

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4722241号
(P4722241)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 J 123/20 (2006.01)

C O 9 J 123/20

C O 9 J 109/00 (2006.01)

C O 9 J 109/00

請求項の数 1 外国語出願 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平11-70432
 (22) 出願日 平成11年3月16日(1999.3.16)
 (65) 公開番号 特開平11-323289
 (43) 公開日 平成11年11月26日(1999.11.26)
 審査請求日 平成18年3月9日(2006.3.9)
 (31) 優先権主張番号 078459
 (32) 優先日 平成10年3月18日(1998.3.18)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 590002105
 シエル・インターナショナル・リサーチ・
 マートスハツペイ・ペー・ヴェー
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
 ・エル、カレル・ファン・ビューランドトラ
 ー・ン・30
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100105393
 弁理士 伏見 直哉
 (74) 代理人 100111741
 弁理士 田中 夏夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱溶融型接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱溶融型接着剤組成物であって、a . 0 . 0 5 ~ 5 0 0 0 d g / 分のメルトインデックスを有するポリ - 1 - ブテンポリ
マー、

b . 粘着性付与樹脂、及び

c . 前記熱溶融型接着剤組成物の重量の 3 重量%ないし 2 5 重量%の、アニオン重合に
よって調製される多くとも 4 0 , 0 0 0 の分子量を有する、室温で液状もしくは半液状の
水素化もしくは部分的に水素化された共役ジエンポリマー、
を含む前記熱溶融型接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】

本発明は熱溶融型接着剤組成物(hot melt adhesive composition)に関する。特に、
 本発明は、プラスチックベースの、もしくはプラスチック仕上げの構造体、特に高密度
 ポリエチレンフィルムのような滑らかな基体に接着可能である熱溶融型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

熱溶融型接着剤は、産業界において、様々な構造物の結合、連結又は組立における広範な
 用途が見出されており、これには、合成ポリマーフィルム、例えば、ポリエチレン、ポリ

プロピレン等；アルミニウムホイルのような金属ホイル、ワックス被覆もしくはワックス含浸セルロース構造体を含むホイル；及びその構成要素がポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド及びアクリル型ポリマーをベースとする様々な不織材料からの構造物の構築が含まれる。

【 0 0 0 3 】

包装及び使い捨て物品の業界における最近の傾向は、例えば、より多くのプラスチックベースの、もしくはプラスチック仕上げの構造体、例えば、ポリエチレン又はポリプロピレンベースの押出被覆、吹付塗布、又は積層複合構築物を用いることである。様々な包装及び使い捨て積層体における繊維性基体、例えば、織物及び紙もしくはボール紙から合成ポリマーをベースとするプラスチックへの変化は、構造物を一緒に保持するために選択される様々な接着剤が構造体の材料に適合することをも必要とする。これは、このような材料の変化した表面化学が伝統的に利用可能な熱溶融型接着剤に接着適合しない可能性があるためである。

10

【 0 0 0 4 】

1 - ブテンのホモポリマー又はコポリマー（以下、“ポリ - 1 - ブテン類”）をベースとする熱溶融型接着剤は、通常、織物もしくは不織シートを他の多孔性もしくは半多孔性基体に結合するのに用いられる。ポリ - 1 - ブテン類の多形性及び独自の結晶化半減期は、このポリマーをベースとする接着剤を、それらが室温に冷却された後長期間にわたって流動性で粘着性のままにし、したがって、比較的長期の開放時間を有するものとする。ここで用いられる場合、接着開放時間は、材料について溶融温度から室温に冷却された後に接着（それ自体もしくは基体への接着）が生じ得る最大時間である。したがって、ポリ - 1 - ブテンベースの熱溶融型接着剤は低温基体に容易に適用することができ、その材料がさらなる転移及び高密度化を受ける前に多孔性基体内に冷温流れする。

20

【 0 0 0 5 】

滑らかな基体、例えば、オレフィン性フィルム及び金属、特に塗装金属及び被覆金属に関しては、その表面は多孔性基体の表面とは大きく異なる。その結果、ポリ - 1 - ブテンベースの熱溶融型接着剤はそれらの滑らかな表面を適度に湿らせることがなく、相転移の後に脱落又は離層する傾向がある。

【 0 0 0 6 】

使い捨て物品、例えば、幼児のおむつ、成人用失禁ブリーフ、生理用ナプキン等は、典型的には、しばしばポリプロピレンのようなポリオレフィンで製造される外層不織布と吸収剤コアとの間に接着剤を用いる。また、接着剤は吸収剤コアとポリオレフィン液体遮断層、典型的にはポリオレフィンフィルム、例えばポリエチレンフィルム、との間にも用いられる。これらの接着剤は、典型的には、10,000 cP未満の熱溶融（177）粘度を有し、したがって、吹付塗布技術により塗布することができる。

30

【 0 0 0 7 】

ポリ - 1 - ブテン接着剤は、ポリプロピレンの織物と吸収剤コアとの間の接着剤として、市場における独自の機会を処方者に提供している。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、ポリ - 1 - ブテンは本来、織物よりも表面積が小さい滑らかな表面、例えば、塗装／被覆金属及びポリオレフィンフィルム、特に、ポリエチレン類のようなポリオレフィン類で製造された外層液体遮断フィルムに非常に良好に接着するものではない。このため、処方者及びおむつ製造者は、Lakshmananら（米国特許第4,833,192号）が液状ポリブテン類、イソブチレンとブテン類のコポリマー、をポリ - 1 - ブテン接着剤に添加してポリエチレンフィルムへのそれらの接着を強化するまで、ポリ - 1 - ブテンベースの接着剤を外層液体遮断フィルムの接着に用いることができなかった。

40

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、液状ポリブテン類を含むものよりも優れた、ポリオレフィンの織物及び滑らかなポリオレフィンフィルムの両者に対する良好な接着性を有するポリ - 1 - ブテンベース

50

の熱溶融型接着剤を提供する。

【0010】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、ポリ-1-ブテンポリマー、粘着性付与樹脂、及び3ないし25重量%の、アニオン重合によって調製される多くとも約40,000の分子量を有する、液状もしくは半液状の水素化もしくは部分的に水素化された共役ジエンポリマーを含む熱溶融型接着剤組成物を製造することにより、滑らかな表面に対する接着強さを含む特定の特性を改善できることが見出されている。

【0011】

本発明を好ましい態様と関連付けて説明するが、本発明をそれらの態様に限定することを意図するものではないことは理解されるであろう。反対に、全ての代替物、変形、及び等価物を添付の請求の範囲によって定義される本発明の精神及び範囲内に含まれ得るものとして包含することが意図される。

【0012】

以下の3種類のポリマーのいずれをも本発明の接着剤処方において用いることができる：
1) 好ましくは4000ないし30,000、より好ましくは6000ないし15,000の分子量を有し、5ないし15重量パーセント、好ましくは8ないし12重量パーセントのポリスチレン含有率を有し、少なくとも75パーセント水素化され、好ましくは少なくとも85パーセント水素化されている、水素化スチレンイソブレンジブロックコポリマー。

【0013】

2) イソブレンもしくはブタジエンのいずれか1種類のジエンブロックを有していても、又は一方のブロックがイソブレンのものであり、かつ他方のブロックがブタジエンのものであるジブロックポリマーであってもよく、及び末端ヒドロキシ基を有していてもよい水素化ポリジエンポリマー。このポリマーは、好ましくは500ないし20,000、より好ましくは1000ないし10,000の分子量を有し、少なくとも75パーセント水素化され、好ましくは少なくとも85パーセント水素化されている。

【0014】

3) 好ましくは15,000ないし40,000、より好ましくは20,000ないし30,000の分子量を有し、少なくとも75パーセント水素化され、好ましくは少なくとも85パーセント水素化されている、ポリイソブレンホモポリマー。

【0015】

本発明は熱溶融型接着剤組成物の製造に適する組成物であって、(i) 20ないし60重量%、特に30ないし55重量%、より詳細には34ないし43重量%のポリ-1-ブテンポリマー；(ii) 3ないし25重量%、特に5ないし20重量%、より詳細には7ないし16重量%の液状もしくは半液状の低分子量及び/又は低粘性水素化ポリジエンポリマー；(iii) 30ないし75重量%、特に35ないし65重量%、より詳細には45ないし55重量%の粘着性付与樹脂；及び(iv) 0ないし5重量%、特に0ないし2重量%、より詳細には0ないし1重量%の安定化剤、例えば、酸化防止剤を含む組成物を指向する。ここで用いられる場合、配合物に含まれる成分について言及される重量%は全てその配合物の総重量に基づくものであり、重量%は重量基準のパーセントである。

【0016】

本発明の接着剤配合物は、滑らかな基体、例えばポリオレフィンフィルム、特にポリエチレンフィルム、及び金属表面、特に塗装もしくは被覆金属基体に対する改善された接着性を有する。ここに記載される特定の液状/半液状ポリマーはポリ-1-ブテンとの良好な相溶性を示す。

【0017】

ここで用いられるポリ-1-ブテンポリマー(ポリブチレン)という用語は、190でのASTM D-1238条件Eによる測定で0.05ないし5,000、特に1ない

10

20

30

40

50

し4, 000、より詳細には20ないし2, 000 dg / 分のメルトインデックスを有するブテン - 1 を50モル%を上回って含むホモポリマー又はコポリマーを指す。本発明に関して有用なブテン - 1 ホモポリマー及びコポリマーは、主として、エチル側鎖の規則的かつ空間的に順序付けられた配置を有する直鎖分子である；これらの側鎖は、ブテン - 1 がエチレン主鎖に沿って1, 2 炭素二重結合を介して重合する場合に生じる（例えば、米国特許第3, 362, 940号を参照）。溶融状態から冷却した場合、これらのエチル側鎖は最初に正方晶結晶相II型に整列し、安定な六方晶螺旋状配置（I型）に変化した後に改善された物理特性を発現する。

【0018】

本発明の特定の態様として、ここで言及されるポリブチレンは、重量基準で90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上の立体特異的部分を含むブテン - 1 ポリマーである。これらの立体特異的部分はイソタクチックであってもシンジオタクチックであってもよい。説明のための例として、低分子量、例えば、“デカリン（Decalin）”（デカヒドロナフタレン）における溶液粘度による測定で約280、000未満を有するイソタクチックポリ - 1 ブテン類を用いることができる。ここで用いることができるブテン - 1 ポリマーはブテン - 1 ホモポリマーもしくはコポリマーもしくはターポリマー又はこれらの2種類以上の配合物である。ブテン - 1 コポリマーを用いる場合、非ブテンコポリマー含有物は1ないし50モル%、特に1ないし30モル%のエチレン、プロピレン、又は5ないし8個の炭素原子を有するアルファオレフィンである。ブテン - 1 コポリマーは様々なアルファ - オレフィンの1種類以上を含むことができる。例えば、米国特許第3, 362, 940号において教示されるブテン - 1 コポリマーを参照のこと。エチレンモノマーを0.5 - 20モルパーセントの範囲で有するブテン - 1 / エチレンコポリマーは、エチレンモノマーが非晶質相のガラス転移温度（Tg）を低下させ、かつ結晶化速度及びポリマーにおける結晶化度の最終レベルを低下させるため、本発明の熱溶融型接着剤において有用であるものと期待される。5ないし15モル%、特に8ないし12モル%のモノマー含有率が特に有用であるものと予想される。ポリ - 1 - ブテン類は、例えば米国特許第4, 554, 304号に記述される無水マレイン酸と反応させることにより、表面活性が増加するように修飾することができる。

【0019】

適切なポリ - 1 - ブテン類は、IV - VI族金属、例えば、チタン、バナジウム、クロム、ジルコニウム、モリブデン及びタングステン等のハロゲン化物の触媒、並びに金属アルカリ化合物の助触媒、特にハロゲン化チタンもしくはハロゲン化バナジウムとハロゲン化アルミニウムもしくは（ハロゲン化）アルミニウムアルキル化合物とのチーグラ - ナッタ触媒を用いるブテン - 1 の重合によって得ることができる。特定の例として、ポリ - 1 - ブテンはブテン - 1 の低圧重合により、例えば、TiCl₃もしくはTiCl₃ - AlCl₃ 及びAl（C₂H₅）₂Clの触媒を用いて10ないし100、好ましくは20ないし40で、又はTiCl₃ - AlCl₃ 及びAl（C₂H₅）₂Clを用いて10ないし100、好ましくは20ないし40で、例えばDE - A - 1, 570, 353又は米国特許第3, 197, 452号に記述されるプロセスに従ってブテン - 1 を重合させることにより得ることができる。高メルトインデックスは、このポリマーを過酸化物加熱分解、熱処理又は照射によりさらに処理して高メルトフロー物質につながる分断を誘発することにより得ることができる。

【0020】

また、適切なポリ - 1 - ブテン類は、マグネシウム支持TiCl₄の高活性チーグラ - ナッタ触媒を有機アルミニウムもしくはAlCl₃助触媒と共に用いて得ることもできる。これらは、気相、液相、懸濁液、溶液相、又はスラリー重合プロセスにより重合させることができる。

【0021】

テキサス州ヒューストンのシェル・ケミカル・カンパニー（Shell Chemical Company）が製造するポリ - 1 - ブテンポリマーであるポリブチレンDP04

10

20

30

40

50

00、DP0800、DP8910PC、及びDP8510、特には後者の2つが適切なポリマーである。これらのポリマーはブテン-1とエチレンとのコポリマーである。これらのポリマーの典型的な特性を下記表に記載する。

【0022】

【表1】

| 典型的な物理特性 | DP0400 | DP8510 | DP8910PC | DP0800 |
|------------------------|-----------------|--------|----------|--------|
| メルトインデックス dg/10分 | 20 | 45 | >500 | 200 |
| 350°Fでのブルックフィールド粘度 CPS | -- | -- | 6-10 | 80-85 |
| 密度、g/cm ³ | 0.915 | 0.895 | 0.895 | 0.945 |
| 硬度、ショアーAスケール | 55 ¹ | 25 | 20 | 90 |
| 融点(°C) | 125 | 90 | 90 | 125 |
| ガラス転移温度(°C) | -- | -34 | -34 | -18 |
| 結晶化度 | -- | 34 | 34 | 50 |
| 軟化点、環球法(°C) | -- | 106 | 98 | 116 |

¹ DP0400に対しては、スケールはショアーDである。

本発明の範囲内に改質もしくは非改質ブテン-1ホモポリマー及び改質もしくは非改質ブテン-1コポリマーが包含されるため、本発明の範囲内で用いるにはブテン-1成分としての改質もしくは非改質ブテン-1コポリマーがブテン-1ホモポリマーを上回って最も好ましいことに注意するべきである。本発明は、ブテン-1成分と共に配合される成核剤及び粘着性付与樹脂の量及び型に基づいて調節可能かつ制御可能である開放時間を有するブテン-1ベースの接着剤を提供するために開発されている。

【0023】

ここで用いられる液状/半液状ポリマーは、用いられるポリ-1-ブテンと相溶性である低粘性ポリマーである。ここで用いられるポリマーは室温で粘性の液体であり、70及び80で容易に流動する。これらの液状/半液状ポリマーは、化学的に架橋した後、例えば加硫した後に弾性になる。本発明の第1の特定の側面として、ここで用いられるこれらの液状/半液状ポリマーは以下に記述されるようなアニオン重合プロセスによって調製される共役ジエンポリマーである。本発明の第2の特定の側面として、これらのポリマーは共役ジエンブロックコポリマーである。本発明の第3の特定の側面として、これらのポリマーは、スチレン（もしくはビニル芳香族炭化水素）含量がゼロであるか、又は25モル%まで、特には15モル%まで、より詳細には11モル%までのスチレン（もしくはビニル芳香族炭化水素）を有するジエンコポリマーである。本発明の好ましい態様として、用いられるポリマーは実質的にはスチレンを含まない。本発明の第4の特定の側面として、これらのポリジエン類は水素化されているか、もしくは部分的に水素化されている。ここで用いられる液状/半液状ポリマーは25%までの不飽和（すなわち、水素化プロセスの後に残る二重結合の%）、特には15%までの不飽和、より詳細には1%までの不飽和、さらに突き詰めると0.5%までの不飽和を含む。本発明の第5の特定の側面として、分子量は2,000ないし40,000である。ここで用いられる分子量は、他に指定されない限り、数平均分子量である。本発明の第6の特定の側面として、液状/半液状ポリマーの粘度は、室温で、平行相で行われるボーリン・レオメーター（Bohlin Rheometer）による測定で一般には1,000ないし10,000,000、特には10,000ないし500,000、より詳細には20,000ないし50,000センチポアズであり；80で10ないし100,000、特には100ないし50,000、より詳細には500ないし20,000センチポアズである。本発明の第7の特定の側面として、適切な液状/半液状ポリマーのガラス転移温度T_g（ ）は、毎分10の回折走査熱量測定（DSC）第2加熱中間点法による測定で、一般には約-30未満であり、特には約-40未満であり、より詳細には約-50未満である。

【0024】

本発明の接着剤において用いることができるポリマーの第1の型は、4000ないし30

10

20

30

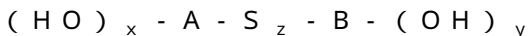
40

50

、000、好ましくは6000ないし15,000の分子量を有し、5ないし15重量パーセント、好ましくは8ないし12重量パーセントのポリスチレン含有率を有し、少なくとも75パーセント水素化され、好ましくは85パーセント水素化されている水素化スチレンイソブレンジブロックコポリマーである。

【0025】

本発明において用いることができるポリマーの第2の型は、イソブレンもしくはブタジエンのいずれか1種類のジエンブロックを有していても、又は一方のブロックがイソブレンのものであり、かつ他方のブロックがブタジエンのものであるジブロックポリマーであってもよく、及び、任意に、末端ヒドロキシ基を有していてもよい水素化ポリジエンポリマーである。このポリマーは500ないし20,000、より好ましくは1000ないし10,000の分子量を有し、少なくとも75パーセント水素化され、好ましくは少なくとも85パーセント水素化されている。本発明において用いるのに好ましいポリジエンポリマーは下記構造式



を有し、ここでA及びBは共役ジオレフィンモノマーのホモポリマーブロック、共役ジオレフィンモノマーのコポリマーブロック、又はジオレフィンモノマーとモノアルケン芳香族炭化水素モノマーとのコポリマーブロックであり得るポリマーブロックである。これらのポリマーは60重量パーセントまでの少なくとも1つのビニル芳香族炭化水素、好ましくはスチレンを含み得る。一般には、Aブロックが高度に置換された脂肪族二重結合をBブロックよりも高い濃度で有することが好ましい。したがって、Aブロックは、ブロック塊の単位あたりにBブロックよりも高い濃度で二、三、もしくは四置換不飽和部位（脂肪族二重結合）を有する。Aブロックは100ないし6,000、好ましくは500ないし4,000、最も好ましくは1,000ないし3,000の数平均分子量を有し、Bブロックは1,000ないし15,000、好ましくは2,000ないし10,000、最も好ましくは3,000ないし6,000の数平均分子量を有する。Sはビニル芳香族炭化水素ブロックであり、これは100ないし10,000の数平均分子量を有し得る。x及びyは0又は1である。x又はyのいずれかが1であり得るが、同時には一方のみが1であり得る。zは0又は1である。

【0026】

ここで用いるのに最も好ましいポリマーは上記式の範囲内に入るジブロックコポリマーである。このようなジブロック全体の数平均分子量は1,500ないし15,000、好ましくは3,000ないし7,000の範囲であり得る。好ましくは、このジブロックは下記構造：



を有し、ここでIはイソブレンを表し、EBは水素化ブタジエンを表す。

【0027】

第3の型のポリマーは、15,000ないし40,000、好ましくは20,000ないし30,000の分子量を有し、少なくとも75パーセント水素化され、好ましくは少なくとも85パーセント水素化されているポリイソブレンホモポリマーである。

【0028】

一般には、本発明において用いられる液状/半液状水素化ポリジエンポリマーは、適切な溶媒中において、-150ないし300の範囲内の温度、好ましくは0ないし100の範囲内の温度で、モノマーもしくはモノマー類を有機アルカリ金属化合物と接触させることにより調製することができる。特に有効な重合開始剤は下記一般式：



を有する有機リチウム化合物であり、ここでRは1ないし20個の炭素原子を有する脂肪族、脂環式、アルキル置換脂環式、芳香族もしくはアルキル置換芳香族炭化水素基である。

【0029】

アニオン重合を行うことができる共役ジエンには4ないし24個の炭素原子を有する共役

10

20

30

40

50

ジオレフィン類、例えば、1, 3 - ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3, 4 - ジメチル - 1, 3 - ヘキサジエン及び4, 5 - ジエチル - 1, 3 - オクタジエンが含まれる。イソプレン及びブタジエンが、それらが低コストで直ちに利用可能であることから、本発明における使用に好ましい共役ジエンである。共重合させることができるアルケニル（ビニル）芳香族炭化水素には、ビニルアリール化合物、例えば、スチレン、様々なアルキル置換スチレン類、アルコキシ置換スチレン類、ビニルナフタレン及びアルキル置換ビニルナフタレンが含まれる。

【0030】

適切な溶媒にはポリマーの溶液重合において有用なものが含まれ、脂肪族、脂環式、アルキル置換脂環式、芳香族及びアルキル置換芳香族炭化水素、エーテル及びそれらの混合物が含まれる。したがって、適切な溶媒には脂肪族炭化水素、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン及びヘプタン；脂環式炭化水素、例えば、シクロヘキサン及びシクロヘプタン；アルキル置換脂環式炭化水素、例えば、メチルシクロヘキサン及びメチルシクロヘプタン；芳香族炭化水素、例えば、ベンゼン、及びアルキル置換芳香族炭化水素、例えば、トルエン及びキシレン並びにエーテル、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル及びジ - n - ブチルエーテルが含まれる。

【0031】

本発明の範囲内で用いることができる安定化剤はヒンダードフェノール、例えば、チバ・ガイギー社（Ciba Geigy Corporation）製のイルガノックス（Irganox）1010（登録商標）、エチル社（Ethyl Corporation）製のエタノックス（Ethanox）330（登録商標）、又はリンベースの安定化剤、例えば、チバ・ガイギー社製のイルガホス（Irgafos）168（登録商標）であり得る。イルガノックス1010が本発明において用いるのに最も好ましい安定化剤である。本発明の範囲内で用いることができる安定化剤の量は、重量パーセントで表される熱溶解型接着剤中の成分の総量を基準にして重量部（pbw）で表される。エタノックス330は1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス〔3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル〕ベンゼンである。イルガノックス1010は、通常、テトラキス〔メチレン（3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロキシナメート）〕メタンと呼ばれる。0.1ないし0.2 pbwも本発明の範囲内で用いることができるが、約0.3 pbwの安定化剤を用いることが好ましい。

【0032】

本発明の範囲内で用いることができる粘着性付与樹脂は、非極性粘着性付与樹脂、例えば、ハーキュルス（Hercules）から入手可能なレガルレツ（Regalrez）1085（登録商標、水素化炭化水素樹脂）及びレガライト・レジンス（Regalite Resins）（登録商標）、例えばレガライトR91、エクソン・ケミカル社（Exxon Chemical Company）から入手可能なエスコレツ（Escorez）1304（登録商標、同様に炭化水素樹脂）及びエスコレツ1102、全てグッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー（Goodyear Tire and Rubber）から入手可能なウィングタック（Wingtack）95（登録商標、合成ポリテルペン樹脂）、又はウィングタック85の群から選択することができ、これらをここで用いることができる。本発明の範囲内で、これらの樹脂には：シクロペンタンジエン樹脂を含むがこれに限定されるものではない、部分的にもしくは完全に水素化されたC₉ - 又はC₅ - ベースの炭化水素樹脂、ポリテルペン樹脂、70 ないし125 の範囲の軟化点を有する芳香族C₅樹脂が含まれ得る。本発明の範囲内で用いることができる粘着性付与樹脂には極性粘着性付与樹脂が含まれ得る。この処方中で用いるための利用可能な極性粘着性付与樹脂の選択は、多くの極性樹脂が、少なくとも部分的に、ブテン - 1ホモポリマー及びコポリマーに相溶化しないために制限される。例えば、アリゾナ・ケミカル社（Arizona Chemical Company）から入手可能なゾネスター（Zonester）85（登録商標）がここで用いることができる極性粘着性付与樹脂である。本発明の範囲内で用いられる粘着性付与樹脂は、全組成物を基準にして30ないし75重量%、好

10

20

30

40

50

ましくは全組成物の35ないし65重量%、より好ましくは全接着剤処方の45ないし55重量%であり得る。

【0033】

任意に、本発明の配合物は成核剤、例えば、イソタクチックポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンベースのワックス類、脂肪酸アミド類、アミド類、アントラキノン類、及び黒鉛型非ターボストラチック(non-turbostatic)炭素を含んでもよい。他の成核剤も本発明における使用が考慮される。黒鉛型非ターボストラチック炭素成核剤は米国特許第4,321,334号に開示されている。脂肪酸アミン成核剤は米国特許第4,322,503号に開示されている。これらの脂肪酸アミド類には、特に、N,N'エチレン-ビス-ステアラミド及びステアラミドが含まれる。特定のアントラキノン類には1,2-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン;1,4-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン;1,5-ジヒドロキシ-9,10-アントラキノン;1,2,5,8-テトラヒドロキシ-9,10-アントラキノン;9,10-アントラキノン;及び2-アントラキノンスルホン酸ナトリウムが含まれる。アミド成核剤は米国特許第4,320,209号に開示されている。好ましいアミド類には1-ナフタレンアセトアミド;N-ステアロイル-p-アミノフェノール;メルカプト-n-2-ナフチルアセトアミド;マロンアミド;ニコチンアミド;イソニコチンアミド;ベンズアミド;フタルイミド;サリチルアミド;アントラニルアミド;及び1,8-ナフタルイミドが含まれる。

10

【0034】

任意に、本接着剤組成物は、上記処方と組み合わせる用いることができる充填剤、油類、可塑剤、非晶質ポリ-アルファ-オレフィン類、ワックス類等を含んでもよい。

20

【0035】

本発明の好ましい配合剤は、全組成物を基準にして、約34ないし43重量%の、40dg/分(ASTM1238条件E)以上のメルトインデックスを有するブテン-1ポリマー、例えば、シェル・ケミカル社から入手可能なDP8910PC;7ないし16重量%の、シェル・ケミカル社から入手可能な約6,000のM.W.を有する水素化もしくは部分的に水素化された共役ポリジエン(ブロック)ポリマー又は部分的に水素化されたイソプレン-ブタジエンブロックコポリマー;45ないし55重量%の粘着性付与剤、及び0ないし1重量%の酸化防止剤を用いる。

【0036】

エチレンポリマーという用語は、通常のIV-V族遷移金属のチーグラ-ナッタ触媒により製造されるあらゆるポリエチレンホモポリマー又はあらゆるエチレンと他のオレフィンとのコポリマーを指す。特に、エチレンポリマーは、四塩化アルミニウム又は(ハロゲン化)アルキルアルミニウム助触媒を伴う、任意にハロゲン化マグネシウムで支持されているバナジウム金属化合物、ジルコニウム金属化合物又はハロゲン化チタン(TiCl₄もしくはTiCl₃)により製造される。

30

【0037】

成分の配合は溶融配合技術により行うことができる。処方の成分を一体化する方法が重要である。例えば、ほとんどの場合、成分を有効な配合物に一体化するのに最小量のエネルギーを用いることが望ましい。したがって、好ましい配合方法は、まずポリ-1-ブテンを溶融し、次に液状/半液状ポリマーを添加し、次いで粘着性付与剤、酸化防止剤及び他の充填剤、添加物もしくは改質剤を添加することである。

40

【0038】

【実施例】

本発明を以下の例示態様により説明するが、これらは説明のためにのみ提供されるものであり、本発明の範囲を限定することを意図するものではない。

例示態様

I. 例示態様I

I. A. 接着剤配合物の調製

以下の例示及び比較態様においては、ポリ-1-ブテンコポリマーDP8910PC(約

50

5.5重量%のエチレンを含むブテン-1とエチレンとのコポリマー、シェル・ケミカル社、ヒューストン、TXから入手可能)をまず小シグマブレード・ミキサーの混合ヘッドに添加し、滑らかになるまで45分間混合した。次に、低粘性の液状もしくは半液状エラストマーを添加し、15分間混合した。その後、エスコレッツ1102、C₅型固体粘着性付与樹脂(エクソン・ケミカル社から入手可能)及びイルガノックス1010、フェノール性酸化防止剤(チバ・ガイギーから入手可能)を添加し、さらに20分間混合した。この調製プロセスの間、混合温度は約180℃であり、混合速度は60rpmであった。10ccの窒素パージを混合ヘッド内で用いた。以下の低粘性液状もしくは半液状エラストマー性ポリマーをこの処方において用いた:

- ・エラストマー-Lは約30,000の分子量を有するスチレン-イソブレンジブロックコポリマーである。これはテキサス州ヒューストンのシェル・ケミカル社から入手可能である。このエラストマーの説明は米国特許第5,718,226号に見出すことができる。
- ・ポリマー-R3、分子量40,000のイソブレン-ブタジエンブロックポリマー(クラレイ(Kuraray)から入手可能)。ガラス転移温度は約-95℃であり、比重は0.88g/ccであり、かつ38℃での熔融粘度は約3,200(ポアズ)である。
- ・ポリマー-R2、数平均分子量25,000の水素化イソブレン(エチレン/プロピレン)ポリマー(クラレイから入手可能)。ヨウ素価は約40である。ガラス転移温度は約-59℃である。比重は約0.86g/ccであり、38℃での熔融粘度は約10,000(ポアズ)である。
- ・E1060、非晶質ポリプロピレンポリマー(イーストマン・ケミカルズ(Eastman Chemicals))。
- ・イソレン(ISOLENE)40、分子量40,000の液状イソブレンポリマー(ハードマン社(Hardman, Inc.)から入手可能)。
- ・ポリマー-P、数平均分子量10,000の、ポリスチレン含有率10%の水素化スチレン-イソブレン(スチレン-エチレン/プロピレン)ジブロックコポリマー。
- ・ポリマー-L、数平均分子量6,000の、一端に一級ヒドロキシル官能価を有し、かつ他端にポリイソブレンを有する、部分的に水素化されたイソブレン-ブタジエンブロックポリマー。二重結合等量は約590である。ガラス転移温度は約-60℃である。75℃での正味の粘度は2100cPsである。比重は約0.89g/ccである。スチレン含量はゼロである。ポリイソブレンブロックの分子量は2000である。

【0039】

重量基準での処方を下記表1に示す。

【0040】

【表2】

表1

接着剤配合物の処方

| 処方 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| PB8910PC | 50 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| ポリマー-S | | 15 | | | | | | |
| ポリマー-R3 | | | 15 | | | | | |
| ポリマー-R2 | | | | 15 | | | | |
| E1060 | | | | | 15 | | | |
| イソレン 40 | | | | | | 15 | | |
| ポリマー-P | | | | | | | 15 | |
| ポリマー-L | | | | | | | | 15 |
| エスコレッツ 1102 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| イルガノックス 1010 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

上述の混合プロセスの間、ポリ - 1 - ブテンポリマーと液状 / 半液状低粘性ポリマー（１種類もしくは複数）との相溶性を決定した。液状 / 半液状エラストマーを添加した後、その混合物を観察してポリブチレンと液状ポリマーとの組み合わせが不透明であるか（これは、ポリ - 1 - ブテンとその液状もしくは低粘性ポリマーとが互いに非相溶性であることを示す）、又は透明であるか（これは、その２種類のポリマーが相溶化し得ることを示す）を決定した。表２では、これらの２種類の成分の相溶性が定性的に分析されている。

【 0 0 4 1 】

【 表 3 】

表 2

改質剤の相溶性及び破損の機構

| | 処方 | 相溶性 | 剥離接着力 |
|-----------|----|-----|-------|
| PB 対照 | 1 | + | - |
| ポリマー - S | 2 | - | - |
| ポリマー - R3 | 3 | - | - |
| ポリマー - R2 | 4 | + | + |
| E1060 | 5 | - | 異常 |
| イソレン 40 | 6 | - | + |
| ポリマー - P | 7 | + | + |
| ポリマー - L | 8 | + | + |

+は良好な相溶性、剥離接着を示す。

-は乏しい相溶性、剥離接着を示す。

I . C . 吹付塗布接着研究

混合した後、接着剤を、様々な温度で、PAM600スプレーマチック（Spraymatic）溶融塗布ガンを用いて、3Mによって供給される35.6μmのポリエチレンおむつフィルムのシート上に吹付塗布した。塗布の後、このフィルムと一緒に折り畳んで積層させ、2kgのゴム被覆ローラーで平らに伸ばした。この接着剤積層体を室温で5日間寝かせた。この積層フィルムから約2.5cm幅の細片を切断し、これらの細片を手で引き離すことにより剥離接着力を観察した。表２には、観察されたこの剥離接着力の破損機構の定性的な分析も示されている。

I . D . 結論 - 例示態様 I

表２に見られるように、水素化もしくは部分的に水素化された液状エラストマーは、溶融状態で、ポリブチレンと最も相溶化し得るものである傾向にあった。ポリマー - R2（EP）、ポリマー - P（SEPP）、又はポリマー - L（IEB）を含む接着剤は、粘着性付与樹脂を添加する前にポリブチレンと共に無色透明の配合物を生成することが見出された。ポリマー - S（SI）、E1060（APE）、及びイソレン40（I）を含む接着剤は、全て溶融状態で乳白色の混合物であった。このポリマー - S、E1060、及びイソレン40ベースの接着剤の乳白色性は粘着性付与樹脂を添加した後には半透性になったことに注意するべきである。この粘着性付与剤はこれらの系とポリブチレンとの相溶化剤として作用するものと思われる。

【 0 0 4 2 】

ポリエチレンフィルムに塗布した熱溶融型接着剤の破損機構を検査し、それらの結果も表２に示す。ポリブチレン及び粘着性付与樹脂のみをベースとする対照材料は接着を破壊して極めて容易に剥離することができた。ポリマー - S（SI）及びポリマー - R3（IEB）をベースとする接着剤も同様に破損した。E1060（APP）をベースとする接着剤は極めて異常な結果を生じた。ある試料は接着が破損し、あるものはポリティア（polytear）（基体破損）を生じた。水素化もしくは部分的に水素化された材料（ポリマー - R2、ポリマー - P、及びポリマー - L）をベースとする接着剤は塗布されたときにポリエチレンフィルムを適度に湿らせるものと思われ、剥離させた場合に基体の破損

(ポリティア)を生じた。

II. 例示態様 II

II. A. 接着剤配合物の調製

4種類の接着剤処方の大規模バッチ(14.5kg)を3.8Lシグマブレード・ミキサーで調製した。これらの処方は例示態様Iにおいて用いたものに酷似していた。C₅ベースの粘着性付与剤の代わりに、ハーキュルス・レジンス製の水素化C₉(レガライトR91)粘着性付与樹脂を用いた。

【0043】

混合温度は約180ないし193であった。分解を最小限に止めるため、全ての時間で10cfmの窒素パーズを混合ヘッド内で用いた。まずポリブチレンを混合ヘッドに添加し、滑らかになるまで45分間混合した。続いて、液状ポリマーを添加し、15分間混合した。その後、固体粘着性付与樹脂及び酸化防止剤を添加し、さらに20分混合した。これらの処方を表3に示す。

II. B. 吹付塗布接着研究

接着剤を溶融吹付接着剤塗布ライン上で吹付塗布した。接着剤はDM-90グリッドメルター(Gridmelter)を用いて166ないし180で溶融した。加工用空気はDH-15コンプレッサー/ヒーターを用いて380kPaで193に加熱した。S.S.T.ダイチップ(オリフィス径-0.5mm)を用いて、91.4m/分で移動する15.2cm幅のポリエチレンフィルム(50.8μm)上に13.3cm幅の混合溶融物パターンを溶融噴霧した。形成距離は5.1cmであった。この塗布フィルムに、345kPaのニップ圧力で第2の15.2cm幅のフィルムを積層した。溶融物の汲み出し速度は、接着剤が平方メートル当たり10、5、2.5、1.25、及び0.625グラムの重量で吹き付けられるように制御した。

【0044】

これらの塗布フィルム積層体を塗布の1週間後に試験した。2.54cmの細片に対するT-剥離試験を用いて得られる実際の剥離値を定量化した。クロスヘッドの速度は25.4cm/分であった。処方/塗布重量の各々について少なくとも5つの検体を平均した。

【0045】

【表4】

表3

処方

| 処方 | A | B | C | D |
|--------------|----|----|----|----|
| PBC8910PC | 50 | 35 | 35 | 35 |
| ポリマー-R2 | | 15 | | |
| ポリマー-P | | | 15 | |
| ポリマー-L | | | | 15 |
| レガライト R91 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| イルガノックス 1010 | 1 | 1 | 1 | 1 |

II. C. 結論 - 例示態様 II

表4は製造された19の試料の全ての平均及び初期剥離力を示し、これらの19の試料に関する処理情報を提供する。

【0046】

ポリブチレン及び粘着性付与剤をベースとする対照試料(試料A1、A2、及びA3)が幾つかの塗布重量で剥離値が非常に低いことに注意されたい。液状ブロックポリマーの添加(試料B4-D19)は接着剤の剥離値を改善する。

【0047】

試料B7及びC8は10グラム接着剤/平方メートルで塗布したことが注目される。多量の接着剤は基体を一緒に溶融して融合し、それがポリティアを生じるものと思われる。

【0048】

このデータを塗布重量で割り、表4において比較する。全ての場合において、ポリマー-R2(EP)及びポリマー-L(IEB)はポリマー-P試料及び対照より優れている。より少ない塗布量で、ポリマー-Lは初期及び平均剥離の優れた釣り合いをもたらす-これは低塗布量で最良に作用し、したがって商業用途に最適であるはずである。

【0049】

表4には、得られる剥離値に対する塗布量の効果を示されている。剥離値は塗布量の関数として減少するが、大きな敬意に値する剥離値を非常に少ない塗布重量でポリマー-Lをポリブチレンの改変剤として用いて得ることができる。

【0050】

【表5】

10

表 4

フィルム試料の説明

| フィルム 試料 ID | 接着剤 ID | 接着剤塗布量 (g/平方m) | 初期剥離 (g) | 平均剥離 (g) | 所見 |
|------------------|-----------|-------------------|-------------|-------------|----------------|
| A1 | A | 5 | 15.72 | 8.466 | ポリティア ポリティア |
| A2 | A | 2.5 | 6.577 | 5.887 | |
| A3 | A | 1.25 | 6.907 | 5.558 | |
| B4 | B | 5 | 245.3 | 125.2 | |
| B5 | B | 2.5 | 175.8 | 56.5 | |
| B6 | B | 1.2 | 60.47 | 44.81 | |
| B7 | B | 10 | 696.9 | 734.9 | |
| C8 | C | 10 | 482.9 | 297.4 | |
| C9 | C | 5 | 121.6 | 69.52 | |
| C10 | C | 2.5 | 47.68 | 37.57 | |
| C11 | C | 1.25 | 37.96 | 26.06 | |
| C12 | C | 1.25 | 34.56 | 25.9 | |
| C13 | C | 1.25 | 44.83 | 28.41 | |
| C14 | C | 0.625 | 28.76 | 14.96 | |
| D15 | D | 10 | 372.8 | 194.5 | *, **, *** |
| D16 | D | 5 | 236 | 159.2 | |
| D17 | D | 2.5 | 247.7 | 114.4 | |
| D18 | D | 1.25 | 191.9 | 90.9 | |
| D19 | D | 0.625 | 145.1 | 69.7 | |

20

30

* 全ての帯域において処理温度を11℃増加させたことを示す。

**形成距離を3.8cmに減少させたことを示す。

***ライン速度を183m/分に増加したことを示す。

III. 例示態様III-PIBを含む接着剤との比較

III. A. 接着剤配合物の調製

4種類の溶融型接着剤処方をIII. A. に記述される方法で調製した。これらの処方を表5に示す。

40

【0051】

【表6】

表 5

接着剤処方

| 処方 I D | D | E | F | G |
|-------------------|----|----|------|------|
| PB8910PC | 35 | 35 | 42.5 | 42.5 |
| ポリマー-L | 15 | | 7.5 | |
| エクソン PIB 2200(比較) | | 15 | | 7.5 |
| レガライト R91 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| イルガノックス 1010 | 1 | 1 | 1 | 1 |

10

I I I . B . 吹付塗布接着試験

接着剤を溶融吹付接着剤塗布ライン上で I I . B . に記述される方法で吹付塗布した。接着剤塗布の情報は表 6 に見出すことができる。

【 0 0 5 2 】

これら塗布フィルム積層体を、塗布の 1 週間後に、I I . B . に記述される方法で試験した。各処方 / 塗布重量についての開始点塗布量及び平均塗布量も表 6 に見出すことができる。

【 0 0 5 3 】

【 表 7 】

20

表 6

フィルム試料及び剥離値の説明

| フィルム 試料 I D | 接着剤 I D | 接着剤塗布量 (g/平方m) | 初期剥離 (g) | 平均剥離 (g) | 所見 |
|-------------------|------------|-------------------|-------------|-------------|-------|
| E20 | E | 10 | 45.15 | 24.08 | |
| E21 | E | 5 | 29.96 | 16.25 | |
| E22 | E | 2.5 | 16.87 | 10.39 | |
| E23 | E | 1.25 | 27.88 | 10.06 | |
| E24 | E | 0.625 | 14.9 | 6.857 | * |
| D25 | D | 10 | 373.4 | 165.6 | PT |
| D25 | D | 5 | 323.9 | 112 | PT |
| D27 | D | 2.5 | 228.8 | 81.47 | PT |
| D28 | D | 1.25 | 166.4 | 74.93 | PT |
| D29 | D | 0.625 | 118 | 49.17 | PT, * |
| F30 | F | 10 | 269.5 | 57.65 | PT |
| F31 | F | 5 | 138.5 | 48.37 | PT |
| F32 | F | 2.5 | 147 | 33.41 | |
| F33 | F | 1.25 | 81.52 | 31.33 | |
| F34 | F | 0.625 | 37.13 | 18.71 | * |
| G35 | G | 10 | 242.1 | 35.79 | |
| G36 | G | 5 | 135.1 | 25.18 | |
| G37 | G | 2.5 | 49.95 | 25.48 | |
| G38 | G | 1.25 | 74.13 | 23.14 | |
| G39 | G | 0.625 | 20.91 | 13.31 | * |

P Tは試験中のポリテアを示す。

*全ての帯域において溶融処理温度を11℃増加させ、形成距離を3.8cmに減少させ、かつライン速度を183m/分に増加したことを示す。

I I . C . 例示態様 I I I の結論

表6のデータにより、全ての場合において、ポリマーLを含む処方がP I B 2 2 0 0 ポリマーを含む比較物より優れていたことがわかる。7.5パーセントの改質ポリマーのみを含む系(S及びG)については、ポリマーAによってもたらされる改善は、本発明のポリマーがもたらす初期剥離における利点がP I B ポリマーの135.1に対して僅かに138.1である(しかしながら、平均剥離の相違は25.18に対して48.37である)5グラム/平方メートルの接着剤塗布重量を除いて、相当のものである。15パーセントの改質剤を添加した場合(D及びE)には、ポリマーLの性能上の利点が劇的に示される。初期及び平均剥離値は、全ての塗布重量で、ポリマーLがP I B 2 2 0 0 を大きく上回っている。ポリマーLを用いた場合にはより多くの改質剤を添加したときにより高い剥離値を得ることができ、これはP I B 2 2 0 0 を改質剤として用いた場合には当てはまらない。より多くのP I B を系に添加した場合、剥離接着は低下する。したがって、本発明の接着剤配合物が、ポリイソブチレン含有接着剤配合物と比較して、滑らかな表面のポリエチレンフィルムに対する改善された接着性を有することがわかる。

【0054】

本明細書及び請求の範囲において提供される範囲及び限定は、本発明を特に指摘し、それを明瞭に請求しているものと信じる。しかしながら、実質的に同じ機能を実質的に同じ方

法で発揮して同じ、もしくは実質的に同じ結果が得られる他の範囲及び限定が、本明細書及び請求の範囲によって定義される本発明の範囲内にあるものと意図されることは理解される。

フロントページの続き

- (72)発明者 デイビッド・ロム・ハンセン
アメリカ合衆国、テキサス・７７０８４、ヒューストン、ブルツキングス・ドライブ・１８０１５
- (72)発明者 ラリー・マツカーサー・ケグレイ
アメリカ合衆国、テキサス・７７２７３、リーグ・シティ、エンタープライズ・１８１３
- (72)発明者 デイビッド・リー・シャフアー
アメリカ合衆国、テキサス・７７０８３、ヒューストン、デル・バートン・１４８０７

審査官 森 健一

- (56)参考文献 特開平０８－２０９０９４（ＪＰ，Ａ）
特表昭５８－５０１８６３（ＪＰ，Ａ）

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