



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C09J 163/08, C08G 59/20, 59/34	A1	(11) 国際公開番号 WO98/24861 (43) 国際公開日 1998年6月11日(11.06.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04342 (22) 国際出願日 1997年11月27日(27.11.97) (30) 優先権データ 特願平8/321506 1996年12月2日(02.12.96) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 大塚喜弘(OHTSUKA, Yoshihiro)[JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市玖波4-13-5-305 Hiroshima, (JP) 中尾一徳(NAKAO, Kazunori)[JP/JP] 〒559 大阪府大阪市住之江区南港中3-3 31棟1228 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)		(81) 指定国 CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: HOT-MELT ADHESIVE COMPOSITION WITH EXCELLENT HEAT AND COLD RESISTANCE (54)発明の名称 耐熱性、耐寒性に優れたホットメルト接着剤組成物 (57) Abstract A hot-melt adhesive composition which comprises a modified block copolymer, a paraffin wax having a melting point of 40 to 100 °C, a tackifier, and an antioxidant. The copolymer is obtained by epoxidizing carbon-carbon double bonds of conjugated diene units of a block copolymer having in the molecule at least one polymer block (A) formed mainly from a vinylaromatic compound and at least one polymer block (B) formed mainly from a conjugated diene compound. The modified block copolymer has satisfactory compatibility with the paraffin wax and the tackifier because it has epoxy groups, which are polar, in the molecule. Since the modified block copolymer and the paraffin wax are used in combination as the base, the composition has excellent heat and cold resistance and is highly heat-resistant despite its low melt viscosity.		

本発明は、1分子中にビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック（A）と共役ジエン化合物を主体とする重合ブロック（B）とを有するブロック共重合体の共役ジエン成分の炭素-炭素二重結合をエポキシ化したエポキシ変性ブロック共重合体、融点40～100℃のパラフィンワックス、粘着付与剤及び酸化防止剤を含有するホットメルト接着剤組成物を提供するものである。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、分子内に極性基であるエポキシ基を有しているため、パラフィンワックスおよび粘着付与剤と相溶性が良好である。また、ベースポリマーとしてエポキシ変性ブロック共重合体とパラフィンワックスとを組合わせているので、優れた耐熱性、耐寒性を有し、熔融粘度が低いにもかかわらず、耐熱性が高い。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SN	セネガル
AM	アルメニア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AT	オーストリア	GB	英国	LV	ラトヴィア	TD	チャード
AU	オーストラリア	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
AZ	アゼルバイジャン	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BB	バルバドス	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BE	ベルギー	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GR	ギリシャ	MN	モンゴル	TA	ウクライナ
BG	ブルガリア	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
BJ	ベナン	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CA	カナダ	IS	アイスランド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラヴィア
CF	中央アフリカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CG	コンゴ共和国	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CH	スイス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CI	コートジボワール	KG	キルギス	PT	ポルトガル		
CM	カメルーン	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CN	中国	KR	韓国	RU	ロシア		
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
CY	キプロス	LC	セント・ルシア	SE	スウェーデン		
CZ	チェコ	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
DE	ドイツ	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア		
DK	デンマーク	LR	リベリア	SK	スロバキア		
EE	エストニア	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ		
ES	スペイン						

明 細 書

発明の名称

耐熱性、耐寒性に優れたホットメルト接着剤組成物

技術の分野

本発明は、エポキシ変性した特定構造のブロック共重合体を用いたホットメルト接着剤組成物で、耐熱性、耐寒性に優れたホットメルト接着剤組成物に関する。

背景技術

ホットメルト接着剤は、常温で固形分100%の無溶剤型接着剤であり、使用時に加熱溶融して各種被着体に接着塗布し、冷却して固化させ、接着力を発現させる。このホットメルト接着剤は、無溶媒型であるため環境汚染や火災などの危険が少なく、接着のセットタイムを短縮できることや取扱いが容易であることなど多くの利点を有する。従って、アプリケーションの急速な普及に伴って、製本、包装、木工などの各種分野においても多用されている。

ホットメルト接着剤は、通常、例えば、オレフィン系共重合体等の熱可塑性高分子をベースポリマーとし、粘着付与剤や粘度調整剤として各種ワックス等を添加して構成される。前記ベースポリマーとしては、柔軟性、価格の点から、オレフィン系共重合体の内、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等が汎用されている。また粘着付与剤としては、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂などの天然樹脂及びその誘導体、石油樹脂が多用されている。またワックスとしては、石油系ワックス、石炭などの鉱物系ワックス、低分子量ポリエチレンワックスなどが多用されている。

自動車、包装容器、構造用材料の各分野でも幅広くホットメルト接着剤が使用されているが、極性の少ないオレフィン系共重合体をベースポリマーとした基材やシリコンやワックス等で表面コーティングを施した基材とは、接着性が十分でない。一方、熱可塑性ゴムを用いたホットメルト接着剤は、耐熱性、耐寒性に優れるが、粘度が高く特殊のアプリケーターを用いる必要がある。

通常、ホットメルト接着剤は（１）作業性や基材に対する濡れ性を改善するため熔融粘度が低いこと、（２）高い接着力に加えて、耐寒性、柔軟性が高いこと、（３）高い温度でも接着力を発現させるため耐熱性が高いこと、（４）セットタイムが短いこと、（５）加熱安定性が高いことなど多くの特性が要求される。しかし、熔融粘度を低下させると耐熱性が低下する一方、耐熱性を向上させると熔融粘度が増大するとともに耐寒性、柔軟性が低下する。このようにホットメルト接着剤においては、相反する複数の特性が要求される。これらの特性を両立させるため、構成成分、組成割合などの検討がされているが、耐寒性及び耐熱性を両立させることは困難である。本発明は、耐熱性、耐寒性に優れたホットメルト接着剤組成物を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者は、特定の構造を有するエポキシ変性ブロック共重合体とパラフィンワックス、粘着付与剤及び酸化防止剤を配合した組成物が、上記の問題を解決し得ることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち本発明は、１分子中にビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック（Ａ）と共役ジエン化合物を主体とする重合ブロック（Ｂ）とを有するブロック共重合体の共役ジエン成分の炭素－炭素二重結合をエポキシ化したエポキシ変性ブロック共重合体、融点４０～１００℃のパラフィンワックス、粘着付与剤及び酸化防止剤を含有するホットメルト接着剤組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いるエポキシ変性ブロック共重合体において、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック（A）を構成するビニル芳香族化合物として、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-第三ブチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-メチルスチレン、1, 1-ジフェニルスチレン等が例示でき、これらの中でもスチレンが好ましい。本発明では、これらの1種または2種以上を併用することができる。

また、共役ジエン化合物を主体とする重合ブロック（B）を構成する共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、フェニル-1, 3-ブタジエン等が例示でき、これらの中でもブタジエン、イソプレンが好ましい。本発明ではこれらの1種または2種以上を併用することができる。

本発明のブロック共重合体とは、ビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック（A）と共役ジエン化合物を主体とする重合ブロック（B）とからなり、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合比（重量比）は、5/95～70/30であること、特には10/90～60/40であることが好ましい。また、ブロック共重合体の数平均分子量は、5,000～600,000、特には10,000～500,000の範囲であることが好ましく、分子量分布（重量平均分子量（Mw）/数平均分子量（Mn）比）は、（Mw）/（Mn）=1.0以下であることが好ましい。また、ブロック重合体の分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状あるいはこれらの任意の組合わせのいずれであってもよく、例えば、A-B-A、B-A-A-B、（A-B-）₄Si、A-B-A-B-A等の構造を有するビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック重合体が例示できる。なお、ブロック重合体の共役ジエン化合物の不飽和結合は部分的に水素添加したものであってもよい。

本発明に供するブロック共重合体の製造方法としては、上記構造を有するものであればどのような製造方法もよく、例えば、特公昭40-23798号、特公昭43-17979号、特公昭46-32415号、特公昭56-28925号公報に記載された方法により、リチウム触媒等を用いて不活性溶媒中でビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体を製造することができる。さらに、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報または特開昭59-133203号公報に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加して、部分的に水添したブロック共重合体を合成することができる。

本発明で使用するエポキシ変性ブロック共重合体は、上記ブロック共重合体をエポキシ化して製造する。エポキシ化は、上記ブロック共重合体を不活性溶媒中でヒドロパーオキサイド類、過酢酸などのエポキシ化剤と反応させて行うことができる。エポキシ化剤の量に厳密な規制はなく、それぞれの場合における最適量は、使用する個々のエポキシ化剤や所望されるエポキシ化度、使用する個々のブロック共重合体等の可変要因に応じて選択することができる。

不活性溶媒としては、原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で 사용할 ことができ、過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル類、エステル類などを用いることができる。特に好ましい溶剤は、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、四塩化炭素、クロロホルムである。

エポキシ化反応条件に厳密な制限はなく、用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度領域を適宜選択することができる。例えば、過酢酸を使用する場合は、0～70℃が好ましい。0℃以下では反応が遅く、70℃を越えると過酢酸の分解がおこる。またヒドロパーオキサイドの1例であるターシャリ

ブチルヒドロパーオキシド／モリブデン二酸化物ジアセチルアセテート系では、同じ理由で20～150℃が好ましい。反応化合物の特別な操作は必要なく、例えば混合物を2～10時間攪拌すればよい。

得られたエポキシ変性ブロック共重合体の単離は、適当な方法、例えば貧溶剤で沈殿させる方法、重合体を熱水中に攪拌下に投入し、溶剤を蒸留除去する方法、直接脱溶媒法で行うことができる。

本発明におけるエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量（エポキシ基1g当量を含む化合物のg数）は、0.1規定の臭化水素酸で滴定し、エポキシ当量＝（1,000×エポキシ変性ブロック共重合体の重量（g））／（臭化水素酸の滴定量（ml）×臭化水素酸のファクター）により算出する。

本発明におけるエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、200～5,000、特に250～1,500であることが好ましい。エポキシ当量が200未満であるとエポキシ変性ブロック共重合体の流動性が劣り作業性が悪くなり、エポキシ当量が5,000を越えると接着性が低下する場合がある。

本発明の特徴は、上記エポキシ変性ブロック共重合体とパラフィンワックスとを組み合わせる点にある。パラフィンワックスの融点は、40℃～100℃、好ましくは60～85℃、さらに好ましくは68～80℃である。具体的には、例えば融点68～80℃、好ましくは68～78℃、特に68～76℃のパラフィンワックスを使用することができる。パラフィンワックスの融点が40℃未満では耐熱性が低下する一方、融点が100℃を越えると柔軟性や耐寒性が低下しやすくなる。本発明では、これらの単独または2種類以上組合わせて用いることができる。

また、パラフィンワックスの数平均分子量は、200～660、好ましくは3

00～630、さらに好ましくは400～600である。パラフィンワックスの炭素数は、21～70、好ましくは25～60、特には30～40であることが好ましい。なおパラフィンワックスは、*n*-パラフィンを主成分として含む限り、*i*-パラフィンなどの分岐状成分や環状成分を含有していてもよい。このようなパラフィンワックスを用いると、耐熱接着性を高め、高温でも高い接着強度を発現させることができる。また、作業性や基材に対する濡れ性も高く、柔軟性、耐寒性、熱安定性を損なうこともない。

パラフィンワックスは、ベースポリマーであるエポキシ変性ブロック共重合体100重量部に対し、50～150重量部、好ましくは75～125重量部配合する。50重量部未満では、熔融粘度が高く作業性や基材に対する濡れ性が低下する一方、150重量部を越えると接着強度が低下する。パラフィンワックスの使用量が50～150重量部の場合、十分な接着強度を確保しつつ、常温での接着性を発現を抑制できるとともに、熔融粘度が低く、作業性や濡れ性が良好である。

本発明の組成物は、粘着付与剤を含有する。これにより接着強度が改善され初期接着強度が高められる。粘着付与剤には、テルペン系樹脂、クマロン系樹脂、石油樹脂、水添石油樹脂、スチレン樹脂、フェノール樹脂、ロジン系樹脂などが含まれる。

テルペン系樹脂としては、 α -ピネン、 β -ピネン、ジペンテル、リモネン、ミルセン、ボルニレン、カンフェンなどのテルペン重合体であるテルペン系樹脂や、これらテルペン系樹脂をフェノール類で変性したフェノール変性テルペン系樹脂などが含まれる。

クマロン系樹脂には、例えばクマロンインデン樹脂、フェノール変性クマロンインデン樹脂などが含まれる。

石油樹脂には、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、イン

デン、メチルインデン、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、ベンチレンなどを原料とした脂肪族石油樹脂、脂環族石油樹脂または芳香族石油樹脂、シクロペンタジエンの単独または共重合体などが含まれる。石油樹脂は、炭素数5～9程度の溜分を主成分として用いた重合体であり、水素添加シクロペンタジエン樹脂などのように水素添加された水添石油樹脂も本発明の粘着剤として使用できる。

スチレン系樹脂としては、スチレンを主成分とする低分子量重合体であって、単独重合体の他、スチレンと例えば α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ブタジエンゴムなどとの共重合体などが挙げられる。

フェノール系樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、p-第三ブチルフェノール、p-フェニルフェノールなどのフェノール類と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラールなどのアルデヒド類との反応生成物、ロジン変性フェノール樹脂などが含まれる。

ロジン系樹脂としては、ガムロジン、ウッドロジンなどのロジン及びこれらの誘導体（例えば、不均化ロジン、水素添加ロジン、脱水素ロジン、ロジングリセリンエステル、ロジンペンタエリスリトールエステルなどのロジンエステル、マレイン酸付加物、ロジン金属塩）などが挙げられる。

本発明で使用する粘着付与剤としては、相溶性、接着性の点から石油樹脂、水添石油樹脂であることが好ましい。

本発明で使用する粘着付与剤の軟化点は、80～150℃、好ましくは100～145℃、特には120～140℃であることが好ましい。粘着付与剤の軟化点が80℃未満では、耐熱クリープ性に劣るとともにセットタイムが長くなり易く、150℃を越えると相溶性、耐熱性が低下しやすい。

また、粘着付与剤の使用量は、ベースポリマー100重量部に対して、100～300重量部、特には120～240重量部であることが好ましい。ベースポリマー100重量部に対して、100重量部未満では、初期接着性、耐寒性、セット性が低下する一方、300重量部を越えると凝集力の低下に伴って、接着強

度も低下する。

本発明の組成物は、特に熱安定性を高めるために、酸化防止剤を含有する。使用できる酸化防止剤として、『プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧』

((株)化学工業社1970年発行) P. 147~304、P. 1041~1054にも記載されているものを使用することができる。

例えば、熱可塑性樹脂に一般的に使用される2, 6-ジ第三ブチル-p-クレゾール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、ステアリル-β-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリエチレングリコール、ビス[3-(3-第三ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート、1, 3, 5-トリエチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ第三ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-第三ブチルフェノール)ブタンなどのフェノール系酸化防止剤; フェニル-α-ナフチルアミン、フェニル-β-ナフチルアミン、N-フェニル-N'-シクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミンなどのアミン系酸化防止剤、トリイソデシルホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト等で代表されるリン系酸化防止剤、2, 2'-チオビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)で代表される硫黄含有酸化防止剤、2, 5-ジ第三アミルヒドロキノンで代表されるヒドロキノン酸化防止剤等があげられる。本発明では、特にフェノール系酸化防止剤を使用することが好ましい。

本発明で使用される酸化防止剤は、ベースポリマー 100 重量部に対して 5 ～ 15 重量部添加することが好ましい。これらの酸化防止剤の添加量が、ベースポリマー 100 重量部に対して 5 重量部未満だと、熱劣化、加熱安定性が改善されず、ベースポリマー 100 重量部に対して 15 重量部を越えると耐熱クリープ性を損ない、また経済的にもコストが高くなり好ましくない。また、これらの酸化防止剤は、単独でも 2 種以上組合せて使用してもよい。

さらに、本発明のホットメルト接着剤には、本発明の目的を損なわない範囲で他の添加剤、例えば、滑剤、顔料、染料、無機物充填剤、香料、紫外線吸収剤、オイル等を添加することができる。

また、本発明のホットメルト接着剤には、本発明の目的を損なわない範囲で、更にオレフィン系共重合体を添加することもできる。オレフィン系共重合体としては高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、エチレンとその他の α -オレフィンとの共重合体；ポリプロピレン、プロピレンとその他の α -オレフィンとの共重合体；ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン-1 などのポリオレフィンまたはオリゴマー；エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴム、ブタジエンゴム、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。これらの重合体は、それぞれ単独で含有させてもよく、または 2 種以上を併用してもよい。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、180℃加熱時の溶融粘度が 500 ～ 3,500 c p s であることが好ましい。3,500 c p s を超えると作業性が劣る一方、500 c p s より低いと耐熱性および耐寒性のバランスを満たすことが困難である。

本発明のホットメルト接着剤組成物は、慣用の方法、例えば、各成分を加熱溶

融混合することにより製造することができる。加熱溶融混合は、通常、常圧で行う場合が多いが、加圧、減圧化で行ってもよい。加熱溶融混合は、高融点成分により影響を受ける場合があるが、通常、70～300℃、好ましくは80～250℃程度の範囲で行う。加熱溶融混合するための装置は、加熱および混合が可能である限り限定されない。通常、攪拌機付きのタンクを使用することが多い。また、インテンシブミキサー、バンバリーミキサー、スーパーミキサー、ヘンシェルミキサーなどを使用することができる。また、ホットメルト接着剤組成物の各成分をスクリーを備えた押出機により加熱溶融混合し、そのままホットメルト接着剤組成物となる。また、加熱溶融混合した組成物を金型より押し出し冷却し、ペレット状、棒状、ヒモ状などの所望の形状のホットメルト接着剤とすることができる。更に、ペレット状、フィルム状、テープ状、ひも状のホットメルト接着剤を、公知の方法で粉末化して粉末状ホットメルト接着剤とすることもできる。

本発明のホットメルト接着剤組成物からなるホットメルト接着剤は、加熱溶融し、ノズルタイプまたはローラータイプのコーター等のホットメルト接着機で被接着体に塗工冷却して接着に用いる。またフィルム状や粉末化したホットメルト接着剤を、被接着体間に挟み込んでヒートプレス接着して使用することもできる。

実施例

以下、実施例により、本発明をさらに説明するが、これに限定されるものではない。以下記載において部及び％はそれぞれの重量部および重量％を意味する。

〔実施例1〕

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器に、ポリスチレンーポリイソブレンーポリスチレンのブロック共重合体（日本合成ゴム（株）製、商品名「SIS5000P」、スチレン含有量16重量％）300g、酢酸エチル900gを仕込み溶解させた。ついで過酢酸の30重量％酢酸エチル溶液

93 gを連続滴下し、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は920であった。このエポキシ変性ブロック共重合体30重量部、脂肪族石油樹脂40重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-135」、軟化点135℃）、パラフィンワックス30重量部（日本せいらう（株）製「パラフィンHNP-9」、融点75℃）、酸化防止剤2.0重量部（チバガイギー（株）製「Irganox 1010」、フェノール系、）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で熔融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

〔実施例2〕

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器に、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンのブロック共重合体（シェル化学（株）製、商品名「クレイトンD1107」、スチレン含有量14重量%）300 g、酢酸エチル900 gを仕込み溶解させた。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液285 gを連続滴下し、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、320であった。このエポキシ変性ブロック共重合体20重量部、脂肪族石油樹脂60重量部（荒川化学（株）製「アルコンP-140」、軟化点140℃）、パラフィンワックス20重量部（日本せいらう（株）製「パラフィン155F」、融点69℃）、酸化防止剤3.0重量部（チバガイギー（株）製「Irganox 1010」）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で熔融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

[実施例 3]

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器に、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンのブロック共重合体（シェル化学（株）製、商品名「クレイトンD1112」、スチレン含有量15重量%）300g、酢酸エチル900gを仕込み溶解させた。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液190gを連続滴下し、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、470であった。このエポキシ変性ブロック共重合体30重量部、脂肪族石油樹脂30重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-90」、軟化点90℃）、パラフィンワックス40重量部（日本せいらう（株）製「パラフィン155F」）、酸化防止剤1.5重量部（チバガイギー（株）製「Irganox1010」）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で熔融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

[実施例 4]

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器に、ポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンのブロック共重合体（シェル化学（株）製、商品名「クレイトンD1117」、スチレン含有量17重量%）300g、酢酸エチル900gを仕込み溶解した。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液95gを連続滴下し、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、941であった。このエポキシ変性ブロック共重合体40重量部、脂肪族石油樹脂40重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-115」、軟化点115℃）、パラフィンワックス20重量部（日本

せいらう（株）製「パラフィンHNP-9」）、酸化防止剤6重量部（チバガイギー（株）製「Irganox 1010」）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で溶融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

〔比較例1〕

ポリスチレン-イソプレンエン-ポリスチレンのブロック共重合体30重量部（日本合成ゴム（株）製、商品名「SIS5000P」）、脂肪族石油樹脂40重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-135」）、パラフィンワックス30重量部（日本せいらう（株）製「パラフィンHNP-9」）、酸化防止剤2.0重量部（チバガイギー（株）製「Irganox 1010」）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で溶融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

〔比較例2〕

エチレン-酢酸ビニル共重合体35重量部（東ソー（株）「ウルトラセン680」、 $VAc = 24\%$ 、 $MI = 160$ ）、脂肪族石油樹脂40重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-135」）、パラフィンワックス25重量部（日本せいらう（株）製「パラフィンHNP-9」）、酸化防止剤2.0重量部（旭電化（株）製「アデカスタブHP-10」、フェノール系）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度100～120℃で溶融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

〔比較例3〕

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレンのブロック共重合体（日本合成ゴム（株）製、商品名「TR-2000」、スチレン含有量40重量%）300g、酢酸エチル

900 gを仕込み溶解させた。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液169 gを連続滴下し、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、470であった。このエポキシ変性ブロック共重合体30重量部、脂肪族石油樹脂40重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-135」）、プロセスオイル20重量部（シェル化学（株）製、商品名「シェルフレックス371N」、液状）、酸化防止剤2.0重量部（旭電化（株）製「アデカスタブAO-412S」）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で溶融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

[比較例4]

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレンのブロック共重合体（日本合成ゴム（株）製、商品名「SIS5000P」）300 g、酢酸エチル900 gを仕込み溶解させた。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液93 gを連続滴下し、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、920であった。このエポキシ変性ブロック共重合体30重量部、二塩基酸変性ロジンエステル10重量部（理化ハーキュレス（株）製、商品名「ペンタリン255」、軟化点161℃）、パラフィンワックス60重量部（日本せいろう（株）製「パラフィン140F」、融点61℃）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で溶融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

〔比較例 5〕

攪拌機、還流冷却管、および温度計を備えたジャケット付反応器にポリスチレンーポリイソプレンーポリスチレンのブロック共重合体（シェル化学（株）製、商品名「クレイトンD1112」）300 g、酢酸エチル900 gを仕込み溶解させた。ついで過酢酸の30重量%酢酸エチル溶液285 gを連続滴下させ、攪拌下40℃で3時間エポキシ化反応を行った。反応液を常温に戻して反応器より取り出し、多量のメタノールを加えて重合体を析出させ、濾別後水洗、乾燥し、エポキシ変性ブロック共重合体を得た。得られたエポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量は、320であった。このエポキシ変性ブロック共重合体20重量部、脂肪族石油樹脂75重量部（荒川化学（株）製「アルコンM-100」、軟化点100℃）、ポリエチレンワックス5重量部、（ヤスハラケミカル（株）製「ネオワックスL」、軟化点110℃）、酸化防止剤6.0重量部（チバガイギー（株）製「Irganox 1010」）をニーダー装置を用いて、硬化反応が生じない温度140～180℃で熔融混合することによりホットメルト接着剤組成物を得た。

上記実施例1～4および比較例1～5で得られたホットメルト接着剤組成物について、以下の項目を行った。結果を表-1、表-2に示す。

測定項目および測定条件：

（1）熱熔融状態

温度180℃での熱熔融性を下記の基準で評価した。

○：十分に相溶し相分離が発生しない。

△：相分離が若干生じる。

×：相溶しない。

（2）熔融粘度（cps／180℃）

（3）オープンタイム

ホットメルト接着剤組成物を、塗布温度180±2℃、塗布量3 g／mの条件

で、Kライナーの段ボールBフルート（ 220 g/m^2 ）に線状に塗布した。接着剤組成物を塗布してからの経過時間を変えて段ボールをはりあわせ、荷重 2 kg で、2秒間圧縮し剥離させた。この操作を5個の試験片について行い、4個以上の試験片で、材料破壊率が80%以上となるまでの時間をオープンタイムとした。

（4）セットタイム

ホットメルト接着剤組成物を、塗布温度 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 、塗布量 3 g/m の条件で、Kライナーの段ボールBフルート（ 220 g/m^2 ）に線状に塗布し、オープンタイム2秒で、段ボールをはりあわせ、荷重 2 kg で圧縮することにより5個の試験片を作製した。圧縮からの経過時間を変えて、剥離したとき、5個の試験片のうち4個以上の試験片で材料破壊率が80%以上となるまでの時間をセットタイムとした。

（5）耐熱温度

ホットメルト接着剤組成物を、塗布温度 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 、塗布量 3 g/m の条件で、クラフト紙に幅 2.5 mm の線状に塗布し、オープンタイム2秒でクラフト紙とはりあわせ、荷重 2 kg で2秒間圧縮して試験片を作製した。この操作を繰り返し、5個の試験片を作製した。

試験片を12時間以上室温で放置した後、 40°C の恒温槽内で20分間放置した後、試験片のうち、一方の紙に $100\text{ gf}/25\text{ mm}$ の荷重を作用させ、昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温したとき、接着剤層が破壊してクラフト紙が落下した温度を耐熱温度とした。なお、表中の数値は、5個の試験片の平均値である。

（6）耐寒性

ホットメルト接着剤組成物を、塗布温度 $180 \pm 2^\circ\text{C}$ 、塗布量 3 g/m の条件で、クラフト紙に幅 2.5 mm の線状に塗布し、オープンタイム2秒でクラフト紙とはりあわせ、荷重 2 kg で2秒間圧縮して試験片を作製した。この操作を繰り返し、5個の試験片を作製した。

試験片を12時間以上室温で放置した後、試験片を -20°C 雰囲気中に1時間放置し、4個以上の試験片で、材料破壊率が50%以上となるものを○とした。

(7) 熱安定性

ホットメルト接着剤組成物を容器（100ml）に入れ、180℃の温度で72時間加熱し、炭化物の生成、相分離の発生を下記の基準で評価した。

○：炭化物及び相分離が発生しない。

△：炭化物及び相分離が若干生じる。

×：炭化物及び相分離の発生が著しい。

表-1

測定項目	実 施 例			
	1	2	3	4
熱溶解状態	○	○	○	○
溶解粘度	1750	850	550	2850
オープンタイム	24秒	3秒	2秒	30秒
セットタイム	5秒	1秒	1秒	7秒
耐熱温度	81℃	74℃	72℃	83℃
耐寒性	○	○	○	○
熱安定性	○	○	○	○

表-2

測定項目	比 較 例				
	1	2	3	4	5
熱溶解状態	×	○	○	○	△
溶解粘度	—	1300	8800	120	9600
オープンタイム	—	8秒	50秒	1秒	1秒
セットタイム	—	3秒	25秒	1秒	1秒
耐熱温度	—	71℃	48℃	70℃	65℃
耐寒性	—	×	○	×	×
熱安定性	—	○	○	×	○

産業上の利用可能性

本発明のホットメルト接着剤組成物は、分子内に極性基であるエポキシ基を有しているため、パラフィンワックスおよび粘着付与剤と相溶性が良好である。また、ベースポリマーであるエポキシ変性ブロック共重合体とパラフィンワックス

とを組合わせているので、優れた耐熱性、耐寒性を有する。また、熔融粘度が低いにもかかわらず耐熱性が高い。粘着付与剤として特に石油樹脂を用いると、接着強度、耐熱性、セット性の高いホットメルト接着剤組成物が得られる。

請求の範囲

1. 1分子中にビニル芳香族化合物を主体とする重合体ブロック（A）と共役ジエン化合物を主体とする重合ブロック（B）とを有するブロック共重合体の共役ジエン成分の炭素－炭素二重結合をエポキシ化したエポキシ変性ブロック共重合体、融点40～100℃のパラフィンワックス、粘着付与剤及び酸化防止剤を含有するホットメルト接着剤組成物。
2. エポキシ変性ブロック共重合体のエポキシ当量が、200～5,000である請求項1記載のホットメルト接着剤組成物。
3. エポキシ変性ブロック共重合体100重量部に対し、数平均分子量200～660のパラフィンワックスを50～150重量部含有させたことを特徴とする請求項1または2記載のホットメルト接着剤組成物。
4. エポキシ変性ブロック共重合体100重量部に対し、軟化点が80～150℃である粘着付与剤を100～300重量部含有させたことを特徴とする請求項1～3記載のホットメルト接着剤組成物。
5. 粘着付与剤が、水添石油樹脂または石油樹脂であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載のホットメルト接着剤組成物。
6. エポキシ変性ブロック共重合体100重量部に対し、酸化防止剤5～15重量部を含有させたことを特徴とする請求項1～5のいずれかに1項記載のホットメルト接着剤組成物。
7. 酸化防止剤が、フェノール系酸化防止剤である請求項1～6のいずれか1項記載のホットメルト接着剤組成物
8. エポキシ当量200～5,000のエポキシ変性ブロック共重合体100重量部に対し、融点40～100℃のパラフィンワックス50～150重量部、水添石油樹脂100～300重量部及び酸化防止剤5～15重量部を含有するホットメルト接着剤組成物。
9. 180℃における溶融粘度が500～3,500cpsであることを

特徴とする請求項1記載のホットメルト接着剤組成物。

10. エポキシ変性ブロック共重合体、パラフィンワックス、粘着付与剤及び酸化防止剤を含有し、180℃における溶融粘度が500～3,500cpsであるホットメルト接着剤組成物を、塗布温度180℃、塗布量3g/mの条件でクラフト紙に線上に塗布して紙基材を荷重2kgで2秒圧着した試験片のうち一方のクラフト紙に100gf/25mmの荷重を作用させて昇温したとき、一方のクラフト紙が脱落する耐熱温度が65～85℃であるホットメルト接着剤組成物。

11. エポキシ変性ブロック共重合体、パラフィンワックス、粘着付与剤、及び酸化防止剤を含み、180℃における溶融粘度が500～3,500cpsであるホットメルト接着剤組成物を、塗布温度180℃、塗布量3g/mの条件で、クラフト紙に線上に塗布して荷重2kgで2秒圧着した試験片を-20℃雰囲気中に1時間養生させ、-20℃雰囲気中でクラフト紙を剥がし、紙面が材破しているホットメルト接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP 97/04342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C09J163/08, C08G59/20, C08G59/34

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)

Int. Cl⁶ C09J163/00-10, C08G59/20-38

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

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.
X	JP, 8-311426, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), November 26, 1996 (26. 11. 96), Claims; Par. Nos. (0015), (0019) to (0027) (Family: none)	1 - 11
A	JP, 8-73521, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), March 19, 1996 (19. 03. 96), Claims (Family: none)	1 - 11
A	JP, 8-81616, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), March 26, 1996 (26. 03. 96), Claims (Family: none)	1 - 11



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 document 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

February 13, 1998 (13. 02. 98)

Date of mailing of the international search report

February 24, 1998 (24. 02. 98)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁶ C09J163/08, C08G59/20, C08G59/34		
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 (IPC)) Int. Cl ⁶ C09J163/00-10, C08G59/20-38		
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		
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*	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 請求の範囲の番号
X	J P, 8-311426, A (ダイセル化学工業株式会社), 26.11月.1996 (26.11.96), 特許請求の範囲、【0015】欄及び【0019】～【0027】欄 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 8-73521, A (ダイセル化学工業株式会社), 19.3月.1996 (19.03.96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	J P, 8-81616, A (ダイセル化学工業株式会社), 26.3月.1996 (26.03.96), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
☐ 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 「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」 先行文献ではあるが、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 13.02.98	国際調査報告の発送日 24.02.08	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 小林 均	4 J 8016 印
電話番号 03-3581-1101 内線 3458		