

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6986018号

(P6986018)

(45) 発行日 令和3年12月22日 (2021. 12. 22)

(24) 登録日 令和3年11月30日 (2021. 11. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C 0 9 J 123/10 (2006. 01) C O 9 J 123/10
C 0 9 J 11/08 (2006. 01) C O 9 J 11/08
C 0 9 J 11/06 (2006. 01) C O 9 J 11/06
B 3 2 B 27/32 (2006. 01) B 3 2 B 27/32
B 3 2 B 7/12 (2006. 01) B 3 2 B 7/12

Z

請求項の数 45 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2018-534586 (P2018-534586)
 (86) (22) 出願日 平成29年1月13日 (2017. 1. 13)
 (65) 公表番号 特表2019-508521 (P2019-508521A)
 (43) 公表日 平成31年3月28日 (2019. 3. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2017/013341
 (87) 国際公開番号 W02017/123874
 (87) 国際公開日 平成29年7月20日 (2017. 7. 20)
 審査請求日 令和1年12月16日 (2019. 12. 16)
 (31) 優先権主張番号 62/278, 747
 (32) 優先日 平成28年1月14日 (2016. 1. 14)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/332, 829
 (32) 優先日 平成28年5月6日 (2016. 5. 6)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 313011456
 ボスティック、インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国、ウィスコンシン州 5 3
 2 2 6、ウォーワトサ、ウエスト ウォー
 タータウン プランク ロード 1 1 3 2
 O
 (74) 代理人 100114775
 弁理士 高岡 亮一
 (74) 代理人 100121511
 弁理士 小田 直
 (74) 代理人 100202751
 弁理士 岩堀 明代
 (74) 代理人 100191086
 弁理士 高橋 香元

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シングルサイト触媒を用いて調製されるプロピレンコポリマーのブレンドに基づくホットメルト
 接着剤組成物及び方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 少なくとも1つの半結晶性の L M W S S C - P P ポリマーと、少なくとも1つ
 の本質的にアモルファスの H M W S S C - P P ポリマーとを含有するポリマーブレンド
 であって；前記 L M W S S C - P P ポリマー及び前記 H M W S S C - P P ポリマーの
 両方が S S C 触媒を用いることにより調製されるホモポリプロピレンか又はプロピレンと
 - オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり；前記ポリマーブレンド中の L
 M W S S C - P P ポリマー対 H M W S S C - P P ポリマーの重量比が 9 : 1 ~ 1 : 9
 の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量が重量で 2 0 % ~ 8 0 % であ
 り；前記 L M W S S C - P P が 2 3 で 0 . 8 6 g / c c ~ 0 . 9 0 g / c c の密度、
 1 0 , 0 0 0 g / m o l e ~ 1 0 0 , 0 0 0 g / m o l e の重量平均分子量、2 0 ~ 1
 4 0 の融点、3 0 J / g ~ 1 0 0 J / g の融解エンタルピー、1 8 % ~ 5 0 % の結晶化
 度、8 0 g / 1 0 分以上の溶融流量及び 1 9 0 で 8 0 0 m P a . s ~ 1 0 0 , 0 0 0 m
 P a . s の範囲のブルックフィールド粘度を有し；前記 H M W P P ポリマーが 2 3 で
 0 . 8 5 g / c c ~ 0 . 8 8 g / c c の密度、1 0 0 , 0 0 0 g / m o l e よりも大きい
 重量平均分子量、融点がないか又は 2 0 ~ 1 2 0 の残留物融点、0 J / g ~ 3 0 J /
 g の融解エンタルピー、0 % ~ 1 8 % の結晶化度及び 2 0 0 g / 1 0 分以下の溶融流量 (F M R)
 を有する、ポリマーブレンド；

(b) 重量で 1 5 % ~ 重量で 7 5 % の量での適合する粘着剤；

(c) 重量で 1 % ~ 3 5 % の可塑剤；

(d) 重量で 0.1% ~ 3% の安定剤又は酸化防止剤；及び
 (e) 随意に重量で 0% ~ 20% のワックス
 を含む、ホットメルト接着剤組成物。

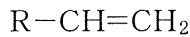
【請求項 2】

前記半結晶性の LMW S S C - P P ポリマーが、プロピレンのホモポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

前記半結晶性の LMW S S C - P P ポリマーが、プロピレンと以下の分子構造：

【化 1】



10

(式中、R は水素 H、又は 4 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基である) を有する少なくとも 1 つの - オレフィンモノマーのコポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 4】

前記 - オレフィンモノマーが、エチレン又はヘキセン - 1 である、請求項 3 に記載の組成物。

【請求項 5】

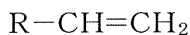
前記本質的にアモルファスの HMW S S C - P P ポリマーが、プロピレンのホモポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 6】

前記本質的にアモルファスの HMW S S C - P P が、プロピレンと以下の分子構造：

【化 2】



(式中、R は水素 H、又は 4 ~ 8 個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基である) を有する少なくとも 1 つの - オレフィンモノマーのコポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

前記 - オレフィンモノマーが、エチレン又はヘキセン - 1 である、請求項 6 に記載の組成物。

30

【請求項 8】

前記粘着剤が、脂肪族及び脂環式炭化水素樹脂及びそれらの水素化誘導体、水素化芳香族炭化水素樹脂、芳香族修飾脂肪族又は脂環式樹脂及びそれらの水素化誘導体、ポリテルペン及びスチレン化ポリテルペン樹脂からなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】

前記粘着剤が、C 5 脂肪族炭化水素樹脂、水素化 C 5 樹脂、水素化 C 9 樹脂及び水素化 D C P D 樹脂である、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】

40

前記粘着剤が、芳香族修飾 C 5 樹脂、芳香族修飾水素化 D C P D 樹脂である、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 11】

前記可塑剤が、鉱油及び液体ポリブテンからなる群から選択される、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 12】

前記鉱油が、30% 未満の芳香族炭素原子を有する、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

前記接着剤組成物が、重量で最大 20% の量でワックスをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

50

【請求項 14】

前記ワックスが、石油ワックス、低分子量ポリエチレン及びポリプロピレン、合成ワックス及びポリオレフィンワックスからなる群から選択される、請求項 13 に記載の組成物。

【請求項 15】

前記ワックスが、 $400 \sim 6,000 \text{ g/mol}$ の数平均分子量を有する低分子量ポリエチレンである、請求項 14 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール化合物である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 17】

前記接着剤組成物が、重量で最大 60 % の量でフィラーをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 18】

前記フィラーが、タルク、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、マイカ、珪灰石、長石、珪酸アルミニウム、アルミナ、水和アルミナ、ガラスマイクロスフェア、セラミックマイクロスフェア、熱可塑性マイクロスフェア、バライト及び木粉からなる群から選択される、請求項 17 に記載の組成物。

【請求項 19】

前記接着剤組成物が、着色剤をさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 20】

前記接着剤組成物が、別のポリマーをさらに含む、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 21】

(a) 少なくとも 1 つの半結晶性の LMW SSC-PP ポリマーと、少なくとも 1 つの本質的にアモルファスの HMW SSC-PP ポリマーとを含有するポリマーブレンドであって；前記 LMW SSC-PP ポリマー及び前記 HMW SSC-PP ポリマーの両方が SSC 触媒を用いることにより調製されるホモポリプロピレンか又はプロピレンと - オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり；前記ポリマーブレンド中の前記 LMW SSC-PP ポリマー対前記 HMW SSC-PP ポリマーの重量比が 9 : 1 ~ 1 : 9 の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量が重量で 20 % ~ 80 % であり；前記 LMW SSC-PP が $10,000 \text{ g/mol} \sim 100,000 \text{ g/mol}$ の重量平均分子量、18 % ~ 50 % の結晶化度、及び $190 \sim 800 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 100,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲のブルックフィールド粘度を有し；かつ前記 HMW SSC-PP ポリマーが $100,000 \text{ g/mol}$ よりも大きい重量平均分子量、及び 0 % ~ 18 % の結晶化度を有し、前記 HMW PP ポリマーの分子量が前記 LMW SSC-PP の分子量の少なくとも 2 倍である、ポリマーブレンド；

(b) 重量で 15 % ~ 重量で 75 % の量での適合する粘着剤；

(c) 重量で 1 % ~ 35 % の可塑剤；

(d) 重量で 0.1 % ~ 3 % の安定剤又は酸化防止剤；及び

(e) 随意に重量で 0 % ~ 20 % のワックス

を含む、ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 22】

前記 HMW PP ポリマーの分子量が、前記 LMW SSC-PP の分子量の少なくとも 3 倍である、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 23】

前記 HMW PP ポリマーの分子量が、前記 LMW SSC-PP の分子量の少なくとも 5 倍である、請求項 22 に記載の組成物。

【請求項 24】

前記半結晶性の LMW SSC-PP ポリマーが、重量で 5 % ~ 50 % の間の量で存在し、かつ前記本質的にアモルファスの HMW SSC-PP ポリマーが、10 % ~ 30 % の間の量で存在する、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 25】

前記本質的にアモルファスの HMW SSC - PP ポリマーが、20% ~ 50% の間の量で存在する、請求項 21 に記載の組成物。

【請求項 26】

請求項 21 に記載のホットメルト接着剤組成物を溶融状態で一次基体に塗布するステップ；及び

二次基体を前記接着剤組成物と接触させることにより二次基体を前記一次基体に接合するステップ

を含む、ラミネートを作製する方法。

【請求項 27】

前記接着剤が、ホットメルト塗布の直接接触方法を用いて前記一次基体に塗布される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 28】

前記接着剤が、ホットメルトの非接触方法を用いて前記一次基体に塗布される、請求項 26 に記載の方法。

【請求項 29】

前記一次基体が、弾性ストランドである、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 30】

前記一次基体が、弾性ストランドである、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 31】

前記一次基体が、不織布である、請求項 27 に記載の方法。

【請求項 32】

前記一次基体が、不織布である、請求項 28 に記載の方法。

【請求項 33】

前記二次基体が、前記弾性ストランドの周りに巻かれた不織布である、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 34】

前記ラミネートは、前記二次基体に接着された三次基体を更に含み、前記二次基体が、ポリエチレンフィルムであり、かつ前記三次基体が、不織布である、請求項 29 に記載の方法。

【請求項 35】

前記二次基体が、弾性フィルムである、請求項 31 に記載の方法。

【請求項 36】

使い捨て物品における弾性レッグカフ、立ち上がっているレッグカフ又は弾性側部パネルとして用いられる、請求項 26 に記載の方法により作製されるラミネート。

【請求項 37】

弾性レッグカフとして用いられる、請求項 36 に記載のラミネート。

【請求項 38】

使い捨て物品上の弾性側部パネル又はストレッチイヤーとして用いられる、請求項 26 に記載の方法により作製されるラミネート。

【請求項 39】

前記 HMW PP ポリマーの分子量が、前記 LMW SSC - PP の分子量の少なくとも 2 倍である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 40】

前記組成物中の前記本質的にアモルファスの HMW SSC - PP ポリマーが、重量で 15% ~ 35% の間の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 41】

前記組成物中の前記半結晶性の LMW SSC - PP ポリマーが、重量で 5% ~ 35% の間の量で存在する、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 42】

10

20

30

40

50

前記組成物中の前記本質的にアモルファスのH MW S S C - P Pポリマーが、重量で15%～28%の間の量で存在し、前記組成物中の前記半結晶性のL MW S S C - P Pポリマーが、重量で15%～30%の間の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項43】

前記組成物中の前記粘着剤が、重量で30%～60%の間の量で存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項44】

前記半結晶性のL MW S S C - P Pポリマーが、単峰性の分子量分布を有し、前記本質的にアモルファスのH MW S S C - P Pポリマーが、単峰性の分子量分布を有する、請求項1に記載の組成物。

10

【請求項45】

前記半結晶性のL MW S S C - P Pポリマー及び前記本質的にアモルファスのH MW S S C - P Pポリマーが、2～4の多分散指数を有する、請求項1に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願への相互参照

本出願は、2016年1月14日に出願された米国特許仮出願第62/278,747号の利益及び2016年5月6日に出願された米国特許仮出願第62/332,829号の利益を主張するものである。米国特許仮出願第62/278,747号及び米国特許仮出願第62/332,829号のそれぞれの全内容が、参照により本明細書に組み込まれる。

20

【0002】

本発明は、シングルサイト触媒を用いることにより調製されるポリプロピレンポリマーを含むポリマーブレンドに基づく新規なホットメルト接着剤組成物に関する。より具体的には、ポリプロピレンポリマーブレンドは、低分子量の半結晶性のプロピレンポリマーと高分子量の本質的にアモルファスのプロピレンポリマーを含み、これにより二峰性の分子量分布を有するポリマー成分を生成する。接着剤組成物は、バランスの良い接着特性及び凝集特性を有し、包装、製品の組み立て及び貼り合わせにおいて有用性を見出す。接着剤組成物は、乳児用おむつ、成人失禁用物品及び婦人衛生パッドなどの様々な使い捨て不織衛生製品の製造の際にしばしば見受けられる低い表面エネルギーの基体の結合において特に有用である。

30

【背景技術】

【0003】

ホットメルト接着剤は通常は、周囲温度で固体の塊として存在し、熱を加えることによって流動性を有する液体に変えることができる。これらの接着剤は、種々の基体の結合がしばしば必要とされる様々な使い捨て品の製造の際に特に有用である。具体的な用途は、総じて使い捨て不織衛生製品として知られている、使い捨ておむつ、病院用パッド、婦人生理用ナプキン、おりものシート、手術用ドレープ及び成人失禁用ブリーフを含む。他の多彩な用途は、紙製品、包装材、自動車のヘッドライナ、電気器具、テープ及びラベルに

40

【0004】

多くの用途に関して、ホットメルト接着剤はしばしば、ピストン又はギヤポンプ設備の使用により薄膜又はビードの形態で基体上に直接押し出される。この場合、基体は、圧力下で高温のダイと密接に接触させられる。ダイの温度は、溶融したホットメルト材料が塗

50

布ノズルをスムーズに流れるようにするために接着剤の融点よりもはるかに高く維持されなければならない。ほとんどの用途に関して、特に食品包装及び使い捨て不織衛生物品の製造の際に見受けられるものでは、薄板プラスチックフィルムなどのデリケートで熱に弱い基体の結合がしばしば関係する。これは、ホットメルト接着剤用途に関するコーティング温度に上限を課す。今日の市販のホットメルトは通常は、基体の燃焼又は歪みを回避するために、200 を下回る、好ましくは150 を下回るコーティング温度を有するように調合される。直接的なコーティングのほかに、ホットメルト接着剤を圧縮空気の助けにより基体上に或る距離からスプレーコーティングできるいくつかの間接的な又は非接触コーティング方法も開発されている。これらの非接触コーティング技術は、従来のスパイラルスプレー、Omega (商標)、Surewrap (商標) 及び種々の形態のメルトブローン法を含む。間接的な方法は、しかしながら、接着剤の粘度が十分に低くなくてはならず、容認できるコーティングパターンを得るために、塗布温度で普通は2,000 ~ 30,000 mPa・s の範囲、好ましくは2,000 ~ 15,000 mPa・s の範囲であることを必要とする。多くの他の物理的因子、特に接着剤の流動学的特性が、ホットメルトの噴霧性の決定に効いてくる。市販のホットメルト製品の大部分は、スプレー塗布に適していない。噴霧性を予測するのに一般に認められた理論モデル又は指針は存在せず、これは塗布設備により経験的に求められなければならない。

【0005】

ホットメルト接着剤は、通常はポリマー、可塑剤、粘着付与樹脂、及び酸化防止剤パッケージからなる有機材料である。ワックス、フィラー、着色剤及びUV吸収剤などの他の成分も、接着特性を改質する又は特別な特性をもたらすのに用いることができる。これらの有機成分は、接着剤のコーティング条件下で熱劣化しがちである。例えば、スチレン-イソプレン-スチレン(SIS)トリブロックコポリマーに基づく広く用いられている市販のホットメルト接着剤は、175 に24時間曝されると、その本来の値から約50パーセントの粘度低下を生じることがある。スチレン-ブタジエン-スチレン(SBS)ベースのホットメルトは、同様の条件下で架橋により問題を生じる場合がある。架橋は、結果的に粘度の劇的な増加を生じることがあり、最終的には三次元ポリマー網目の形成により接着剤を流動できなくする場合がある。粘度の変化は、炭化、ゲル化、及び溶融材料の上の皮張りの発生をしばしば伴う。劣化は、接着特性及び性能の低下を必然的に招くことになる。加えて、それらは設備を損傷させることがある。劣化の速度は温度依存的であり、温度がより高ければ劣化がより速くなる。したがって、接着剤のコーティング温度を低下させることで、劣化を遅らせることができる。

【0006】

例えば、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、及びアイソタクチックポリプロピレン(iPP)などのZiegler-Natta(ZN)触媒の使用により生成される従来のポリオレフィン、接着剤用途に適していない。Ziegler-Natta(ZN)触媒系は、触媒と共触媒のペアからなる。このようなペアのうちの最も一般的なものは、 $TiCl_3$ と $Al(C_2H_5)_2Cl$ 、又は $TiCl_4$ と $Al(C_2H_5)_3$ である。Ziegler-Natta触媒系は、学術誌及び教科書の多くの刊行物の主題であり、当業者によく知られている。従来のZN触媒系は通常は、不活性担体に組み込まれ、いくつかの触媒サイトを有し、そのそれぞれが異なる活性を有する。この活性の差が、複数の分子量及びコポリマー分子の組成を有するポリマー分子の形成を引き起こす。ZN触媒で生成されたポリオレフィンホモポリマー及びコポリマーは通常は、高結晶性及び剛性である。これは、比較的脆性である、又は乏しい基体濡れ性、乏しい接着性、及び乏しい加工性を有するホットメルト接着剤に変わることがある。それにもかかわらず、種々のタイプのポリオレフィンブレンドを含有するホットメルト接着剤が、種々の以前の特許文献で公知である。

【0007】

本明細書で用いられる場合のZ-Nは、オレフィン重合のためのZiegler-Natta触媒を指す。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本明細書で用いられる場合のLDPE及びHPDEは、それぞれ、低密度ポリエチレン及び高密度ポリエチレンを指す。

【 0 0 0 9 】

本明細書で用いられる場合のiPPは、主としてアイソタクチック鎖構造を有するアイソタクチックプロピレンホモポリマー又はコポリマーを指す。

【 0 0 1 0 】

本明細書で用いられる場合のアモルファスポリ - アルファ - オレフィン (APAO) は、低分子量アモルファスプロピレンホモポリマー又は通常はルイス酸触媒で生成されるエチレン又はブテンとのコポリマーの類を指す。

10

【 0 0 1 1 】

本明細書で用いられる場合のPBは、ポリブテンホモポリマー及びコポリマーを指す。

【 0 0 1 2 】

例えば、Trotterらは、米国特許第4,022,728号で、APAO、低分子量の実質的にアモルファスのエラストマー、液体粘着剤、及び重量で最大2%の量で従来の結晶性ポリプロピレン(iPP)の混合物を含むホットメルト感圧組成物を説明している。‘728特許によれば、この組成物は、低温で良好な接着特性をもたらす。

【 0 0 1 3 】

Meyerらは、米国特許第4,120,916号で、低分子量PE、低分子量iPP、及びAPAOのブレンドを含むホットメルト接着剤組成物を開示している。これらの接着剤組成物は、短いオープンタイムを与え、パラフィン加工された段ボールの結合に有用とされている。

20

【 0 0 1 4 】

Lakshmananらは、米国特許第4,761,450号で、LDPE、ブテン - 1とエチレン又はプロピレンのコポリマー、炭化水素粘着剤、及び、低分子量液体ポリブテン、APAO、及びそれらの混合物からなる低分子量ポリマーを含むホットメルト接着剤として有用なポリマーブレンドを開示している。

【 0 0 1 5 】

Ryanは、米国特許第5,747,573号で、プラスチック及び金属化箔容器の結合に有用なAPAOベースのホットメルト接着剤組成物を開示している。接着剤組成物は、APAO、固体安息香酸塩可塑剤、及び炭化水素粘着剤のブレンドを含有する。

30

【 0 0 1 6 】

ポリエチレン(PE)、ポリブテン(PB)コポリマー、又は従来のiPPとAPAOをブレンドすることは、厳しい欠点をもたらす。例えば、米国特許第4,120,916号及び第4,761,450号における本明細書で前述したものなどのAPAO/PE又はAPAO/PBブレンドを含有する従来技術の接着剤は、乏しい混和性を有する傾向がある。これらの接着剤は、ホットメルト接着剤が長時間にわたって、時には数時間又はさらには数日間にわたって高温で熔融状態に保たなければならないときに、塗布プロセス中に相分離を起こすことがある。相分離したホットメルト接着剤では炭化、皮張り及びゲル化がやや早く生じ、これにより塗布設備を妨害する又は詰まらせることがある。このようなポリマーブレンドの不混和性はまた、脆性、光学的曇り、乏しいオープンタイム又オープンタイムなし、及び低い結合強度をもたらす。APAOと従来のiPPのブレンドに基づくホットメルトは、混和性の問題を有さないが、それらは本明細書で前述したすべての他の欠点に依然として悩まされる場合がある。さらに、従来のiPPポリマーの高い結晶化度及び高い融点に起因して、iPPポリマーの量が米国特許第4,022,728号で開示されるように例えば、重量で約2%以下などの非常に低いレベルで保たれない限り、APAO/iPPブレンドに基づくホットメルト接着剤は、硬くて脆い傾向がある。結果として、これらの接着剤は、乏しい引張強さ、乏しい結合強度、及び乏しい耐衝撃性を有するであろう。iPPの別の有害な影響は、増加したコーティング温度である。接着剤は、液体状態に達するためにiPPの融点(180~200の範囲)よりもはるかに高

40

50

く加熱されなければならない。米国特許第5,723,546号で説明される高分子量及び低分子量アタクチックポリオレフィンプレンドの手法は、A P A Oの引張特性へのいくらかの改善を与えるが、A P A Oのみに基づくホットメルトの欠点を克服するのに十分な引張強さ及び高い温度特性をもたらすことができていない。

【0017】

上述の従来技術の短所は、ホットメルト接着剤組成物のための半結晶性の可撓性ポリオレフィンの使用を教示する米国特許第6,329,468号、アイソタクチックポリプロピレンと二次ポリマーのランダムコポリマー(R C P)に基づくホットメルト接着剤組成物を教示する米国特許第7,262,251号、シンジオタクチックポリプロピレン(s P P)とA P A Oのブレンドを含むホットメルト組成物を説明する米国特許出願公開US 2003/0096896 A1、プロピレンとアルファ-オレフィンの半結晶性コポリマーに基づく接着剤ブレンドを説明する米国特許第8,383,731号で開示されるより最近の発明で部分的に克服される。しかしながら、これらの組成物はすべて、分子内及び/又は分子間の組成分布のいずれかにおいて、及び分子鎖の立体規則性分布において不均一である、剛性の半結晶性のポリマーからなる。ポリマーの特性と機能との関係性の理論的議論を長々と述べることは本発明の意図ではないが、非常に広い分子量分布と組み合わせられた、組成及び鎖構造の不均一性は、ホットメルト組成物の乏しい接着特性及び乏しい加工性を説明できる場合がある。上記の組成物中のこれらの半結晶性のポリマーは剛性のポリマー鎖構造を有することがあり、それはこのようなポリマーを含有するホットメルト接着剤の接着特性及び塗布特性に有害である。あらゆる塗布方法によって接着、凝集、低い粘度、広い塗布温度範囲、及び塗布可能性の複雑な要件のバランスをとることは、不可能ではなくても極めて難しい。

【0018】

ごく最近では、T s eらは、米国特許第9,109,143号で、100,000 g/mol未満の重量平均分子量(Mw)を有する2つの低分子量のプロピレンベースのコポリマーのブレンドを含有する接着剤組成物を明らかにした。'143特許の低分子量のプロピレンコポリマーは、低い融点及び低い結晶化度も有する。主として段ボール箱の封緘に向けられたコポリマーは、乏しい凝集力を有し、したがって、例えば、不織衛生製品及び自動車のヘッドライナの組み立てのための弾性的取付けなどの一連の厳しい用途に適していない。

【0019】

米国特許出願第2016/0121014号は、プロピレンベースであり約75,000以下の分子量を有する第1のポリマーと、少なくとも約100,000の分子量を有するプロピレンベースのポリマー及び約20%以下のスチレン分を有するスチレンブロックコポリマーを含む群から選択される第2のポリマーとを含む使い捨て吸収物品及び接着剤組成物を開示しており、そこでは接着剤組成物は、弾性的取付け用途に有用とされている。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0020】

したがって、上述の従来技術の接着剤の短所を克服するであろうホットメルト接着剤を提供することが有利であろう。本発明では、半結晶性の低分子量のシングルサイト触媒ポリプロピレンベースの(L M W S S C - P P)ポリマーと本質的にアモルファスの高分子量のシングルサイト触媒ポリプロピレンベースの(H M W S S C - P P)ポリマーを含むポリオレフィンポリマーブレンドが、従来技術のホットメルト系では与えることができなかった特性の独自の組み合わせを提供し、これにより、LDPE及びiPPフィルムなどの様々な低い表面エネルギーの基体への高い結合強度、一定の張力下で弾性材料を保持するための高い凝集力、優れた熱安定性、良好なウェットアウト特性、広い塗布温度範囲、長いオープンタイム、良好な初期接着性及び本質的にすべての公知のホットメルトコーティング方法との適性を提供することが見出される。

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、ホットメルト接着剤組成物は、シングルサイト触媒（SSC）を用いて生成されるプロピレンポリマー、すなわち、高分子量の本質的にアモルファスのポリプロピレンポリマー（HMW SSC-PPポリマー）と低分子量の半結晶性のポリプロピレンコポリマー（LMW SSC-PPポリマー）のブレンドで構成される。別個の分子量の構成成分ポリマーが、二峰性の分子量分布を有するポリマーブレンドを生み出す。分子量の差のほかに、ブレンド中のSSC-PPポリマーは、ポリマー結晶化度の間接的な尺度である溶解エンタルピーも異なる。本発明の目的上、LMW半結晶性SSC-PPポリマーは、100,000 g/mol以下の重量平均分子量（Mw）、DSC曲線上の別個の融点、及び30ジュール/材料のグラム（J/g）を上回る溶解エンタルピーを有するプロピレンホモ-又はコ-ポリマーとして定義される。HMWの本質的にアモルファスのSSC-PPポリマーは、100,000 g/molよりも大きい重量平均分子量（Mw）を有し、結晶相を含有しない又は本質的に含有しないか又は30ジュール/材料のグラム（J/g）を下回る溶解エンタルピーを有し示差走査熱量測定（DSC）曲線上の小さいが目立つ融点によって特徴付けられるほんの僅かな残留物結晶化度を有するプロピレンホモ-又はコ-ポリマーとして定義される。HMWの本質的にアモルファスのSSC-PPポリマーはまた、そのDSC曲線上に融解ピークを示さない完全にアモルファスであってよい。組成物はまた、粘着剤構成成分、可塑剤構成成分、酸化防止剤パッケージ、並びに、随意にワックス、フィラー、着色剤、UV吸収剤、及び別のポリマーなどの他の添加剤を含む。組成物は、様々な直接及び間接コーティング方法での塗布に良く適し、低いコーティング温度、広いコーティング温度範囲、低い表面エネルギーのプラスチック基体への優れた接着性、高い凝集力、高い剪断抵抗、高いストランド保持特性、低い粘度、低い融点及び優れた熱安定性を含む特性の新規な組み合わせを有する。本発明の組成物は、食品包装、製品の組み立て及びポリエチレン及びポリプロピレンフィルム、不織布、及び弾性ストランドを互いに又はそれら自体に結合するための使い捨て不織物品の組み立てに特に有用である。

10

20

【 0 0 2 2 】

本明細書で用いられる場合のSSCは、-オレフィン重合のためのシングルサイト触媒を指す。

【 0 0 2 3 】

本明細書で用いられる場合のMwは、ポリマーの重量平均分子量を指す。

30

【 0 0 2 4 】

本発明の目的上、本質的にアモルファスという用語は、PPベースのポリマーが0 J/g ~ 約30 J/gの溶解エンタルピーを呈する状態を指すのに用いられる。

【 0 0 2 5 】

本発明の目的上、半結晶性という用語は、PPベースのポリマーが30 J/gを上回る溶解エンタルピーを呈する状態を指すのに用いられる。

【 0 0 2 6 】

本明細書で用いられる場合のHMW SSC-PPは、約100,000 g/molよりも大きいMwを有するシングルサイト触媒の使用により生成される高分子量の本質的にアモルファスのプロピレンホモポリマー又はコポリマーの類を指す。ポリマーは、DSC曲線上に融解ピークを示さない完全にアモルファスであってよいが、それらはまた、DSC曲線上に30ジュール/材料のグラム（J/g）以下の、すなわち0 J/g ~ 約30 J/gの関連する溶解エンタルピーを有する小さいが目立つ1つ又は複数の融解ピークを生じるほんの僅かな結晶を有してよい。

40

【 0 0 2 7 】

本明細書で用いられる場合のDSC曲線は、示差走査熱量測定（DSC）機器の使用により得られる熱流又は熱容量対温度のプロットを指す。これらの値を求めるのに用いられる試験方法は、ASTM E793-01「Standard Test Method for Enthalpies of Fusion and Crystalliz

50

ation by Differential Scanning Calorimetry (示差走査熱量測定による融解及び結晶化のエンタルピーの標準試験方法)」である。

【0028】

本明細書で用いられる場合のLMW SSC-PPは、約100,000g/mole以下の重量平均分子量(Mw)、及び30ジュール/材料のグラム(J/g)以上の、すなわち通常は約30J/g～約100J/gの、より好ましくは約30J/g～約90J/gの、最も好ましくは約35J/g～約80J/gの関連する溶解エンタルピーを有するDSC曲線上の別個の1つ又は複数の融解ピークを有する低分子量の半結晶性のプロピレンホモポリマー又はコポリマーの類を指す。「溶解エンタルピー」、「融解エンタルピー」、「融解熱」及び「溶解熱」という用語は、交換可能に用いられる。

10

【0029】

本明細書で用いられる場合のSSC-PPブレンドは、少なくとも1つのHMW SSC-PPポリマーと少なくとも1つのLMW SSC-PPポリマーを含むポリマーブレンドを指す。

【0030】

したがって、本発明は、半結晶性のLMW SSC-PPポリマーと本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマーを含有し、LMW材料とHMWの材料の比が9:1～1:9重量部の範囲であるポリプロピレンポリマーブレンドを含むホットメルト接着剤組成物に向けられる。接着剤組成物は、SSC-PPブレンドに加えて、粘着付与樹脂、可塑剤、及び酸化防止剤系を主成分として含む。本発明の組成物は、半結晶性のLMW SSC-PPポリマーと本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマーとの相補的な特性を利用し、従来技術のポリオレフィンベースのホットメルト接着剤の短所を克服している。本発明の実施形態に係る組成物は、引張強さ、靱性、可撓性及び接着性のバランスの良い特性をもたらす。それらは、LDPE及びiPPフィルムなどの様々な低い表面エネルギーの基体への高い結合強度、一定の張力下で弾性材料を保持するための高い凝集力、優れた熱安定性、良好なウェットアウト特性、広い塗布温度範囲、長いオープンタイム、良好な初期接着性、低い粘度、セット時の低い残留粘着又は残留粘着なし、及び本質的にすべての公知のホットメルトコーティング方法との適性を呈する。特に、本発明の実施形態は、例えば、スパイラルスプレー、Omega(商標)、Surewrap(商標)、メルトブローン、Control Coat(登録商標)などの様々なスプレーコーティング塗布技術に、及び、例えば、スロットコート、V-slot(商標)、Allegra(商標)などの非スプレーコーティング塗布技術に良く適する接着剤組成物をもたらす、これらのコーティング技術は、当業者によく知られており、本発明の説明の主題ではない。

20

30

【0031】

したがって、本発明の目的は、少なくとも1つの半結晶性のLMW SSC-PPポリマーと少なくとも1つの本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマーを含有するポリマーブレンドを含むホットメルト接着剤組成物であって、この両方ともシングルサイト触媒(SSC)を用いることにより調製されるプロピレンのホモポリマーか又はプロピレンとアルファ-オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり、ポリマー鎖に沿って統計的にランダムモノマー分布を有する、組成物を提供することである。ブレンド中の半結晶性のLMW SSC-PPポリマー対本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマーの重量比は、9:1～1:9の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量は、重量で20%～80%、好ましくは重量で30%～60%、最も好ましくは重量で30%～50%である。

40

【0032】

半結晶性のLMW SSC-PPポリマーは、本発明の実施形態において、重量で5%～50%、より好ましくは10%～35%の間、最も好ましくは15%～30%の間の量で存在してよい。本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマーは、本発明の実

50

施形態において、重量で7%～35%、より好ましくは10%～30%の間、最も好ましくは15%～28%の量の量で存在してよい。本明細書で任意の成分の種々の範囲が提供されるとき、本発明は、組成物が、第1の範囲の下限～第2の範囲の上限にわたるその成分の範囲を含んでよいと考えており、例えば、半結晶性のLMWSSC-PPポリマーは、5%～30%にわたる量で存在している。さらに、これらの2つの特定の成分に関して、本発明の組成物は、1つの開示された範囲の半結晶性のLMWSSC-PPと共に、いずれかの開示された範囲の本質的にアモルファスのHMWSSC-PPポリマーを含有してよく、例えば、重量で5%～50%の半結晶性のLMWSSC-PPポリマーと15%～28%の本質的にアモルファスのHMWSSC-PPポリマーを含有してよい。

10

【0033】

加えて、本発明の組成物の好ましい実施形態は、15%～28%の、より好ましくは18%～28%の、さらにより好ましくは20%～28%の、さらにより好ましくは22%～28%の、代替的に、少なくとも23%、24%、又は25%～最大で50%、45%、35%、又はいずれかの本明細書で開示された上限の量で本質的にアモルファスのHMWSSC-PPポリマーを含む。このような実施形態によれば、本発明の組成物は、重量で5%～50%、より好ましくは10%～35%の間、最も好ましくは15%～30%の間、代替的に、5%～20%の量の量で半結晶性のLMWSSC-PPポリマーを含む。

【0034】

20

本発明の第2の目的は、可塑剤、適合する粘着剤、及び酸化防止剤と組み合わせて本明細書で上述したポリマーブレンドを含有するホットメルト接着剤組成物を調合する技術を教示することである。組成物は、ワックス、官能基化されたポリマー、着色剤、UV吸収剤、及びフィラーを含むがこれらに限定されない随意的の添加剤を含有してよい。

【0035】

本発明の第3の目的は、177で500mPa・s～35,000mPa・s、好ましくは1000mPa・s～20,000mPa・s、最も好ましくは2,000mPa・s～15,000mPa・sの範囲の低い粘度を有するポリマーブレンドを含むホットメルト組成物に関する。低い粘度は、種々のスプレーコーティング方法に関係する用途のために不可欠である。

30

【0036】

本発明の別の目的は、少なくとも80%以上の捲縮保持率を有する不織弾性的取付け用途のためのホットメルト接着剤組成物を提供することであり、80%の値(本明細書に記載の方法論に基づく)は一般に、使い捨て不織衛生物品産業により最低限に容認可能である。

【0037】

本発明は、同様の又は異なる基体の結合が、特にクリープ条件下で、低温、周囲温度又は高温で機械的応力に耐えるべく接着剤結合からの良好な凝集を得ながら、200よりも低い、好ましくは160以下の温度でホットメルト接着剤を用いることに関係する、任意の用途を包含する。本発明の組成物は、例えば、冷凍食品包装のための紙箱などの低い表面エネルギーのプラスチック材料を有するプリント又はコーティングされた板紙の結合に特に有利であり、そこで箱がそれらの内容物を貯蔵中の乾燥から保護するためにしばしば防湿材料でコーティングされる、又は美的理由のためにプリントされる、又はこの両方である。このような包装用途に関して、本発明の組成物は、従来のエチレン酢酸ビニル(EVA)ホットメルトが上手く機能しない、凝固点を下回る低温でのコーティング及びプリントされた箱上の繊維切れ結合強度を可能にする。したがって、本発明の別の目的は、低温包装用途のためのホットメルトを提供することである。

40

【0038】

本発明の別の目的は、バッチプロセスに関係するホットメルト接着剤組成物を調製するための方法を教示することである。

50

【 0 0 3 9 】

本発明の別の目的は、薄板 L D P E フィルム及び P P 不織布が通常用いられる不織衛生吸収物品の製造において不可避免的に直面する熱に弱い基体に関係する用途のための、160 を下回る低温で良好な加工性を有するホットメルト接着剤組成物を提供することである。

【 0 0 4 0 】

別の目的は、種々のホットメルトコーティング方法を用いることによる本発明のホットメルト組成物を塗布する技術を教示すること、及び、最初にホットメルトを一次基体に塗布し、その後一次基体を二次基体に接合することによる2つ以上の基体を結合又はラミネートする方法を提供することである。

10

【 0 0 4 1 】

本発明のさらなる目的は、乳児用おむつ、トレーニングパンツ、成人失禁用物品、婦人用パッド、パンティライナ、手術用ガウン及び家禽用吸収パッドを含むがこれらに限定されない不織衛生吸収物品の製造における種々の用途に特に有用なホットメルト接着剤組成物を提供することであり、組成物は、引張強さ、靱性、可撓性及び接着性のバランスの良い特性を有する。それは、L D P E 及び i P P フィルムなどの様々な低い表面エネルギーの基体への高い結合強度、一定の張力下で弾性ストランドなどの弾性材料を保持するための高い凝集力、優れた熱安定性、良好なウェットアウト特性、広い塗布温度範囲、長いオープンタイム、良好な初期接着性、低い粘度、セット時の低い残留粘着又は残留粘着なし、及び本質的にすべての公知のホットメルトコーティング方法との適性を呈する。

20

【 0 0 4 2 】

本発明の目的は、その構成成分として以下の成分：

a . 少なくとも1つの半結晶性の L M W S S C - P P ポリマーと少なくとも1つの本質的にアモルファスの H M W S S C - P P ポリマーを含むポリマーブレンド；その両方が、S S C 触媒を用いることにより調製されるホモポリプロピレンか又はプロピレンと - オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり、ポリマー鎖に沿って統計的にランダムモノマー分布を有する。ブレンド中の半結晶性の L M W S S C - P P ポリマー对本質的にアモルファスの H M W S S C - P P ポリマーの重量比は9 : 1 ~ 1 : 9 の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量は、重量で約20 % ~ 約80 %、好ましくは重量で約30 % ~ 約60 %、最も好ましくは重量で約30 % ~ 約50 %であり；L M W S S C - P P ポリマーは、23 で約0 . 86 g / c c ~ 約0 . 90 g / c c の密度、約100,000 g / m o l e ~ 約100,000 g / m o l e の重量平均分子量、約20 ~ 約150 の融点、約30 J / g ~ 約100 J / g の溶解エンタルピー、約18 % ~ 約55 % の結晶化度及び約800 m P a . s ~ 約100,000 m P a . s の熔融粘度を有し；H M W P P コポリマーは、23 で約0 . 85 g / c c ~ 約0 . 88 g / c c の密度、100,000 g / m o l e よりも大きい重量平均分子量、融点なし又は約20 ~ 約120 の融点、約0 J / g ~ 約30 J / g の溶解エンタルピー、約0 % ~ 約18 % の結晶化度及び230 / 2 . 16 k g の試験条件で A S T M D - 1238 による200 g / 10分以下の熔融流量 (F M R) を有し、

30

b . 重量で約15 % ~ 重量で約75 % の量の、好ましくは重量で約30 % ~ 重量で約60 % の量の適合する粘着剤と、

40

c . 重量で約1 % ~ 約35 %、好ましくは重量で約2 % ~ 約20 % の可塑剤と、

d . 重量で約0 . 1 % ~ 約3 %、好ましくは重量で約0 . 2 % ~ 約1 . 0 % の安定剤又は酸化防止剤と、

e . 随意に、重量で約0 % ~ 約20 %、好ましくは重量で約0 % ~ 約15 % のワックス、
の混合物を含むホットメルト接着剤組成物によって達成されてよく、

組成物の成分（さらに追加の成分を含んでよい）は重量で最大100 %である。接着剤組成物は、上記の基本的な接着剤組成物の接着特性を改質できるフィラー及び/又は着色剤

50

及び／又は蛍光剤及び／又は別のポリマーなどの他の構成成分を含有してよい。

【0043】

本発明の目的はまた、その構成成分として以下の成分：

a．少なくとも1つの半結晶性のLMW S S C - P Pポリマーと少なくとも1つの本質的にアモルファスのHMW S S C - P Pポリマーを含有するポリマーブレンド；その両方が、S S C触媒を用いることにより調製されるホモポリプロピレンか又はプロピレンと - オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり；ブレンド中のLMW S S C - P Pポリマー対HMW S S C - P Pポリマーの重量比が9：1～1：9の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量が重量で約20％～約80％、好ましくは重量で約30％～約60％、最も好ましくは重量で約30％～約50％であり；LMW S S C - P Pが約10,000 g / m o l e～約100,000 g / m o l eの重量平均分子量、約18％～約50％の結晶化度、及び190 で好ましくは約800 m P a . s～約100,000 m P a . sのブルックフィールド粘度を有し；HMW S S C - P Pポリマーが100,000 g / m o l eよりも大きい重量平均分子量、及び約0％～約18％の結晶化度を有し、ここでHMW P Pポリマーの分子量は、LMW S S C - P Pの分子量の少なくとも2倍であり、

b．重量で約15％～重量で約75％の量の、好ましくは重量で約30％～重量で約60％の量の適合する粘着剤と、

c．重量で約1％～約35％、好ましくは重量で約2％～約20％の可塑剤と、

d．重量で約0.1％～約3％、好ましくは重量で約0.2％～約1.0％の安定剤又は酸化防止剤と、

e．随意に、重量で約0％～約20％、好ましくは重量で約0％～約15％のワックス、
の混合物を含むホットメルト接着剤組成物によって達成され得る。

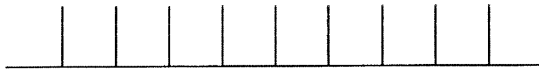
【発明を実施するための形態】

【0044】

本発明によれば、ベースポリマー構成成分として半結晶性のLMW S S C - P Pポリマーと本質的にアモルファスのHMW S S C - P Pポリマーのブレンドを含み；両方のポリマーがシングルサイト触媒系を用いることにより調製される、ホットメルト接着剤組成物が生産され、それはいくつかの形態において従来のZ - N触媒系とは区別することができる。Z i e g l e r - N a t t a触媒系は通常は、触媒と共触媒のペアからなり、このようなペアの最も一般的なものはT i C l ₃とA l (C ₂ H ₅) ₂ C l、又はT i C l ₄とA l (C ₂ H ₅) ₃である。従来のZ - N触媒系は通常は、不活性担体に組み込まれ、担体粒子上にいくつかの活性触媒サイトを有し、そのそれぞれは異なる活性を有する。

- オレフィンの単独重合において、より多くの活性サイトがより多くのモノマー分子をポリマー骨格に組み込み、これにより比較的より長い鎖長又はより高い分子量を有するポリマー分子を生成する。逆に、より少ない活性サイトは、より短い鎖長のポリマー分子を生み出す。Z - N触媒により生成されるポリマーは、10までの多分散指数(P D I)をもつ非常に広い分子量分布を有し、一方、S S C触媒により調製されるポリマーは、通常は約2～約4のP D Iをもつ狭い分子量分布を有する。P D Iは、重量平均分子量(M w) / 数平均分子量(M n)の比として定義される。Z - N触媒によれば、重合反応は非常に立体特異的である。 - オレフィン分子は、触媒の化学構造及び結晶構造に応じて特定の配向でのみポリマー鎖に加わり、これにより規則的な、繰返しの三次元ポリマー鎖配位を生じる。ポリマーの科学的命名法では、立体規則性という用語は、鎖配位、すなわち、ポリマー鎖の立体構造を説明するのに用いられる。ポリマーは、ポリマー主鎖に沿って引かれた仮想平面の同じ側部上で連続するモノマーユニットの第3級炭素原子に付着したラジカル基を有するものとして説明される鎖配位を有する場合に、アイソタクチックと呼ばれる。このタイプの立体化学構造は、以下のようにフィッシャー投影式を用いることによりグラフィカルに例示できる：

【化 1】



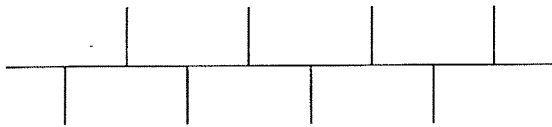
【0045】

このタイプの鎖配位を有するポリプロピレンは、アイソタクチックポリプロピレン、すなわち *iPP* として知られている。

【0046】

ポリプロピレン鎖は、鎖に沿った連続するモノマーユニットの第3級メチル基が仮想平面の各側部上で交互に配置されるシンジオタクチック構成をとることもできる。シンジオタクチック鎖の立体配位は、以下のように描画できる：

【化 2】



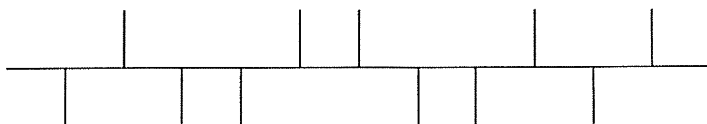
【0047】

このタイプの鎖配位を有するポリプロピレンは、シンジオタクチックポリプロピレン、すなわち *sPP* と呼ばれる。

【0048】

規則的な空間配位とは対照的に、プロピレンポリマー鎖はまた、ポリマー鎖を通る仮想平面の両方の側部上で立体的にランダムに分布される連続するモノマーユニット上にメチル基を有することによって特徴付けられる鎖立体構造を有してもよい。この鎖配位は、アタクチックとして定義される。アタクチックポリプロピレン (*aPP*) 分子鎖の立体配位は、以下のフィッシャー投影式を用いることによりグラフィカルに例示できる：

【化 3】



【0049】

今日使用されている市販の Z - N 触媒は、主としてアイソタクチック鎖配位を生じるように設計される。この立体選択性は、しかしながら、完全に十分ではなく、モノマー挿入エラーが起こることがあり、それは主としてアイソタクチックポリマー鎖に沿ったシンジオタクチック炭素原子のまばらな付加によって特徴付けられる。選択性のエラーは、局所的なランダム配位及び鎖の規則性の崩壊を結果的に生じ、これにより特定のアタクチックフラクションを生じる。この現象は、*iPP* ポリマー中の小さいが有意なアモルファスフラクションを説明する。上述の担持された Z - N 触媒上の異なる活性サイトも異なる立体選択性を呈し、サイトのいくつかは、他よりもアイソタクチック構成を生じることににおいて忠実である。結果的に得られるポリプロピレンは必然的に、異なる鎖長及び立体規則性を有する複雑な不均質な一連の分子からなる。個々の分子の差異にもかかわらず、ポリプロピレンの立体配位は、それでもなお、主としてアイソタクチックである。この構造により、ポリプロピレンは巨視的には、高い結晶化度及び高い融点を有する半結晶性材料である。

【 0 0 5 0 】

Z - N 触媒により生成されるプロピレンと他の α -オレフィンのコポリマーの分子構造は、より一層複雑である。本明細書で上述した分子量及び立体規則性の差異に加えて、コポリマー分子はまた通常は、モノマーに対する触媒活性サイト上の活性の差に起因してモノマー含量の点で組成の差異を有する。これは、分子量及び立体規則性においてだけでなく、モノマー分布においても異なる分子からなる不均質な材料をもたらす。モノマーは鎖の立体規則性を壊し、これにより結晶化度を低減させることがある。立体化学の観点から、Z N 触媒によるプロピレンコポリマーは、アタクチック鎖セグメント又はアタクチック鎖ブロックにより割り込まれるアイソタクチック鎖セグメント又はアイソタクチックブロックを有するブロック様のもの (blocky) とみなすことができる。熱力学的な力に駆動され、アイソタクチックブロックは凝集して、ホモポリプロピレンと本質的に同じ融点を有する結晶を形成する。結晶構造の点で、プロピレンコポリマーは、基本的に i P P の結晶構造であるが、より低い結晶化度を有する。

10

【 0 0 5 1 】

Z - n 型のプロピレンホモポリマー及びコポリマーは、それらの高い融点及び高い結晶化度に起因して接着剤用途での使用が見出されていない。ポリプロピレン結晶の融点は通常は、 $165 \sim 170$ のあたりである。これは、ホットメルトが溶融し始めて液体となる約 170 のポリプロピレンの融点に達するまで、それらを含むホットメルト接着剤が固体のままであることを示す。経験的に、ホットメルト接着剤の塗布温度は、接着剤の融点又は軟化点よりも $20 \sim 30$ 高くなければならぬことが必要とされる。実際の塗布温度は、従来の P P ベースの接着剤が存在する場合、少なくとも 200 でなければならないであろう。この温度で、ホットメルトは速く劣化し、これにより種々の加工及び性能問題を生じることがある。

20

【 0 0 5 2 】

シングルサイト触媒 (SSC) 系は、少なくとも 1 つの著しい点において従来の Z - N 触媒とは異なる。それらは、各触媒分子についてただ 1 つの活性遷移金属サイトを有し、この金属サイトでの活性はしたがってすべての触媒分子に関して同一である。工業規模で現在広く用いられている 1 つのタイプの SSC 触媒は、触媒と共触媒又は活性剤からなるメタロセン触媒系である。触媒は、2 つの環状有機配位子間に位置する金属原子を有する遷移金属錯体であり、配位子は、シクロペンタジエンの同じ又は異なる誘導体である。共触媒は、メタロセン錯体を触媒的に活性な種に変換することによりメタロセン触媒を活性化できる任意の化合物であってよく、このような化合物の例は、 $4 \sim 30$ の平均オリゴメリゼーション度を有するアルモキサン、好ましくはメチルアルモキサンである。この発明の目的上、トリ (n - ブチル) アンモニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニルボレート、ジメチルアニリニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニルボレート又はトリチルテトラキス (ペンタフルオロフェニルボレート) などの種々の有機ホウ素化合物を含むがこれに限らない他の中性の又はイオン性の活性剤を用いることができる。別のタイプの SSC 触媒は、幾何拘束型触媒 (CGC) である。

30

【 0 0 5 3 】

本明細書で用いられる場合の CGC は、幾何拘束型触媒として知られている SSC 触媒系の下位の類 (サブクラス) を指す。メタロセンとは異なり、幾何拘束型触媒 (CGC) は、p i - 系の中心と付加的な配位子との間のこの金属での角度が、同等の未架橋錯体よりも小さいように、同じ金属中心上の他の配位子の 1 つに連結されるただ 1 つの環状配位子を有することによって特徴付けられる。より詳細には、CGC という用語は、ansa - 架橋シクロペンタジエニルアミド錯体に関して用いられるが、その定義は、この類の化合物をはるかに超える。したがって、CGC という用語は、ansa - 架橋シクロペンタジエニルアミド配位子系とアイソローバル及び / 又は等電子的である又はそうでない場合がある、他の多少は関連する配位子系を指すのに広く用いられる。さらに、この用語は、歪みを誘起しない長い ansa - 架橋を有する関連した錯体に関して頻繁に用いられる。

40

【 0 0 5 4 】

50

メタロセンと同様に、適切なC G Cは、活性化メチルアルミノキサン(M A O)、全フッ素置換されたボラン及びトリチルボレート共触媒であり得る。C G Cに基づく触媒系は、しかしながら、同等のメタロセンベースの系よりもかなり大きい程度により高い - オレフィンの組み込みを呈する。オレフィン重合のためのシングルサイト触媒である、ポストメタロセンとも呼ばれる、非メタロセンベースのS S Cも公知である。典型的なポストメタロセン触媒は、嵩高い中性のアルファ - ジイミン配位子を特徴とする。これらのポストメタロセン触媒は、しかしながら、プラストマー及びエラストマーを生成するべくエチレンの重合のためにより頻繁に用いられる。それらは、プロピレンなどの - オレフィンの重合には稀に用いられる。オレフィン重合のためのシングルサイト触媒系は、当業者によく知られており、S t e r e o s e l e c t i v e P o l y m e r i z a t i o n with Single - Site catalysts、Lisa S . B a u g h及びJo A n n M . C a n i c h編、C R C p r e s s出版(2008)、及びP o l y o l e f i n s : 50 Y e a r s a f t e r Z i e g l e r a n d N a t t a I I : P o l y o l e f i n s b y M e t a l l o c e n e s a n d O t h e r S i n g l e - S i t e c a t a l y s t s、W a l t e r K a m i n s k y編、S p r i n g e r H e i d e l b e r g出版(2013)という名称の2つの論文集で広く議論されている。

10

【0055】

本明細書で上述したS S C触媒系の進歩は、種々の鎖微細構造及び特定の立体化学構造を有するプロピレンベースのポリマー及びコポリマーを生産することを実用的なものにした。触媒及び反応条件の選択に応じて、例えば、特定のタイプのプロピレンポリマー及びコポリマーが、狭い分子量分布、統計的にランダムコモノマーの組み込み、高フラクションのアタクチック鎖配列及びより短い結晶化可能アイソタクチック又はシンジオタクチック鎖配列を有するように故意に作製されてよい。巨視的には、ポリマーは低い融点、低い溶解エンタルピー、低い結晶化度、及び低い密度を呈し、従来のポリプロピレンよりもエラストマーにより類似した挙動をとる。このようなポリマーは、1000 g / m o l ~ 1,000,000 g / m o lの範囲の種々の重量平均分子量(Mw)を有し、i P Pの170の融点よりもはるかに低い20 ~ 150の間の融点を有し、0 J / gと100 J / gの間の溶解エンタルピーを有し、0.85 g / c cと0.90 g / c cの間の密度を有するものが生産されている。これらのポリマーのいくつかは、ホットメルト接着剤用途に良く適する。

20

30

【0056】

本発明の組成物は有利には、適切なシングルサイト触媒により作製される半結晶性のL M W S S C - P Pポリマーと本質的にアモルファスのH M W S S C - P Pポリマーのブレンドを含む。ブレンド中のL M W P Pポリマー対H M W P Pポリマーの重量比は9 : 1 ~ 1 : 9の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量は重量で約20% ~ 約80%、好ましくは重量で約30% ~ 約60%、最も好ましくは重量で約30% ~ 約50%である。

【0057】

本発明のホットメルト接着剤組成物中の半結晶性のL M W S S C - P Pポリマー(P Pベースのポリマーとも呼ばれる)は、プロピレンのホモポリマーか又はプロピレンとエチレン及び4 ~ 8の炭素鎖長を有する - オレフィンからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマーとのコポリマーのいずれかを含み、重量で約70% ~ 重量で約99%、好ましくは重量で約80% ~ 重量で約98%、最も好ましくは重量で約85% ~ 重量で約98%のプロピレンを有する。半結晶性のL M W S S C - P Pポリマーは、約10,000 g / m o l e ~ 約100,000 g / m o l e、好ましくは約10,000 g / m o l e ~ 約80,000 g / m o l e、最も好ましくは約10,000 g / m o l e ~ 約60,000 g / m o l eの重量平均分子量、D S Cを用いることにより測定される場合に約20 ~ 約150、好ましくは約30 ~ 約110、最も好ましくは約40 ~ 約100の融点、及びD S Cを用いることにより測定される場合に約30 J / g ~ 約1

40

50

00 J / g、好ましくは約35 J / g ~ 約80 J / g、最も好ましくは約35 J / g ~ 約60 J / gの溶解エンタルピーを有する。これらの溶融エンタルピーは、100%の結晶性アイソタクチックPPについて190 J / gを用いる溶解エンタルピーから計算される場合に重量で約18% ~ 約53%、好ましくは重量で約18% ~ 重量で約42%、最も好ましくは重量で約18% ~ 重量で約32%の結晶化度に対応する。さらに、LMW SSC-PPポリマーは、190 で好ましくは約800 mPa・s ~ 約100,000 mPa・s、最も好ましくは約1,000 mPa・s ~ 約20,000 mPa・sの範囲のブルックフィールド粘度を有する。いくつかの実施形態では、半結晶性のLMWのSSC-PPポリマーは、約10,000 g / mole ~ 約30,000 g / mole、好ましくは約12,000 g / mole ~ 約29,000 g / mole、最も好ましくは約15,000 g / mole ~ 約27,500 g / moleの重量平均分子量を有する。

10

【0058】

本発明のホットメルト組成物中の本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマー（PPベースのポリマーとも呼ばれる）はプロピレンのホモポリマーか又はプロピレンとエチレン及び4 ~ 8の炭素鎖長を有する - オレフィンからなる群から選択される少なくとも1つのコモノマーとのプロピレンベースのコポリマーのいずれかであり、重量で約70% ~ 重量で約99%、好ましくは重量で約80% ~ 重量で約98%、最も好ましくは重量で約80% ~ 重量で約90%のプロピレンを有する。HMW SSC-PPポリマーは、100,000 g / moleよりも高い、好ましくは約100,000 g / mole ~ 約1,000,000 g / mole、最も好ましくは約100,000 g / mole ~ 約600,000 g / moleの重量平均分子量を有する。さらに、HMW SSC-PPポリマーは、DSC融解ピークなしか又は小さい残留物結晶化度を有する主としてアモルファス材料であり、約20 ~ 約120、好ましくは約30 ~ 約100、最も好ましくは約40 ~ 約80のDSC融解ピークを呈し、DSCを用いることにより測定される場合に約0 J / g ~ 約30 J / g、好ましくは約5 J / g ~ 約25 J / g、最も好ましくは約5 J / g ~ 約20 J / gの溶解エンタルピーを有する。これらの溶融エンタルピーは、100%の結晶性アイソタクチックPPについて190 J / gを用いる溶解エンタルピーから計算される場合に重量で約0% ~ 約18%、好ましくは重量で約2.6% ~ 重量で約15.8%、最も好ましくは重量で約2.6% ~ 重量で約13.2%の結晶化度に対応する。HMW SSC-PPポリマーは、230 / 2.16 Kgの試験条件でASTM D 1238による約1 g / 10分 ~ 約200 g / 10分、好ましくは約10 g / 10分 ~ 約60 g / 10分、最も好ましくは約20 g / 10分 ~ 約100 g / 10分の溶融流量（MFR）を有する。好ましくは、組成物は、スチレン分を含まない。

20

30

【0059】

本発明の一実施形態によれば、HMW PPポリマーの分子量は、LMW SSC-PPの分子量の少なくとも2倍である。好ましくは、HMW PPポリマーの分子量は、LMW SSC-PPの分子量よりも少なくとも3倍大きい。より好ましくは、HMW PPポリマーの分子量は、LMW SSC-PPの分子量よりも少なくとも5倍大きい。HMW PPポリマーの分子量は、LMW SSC-PPの分子量よりもさらに少なくとも8又は10倍大きくてよい。本明細書で開示される任意の接着剤に関してこのような分子量のオフセットを有する2つのポリマー成分を使用することにより、本発明の目的をより容易に達成できることが見出されている。

40

【0060】

本発明のホットメルト接着剤に用いられる適合する粘着付与樹脂又は粘着剤は、接着特性を伸ばし特定の接着を改善するものである。本明細書で用いられる場合の「粘着付与樹脂」という用語は、以下を含む：

（a）ASTM方法E 28 - 58 Tにより求められる場合の10 ~ 150の環球式（R & B）軟化点を有する脂肪族及び脂環式石油炭化水素樹脂、後者の樹脂は、主として脂肪族及び / 又は脂環式オレフィン及びジオレフィンからなるモノマーの重合から得られる；水素化脂肪族及び脂環式石油炭化水素樹脂も含まれる；このタイプのC5オレフィン

50

フラクションに基づくこのような市販の樹脂の例は、Eastman Chemicalsにより販売されるPiccotac 95粘着付与樹脂及びExxonMobil Chemical Companyにより販売されるEscorez 1310LCであり、シクロペンタジエンに基づく水素化脂環式石油炭化水素樹脂の例は、ExxonMobilからのEscorez 5400及びResinall CorporationからのResinall R1095Sである；

(b) 芳香族石油炭化水素樹脂及びその水素化誘導体；水素化芳香族炭化水素樹脂の例は、Arakawa ChemicalsからのArkon P-115である；

(c) 脂肪族／芳香族石油派生炭化水素樹脂及びその水素化誘導体；

(d) 芳香族修飾脂環式樹脂及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、後者は一般に、適度に低温でのFriedel-Crafts触媒の存在下で、ピネンとして知られているモノ-テルペンなどのテルペン炭化水素の重合から得られるポリテルペン樹脂である；水素化ポリテルペン樹脂も含まれる；

(f) 天然テルペン、例えばスチレン／テルペン、 α -エチルスチレン／テルペン及びビニルトルエン／テルペンのコポリマー及びターポリマー；

(g) 例えば、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジン、蒸留ロジン、水素化ロジン、ダイマー化ロジン及び重合ロジンなどの天然の及び修飾されたロジン；

(h) 例えば、パールウッドロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのグリセロールエステル、重合ロジンのグリセロールエステル、パールウッドロジンのペンタエリスリトールエステル、水素化ロジンのペンタエリスリトールエステル、トール油ロジンのペンタエリスリトールエステル、及びロジンのフェノール修飾ペンタエリスリトールエステルなどの天然及び修飾されたロジンのグリセロール及びペンタエリスリトールエステル；及び

(i) 例えば、テルペン及びフェノールの酸性媒体中の凝縮から得られる樹脂製品などの、フェノール修飾テルペン樹脂。

【0061】

前述の粘着付与樹脂の2つ以上の混合物が、いくつかの調製物のために必要とされる場合がある。重量で約15%～約75%の範囲の粘着付与樹脂が用いられてよいが、好ましい量は重量で約30%～重量で約60%の量である。本発明に有用な粘着付与樹脂は、おそらく極性粘着付与樹脂を含み得る。しかしながら、利用可能な極性粘着付与樹脂の選択は、極性樹脂の多くがポリオレフィンと部分的にのみ適合すると思われることから制限される。

【0062】

上記のように、本発明の範囲内で有用な粘着付与樹脂は、組成物の重量で約15%～約75%、好ましくは重量で約30%～約60%を構成する。好ましくは、粘着付与樹脂は、市販の非極性タイプのいずれかから選択できる。好ましい樹脂は、脂肪族石油炭化水素樹脂であり、最も好ましいのは、70を上回る軟化点を有する水素化ジシクロペンタジエン(HDCPD)又はその芳香族修飾誘導体などの非極性製品である。このような樹脂の例は、ExxonMobil Chemical companyにより販売されるEscorez 5400及びEscorez 5600である。

【0063】

可塑剤は、所望の粘度制御を提供する及び可撓性を付与するために、本発明の組成物中に重量で約1%～約35%、好ましくは重量で約2%～約20%の量で存在することができる。適切な可塑剤は、鉱油などの普通の可塑化用オイルを含む群から選択されてよいが、オレフィンオリゴマー及び低分子量ポリマー、並びに植物油及び動物油及びその誘導体から選択されてもよい。採用され得る石油派生油は、ごく少ない割合の芳香族炭化水素を含有する比較的高沸点の材料である。これに関して、芳香族炭化水素は、芳香族炭素原子のフラクションにより測定される場合に、好ましくは油の30%未満、より具体的には15%未満であるべきである。より好ましくは、油は本質的に非芳香族であってよい。オリ

10

20

30

40

50

ゴマーは、約 350 g / m o l e と約 10,000 g / m o l e の間の平均分子量を有するポリプロピレン、ポリブテン、水素化ポリイソブレン、水素化ポリブタジエンなどであってよい。適切な植物油及び動物油は、普通の脂肪酸のグリセロールエステル及びその重合生成物を含む。他の有用な可塑剤は、従来のジベンゾエート、リン酸塩、フタル酸エステル、並びにモノ又はポリグリコールのエステルのファミリーで見出すことができる。このような可塑剤の例は、ジプロピレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールテトラベンゾエート、2 - エチルヘキシルジフェニルリン酸塩、ポリエチレングリコール 400 - ジ - 2 - エチルヘキソエート；フタル酸ブチルベンジル、フタル酸ジブチル及びフタル酸ジオクチルを含むがこれらに限定されない。本発明での有用性が見出される可塑剤は、任意の数の異なる可塑剤であってよいが、発明者らは、5,000 g / m o l 未満の平均分子量を有する鉱油及び液体ポリブテンが特に有利であることを発見した。理解されるように、可塑剤は通常は、接着剤の接着剤強度及び / 又はサービス温度を実質的に低下させずに接着剤組成物全体の粘度を下げるために並びにオープンタイムを延ばすために及び接着剤の可撓性を向上させるために用いられている。

【0064】

ワックスは、ホットメルト接着剤組成物の溶融粘度を低減するのに用いることができる。本発明の組成物中で重量で約 0 % ~ 約 20 % の種々の量が用いられてよいが、好ましい量は、用いられるなら重量で約 0.1 % ~ 約 15 % の間である。一実施形態では、接着剤組成物中にワックスは含まれない。これらのワックスは、接着剤の硬化時間及び軟化点に影響することもある。特に有用なワックスは、

1. 低分子量の、すなわち、500 ~ 6000 g / m o l e に等しい数平均分子量 (M n) の、A S T M 方法 D - 1321 により求められる場合に約 0.1 ~ 120 の硬度値を有し、約 65 ~ 140 の A S T M 軟化点を有するポリエチレン；

2. 約 50 ~ 80 の融点を有するパラフィンワックスなどの石油ワックス及び約 55 ~ 100 の融点を有する微結晶性ワックス、後者の融点は A S T M 方法 D 127 - 60 により求められる；

3. フィッシャー・トロブシュワックスなどの一酸化炭素と水素を重合することにより作製される合成ワックス；及び

4. ポリオレフィンワックス。本明細書で用いられる場合の「ポリオレフィンワックス」という用語は、オレフィンモノマーユニットで構成されるポリマーエンティティ又は長鎖エンティティのものを指す。このタイプの材料は、テキサス州ヒューストンの Westlake Chemical Corporation から商標名「Epolene」で市販されており、ニュージャージー州モリスタウンの Honeywell Corporation から商標名「A - C」で市販されている。本発明の組成物に用いるのに好ましい材料は、約 100 ~ 170 の環球式軟化点を有する。理解されるように、これらのワックス希釈剤のそれぞれは室温で固体である。

【0065】

水素添加された獣脂、ラード、大豆油、綿実油、ヒマシ油、メンハーデン油、タラ肝油などの水素添加された動物の、魚の、及び植物の脂肪及び油を含み、それらが水素化されているために室温で固体である、他の物質も、ワックス希釈剤同等物として機能することに関して有用である。これらの水素化材料は、しばしば、接着剤産業では「動物又は植物ワックス」として言及される。

【0066】

本発明は、重量で約 0.1 % ~ 約 3 % の量で安定剤を含んでよい。好ましくは約 0.2 % ~ 1 % の安定剤が組成物中に組み込まれる。本発明のホットメルト接着剤組成物に有用な安定剤は、接着剤の製造及び塗布中に並びに周囲環境への最終生成物の通常の変質において普通は起こる熱劣化及び酸化劣化の影響から上記のポリマーを、したがって全接着剤系を保護する一助として組み込まれる。特に適用可能な安定剤は、高分子量のヒンダードフェノール及び、硫黄及びリンを含有するフェノールなどの多官能フェノールである。ヒンダードフェノールは当業者によく知られており、そのフェノール性ヒドロキシル基の近

傍に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付けられ得る。特に、第3級ブチル基は一般に、フェノール性ヒドロキシル基に対するオルト位の少なくとも1つにおいてベンゼン環上へ置換される。ヒドロキシル基の近傍でのこれらの立体的に嵩高い置換ラジカルが存在は、その伸縮振動数及び対応してその反応性を抑えるのに役立ち、この立体障害はしたがって、フェノール化合物にその安定化特性をもたらす。代表的なヒンダードフェノールは、以下のものを含む：

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、

ペンタエリスリトールテトラキス - 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、

n - オクタデシル - 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、

4, 4' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - t e r t ブチルフェノール)、

2, 6 - ジ - t e r t - ブチルフェノール、

6 - (4 - ヒドロキシフェノキシ) - 2, 4 - b i s (n - オクチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン、

2, 3, 6 - トリス (4 - ヒドロキシ - 3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - フェノキシ) - 1, 3, 5 - トリアジン、

ジ - n - オクタデシル - 3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルホスホネート、

2 - (n - オクチルチオ) エチル - 3, 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンゾエート、及び

ソルビトールヘキサ - 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。

【 0 0 6 7 】

これらの安定剤の性能は、これらと併せて、(1) 例えば、チオジプロピオン酸エステル及び垂リン酸塩などの相乗剤、及び(2) 例えば、エチレンジアミン四酢酸、その塩、及びジサリチルアルプロピレンジイミンなどのキレート剤及び金属不活性化剤、を用いることによりさらに強化され得る。

【 0 0 6 8 】

特定の物理的特性を改質するべく他の随意的な添加剤が本発明の接着剤組成物中に組み込まれてよいことを理解されたい。これらは、例えば、不活性着色剤として、例えば二酸化チタン、フィラー、蛍光剤、UV吸収剤、界面活性剤、他のタイプのポリマーなどの材料を含んでもよい。典型的なフィラーは、タルク、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、マイカ、珪灰石、長石、珪酸アルミニウム、アルミナ、水和アルミナ、ガラスミクロスフェア、セラミックミクロスフェア、熱可塑性ミクロスフェア、バライト及び木粉を含む。界面活性剤は、それらが例えばおむつのコアに塗布された接着剤の表面張力を劇的に低下させることができ、これによりコアによる尿のより迅速な輸送及びその後の吸収を可能にするので、衛生使い捨て不織物において特に重要である。

【 0 0 6 9 】

本発明のホットメルト組成物は、ブルックフィールド粘度計を用いることによりASTM - D 3 2 3 6 により測定される場合に177 で500 m P a . s ~ 約35, 000 m P a . s、好ましくは約1, 000 m P a . s ~ 約20, 000 m P a . s、最も好ましくは約2, 000 m P a . s ~ 約15, 000 m P a . sの範囲の低い粘度を有することによってさらに特徴付けられる。或る実施形態は、- 60 ~ 160 の温度範囲にわたってDSC曲線上に融解ピークを全く又はほとんど有さない本質的にアモルファスである。DSC曲線は、T A I n s t r u m e n tからのDSC Model Q1000及び本明細書で後述する試験方法を用いることにより得られる。他の実施形態は、同じ温度範囲でDSC曲線上に目立つ融解ピークを有する半結晶性である。さらに、組成物は、H e r z o g自動試験機で媒体としてグリセロールを用いることによるASTM E - 2 8

10

20

30

40

50

試験方法により、約 60 ~ 約 120 の、最も好ましくは約 80 ~ 約 110 の R & B 軟化点、ASTM D792 - 13 により 20 で約 0.85 g / cc ~ 約 1.00 g / cc の密度を有する。

【0070】

本発明のホットメルト接着剤組成物は、当該技術分野では公知の混合技術のいずれかを用いることにより調合されてよい。従来技術の混合手順の代表的な例は、本発明で用いられるポリマーを除くすべての構成成分を、ロータを装備するジャケット付き混合釜中に入れ、その後、成分を融解するべく混合物の温度を 150 ~ 200 の範囲に上げることを含む。このステップで用いられるべき正確な温度は、特定の成分の融点に依存するであろうことを理解されたい。最初に、半結晶性の LMW PP ポリマー及び、次に本質的にアモルファスの HMW PP ポリマーを、攪拌下で混合釜に続いて導入し、一貫した均一な混合物が形成されるまで混合が続けられる。混合釜の内容物は、全混合プロセス中に二酸化炭素又は窒素などの不活性ガスで保護される。本発明の精神を侵害せずに、例えば、取り込まれた空気の除去を容易にするために真空を適用するなどの、種々の追加及び変形を本発明の手順に行ってホットメルト組成物を生産できる。本発明の組成物を調合するのに有用な他の設備は、限定はされないが、シングル又はツインスクリュウ押出機又は他の種類の押出しマシン、ニーダー、インテンシブミキサ、Ross (商標) ミキサなどを含む。

10

【0071】

本発明の接着剤組成物は、いくつかの用途における、例えば、使い捨て不織衛生物品、紙加工、可撓性の包装、木材加工、カートン及びケースシーリング、ラベリング及び他の組立用途などにおける汎用ホットメルト接着剤として用いられてよい。特に好ましい用途は、不織使い捨ておむつ及び婦人生理用ナプキンの構築、おむつ及び成人失禁用ブリーフの弾性的取付け、おむつ及びナプキンコアの安定化、おむつのバックシートの貼り合わせ、工業用フィルタ材料の変換、手術用ガウン及び手術用ドレープの組み立てなどを含む。

20

【0072】

結果的に得られるホットメルト接着剤は次いで、様々な塗布技術を用いて基体に塗布されてよい。例は、商標名 Omega (商標)、Surewrap (商標)、V-slot (商標)、及び Alliegro (商標) 方法などの、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コーティング、メルトブローンコーティング、スパイラルスプレー、接触又は非接触ストランドコーティングを含む。好ましい実施形態では、ホットメルト接着剤は、おむつ及び成人失禁用物品の製造における弾性的取付けのための好ましい技術である、ストランドコーティング方法を用いて弾性ストランド上に直接塗布される。一例では、本発明のホットメルト組成物は、乳児用おむつ、トレーニングパンツ、及び成人失禁用物品上の弾性レッグ部、レッグカフ、及びウエストバンドのために用いられる弾性ストランド上に連続する接着剤結合ラインを形成するべく Alliegro (商標) ノズルを用いてコーティングされる。種々の技術の十分な説明を提供することはこの発明の意図ではなく、詳細は、文献で又はノズル製造業者のウェブサイト www.nordson.com 又は www.itw.com で見ることができる。

30

40

【0073】

本発明の一実施形態では、ラミネートを作製する方法は、(1) 本発明のホットメルト接着剤組成物を溶融状態で一次基体に塗布するステップと、(2) 二次基体を接着剤組成物と接触させることにより二次基体を第1の基体に接合するステップとを含む。一次基体は、おむつのレッグカフの一部として用いられる弾性ストランドなどの、おむつの弾性部分であってよい。このような弾性ストランド(又はバンド)及びおむつのレッグカフの一部としてのそれらの用途が、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 5,190,606 号に示される。二次基体は、スパンボンド/メルトブローン/スパンボンド(SMS)不織布又はポリエチレンフィルムなどの不織材料又はフィルムを備えてよく、方法は、二次基体を弾性ストランドの周りに折り畳むことを含んでよい。このようにして、二次

50

基体だけが、レッグカフの1つ又は複数のストランドを包み込む基体として役立ち得る。代替的な実施形態では、三次基体を用いられ、二次基体及び三次基体は、弾性ストランドの反対の側部上で弾性ストランドに接合されてよい。このような実施形態では、二次基体はポリエチレンフィルムであってよく、三次基体は不織材料のフィルムであってよく、又はこの逆であってよい。さらに、不織布に貼り合わされたポリオレフィンフィルムからなる複合おむつバックシートも、上述の二次基体及び三次基体として用いることができる。

【0074】

本発明の代替的な実施形態では、接着剤が、スロット又はVスロットアプリケーションヘッドなどの、ホットメルト塗布の直接接触方法を用いて一次基体に塗布される。代替的に、接着剤は、スプレーアプリケーションなどの、ホットメルトの非接触方法を用いて一次基体に塗布されてよい。接着剤が熔融状態で塗布される一次基体は、弾性ストランド又は不織布であってよい。一次基体が弾性ストランドである実施形態では、二次基体は、弾性ストランドの周りに巻かれた不織布であってよく、又は二次基体は、代替的に2つの不織層間の弾性体であってよい。このような実施形態では、この方法により作製されるラミネートは、おむつなどの使い捨て物品における弾性レッグカフ、立ち上がっているレッグカフ、又は弾性側部パネルとして用いられてよい。このような実施形態では、不織布などの三次基体を用いられてよい。このような三次基体はまた、その上に直接方法又は非接触方法のいずれかにより塗布された接着剤を有してよい。このような実施形態のラミネートは、使い捨て物品上の弾性側部パネル又はストレッチャーとして用いられてよい。

【0075】

一次基体が弾性ストランドである他の実施形態では、二次基体はポリエチレンフィルムであってよく、不織布などの三次基体がフィルムに接着されてよい。一次基体が不織布である実施形態では、二次基体は、弾性フィルムであってよい。以下の実施例により示されるように、本発明の組成物は、産業での性能要件を模擬するクリープ試験において、弾性ストランドに塗布されるときに、優れた結果を与える。

【0076】

本発明の態様

態様1

ホットメルト接着剤組成物であって、

(a) 少なくとも1つの半結晶性のLMW SSC-PPポリマーと少なくとも1つの本質的にアモルファスのHMW SSC-PPコポリマーを含有するポリマーブレンド；その両方が、SSC触媒を用いることにより調製されるホモポリプロピレンか又はプロピレンと - オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり；上記ブレンド中のLMW SSC-PPポリマー対HMW SSC-PPポリマーの重量比が9：1～1：9の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量が重量で約20%～約80%であり；上記LMW SSC-PPが、23 で約0.86 g/cc～約0.90 g/ccの密度、約10,000 g/mole～約100,000 g/moleの重量平均分子量、約20～約140 の融点、約30 J/g～約100 J/gの溶解エンタルピー、約18%～約50%の結晶化度、80 g/10分以上の溶融流量及び190 で好ましくは約800 mPa.s～約100,000 mPa.sの範囲のブルックフィールド粘度を有し；上記HMW PPポリマーが、23 で約0.85 g/cc～約0.88 g/ccの密度、100,000 g/moleよりも大きい重量平均分子量、融点なし又は約20～約120 の残留物融点、約0 J/g～約30 J/gの溶解エンタルピー、約0%～約18%の結晶化度及び200 g/10分以下の溶融流量(FMR)を有し；

(b) 重量で約15%～重量で約75%の量での適合する粘着剤；

(c) 重量で約1%～約35%の可塑剤；

(d) 重量で約0.1%～約3%の安定剤又は酸化防止剤；及び

(e) 随意に重量で約0%～約20%のワックス、を含む、組成物。

【 0 0 7 7 】

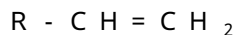
態様 2

上記半結晶性の L M W S S C - P P ポリマーが、プロピレンのホモポリマーである、態様 1 に記載の組成物。

【 0 0 7 8 】

態様 3

上記半結晶性の L M W S S C - P P ポリマーが、プロピレンと以下の分子構造：



(式中、R は、水素 H、又は 4 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル又はアリールラジカルである) を有する少なくとも 1 つの - オレフィンモノマーのコポリマーである、態様 1 に記載の組成物。

10

【 0 0 7 9 】

態様 4

上記 - オレフィンモノマーが、エチレン、又はブテン - 1 又はヘキセン - 1 である、態様 3 に記載の組成物。

【 0 0 8 0 】

態様 5

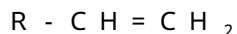
上記本質的にアモルファスの H M W S S C - P P ポリマーが、プロピレンのホモポリマーである、態様 1 ～ 態様 4 のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 8 1 】

20

態様 6

上記本質的にアモルファスの H M W S S C - P P が、プロピレンと以下の分子構造：



(式中、R は、水素 H、又は 4 ～ 8 個の炭素原子を有するアルキル又はアリールラジカルである) を有する少なくとも 1 つの - オレフィンモノマーのコポリマーである、態様 1 ～ 態様 4 のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 8 2 】

態様 7

上記 - オレフィンモノマーが、エチレン、ブテン - 1 又はヘキセン - 1 である、態様 6 に記載の組成物。

30

【 0 0 8 3 】

態様 8

上記粘着剤が、脂肪族及び脂環式炭化水素樹脂及びそれらの水素化誘導体、水素化芳香族炭化水素樹脂、芳香族修飾脂肪族又は脂環式樹脂及びそれらの水素化誘導体、ポリテルペン及びスチレン化ポリテルペン樹脂からなる群から選択される、態様 1 ～ 態様 7 のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 8 4 】

態様 9

上記粘着剤が、C 5 脂肪族炭化水素樹脂、水素化 C 5 樹脂、水素化 C 9 樹脂及び水素化 D C P D 樹脂である、態様 8 に記載の組成物。

40

【 0 0 8 5 】

態様 1 0

上記粘着剤が、芳香族修飾 C 5 樹脂、芳香族修飾水素化 D C P D 樹脂である、態様 8 に記載の組成物。

【 0 0 8 6 】

態様 1 1

上記可塑剤が、鉱油及び液体ポリブテンからなる群から選択される、態様 1 ～ 態様 1 0 のいずれかに記載の組成物。

【 0 0 8 7 】

態様 1 2

50

上記鉱油が、30%未満の芳香族炭素原子を有する、態様11に記載の組成物。

【0088】

態様13

上記接着剤組成物が、重量で最大20%の量でワックスをさらに含む、態様1～態様12のいずれかに記載の組成物。

【0089】

態様14

上記ワックスが、石油ワックス、低分子量ポリエチレン及びポリプロピレン、合成ワックス及びポリオレフィンワックスからなる群から選択される、態様13に記載の組成物。

【0090】

態様15

上記ワックスが、約400～約6,000 g/molの数平均分子量を有する低分子量ポリエチレンである、態様14に記載の組成物。

【0091】

態様16

上記酸化防止剤が、ヒンダードフェノール化合物である、態様1～態様15のいずれかに記載の組成物。

【0092】

態様17

上記接着剤組成物が、重量で最大60%の量でフィラーをさらに含む、態様1～態様16のいずれかに記載の組成物。

【0093】

態様18

上記フィラーが、タルク、炭酸カルシウム、粘土、シリカ、マイカ、珪灰石、長石、珪酸アルミニウム、アルミナ、水和アルミナ、ガラスマイクロスフェア、セラミックマイクロスフェア、熱可塑性マイクロスフェア、バライト及び木粉からなる群から選択される、態様17に記載の組成物。

【0094】

態様19

上記接着剤組成物が、着色剤をさらに含む、態様1～態様18のいずれかに記載の組成物。

【0095】

態様20

上記接着剤組成物が、別のポリマーをさらに含む、態様1～態様19のいずれかに記載の組成物。

【0096】

態様21

ホットメルト接着剤組成物であって、

(a) 少なくとも1つの半結晶性のLMW SSC-PPポリマーと少なくとも1つの本質的にアモルファスのHMW SSC-PPコポリマーを含有するポリマーブレンド；その両方がSSC触媒を用いることにより調製されるホモポリプロピレンか又はプロピレンと-オレフィンモノマーのコポリマーのいずれかであり；上記ブレンド中の上記LMW SSC-PPポリマー対上記HMW SSC-PPポリマーの重量比が9:1～1:9の範囲であり、本発明の組成物中のポリマーブレンドの総量が重量で約20%～約80%であり；上記LMW SSC-PPが、約10,000 g/mole～約100,000 g/moleの重量平均分子量、約18%～約50%の結晶化度、及び190～約800 mPa・s～約100,000 mPa・sの範囲のブルックフィールド粘度を有し；上記HMW SSC-PPポリマーが、100,000 g/moleよりも大きい重量平均分子量及び約0%～約18%の結晶化度を有し、上記HMW PPポリマーの分子量が、上記LMW SSC-PPの分子量の少なくとも2倍であり；

10

20

30

40

50

(b) 重量で約 15% ~ 重量で約 75% の量での適合する粘着剤 ;
(c) 重量で約 1% ~ 約 35% の可塑剤 ;
(d) 重量で約 0.1% ~ 約 3% の安定剤又は酸化防止剤 ; 及び
(e) 随意に重量で約 0% ~ 約 20% のワックス、
を含む、組成物。

【0097】

態様 22

上記 HMW PP ポリマーの分子量が、上記 LMW SSC - PP の分子量の少なくとも 2 倍、好ましくは 3 倍、より好ましくは 5 倍である、態様 1 ~ 態様 21 のいずれかに記載の組成物。

10

【0098】

態様 23

上記半結晶性の LMW SSC - PP ポリマーが、重量で 5% ~ 50% の間の量で存在し、上記本質的にアモルファスの HMW SSC - PP ポリマーが、10% ~ 30% の間の量で存在する、態様 1 ~ 態様 22 のいずれかに記載の組成物。

【0099】

態様 24

上記本質的にアモルファスの HMW SSC - PP ポリマーが、20% ~ 50% の間の量で存在する、態様 1 ~ 態様 23 のいずれかに記載の組成物。

20

【0100】

態様 25

ラミネートを作製する方法であって、

態様 1 ~ 態様 24 に記載のホットメルト接着剤組成物を熔融状態で一次基体に塗布するステップ ; 及び

二次基体を上記接着剤組成物と接触させることにより二次基体を上記第 1 の基体に接合するステップ、
を含む、方法。

【0101】

態様 26

上記接着剤が、ホットメルト塗布の直接接触方法を用いて上記一次基体に塗布される、態様 25 に記載の方法。

30

【0102】

態様 27

上記接着剤が、ホットメルトの非接触方法を用いて上記一次基体に塗布される、態様 25 に記載の方法。

【0103】

態様 28

上記一次基体が、弾性ストランドである、態様 25 ~ 態様 27 のいずれかに記載の方法。

【0104】

態様 29

上記一次基体が、不織布である、態様 25 ~ 態様 28 のいずれかに記載の方法。

40

【0105】

態様 30

上記二次基体が、上記弾性ストランドの周りに巻かれた不織布である、態様 25 ~ 態様 28 のいずれかに記載の方法。

【0106】

態様 31

上記二次基体が、ポリエチレンフィルムであり、かつ上記三次基体が、不織布である、態様 25 ~ 態様 28 のいずれかに記載の方法。

50

【 0 1 0 7 】

態様 3 2

上記二次基体が、弾性フィルムである、態様 2 5 ~ 態様 2 7 のいずれか及び態様 2 9 に記載の方法。

【 0 1 0 8 】

態様 3 3

態様 2 5 ~ 態様 3 2 のいずれかに記載の方法により作製されるラミネート。

【 0 1 0 9 】

態様 3 4

使い捨て物品における弾性レッグカフ、立ち上がっているレッグカフ又は弾性側部パネルとして用いられる、態様 3 3 に記載のラミネート。 10

【 0 1 1 0 】

態様 3 5

弾性レッグカフとして用いられる、態様 3 4 に記載のラミネート。

【 0 1 1 1 】

態様 3 6

使い捨て物品上の弾性側部パネル又はストレッチイヤーとして用いられる、態様 3 4 に記載のラミネート。

【 0 1 1 2 】

実施例

ブルックフィールド粘度は、1 6 3 (3 2 5 ° F) で A S T M D - 3 2 3 6 方法に従って試験される。 20

【 0 1 1 3 】

環球式軟化点は、A S T M E - 2 8 方法に従って自動 H e r z o g ユニットによりグリセロール中で求められる。

【 0 1 1 4 】

固体密度は、2 3 で A S T M D 7 9 2 - 1 3 に従って測定される。

【 0 1 1 5 】

示差走査熱量測定 (D S C) 試験は、T A I n s t r u m e n t からの D S C M o d e l Q 1 0 0 0 で加熱 - 急冷 - 加熱プログラムで実行される。好ましくは、約 1 0 m g のサイズのサンプルを、アルミニウム D S C サンプルパン中に密封する。パンを装置のサンプルチャンバ中に配置し、2 0 / 分の加熱速度で周囲温度から 2 0 0 に加熱し、そこからサンプルを - 1 1 0 に急冷する。温度を次いで 2 0 / 分の加熱速度で 2 0 0 に上昇させ、データを収集する。ジュール / グラム (J / g) で測定される溶解エンタルピー (H) を、M o d e l Q 1 0 0 0 D S C にインストールされたアプリケーションソフトウェアパッケージを用いて D S C 曲線上の融解ピークの面積から計算する。本発明の目的上、融点は、融解ピークの最大、すなわち、融解ピーク上の最高点に対応する温度として定義される。 30

【 0 1 1 6 】

クリープ試験のための試験片は、S u r e w r a p (商標) 、A l l e g r o (商標) 及びスロットダイチップに適応するように設計される N o r d s o n (商標) Z e r o - C a v i t y ホットメルトコーティングモジュールを装備するカスタマイズされたコート / ラミネータを用いて作製する。本発明に関して、A l l e g r o (商標) チップを用いて本発明の組成物を、6 8 0 デシテックス (d t e x) の繊維度を有する I n v e s t a (商標) 弾性ストランドに直接塗布する。チップは、3 つの弾性ストランドを同時にコーティングできる 5 m m 間隔の 3 つの別個の接着剤ノズル又はオリフィスを有する。 40

【 0 1 1 7 】

本明細書で用いられる場合のデシテックス (略して d t e x) は、グラムの質量 / 1 0 , 0 0 0 メートルの繊維長さを指す。これはテキスタイル産業での繊維の繊維度の尺度である。 50

【0118】

剪断接着試験は、修正されたASTM D6463手順により37.8 (100°F) でインキュベータオープン中で測定される。具体的には、用いられる試験片は、一対の同一のSMS不織ウェブ間の本発明のホットメルト接着剤のラミネートを用いることにより作製し、その作製は、以下の実施例1～5で十分に開示される。ラミネートを横方向に幅1インチのストリップにカットして試験片を形成する。試験の前に、データの再現性及び正確さを保証するために試験片を周囲環境でおよそ12～24時間馴染ませた。分で報告される3つの複製物の平均剪断接着値が、剪断強度として定義される。

【0119】

実施例1～5で説明されるようにラミネートされた試験片でクリープ抵抗試験を行った。ラミネートされた試験片は、弾性ストランド及び非弾性基体を備える。約350mmのラミネートされた試験片のセグメントを完全に引き伸ばし、1枚の剛性のPolyglassボードにしっかりと取り付ける。非弾性基体が引き伸ばされた構成で維持される状態で、300mmの長さの印をつけ、印のところで弾性ストランドをカットする。試験片を次いで37.8 (100°F) の空気循環炉中に入れる。これらの条件下で、引き伸ばされている弾性ストランドは或る距離まで収縮できる。弾性ストランドの端間の距離を、4時間後に測定する。捲縮保持率として定義されパーセンテージ(%)で表される、最後の長さとの最初の長さの比率が、接着剤が弾性ストランドを保持する能力の尺度である。

【0120】

テキサス州ヒューストンのExxonMobil Chemical Companyから得られるVistamaxx 6202は、重量で約15%のエチレンモノマーを含み、約144,700g/molの重量平均分子量(Mw)、約101のDSC融点、約11.4J/gのDSC溶解エンタルピー、ASTM D1505による23で約0.863g/ccの密度、及び230/2.16kgの試験条件でASTM D1238による約9.1g/10分の溶融流量(MFR)を有する、本質的にアモルファスのHMW SSC-PPコポリマーである。

【0121】

テキサス州ヒューストンのExxonMobil Chemical Companyから得られるVistamaxx 6502は、重量で約13%のエチレンモノマーを含み、約119,000g/molの重量平均分子量(Mw)、約64のDSC融点、約9J/gのDSC溶解エンタルピー、ASTM D1505による23で約0.865g/ccの密度、及び230/2.16kgの試験条件でASTM D1238による約48g/10分の溶融流量(MFR)を有する、本質的にアモルファスのHMW SSC-PPコポリマーである。

【0122】

同じくExxonMobil Chemical Companyから得られるVistamaxx 8880は、重量で約5.2%のエチレンモノマーからなり、約27,000g/molの重量平均分子量(Mw)、約96のDSC融点、約38J/gのDSC溶解エンタルピー、ASTM D1505による20で約0.880g/ccの密度、及びASTM D3236による190で約1,200MPa.sのブルックフィールド粘度を有する、半結晶性のLMW SSC-PPコポリマーである。

【0123】

マサチューセッツ州ホールデンのClariantから購入されるLicocene 1602は、重量で約10%のエチレンモノマーからなり、約20,900g/molの重量平均分子量(Mw)、66のDSC融点、20.2J/gのDSC溶解エンタルピー、ISO 1183試験方法による23で約0.870g/ccの密度、及びDIN 53019試験方法による170で約5,000～7,000MPa.sのブルックフィールド粘度を有する、本質的にアモルファスのLMW SSC-PPコポリマーである。

【0124】

テキサス州ヒューストンのTotal Petrochemicals USA, Inc. から得られるポリプロピレンLX5 02-15は、重量で約2%のエチレンコモノマーを含み、約150,000 g/molの重量平均分子量(Mw)、119のDSC融点、約60 J/gのDSC溶解エンタルピー、ASTM D1505による23で約0.895 g/ccの密度、及び230/2.16 kgの試験条件でASTM D1238による約12 g/10分の溶融流量(MFR)を有する、半結晶性のHMW SSC-PPコポリマーである。

【0125】

ExxonMobilから購入されるEscorez 5415は、約115のR&B軟化点を有する非常に薄い色の水素化脂環式炭化水素粘着剤である。

10

【0126】

Resinall R1095Sは、約100のR&B軟化点を有する水素化脂環式炭化水素樹脂である。これは、ノースカロライナ州セバンのResinall Corporationから得られる。

【0127】

Arkon P-125は、約125のR&B軟化点を有する水素化C9炭化水素樹脂である。これはイリノイ州シカゴのArakawa (USA) Inc. から購入される。

【0128】

Nyflex 222Bは、テキサス州ヒューストンのNynas USA Inc. から購入される鉱油可塑剤である。

20

【0129】

AC-596Pは、190で約150 mPa.sの粘度、0.93 g/ccの密度、及び141の滴点を有する無水マレイン酸修飾PEワックスである。これはニュージャージー州モリスタウンのHoneywell Corporationから得られる。

【0130】

Clopay DH284 PEは、オハイオ州メーソンのClopay Plastic Product Co., Inc. から購入される20グラム/平方メートル(gms)の坪量のLDPEフィルムである。

【0131】

30

SQN SB 15 gsmは、ペンシルベニア州マケルハッタンのFirst Quality Nonwovens Inc. から購入されるспанボンド不織布である。

【0132】

Kaydol oilは、ニュージャージー州パーシッパニーのSonneborn Inc. から購入される白色鉱油である。

【0133】

Eastotack H100Lは、テネシー州キングズポートのEastman Chemicals Companyから購入される約100のR&B軟化点を有する部分水素化C5樹脂である。

【0134】

40

Irganox 1010は、ニュージャージー州フローラムのBASF Corporationから購入されるヒンダードフェノール酸化防止剤である。

【0135】

本発明は、以下に記載の実施例によりさらに例示される。

【0136】

実施例1~5

表1に重量パーセントで示される実施例1~5のホットメルト接着剤は、本明細書で前述した成分及び混合手順で調製される。合計で2500グラムをそれぞれ作製し、モータ駆動のプロペラ、加熱マントル、温度制御ユニット、及び約1ガロンのサイズのコンテナからなる実験室型のミキサ中で、窒素雰囲気下で177にて混合を行う。SSC-PP

50

ポリマー以外の、表に示された比に従って計算される適切な量の各成分をコンテナに加える。コンテナの温度を次いで上げて成分を融解する。コンテナ中の成分が完全に融解した後で、モータをオンにして攪拌を開始する。半結晶性のLMW SSC-PPポリマー成分を次に導入し、その後、本質的にアモルファスのHMW SSC-PPポリマーを導入する。ポリマーが完全に融解され一様な混合物が形成されるまで、混合を続ける。接着剤の実施例1～5は、高い凝集力、優れたクリープ抵抗を呈し、基体の或る範囲上で加工及び塗布するのに適した粘度を有し、限定はされないが、弾性的取付け、ランディングゾーンの取付け、ストレッチパネルの取付け、ファスナの取付けなどを含む、高い捲縮保持率及び高い剪断が必要とされる不織衛生物品におけるいくつかの用途に特に有用である。

【表1】

表1. 実施例1～5

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
Kaydol Oil	5.00	10.00			
Nyflex 222B			8.24	12.82	6.50
Eastotack H100L	54.50	50.00			
Resinall R1095S			50.78	51.68	58.00
Vistamaxx 8880	25.00	24.50	25.00	15.28	20.00
Vistamaxx 6202	15.00	15.00			
Vistamaxx 6502			15.48	19.72	15.00
Irganox 1010	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
162.8℃での粘度(mPa.s)	10,720	13,750	4880	6600	4900
R&B 軟化点(℃)	94	93	89	86	88
密度(g/cc)	0.96	0.95	0.95	0.95	0.95
融解エンタルピー(J/g)	1.9	0.4	なし	0.5	0.6
35mg/s/mでの捲縮保持率(%)	94	80	94	91	95
50 gsmでの剪断(min)	>1440	>1440	>1440	>1440	>1440

【0137】

ブルックフィールド粘度、R & B軟化点、密度、融点、溶解エンタルピー、剪断接着、及び捲縮保持率試験が、本明細書で前述した試験方法に従って実施例1～5で行われる。室温での粘着度は、人の指への接着剤の粘着性により判断される。捲縮保持率試験のための試験片は、Alleagro(商標)ノズルを備えるNordson Zero Cavity(商標)コーティングモジュールを装備するカスタマイズされたホットメルトコーターでAlleagro(商標)シングルストランドコーティング技術を用いることにより作製した。300%伸びに引き伸ばされた3つの弾性ストランド(Investa 680)が、約148～約163のコーティング温度で個別にコーティングされる。これらのコーティングトライアルでは、ノズルガイドへの弾性ストランド入口角度(すなわち、アプリケーションの軸に垂直なラインと入口側でノズルとノズルに最も近いガイド又はローラとの間に延びる弾性ストランドとの角度)は、2と5°の間に保たれた。出口ストランド平面へのアプリケーション角度は、およそ87°であった。(前述のパラメータは、ノズルの製造業者により採用される規約「Universal Alleagro Elastic Coating Nozzles Customer Product Manual, Part 1120705_01」Issued 2/15を用いて説明されることに留意されたい。)加えて、アプリケーションの軸に垂直なラインと出口側でノズルとノズルに最も近いガイド又はローラとの間に延びる弾性ストランドにより画定される角度は、およそ3°であった。したがって、アプリケーションは、その標準位置において垂直に位置合わせされた。接着剤は、約300メートル/分のライン速度、35ミリグラム/ストランド/メートル(mg/s/m)の付加量(add-on)、0.25秒のオープンタイム、

及びニップロールでの40 p s iの圧縮で適用される。コーティングされたストランドは次いで、ポリエチレンフィルム(C l o p a y D H 2 8 4 P E)とポリプロピレンスパンボンド不織布(S Q N S B 1 5)との間にラミネートされて弾性ラミネートを形成する。

【0138】

剪断接着試験のための試験片は、1インチスロットダイノズルを装備するモデルL H - 1ベンチトップコーターで作製される。接着剤は、300 ° Fにて50グラム/平方メートル(g s m)の付加量で第1のSMS不織ウェブ上にコーティングされる。コーティングされた第1のSMSウェブは次いで、結果的に得られるラミネートが各側部上に1インチの結合幅及び1インチの非結合幅を有するような状態で0.25秒のオープンタイムで同じ第2のSMSウェブにラミネートされる。ラミネートは、剪断試験が行われる前に周囲条件で12~24時間馴染ませる。

【0139】

比較実施例6~9

6~9の比較実施例は、本明細書で前述した同じ手順を用いることにより表2に列挙されたコンポーネントで同様に調合される。実施例1~5とは異なり、実施例6~9は、実施例1~5の本質的にアモルファスのH M W S S C - P Pポリマーとは対照的に、単一のS S C - P Pポリマーか、又は2つの本質的にアモルファスのL M W S S C - P Pポリマーを有するブレンドのいずれかを含む。実施例6は、本質的にアモルファスであるが約20 g / Jの残留物溶解エンタルピーを有するL M W S S C - P PポリマーL i c o c e n e 1 6 0 2を用いる。実施例7は、半結晶性のL M W S S C - P PポリマーV i s t a m a x x 8 8 8 0と本質的にアモルファスのL M W S S C - P P L i c o c e n e 1 6 0 2からなるポリマーブレンドで調合される。実施例8は、V i s t a m a x x 8 8 8 0のみを含み、実施例9は、V i s t a m a x x 6 5 0 2のみを含む。粘度、軟化点、密度、融点、溶解エンタルピー及び捲縮保持率は、例えば本明細書で1~5で説明されるのと同じ試験方法を用いることにより得られる。実施例6~9が、実施例6及び7で実証される乏しい捲縮保持率、又は実施例8に示される層間剥離、又はコーティングするのに高すぎる粘度(実施例9)のいずれかを呈することは明らかである。それらは実施例1~5のバランスのとれた特性を欠いている。

【表2】

表2. 比較実施例6~9

	Wt%			
	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
Nyflex 222B	5.00	5.00	5.00	10.00
Resinall R1095S	55.42	55.42	55.42	50.42
Licocene 1602	39.08	20.72		
Vistamaxx 8880		18.36	39.08	
Vistamaxx 6502				39.08
Irganox 1010	0.50	0.50	0.50	0.50
合計	100.00	100.00	100.00	100.00
162.8℃での粘度 (mPa. s)	1,340	875	540	54,400
R&B (℃) 軟化点	68	83	89	85
密度 (g/cc)	0.95	0.95	0.96	0.95
35mg/s/mでのクリープ (%)	37	50	層間剥離	高粘度

【0140】

実施例10

実施例10での接着剤は、本明細書で前述した同じ手順、及び重量で45.0%のV i s t a m a x x 8 8 8 0、重量で10.0%のV i s t a m a x x 6 5 0 2、重量で5.0%のN y f l e x 2 2 2 B 鉱油、重量で29.5%のE s c o r e z 5 4 0 0

粘着剤及び重量で0.5%の酸化防止剤からなる成分を用いることにより調製した。接着剤サンプルは、177 (350°F)で3,310 mPa・sのブルックフィールド粘度及び108の軟化点を有する。これは、低い粘度、したがって低い塗布温度と、ワニス塗/プリント又はコーティングボール紙への優れた室温及び低温結合強度を有することにより特徴付けられ、ケース及びカートンのシーリング用途に特に有用である。結合強度試験のための試験片は、基体として4インチ×1インチのプリント板紙ストリップを用いることにより作製した。実施例10の接着剤は、手持ち式のMini-Squirt (商標) グルーガンを用いて第1の基体ストリップのプリント側に直径約3 mmのビードの形態で塗布し、第2の基体ストリップをすぐに接触させ、第1の基体ストリップに圧着する。室温結合強度試験は、周囲条件で約4時間馴染ませた後に手で剥がすことにより行われる。低温結合強度試験は、冷凍室中で約-25にて同様に行われる。各温度の3つの複製物が試験され、すべての試験片は、室温と低温の両方で繊維引裂け結合強度を呈する。

10

【0141】

比較実施例11及び12

半結晶性のHMW SSC-PPと組み合わせて本質的にアモルファスのLMW SSC-PPを有するポリマーブレンドからなる2つの比較実施例を試験した。このブレンドは、HMW SSC-PPが本質的にアモルファスであり、LMW SSC-PPポリマーが半結晶性である特許出願の組成物とは対照的である。

【0142】

データ及び結果は、以下の表3に示される。前に特定していなかった以下の材料を用いた：

20

【0143】

ミシガン州ミッドランドのDow Chemical Companyから得られるVersify 3000は、重量で約5%のエチレンモノマーを含み、約115のDSC融点、約59 J/gのDSC溶解エンタルピー、ASTM D1505による23で約0.8888 g/ccの密度、227,000の重量平均分子量、及び230/2.16 kgの試験条件でASTM D1238による約8 g/10分の溶融流量(MFR)を有する、半結晶性のHMW SSC-PPコポリマーである。

【0144】

Sucorez 210は、約110のR&B軟化点を有する水素化シクロ脂肪族炭化水素樹脂である。これはジョージア州アトランタのKolon USA Inc.から購入される。

30

【0145】

ExxonMobil Chemical Companyから得られるVistamaxx EXP 150は、重量で約13%のエチレンからなり、約39,200 g/molの重量平均分子量(Mw)、約101のDSC融点、約16 J/gのDSC溶解エンタルピー、ASTM D1505による20で約0.870 g/ccの密度、及びExxonmobilによる190で約8000 mPa・sのブルックフィールド粘度を有する、本質的にアモルファスのLMW SSC-PPコポリマーである。

【表 3】

表 3

	比較実施例 10	比較実施例 11
Kaydol oil	15.00	
Nyflex 222B		8.00
Eastotack H100L	50.00	
Surorez 210		54.50
Versify 3000		12.00
LX02-15	10.00	
Vistamaxx EXP 150	24.50	25.00
Irganox 1010	0.50	0.50
合計	100	100
162.8℃での粘度 (cPs)	7,610	16300
SP (℃)	116	111
最初のクリープ	71	76

10

【0146】

これらの比較実施例は、本発明の組成物よりも顕著に悪いクリープ評価を与えた。

【0147】

実施例 13 ~ 16

20

重量で 2.2% ~ 重量で 2.8% の本質的にアモルファスの HMW SSC-PP コポリマーである Vistamaxx 6502 を有するさらなる実施例を調製した。調製物及び特性は、以下の表に列挙される。すべての実施例は、加工用に容認できる範囲内に優に入る粘度及び 9.7% を超える捲縮保持率を有する優れたクリープ性能を示す。

【表 4】

表 4

	重量%成分			
	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
Nyplast 222B	8.0	5.0	8.0	10.0
Resinall R1095S	53.5	53.5		
Escorez 5415			51.5	54.5
Vistamaxx 8880	16.0	16.0	15.0	7.0
Vistamaxx 6502	22.0	25.0	25.0	28.0
Irganox 1010	0.5	0.5	0.5	0.5
合計	100.0	100.0	100.0	100.0
162.8℃での粘度 (mPa.s)	10750	18700	15620	25600
R&B 軟化点 (℃)	88	88	87	87
密度 (g/cc)	0.95	0.95	0.95	0.95
融解エンタルピー (J/g)	なし	なし	なし	なし
35mg/s/m での捲縮保持率 (%)	97	98	98	97

30

40

【0148】

実施例 17

実施例 1 ~ 5 及び 13 ~ 16 の熱安定性も後述する手順に従って試験した。150 グラムのサンプルを 8 オンスのガラスジャーに移した。ジャーを次いでペーパーライニングが除去されているキャップで蓋をした。ジャーを次いで 177 の空気循環炉に入れた。サンプルを次いで 24 時間間隔で採取し、粘度を 162.8 で測定した。同時に、サンプルの外観も検査し、炭化、ゲル化、皮張り、及び相分離の発生又はそれらの欠如に関して記録した。粘度及び 9.6 時間での検査結果を以下の表に示した：

【表 5】

表 5

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
炭化	なし	なし	なし	なし	なし
ゲル化	なし	なし	なし	なし	なし
皮張り	なし	なし	なし	なし	なし
相分離	なし	なし	なし	なし	なし
162.8℃ 24 時間での粘度 (mPa・s)	10,720	13,750	4880	6600	4900
48 時間	10,630	12,560	4820	6560	4950
72 時間	10,690	12,410	4830	6570	4870
96 時間	10,490	12,200	4800	6540	4790

10

	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
炭化	なし	なし	なし	なし
ゲル化	なし	なし	なし	なし
皮張り	なし	なし	なし	なし
相分離	なし	なし	なし	なし
162.8℃ 24 時間での粘度 (cPs)	10,580	18,470	15,160	24,950
48 時間	10,870	18,000	15,250	24,300
72 時間	10,300	17,600	14,720	23,450
96 時間	10,150	17,390	14,420	23,090

20

【0149】

理解されるように、本発明の組成物は熱安定性である。本発明のサンプルのなかで、96 時間にわたって 10 % を超えて低下した粘度を有したものはなかった。さらに、本発明のサンプルのいずれも炭化、ゲル化、皮張り、及び相分離の証拠を示さなかった。

【0150】

値の範囲が提供される場合、その範囲の上限と下限との間の中間にある各値、及び中間にある値の任意の組み合わせ又はより小さい組み合わせ、及び表記されたその範囲内のあらゆる他の表記された値又は中間にある値は、列挙される値の範囲内に包含されることが理解される。加えて、本発明は、成分の第 1 の範囲の下限及び第 2 の範囲の上限である成分の範囲を含む。

30

【0151】

他に定めのない限り、本明細書で用いられるすべての技術用語及び科学用語は、この発明が属する当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味をもつ。本明細書で具体的に述べたすべての刊行物及び特許は、本発明と組み合わせで用いられ得る刊行物で報告される化学物質、機器、統計的分析、及び方法論を説明及び開示することを含むあらゆる目的のために参照によりそれらの全体が組み込まれる。本明細書で引用したすべての参考文献は、当該技術分野でのスキルのレベルを示すものとして受け取られるべきである。本明細書でのいずれも、本発明が先願発明の理由に基づきこのような開示の日付を実際より早める権利をもたないことの自認として解釈されるべきではない。

40

【0152】

特定の具体的な実施形態に関して本明細書で例示及び説明されるが、それにもかかわらず、本発明は、示された詳細に限定されることを意図していない。むしろ、本発明の精神から逸脱することなく請求項の均等物の範疇及び範囲内で詳細において種々の修正がなされ得る。

フロントページの続き

- (72)発明者 ワン, バオユ
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 53186, ウォキショー, ダブリュー 226 エヌ 281
8 フォックスウッド レーン
- (72)発明者 ゲルシュケ, ケリー
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 53045, ブルックフィールド, 18695 ブルックフ
ィールド レイク コート ナンバー 38
- (72)発明者 ホーキンス, テヘリ アイ.
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 53226, ミルウォーキー, 9210 ダブリュー. セン
ト ポール アベニュー
- (72)発明者 チャーリー, ポール
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 53223, ブラウン ディアー, 8618 ノース 59
番 ストリート
- (72)発明者 シークリスト, キンバリー イー.
アメリカ合衆国, ウィスコンシン州 53213, ウォーワトサ, 6911エー オーバーン ア
ベニュー

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0329353 (US, A1)
特表2006-515893 (JP, A)
特開2015-004003 (JP, A)
特表2015-532936 (JP, A)
特表2002-503729 (JP, A)
国際公開第2014/069606 (WO, A1)
玉虫伶太 他, エッセンシャル化学辞典, 第1版第3刷, 2001年04月03日, p.564,567,569,577

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10
B32B 7/12, 27/32