）との接着強度が、従来使用されてきたエラストマー系ホットメルト接着剤と比較した場合に劣るという問題があった。

[0006] また、貼り合わせてから使用するまで、保存する過程において接着力の低下が起こることがある。

本発明は、熔融時の流動性が高く、ＰＰ不織布同士の高い接着強度を示し、更に、ＰＥフィルム－ＰＰ不織布の高い接着性、及び長期安定性を有するホットメルト接着剤を提供することを課題とする。

[0007] ホットメルト接着剤のベースポリマーとしては一般的には柔軟性が高く、伸びに優れる樹脂が好ましいと言われている。ベースポリマーの柔軟性と伸びが不足すると、接着剤組成物が被着体の変形に追従することができずに界面剥離を生じやすく、接着強度の低下を招く。

本発明は、熔融時の流動性が高く、ＰＰ不織布同士の高い接着強度を示し、更に、ＰＥフィルム－ＰＰ不織布の高い接着強度、及び優れた伸びを有するホットメルト接着剤を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、以下の〔１〕～〔１７〕に関する。

〔１〕 （Ａ）下記（ｉ）～（iii）を満たすプロピレン単独重合体と、
（Ｂ）スチレン系ランダム共重合体、及び破断伸び７００％以上かつ引張弾性率１０ＭＰa以下のエラストマー類から選ばれる少なくとも一種とを含むホットメルト接着剤。

（ｉ）２３℃における引張弾性率が４００ＭＰa以下

（ii）重量平均分子量（ M_w ）が１０，０００～１５０，０００

（iii） M_w/M_n が２．５以下

〔２〕 （Ｂ）が、スチレン系ランダム共重合体である、〔１〕に記載のホットメルト接着剤。

〔３〕 （Ｂ）スチレン系ランダム共重合体が、水添されたスチレン系共重合体である、〔２〕に記載のホットメルト接着剤。

〔４〕 （Ａ）プロピレン単独重合体の含有量が、ホットメルト接着剤１００質量部に対して１～５０質量部である、〔２〕又は〔３〕に記載のホットメルト接着剤。

〔５〕 （Ｂ）スチレン系ランダム共重合体の含有量が、ホットメルト接着剤１００質量部に対して、１～５０質量部である、〔２）～〔４）のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

〔６〕 （Ｂ）スチレン系ランダム共重合体が、芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体である、〔２）～〔５）のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

〔７〕 （Ｂ）スチレン系ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が、１～４０質量％である、〔６〕に記載のホットメルト接着剤。

〔８〕 （Ｂ）スチレン系ランダム共重合体の共役ジエン由来の構成単位の含有量が、６０～９９質量％である、〔６）又は〔７）に記載のホットメルト接着剤。

〔９〕 （Ｂ）スチレン系ランダム共重合体が、破断伸び７００％以上かつ引張弾性率１０ＭＰa以下である、〔２）～〔８）のいずれかに記載のホッ

トメルト接着剤。

〔１０〕 （Ｂ）が、破断伸び７００％以上かつ引張弾性率１０ＭＰａ以下のエラストマー類である、〔１〕に記載のホットメルト接着剤。

〔１１〕 （Ｂ）エラストマー類が、（Ｂａ）ランダム共重合体である、〔１０〕に記載のホットメルト接着剤。

〔１２〕 （Ｂ）エラストマー類が、（Ｂｂ）スチレン系共重合体である、〔１０〕又は〔１１〕に記載のホットメルト接着剤。

〔１３〕 （Ｂ）エラストマー類が、（Ｂｃ）水添されたスチレン系共重合体である、〔１０〕～〔１２〕のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

〔１４〕 （Ｂ）エラストマー類が、（Ｂｄ）水添されたスチレン系ランダム共重合体である、〔１０〕～〔１３〕のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

〔１５〕 （Ｂ）エラストマー類が、芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体である、〔１０〕～〔１４〕のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

〔１６〕 （Ａ）プロピレン単独重合体の含有量が、ホットメルト接着剤１００質量部に対して１～５０質量部である、〔１０〕～〔１５〕のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

〔１７〕 （Ｂ）エラストマー類の含有量が、ホットメルト接着剤１００質量部に対して、１～５０質量部である、〔１０〕～〔１６〕のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

発明の効果

[0009] （Ｂ）がスチレン系ランダム共重合体である場合、本発明によれば、熔融時の流動性が高く、ＰＰ不織布同士の高い接着強度を示し、更に、ＰＥフィルム－ＰＰ不織布の高い接着性及び長期安定性を有するホットメルト接着剤を提供することができる。

本発明ホットメルト接着剤は、塗布性、低極性物質の接着性、加熱熔融時の熱安定性に加えて、長期安定性が向上していることから、紙おむつ等の衛

生材料の製造のためのホットメルト接着剤として、特に好適に使用できる。

[0010] (B) が破断伸び 700% 以上かつ引張弾性率 10 MPa 以下のエラストマー類である場合、本発明によれば、熔融時の流動性が高く、PP 不織布同士の高い接着強度を示し、更に、PE フィルム - PP 不織布の高い接着強度、及び優れた伸びを有するホットメルト接着剤を提供することができる。

本発明のホットメルト接着剤は、塗布性、低極性物質の接着性、加熱熔融時の熱安定性に加えて、PE フィルムとの接着性（接着強度、及び伸び）が向上していることから、紙おむつ等の衛生材料の製造のためのホットメルト接着剤として、特に好適に使用できる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のホットメルト接着剤は、(A) 下記 (i) ~ (iii) を満たすプロピレン単独重合体と、(B) スチレン系ランダム共重合体、及び破断伸び 700% 以上かつ引張弾性率 10 MPa 以下のエラストマー類から選ばれる少なくとも一種を含む。

(i) 23℃における引張弾性率が 400 MPa 以下

(ii) 重量平均分子量 (M_w) が 10,000 ~ 150,000

(iii) M_w/M_n が 2.5 以下

以下、本明細書において、(B) としてスチレン系ランダム共重合体を用いた場合の本発明の実施形態を、「第 1 形態」ともいい、(B) として前記エラストマー類を用いた場合の本発明の実施形態を、「第 2 形態」ともいう。

[0012] 第 1 形態に係る本発明のホットメルト接着剤は、熔融時の流動性が高く、PP 不織布同士の高い接着強度を示し、更に、PE フィルム - PP 不織布の高い接着性及びその長期安定性を有する。これは、所定の (A) プロピレン単独重合体と、(B) スチレン系ランダム共重合体を組み合わせることで、樹脂そのものの劣化を抑制し、成分の相溶性が高まり経時で変化を抑制し、接着強度の長期安定性が得られたものと考えられる。

[0013] 第 2 形態に係る本発明のホットメルト接着剤は、熔融時の流動性が高く、

PP不織布同士の高い接着強度を示し、更に、PEフィルム-PP不織布の高い接着強度、及び優れた伸びを有する。

[0014] [(A) プロピレン単独重合体]

(A) プロピレン単独重合体は、ホットメルト接着剤の溶融時の流動性を高くするため、PP不織布同士の高い接着強度を得るため、下記(i)～(iii)を満たす。

(i) 23℃における引張弾性率が400MPa以下

(ii) 重量平均分子量(Mw)が10,000～150,000

(iii) Mw/Mnが2.5以下

各種数値の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0015] (i) 引張弾性率

(A) プロピレン単独重合体は、23℃における引張弾性率が400MPa以下である。接着性の観点から引張弾性率は低い方が好ましく、その下限は特に限定されず、測定限界値が下限となる。具体的には、上記引張弾性率は、好ましくは1MPa以上、より好ましくは5MPa以上、更に好ましくは10MPa以上である。

例えば被着体としてポリエチレン製フィルムを用いる場合、被着体へのホットメルト接着剤の追随性の観点や、被着体表面の凹凸への密着性の観点から、適度な柔軟性が必要とされる。このような観点から、本発明のプロピレン単独重合体の23℃における引張弾性率は、400MPa以下であり、好ましくは350MPa以下、より好ましくは300MPa以下、更に好ましくは250MPa以下、より更に好ましくは200MPa以下、より更に好ましくは150MPa以下である。

例えば被着体として不織布を用いる場合、被着体へのホットメルト接着剤のブリード（滲み出し）の観点や、被着体表面の凹凸へのアンカー効果の観点から、適度な柔軟性が必要とされる。このような観点から、本発明のプロピレン単独重合体の23℃における引張弾性率は、400MPa以下であり、好ましくは350MPa以下、より好ましくは300MPa以下、更に好

ましくは250MPa以下、より更に好ましくは200MPa以下、より更に好ましくは150MPa以下である。

本発明のプロピレン単独重合体の引張弾性率は、実施例に記載の方法で測定される。

本発明のプロピレン単独重合体の引張弾性率は、プロピレン単独重合体の重合条件（反応温度、反応時間、触媒、助触媒）を変動させたりすることで、所望の範囲内に調節することができる。

[0016] (ii) 重量平均分子量 (M_w)

プロピレン単独重合体は、重量平均分子量が10,000～150,000である。重量平均分子量が10,000～150,000であれば、熔融時の流動性及び接着性に優れる。このような観点から、重量平均分子量は、好ましくは10,000～150,000、より好ましくは15,000～140,000、より好ましくは15,000～130,000である。重量平均分子量は、重合条件（プロピレン圧、重合時間等）を適宜調整することで制御可能である。

[0017] (iii) 分子量分布 (M_w/M_n)

プロピレン単独重合体は、分子量分布 (M_w/M_n) が2.5以下である。分子量分布が2.5以下であれば、熔融時の流動性に優れる。このような観点から、分子量分布は、好ましくは2.4以下、より好ましくは2.2以下である。また生産性の観点から分子量分布は、好ましくは1.1以上であり、より好ましくは1.3以上である。メタロセン系触媒を用いることにより、分子量分布 (M_w/M_n) を2.5以下とすることができる。

[0018] (iv) メソペンタッド分率 [mmmm]

プロピレン単独重合体は、メソペンタッド分率 [mmmm] が、好ましくは20～80モル%である。[mmmm] が20～80モル%であれば、熔融時の流動性及び接着性に優れる。このような観点から、メソペンタッド分率 [mmmm] は、好ましくは20モル%を超え80モル%以下、より好ましくは40モル%を超え75モル%以下である。モノマー濃度や反応圧力を

調整することで、メソペンタッド分率を制御することが可能である。

[0019] (v) 極限粘度 $[\eta]$

プロピレン単独重合体は、極限粘度 $[\eta]$ が、塗布性の観点から、好ましくは 0.01 ~ 2.0 デシリットル/g、より好ましくは 0.1 ~ 1.5 デシリットル/g、更に好ましくは 0.2 ~ 1.0 デシリットル/g である。極限粘度 $[\eta]$ は実施例に記載の測定方法による。重合条件（プロピレン圧、重合時間等）を調整することで、極限粘度 $[\eta]$ を制御することが可能である。

[0020] (vi) 融点 ($T_m - D$)

プロピレン単独重合体の融点 ($T_m - D$) は、オープンタイム向上及び耐クリープ性向上の観点から、好ましくは 0 ~ 140 °C、より好ましくは 20 ~ 120 °C、更に好ましくは 40 ~ 100 °C である。

なお、本発明では、示差走査型熱量計（パーキン・エルマー社製、DSC-7）を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 -10 °C で 5 分間保持した後、10 °C/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップを融点 ($T_m - D$) とする。モノマー濃度や反応圧力を調整することで、融点を制御することが可能である。

[0021] (プロピレン単独重合体の製造方法)

プロピレン単独重合体の製造方法としては、メタロセン触媒を用いて、プロピレンを単独重合してプロピレン単独重合体を製造する方法が挙げられる。

メタロセン系触媒としては、特開昭 58-19309 号公報、特開昭 61-130314 号公報、特開平 3-163088 号公報、特開平 4-300887 号公報、特開平 4-211694 号公報、特表平 1-502036 号公報等に記載されるようなシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基等を 1 又は 2 個配位子とする遷移金属化合物、及び該配位子が幾何学的に制御された遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られる触媒が挙げられる。

[0022] メタロセン触媒のなかでも、配位子が架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物からなる場合が好ましく、なかでも、2個の架橋基を介して架橋構造を形成している遷移金属化合物と助触媒を組み合わせ得られるメタロセン触媒を用いる方法がさらに好ましい。特開2001-172325号公報の段落「0037」～「0084」に記載の例が本発明においても好適な例として挙げられる。

[0023] (A) プロピレン単独重合体の含有量は、ホットメルト接着剤の溶融時の流動性を高くするため、PP不織布同士の高い接着強度を得るため、ホットメルト接着剤100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは5～40質量部、更に好ましくは8～30質量部である。

[0024] [(B) スチレン系ランダム共重合体(第1形態)]

本発明におけるスチレン系ランダム共重合体とは、芳香族ビニル化合物と他のモノマーとのランダム共重合体であり、好ましくは芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体である。ランダム共重合体を用いることで、優れた長期安定性が得られる。

「芳香族ビニル化合物」とは、ビニル基を有する芳香族炭化水素化合物を意味し、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセン等が挙げられる。

これらの中でもスチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

「共役ジエン」とは、一対の共役二重結合を少なくとも有するジオレフィン化合物を意味する。共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(又はイソプレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンが挙げられる。これらの中でも1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエンが好ましい。これらの共役ジエン化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0025] (B) スチレン系ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量は、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～30質量%、更に好ましくは5～20質量%である。

(B) スチレン系ランダム共重合体の共役ジエン由来の構成単位の含有量は、好ましくは60～99質量%、より好ましくは70～98質量%、更に好ましくは80～95質量%である。

(B) スチレン系ランダム共重合体は、水添されたものであっても、非水添のものであってもよいが、優れた長期安定性を得るため、水添されたスチレン系ランダム共重合体が好ましい。

[0026] (B) スチレン系ランダム共重合体は、破断伸び700%以上かつ引張弾性率10MPa以下であることが好ましい。

(B) スチレン系ランダム共重合体の破断伸びは、好ましくは700%以上、より好ましくは800%以上である。破断伸びが700%以上であると、接着剤が伸びて接着強度が向上する。当該破断伸びは、好ましくは1200%以下、より好ましくは1100%以下である。

(B) スチレン系ランダム共重合体の引張弾性率は、好ましくは10MPa以下、より好ましくは5MPa以下、更に好ましくは3MPa以下である。引張弾性率が10MPa以下であると、接着剤が伸びて接着強度が向上する。当該引張弾性率は、好ましくは0.1MPa以上、より好ましくは1MPa以上である。

破断伸び、及び引張弾性率の測定方法は、実施例に記載の測定方法による。

[0027] (B) スチレン系ランダム共重合体の市販品としては、ダイナロン1321P（JSR株式会社製）等を挙げることができる。

[0028] (B) スチレン系ランダム共重合体の含有量は、優れた接着性、及び長期安定性を得るため、ホットメルト接着剤100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは2～30質量部、更に好ましくは3～25質量部である。

[0029] [(B) エラストマー類 (第2形態)]

(B) エラストマー類は、優れた接着強度及び伸びを得るため、破断伸び700%以上かつ引張弾性率10MPa以下である。

(B) エラストマー類の破断伸びは、700%以上であり、より好ましくは800%以上である。破断伸びが700%以上であると、接着剤が伸びて接着強度が向上する。当該破断伸びは、好ましくは1200%以下、より好ましくは1100%以下である。

(B) エラストマー類の引張弾性率は、10MPa以下であり、より好ましくは5MPa以下、更に好ましくは3MPa以下である。引張弾性率が10MPa以下であると、接着剤が伸びて接着強度が向上する。当該引張弾性率は、好ましくは0.1MPa以上、より好ましくは1MPa以上である。

破断伸び、及び引張弾性率の測定方法は、実施例に記載の測定方法による。

[0030] (B) エラストマー類は、ブロック共重合体でないことが好ましく、長期保存安定性を得るため、より好ましくは(Ba)ランダム共重合体である。

[0031] (B) エラストマー類としては、例えば、スチレン系共重合体、ブタジエンアクリロニトリルエラストマー、天然ゴム、ポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、ブチルゴム、ポリエステルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、非晶質または低結晶性のエチレン系エラストマー、プロピレン系エラストマーなどのオレフィン系エラストマー等が挙げられる。これらの中でも、(Bb)スチレン系共重合体が好ましい。また、これらは単独又は二種以上を組み合わせ使用してもよい。

(Bb)スチレン系共重合体としては、スチレン系ランダム共重合体、スチレン系ブロック共重合体等が挙げられるが、長期保存安定性を得るため、スチレン系ランダム共重合体が好ましい。

[0032] (Bb)スチレン系共重合体とは、芳香族ビニル化合物と他のモノマーとの共重合体であり、好ましくは芳香族ビニル化合物と共役ジエンとの共重合体である。

「芳香族ビニル化合物」とは、ビニル基を有する芳香族炭化水素化合物を意味し、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、及びビニルアントラセン等が挙げられる。

これらの中でもスチレンが好ましい。これらの芳香族ビニル化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

「共役ジエン」とは、一对の共役二重結合を少なくとも有するジオレフィン化合物を意味する。共役ジエンとしては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエン（又はイソプレン）、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンが挙げられる。これらの中でも1,3-ブタジエン、2-メチルー1,3-ブタジエンが好ましい。これらの共役ジエン化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0033] (B b) スチレン系共重合体の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量は、好ましくは1～40質量%、より好ましくは2～30質量%、更に好ましくは5～20質量%である。

(B b) スチレン系共重合体の共役ジエン由来の構成単位の含有量は、好ましくは60～99質量%、より好ましくは70～98質量%、更に好ましくは80～95質量%である。

[0034] (B b) スチレン系共重合体は、水添されたものであっても、未水添のものであってもよいが、優れた接着強度及び伸びを得るため、(B c) 水添されたスチレン系共重合体が好ましく、(B d) 水添されたスチレン系ランダム共重合体がより好ましい。

[0035] (B) エラストマー類の市販品としては、ダイナロン1321P（JSR株式会社製）等を挙げることができる。

[0036] (B) エラストマー類の含有量は、優れた接着強度及び伸びを得るため、ホットメルト接着剤100質量部に対して、好ましくは1～50質量部、より好ましくは2～30質量部、更に好ましくは3～25質量部である。

[0037] [(C) 粘着付与樹脂]

本発明のホットメルト接着剤は、粘着付与樹脂を含有していてもよい。

粘着付与樹脂としては、例えば、脂肪族系炭化水素石油樹脂の水素化誘導体、ロジン誘導体樹脂、ポリテルペン樹脂、石油樹脂、油溶性フェノール樹脂などからなる常温で固体、半固体あるいは液状のもの等を挙げることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明では、ベースポリマーとの相溶性を考慮して、水素添加物を用いることが好ましい。中でも、熱安定性に優れる脂肪族系炭化水素石油樹脂の水素化誘導体がより好ましい。

粘着付与樹脂の含有量は、粘着性向上、塗布性、及び粘度低下による被着体への濡れ性向上の観点から、ホットメルト接着剤 100 質量部に対して、好ましくは 20～60 質量部、より好ましくは 30～60 質量部である。

[0038] [(D) オイル]

本発明のホットメルト接着剤は、オイルを含有していてもよい。

オイルとしては、例えば、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル等が挙げられる。

オイルの含有量は、粘着性向上、塗布性、及び粘度低下による被着体への濡れ性向上の観点から、ホットメルト接着剤 100 質量部に対して、好ましくは 5～40 質量部、より好ましくは 10～30 質量部である。

[0039] [(E) ワックス]

本発明のホットメルト接着剤は、ワックスを含有していてもよい。

ワックスとしては、例えば、動物ワックス、植物ワックス、カルナウバワックス、キャンデリラワックス、木蝋、蜜蝋、鉱物ワックス、石油ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム、高級脂肪酸ワックス、高級脂肪酸エステルワックス、フィッシャー・トロプシユワックス等が挙げられる。

ワックスの含有量は、塗布性、及び粘度低下による被着体への濡れ性向上の観点から、ホットメルト接着剤 100 質量部に対して、好ましくは 5～4

0質量部、より好ましくは10～30質量部である。

[0040] [その他の添加剤]

本発明のホットメルト接着剤は、例えば、可塑剤、無機フィラー、酸化防止剤等を含有していてもよい。

可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル類、アジピン酸エステル類、脂肪酸エステル類、グリコール類、エポキシ系高分子可塑剤等が挙げられる。

無機フィラーとしては、例えば、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。

酸化防止剤としては、例えば、トリスノニフェニルホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、アデカスタブ1178（株式会社ADEKA製）、スタミライザーTNP（住友化学株式会社製）、イルガフォス168（BASF社製）、Sandstab P-EPQ（サンド社製）、等のリン系酸化防止剤、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-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、スミライザーBHT（住友化学株式会社製）、イルガノックス1010（BASF社製）等のフェノール系酸化防止剤、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、スミライザーTPL（住友化学株式会社製）、ヨシノックスDLTP（吉富製薬株式会社製）、アンチオックスL（日油株式会社製）等のイオウ系酸化防止剤等が挙げられる。

[0041] [ホットメルト接着剤の製造方法]

本発明のホットメルト接着剤は、ベースポリマーとして（A）プロピレン単独重合体と（B）スチレン系ランダム共重合体及びエラストマー類から選ばれる少なくとも一種に、好ましくは（C）粘着付与樹脂、（D）オイル、（E）ワックスを、更に必要に応じて各種添加剤を、ヘンシェルミキサー等を用いてドライブレンドし、単軸又は2軸押出機、プラストミルやバンバリーミキサー等により溶融混練することで製造することができる。

[0042] 本発明のホットメルト接着剤は、160℃の溶融粘度が、好ましくは12000 mPa・s以下であり、より好ましくは2000～11000 mPa・sであり、更に好ましくは4000～10000 mPa・sである。溶融粘度は、実施例に記載の方法により測定される。

[0043] 本発明のホットメルト接着剤は、ポリオレフィン類等の低極性物質を含む多様な基材との接着性に優れ、加熱溶融時の熱安定性にも優れることから、例えば、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用及び製袋用等に好適に用いることができる。

特にポリオレフィン系の材料の接着に好適に用いられ、例えば、ポリオレフィン不織布ーポリオレフィン不織布間の接着、又はポリオレフィンフィルムーポリオレフィン不織布間の接着のために使用され、好ましくは、PP不織布ーPP不織布間の接着、又はPEフィルムーPP不織布間の接着のために使用される。

[0044] 本発明のホットメルト接着剤を塗布する方法は、特に制限されるものではないが、例えば、接触塗布、非接触塗布のいずれの方法であってもよい。接触塗布とは、ホットメルト接着剤を塗布する際、噴出機を部材やフィルムに接触させる塗布方法をいい、非接触塗布とは、ホットメルト接着剤を塗布する際、噴出機を部材やフィルムに接触させない塗布方法をいう。接触塗布方法としては、例えば、スロットコーター塗工、ロールコーター塗工等が挙げられる。非接触塗布方法としては、例えば、螺旋状に塗布するスパイラル塗工、波状に塗布するオメガ塗工、コントロールシーム塗工、面状に塗布するスロットスプレー塗工、カーテンスプレー塗工、点状に塗工するドット塗工等が挙げられる。

これらの中でも、本発明のホットメルト接着剤は、スパイラル塗工が好ましい。スパイラル塗工は、間欠または連続塗工で接着剤をエアードレン状に非接触塗布する方法である。

実施例

[0045] 本明細書の実施例において、各種物性は以下の方法に従って測定した。

[0046] <引張弾性率>

試料をプレス成形して試験片を作成し、J I S K 7 1 1 3 に準拠して、下記条件にて試料の引張弾性率 (M P a) を測定した。

- ・試験片 (2号ダンベル) 厚み : 1 m m
- ・クロスヘッド速度 : 1 0 0 m m / m i n
- ・ロードセル : 1 0 0 N
- ・測定温度 : 2 3 °C

[0047] <破断伸び>

試料をプレス成形して試験片を作成し、J I S K 7 1 1 3 に準拠して、下記条件にて試料の引張り破断伸び (%) を測定した。

- ・試験片 (J I S K 7 1 1 3 - 2号 1 / 2サイズダンベル) 厚み : 1 m m
- ・測定温度 : 2 3 °C
- ・引張速度 : 1 0 0 m m / m i n
- ・チャック間距離 : 4 0 m m

[0048] [重量平均分子量 (M_w)、分子量分布 (M_w/M_n) 測定]

試料をゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) 法により、重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を求めた。測定には、下記の装置及び条件を使用し、ポリスチレン換算の重量平均分子量を得た。結果を表 1 に示す。

<G P C測定装置>

カラム : T O S O G M H H R - H (S) H T
検出器 : 液体クロマトグラム用 R I 検出器 W A T E R S 1 5 0 C

<測定条件>

溶媒 : 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン
測定温度 : 1 4 5 °C
流速 : 1. 0 m l / 分

試料濃度 : 2.2 mg/ml
 注入量 : 160 μ l
 検量線 : Universal Calibration
 解析プログラム : HT-GPC (Ver. 1.0)

[0049] [極限粘度 (η)]

試料を粘度計 ((株) 離合社製、商品名 : 「VMR-053U-PC・F01」) 、ウベローデ型粘度管 (測時球容積 : 2~3 ml 、毛細管直径 : 0.44~0.48 mm) 、溶媒としてテトラリンを用いて、0.02~0.16 g/dL の溶液を 135℃ にて測定した。結果を表 1 に示す。

[0050] [融点 (T_m -D)]

試料を示差走査型熱量計 (パーキン・エルマー社製、DSC-7) を用い、試料 10 mg を窒素雰囲気下 -10℃ で 5 分間保持した後、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブの最も高温側に観測されるピークのピークトップから融点 (T_m -D) を求めた。結果を表 1 に示す。

[0051] [表1]

表1

	プロピレン単独重合体 1	プロピレン単独重合体 2
引張弾性率 (MPa)	110	90
重量平均分子量 Mw	130,000	45,000
分子量分布 Mw/Mn	2.0	2.0
極限粘度 η (dl/g)	0.87	0.44
融点 (T_m -D) (°C)	78	82

プロピレン単独重合体1: 出光興産株式会社製、「エルモデュ S901」
 プロピレン単独重合体2: 出光興産株式会社製、「エルモデュ S400」

[0052] [ホットメルト接着剤用樹脂組成物の製造]

(A) ~ (D) 成分を表 2 に示す割合 (質量部) で配合し、1 リットル容のステンレス製容器に入れてマントルヒーターで 180℃ で 30 分間加熱して溶融させた後、回転翼で十分に攪拌して実施例 1~4 および比較例 1~4 のホットメルト接着剤を製造した。各ホットメルト接着剤について溶融粘度

、T形剥離接着強度を測定した。

[0053] [表2]

表2

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A) 成分	(A-1)プロピレン単独重合体1	10				23		10	10
	(A-2)プロピレン単独重合体2	15	20	15	10	7		15	15
(B) 成分	(B-1)エラストマー1	5	10	15	20		30		
	(B-2)エラストマー2							5	
	(B-3)エラストマー3								5
(C) 成分	(C)粘着付与樹脂	50	50	50	40	50	50	50	50
(D) 成分	(D)オイル	20	20	20	30	20	20	20	20

[0054] (A-1) プロピレン単独重合体 1

出光興産株式会社製：商品名「エルモデュ (L-MODU) S90

1」

(A-2) プロピレン単独重合体 2

出光興産株式会社製：商品名「エルモデュ (L-MODU) S40

0」

(B-1) エラストマー 1

スチレンブタジエンランダム共重合体の水素化物 JSR株式会社製：

商品名「ダイナロン1321P」(破断伸び811%、引張弾性率2.0MPa、スチレン含有量10質量%)

(B-2) エラストマー 2

スチレンブタジエンブロック共重合体 Kraton Polymer社製：商品名「

クレイトンD-1102JSZ」(破断伸び629%、引張弾性率22.6MPa)

(B-3) エラストマー 3

スチレンブタジエンブロック共重合体の水素化物 JSR株式会社製：

商品名「ダイナロン8600P」(破断伸び684%、引張弾性率2.3MPa)

(C) 粘着付与樹脂

水添脂環族系炭化水素樹脂 エクソンモービルケミカル社製：商品名「

エスコレッツ 5300」

(D) オイル

パラフィン系プロセスオイル 出光興産株式会社製：商品名「ダイアナ
プロセスオイルPW-90」

[0055] [ホットメルト接着剤の評価]

各ホットメルト接着剤について溶融粘度を測定した。また各ホットメルト
接着剤の接着性能を評価する目的で貼り合わせ試験片を作成し、以下に示す
各条件でT形剥離接着強度を測定した。評価結果を表3に示す。

[0056] [表3]

表3

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
PE/NW(初期)[gf]	241	245	254	200	99	218	264	266
PE/NW(50℃で2週間保持後)[gf]	237	292	309	219	93	259	217	252
PE/NW(50℃で4週間保持後)[gf]	232	245	287	229	78	283	144	190
PE/NW接着力の低下率[%]	4	-	-	-	21	-	45	29
NW/NW(初期)[gf]	465	235	404	262	516	183	454	446
NW/NW(50℃で2週間保持後)[gf]	485	315	465	289	562	170	489	489
NW/NW(50℃で4週間保持後)[gf]	510	313	496	276	578	159	462	462
NW/NW接着力の低下率[%]	-	-	-	-	-	13	-	-
溶融粘度(160℃)[mPa・s]	6100	4200	8600	10000	8800	565000	5300	5600
長期安定性	A	A	A	A	B	B	B	B
PE/NW伸び(初期)[mm]	83	100	100	83	33	120	77	73
総合評価	A	A	A	A	C	B	B	B

[0057] [溶融粘度]

J I S K-6862に準拠して、ブルックフィールド型回転粘度計を用
いて160℃で測定した。

[0058] [貼り合わせ試験片の作成]

メック株式会社製HMAコーターシステムにノードソン株式会社製のスパ
イラルスプレーガンセットして、ホットメルト接着剤が塗布された塗工基
材と貼り合わせ基材とが接着された積層体を作成した。

塗工基材としてはPP不織布(SMS3層, 17g/m², 150mm巾)
または通気性のPEフィルム(20g/m², 150mm巾)を、貼り合わせ

基材としてはPP不織布（同上）を使用し、ライン速度150m／分で貼り合わせた。

スパイラルスプレーガン（ノズル径約0.5mmφ）の塗工条件は、ホットメルト接着剤の熔融温度を150℃、スプレーガン温度を150℃、ホットエアー温度を180℃とした。ホットメルト接着剤の塗布量は4g／m²とし、塗工されたスパイラルの巾が約15mmとなるようにホットエアー圧を調節した。塗工後にプレスローラーで圧着するための圧力は0.1MPa、オープンタイムは約0.1秒とした。

ホットメルト接着剤で貼り合わせた積層体は、基材の進行方向に対して垂直の方向（CD方向）に25mm巾で切断し、T形剥離接着強度を測定するための試験片とした。PEフィルム-PP不織布の接着強度試験結果は、表中で「PE／NW」と示し、PP不織布-PP不織布の接着強度試験結果は、表中で「NW／NW」と示した。試験片は23℃、50％RHで24時間以上養生した後に、同環境下でT形剥離試験を行った。

剥離接着力の経時での変化を評価するため、23℃、50％RHで24時間以上養生した試験片を50℃で2週間、4週間保持し、更に23℃、50％RHで24時間養生した後に同様に剥離接着強度を測定した。

[0059] [T形剥離試験]

T型剥離試験には株式会社島津製作所製オートグラフAGS-Xを用い、剥離速度100mm／min、剥離長さ30mmで剥離試験を行い、極大値2点の平均値を計算した。各ホットメルト接着剤について5個の試験片の測定を行い、上位3個の平均値をもって剥離接着強度とした。

[0060] [安定性評価]

A：以下の条件を全て満たす

B：以下の条件のいずれか1つを満たす

C：以下の条件をいずれも満たさない

(1) PE／NW接着力の低下率：20％以下

低下率＝〔（初期の剥離接着強度）－（4週間エイジングの剥離接着強

度)] / (初期の剥離接着強度)

※低下していないデータは、「-」と表記し、当該条件を満たすと判断した。

(2) NW/NW接着力の低下率: 10%以下

低下率 = [(初期の剥離接着強度) - (4週間エイジングの剥離接着強度)] / (初期の剥離接着強度)

※低下していないデータは、「-」と表記し、当該条件を満たすと判断した。

[0061] [伸び]

T型剥離試験において、試験力上位3個の剥離時ストローク距離平均を試験力伸びとした。

[0062] [総合評価]

A: 以下の条件を全て満たす

B: 以下の条件のいずれか1つを満たさない

C: 以下の条件のいずれか2つを満たさない

(1) PE/NW接着力(初期): 200gf以上

(2) NW/NW接着力(初期): 200gf以上

(3) 伸び(初期): 80mm以上

産業上の利用可能性

[0063] 本発明のホットメルト接着剤は、溶融時の流動性が高く、PP不織布同士の高い接着強度を示し、更に、PEフィルム-PP不織布の高い接着性及び長期安定性を有する。また、本発明のホットメルト接着剤は、溶融時の流動性が高く、PP不織布同士の高い接着強度を示し、更に、PEフィルム-PP不織布の高い接着強度、及び優れた伸びを有する。このため、衛生材料用、包装用、製本用、繊維用、木工用、電気材料用、製缶用、建築用及び製袋用等のホットメルト接着剤として好適に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 下記 (i) ~ (iii) を満たすプロピレン単独重合体と、
 (B) スチレン系ランダム共重合体、及び破断伸び700%以上かつ引張弾性率10MPa以下のエラストマー類から選ばれる少なくとも一種と
 を含むホットメルト接着剤。
 (i) 23℃における引張弾性率が400MPa以下
 (ii) 重量平均分子量 (Mw) が10,000~150,000
 (iii) Mw/Mnが2.5以下
- [請求項2] (B) が、スチレン系ランダム共重合体である、請求項1に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項3] (B) スチレン系ランダム共重合体が、水添されたスチレン系共重合体である、請求項2に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項4] (A) プロピレン単独重合体の含有量が、ホットメルト接着剤100質量部に対して1~50質量部である、請求項2又は3に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項5] (B) スチレン系ランダム共重合体の含有量が、ホットメルト接着剤100質量部に対して、1~50質量部である、請求項2~4のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項6] (B) スチレン系ランダム共重合体が、芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体である、請求項2~5のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項7] (B) スチレン系ランダム共重合体の芳香族ビニル化合物由来の構成単位の含有量が、1~40質量%である、請求項6に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項8] (B) スチレン系ランダム共重合体の共役ジエン由来の構成単位の含有量が、60~99質量%である、請求項6又は7に記載のホットメルト接着剤。

- [請求項9] (B) スチレン系ランダム共重合体が、破断伸び700%以上かつ引張弾性率10MPa以下である、請求項2～8のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項10] (B) が、破断伸び700%以上かつ引張弾性率10MPa以下のエラストマー類である、請求項1に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項11] (B) エラストマー類が、(Ba) ランダム共重合体である、請求項10に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項12] (B) エラストマー類が、(Bb) スチレン系共重合体である、請求項10又は11に記載のホットメルト接着剤。
- [請求項13] (B) エラストマー類が、(Bc) 水添されたスチレン系共重合体である、請求項10～12のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項14] (B) エラストマー類が、(Bd) 水添されたスチレン系ランダム共重合体である、請求項10～13のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項15] (B) エラストマー類が、芳香族ビニル化合物と共役ジエンのランダム共重合体である、請求項10～14のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項16] (A) プロピレン単独重合体の含有量が、ホットメルト接着剤100質量部に対して1～50質量部である、請求項10～15のいずれかに記載のホットメルト接着剤。
- [請求項17] (B) エラストマー類の含有量が、ホットメルト接着剤100質量部に対して、1～50質量部である、請求項10～16のいずれかに記載のホットメルト接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09J123/12(2006.01)i, C09J109/06(2006.01)i, C09J121/00(2006.01)i,
C09J125/10(2006.01)i

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)

C09J1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-064055 A (Henkel Japan Ltd.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; paragraphs [0021] to [0027]; examples & US 2014/0199545 A1 & EP 2756049 A1 & WO 2013/039261 A1 & CN 103797081 A & KR 10-2014-0070549 A	1-17
A	JP 2013-064056 A (Henkel Japan Ltd.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; paragraphs [0027] to [0035]; examples & WO 2013/039263 A1 & US 2014/0199908 A1 & KR 10-2014-0070548 A & EP 2756036 A1 & CN 103781840 A	1-17

☒ 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
12 February 2015 (12.02.15)

Date of mailing of the international search report
14 April 2015 (14.04.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052267

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2003/091289 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; examples & EP 1498432 A1 & JP 4053993 B & KR 10-2005-0003377 A & TW 265932 B & US 2005/0159566 A1	1-17
A	WO 2001/096490 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 20 December 2001 (20.12.2001), claims; pages 6 to 7; examples & JP 4938199 B & US 2004/0039117 A1 & EP 1295925 A1	1-17
A	WO 2009/113153 A1 (Nichiban Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; paragraphs [0014] to [0015], [0039] to [0043]; examples & CN 101970591 A & US 2011/0020643 A1	1-17
P, A	WO 2014/077258 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 22 May 2014 (22.05.2014), claims; examples (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J123/12(2006.01)i, C09J109/06(2006.01)i, C09J121/00(2006.01)i, C09J125/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09J1/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-064055 A（ヘンケルジャパン株式会社） 2013.04.11, 【特許請求の範囲】、【0021】－【0027】、 実施例 & US 2014/0199545 A1 & EP 2756049 A1 & WO 2013/039261 A1 & CN 103797081 A & KR 10-2014-0070549 A	1-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 4 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松原 宜史

4 Z

4 1 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-064056 A (ヘンケルジャパン株式会社) 2013.04.11, 【特許請求の範囲】、【0027】－【0035】、 実施例 & WO 2013/039263 A1 & US 2014/0199908 A1 & KR 10-2014-0070548 A & EP 2756036 A1 & CN 103781840 A	1-17
A	WO 2003/091289 A1 (出光石油化学株式会社) 2003.11.06, 請求の範囲、実施例 & EP 1498432 A1 & JP 4053993 B & KR 10-2005-0003377 A & TW 265932 B & US 2005/0159566 A1	1-17
A	WO 2001/096490 A1 (出光石油化学株式会社) 2001.12.20, 請求の範囲、第6－7頁、実施例 & JP 4938199 B & US 2004/0039117 A1 & EP 1295925 A1	1-17
A	WO 2009/113153 A1 (ニチバン株式会社) 2009.09.17, 請求の範囲、[0014]－[0015]、 [0039]－[0043]、実施例 & CN 101970591 A & US 2011/0020643 A1	1-17
P, A	WO 2014/077258 A1 (出光興産株式会社) 2014.05.22, 請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-17