

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4643142号
(P4643142)

(45) 発行日 平成23年3月2日 (2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日 (2010.12.10)

(51) Int. Cl.

F I

B 4 2 C 5/02 (2006.01)

B 4 2 C 9/00 (2006.01)

B 4 2 C 11/06 (2006.01)

B 4 2 C 5/02

B 4 2 C 9/00

B 4 2 C 11/06

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-537940 (P2003-537940)	(73) 特許権者	590000824
(86) (22) 出願日	平成14年10月21日 (2002.10.21)		ナショナル スターチ アンド ケミカル
(65) 公表番号	特表2005-506916 (P2005-506916A)		インベストメント ホールディング コーポレーション
(43) 公表日	平成17年3月10日 (2005.3.10)		アメリカ合衆国, デラウェア 19720
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/033655		, ニューキャッスル, ユニケマ ブールバード 1000
(87) 国際公開番号	W02003/035408	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成15年5月1日 (2003.5.1)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成17年10月20日 (2005.10.20)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	10/000,763		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成13年10月24日 (2001.10.24)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108110
			弁理士 日野 あけみ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 製本方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ハードカバー本の丸み出し工程を改良する方法であって、本のブロックの表面に、共有結合による架橋を形成し得る硬化性ホットメルトをプライマー層として塗布するステップ、前記プライマー層に熱可塑性ホットメルトを塗布してカバー材を貼付するステップ、及び該本に対して丸み出し加工を行うステップ、を含む方法。

【請求項 2】

該硬化性ホットメルトが水分硬化性ホットメルトであることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

該熱可塑性ホットメルトがエチレン酢酸ビニルであることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

製本する方法であって、共有結合による架橋を形成し得る硬化性ホットメルトを本のブロックにプライマーとして塗布するステップ、前記硬化性ホットメルトに熱可塑性ホットメルトを塗布するステップ、及びカバー材を貼付するステップ、を含む方法。

【請求項 5】

該硬化性ホットメルトが水分硬化性ホットメルトであることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

該熱可塑性ホットメルトがエチレン酢酸ビニルであることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

本がハードカバー本であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 8】

本がソフトカバー本であることを特徴とする請求項 4 に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の方法によって製造された本。

【請求項 10】

請求項 8 に記載の方法によって製造された本。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、製本方法に関する。詳しくは、本発明は、例えば、ハードカバー本の丸み出しプロセスを改良するための、本のブロックのプライマーとして硬化性ホットメルト接着剤を用いることに関する。本発明は、そのようなプライマーを用いて製造される、ハードカバー本とソフトカバー本の両方を含む製品にも関する。

【背景技術】

【0002】

近年、製本、出版及び印刷業界で、そしてグラフィック・アートの分野一般で、製本プロセスに使用できる改良された接着組成物の開発に対して大きな関心が集まっている。

20

【0003】

表紙貼り (casemaking) とは、ケース又はカバー、すなわち、堅い表紙で製本した本の外側の覆い、の作成を指す。このプロセスで、本の外側カバーを構成する材料が製本用板紙に接着されて「ハード」カバーを形成する。普通、カバーとなる材料がコンベヤーに沿って送られ、その間に製本用板紙と接着剤を塗布されたカバー材料とが合わせられる。余ったカバー材料は「折り返し」と呼ばれる二段階プロセスで製本用板紙に折り返され、そのプロセスでは、側部が最初に折り返され、端部が次に折り返されて端部が側部に重ねられるか、又は端部が最初に折り返され、側部が次に折り返される。

【0004】

30

製本プロセスでは、いくつかの「折り丁 (signatures)」、すなわち、紙のシート、を積み重ねて本のブロックを形成し、それをクランプで確保する。次に本のブロックは背部分を切断して、積み重ねプロセスで生じた折り畳み部分を除去する。次に、本の背に背のりが塗布される。背のりは、ホットメルト接着剤、水性接着剤又は反応性ホットメルト接着剤である。所望により、のりを塗布する前にプライマーを背に塗布してもよい。プライマーの目的は、背のりが背によく付着するようにすることである。背のりを塗布したら、カバー材料を本ブロックに取り付けて製本された本ができあがる。

【0005】

ハードカバー本の場合、普通、製本された本のブロックは次に、仕上がり本の背に丸みを出す通常の丸み出しプロセスで処理される。反応性ホットメルト接着剤で製本された本にオフラインで丸み出しする場合の難点の一つは、いったん硬化した接着剤を軟化させるにはかなりの量の熱が必要であるということである。反応性ホットメルト接着剤が硬化する前にオンラインで本に丸み出しをする場合、接着剤が冷却して結晶化するのがゆっくりしているために丸みをつけた形を保持するのが難しいということがある。

40

【0006】

くるみ (casing-in) プロセスでは、丸みをつけた本のブロックは、本のブロックの端シートの外側に接着剤をコーティングし、カバーを端シートに接着させることによって、ハードカバー本のカバー (ケース) の内側に重ねられる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 7 】

したがって、製本された本にオンライン又はオフラインで丸み出しする製本プロセスで用いることができる、余分な熱を必要とせず、丸みが崩れてしまう (round relaxing) 危険もないシステムがこの業界で必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明は改良された製本方法を提供する。

本発明の1つの様態は、ハードカバー本の丸み出しプロセスを改良する方法に向けられ、硬化性のホットメルトを本のブロックへのプライマーとして用いることを特徴とする。本はその後、オンライン又はオフラインで、通常の丸み出しプロセスで処理することができ、余分な熱を使用する必要もなく、丸みが崩れる危険もない。本発明の実施において使用する好ましい硬化性ホットメルトは反応性ホットメルトである。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の別の様態は、ソフトカバー本を製本するための改良されたプロセスに向けられ、反応性ホットメルトを本のブロックへのプライマーとして用いることを特徴とする。次に、通常の熱可塑性ホットメルトを反応性ホットメルトの上に塗布した後にカバー材料を取り付ける。ソフトカバー本の製造で用いた場合、反応性ホットメルトのプライマーは接着性と耐熱性を向上させ、熱可塑性接着剤は反応性ホットメルトのみを用いたシステムに比べて、初期のページの引っ張り強度を高め、かつ全体としての接着剤コストを低減させる。

20

【 0 0 1 0 】

本発明のさらに別の様態は、製本された本、ハードカバー本とソフトカバー本の両方、に向けられており、本のブロックの、少なくともその一面に反応性ホットメルトの層と熱可塑性ホットメルトの層が塗布されることを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

ここで引用される全ての参考文献の開示は、その全体が参照によって本明細書に取り込まれる。

【 0 0 1 2 】

本発明は、製本で使用するのに適した接着剤システムに向けられている。本発明の実施では、硬化性接着剤、好ましくは反応性ホットメルト接着剤が本のブロックへのプライマーとして用いられる。次に、通常の熱可塑性ホットメルトが反応性ホットメルトの上に塗布された後にカバー部材が取り付けられる。

30

【 0 0 1 3 】

反応性ホットメルト・プライマーは硬化して耐久性のある結合を形成し、柔軟な本の背を提供することが見出された。熱可塑性ホットメルトが接着剤層の大部分を構成し、本をオフラインでハードカバー本の丸み出しプロセスで処理することを可能にする。

【 0 0 1 4 】

当業者には周知のように、反応性ホットメルトで製本された本の丸み出しをオフラインでする場合の困難の一つは、いったん硬化した接着剤を軟化させるためにかなりの量の熱が必要であるということである。反応性ホットメルトをプライマーとしてのみ用いることでこの困難は除かれるということが見出された。

40

【 0 0 1 5 】

接着剤が硬化する前に本をオンラインで丸み出しするというやり方にも難点があり、特に接着剤が冷却して結晶化するのがゆっくりしているために丸みを出した形を保持するのが難しいということは当業者に公知である。本発明の実施で用いられる熱可塑性接着剤は急速に結晶化し、丸みを出した形を保持することが見出された。さらに、反応性ホットメルトと熱可塑性ホットメルトの間で接着剤の界面でわずかに起こる架橋が本の背の耐久性をさらに高める。

【 0 0 1 6 】

50

本発明は、プライマー成分としての硬化性ホットメルト、最も好ましくは水分硬化性ホットメルト、の使用及び背のり成分として熱可塑性ホットメルトの使用を必要とする。プライマー（硬化性ホットメルト）及び背のり（熱可塑性ホットメルト）の塗布は、通常、ローラーによって行われる。あるいはまた、当業者には理解されるように、接着剤は当業者に公知のあらゆる方法で基板に塗布することもでき、例えば、それだけに限定されないが、スロット塗布、旋回散布、押し出し、噴霧スプレー、グラビア印刷（パタンホイールトランスファー）及びスクリーン印刷、などの方法で塗布できる。

【 0 0 1 7 】

本発明の実施では、プライマー・コートは1平方メートルあたり約1～約10グラムという量で塗布される。熱可塑性トップコートは、直接プライマー層に塗布されるか、プレ
10
コーティングされた紙を積層することによって塗布される。トップコートの量は1平方メートルあたり約50～約100グラムである。プライマー・コートの成分はトップコートの成分と反応するものであることが好ましい。本発明の実施で使用するのに好ましいトップコートはエチレン酢酸ビニルをベースとする接着剤である。

【 0 0 1 8 】

本発明の実施で使用できるいろいろなタイプの硬化性ホットメルト及び熱可塑性ホットメルトについて以下で述べる。

【 0 0 1 9 】

プライマー

本発明の実施で 사용할 ことができる硬化性ホットメルト接着剤は、照射硬化性ホット
20
メルト接着剤と反応性（すなわち、水分硬化性）ホットメルト接着剤の両方を含む。本明細書では、「硬化性」という用語は、共有結合による架橋を形成できるという通常の意味で用いられる。硬化性ホットメルト接着剤では、架橋はその組成によっていろいろなメカニズムで起こる、例えば、UV照射への曝露又は水分への曝露によって起こる。照射硬化性ホットメルト接着剤では、架橋は化学線（actinic）及び/又は電離放射線への曝露で起こる。本明細書では、「放射線」という用語は、紫外線などの化学作用をする放射線と、電子や強く加速された原子核粒子、例えば中性子やアルファ粒子、等の放出で生ずる電離放射線を含むように用いられる。反応性ホットメルトポリウレタン接着剤は、架橋して丈夫で弾力的な接着剤を形成する硬化を起こすためには、基板又は雰囲気から得られる水分の存在が必要である。反応性ホットメルト接着剤はポリウレタンホットメルトとも呼ばれ
30
、プライマーとして用いるのに好ましい。

【 0 0 2 0 】

本発明の実施で使用される硬化性ホットメルト接着剤は、感圧性又は半感圧性であることが望ましい。本明細書で用いる場合、「感圧性接着剤」という用語は、わずかな圧力の印加によってほとんどの基板に瞬間的に付着し、恒久的に付着したままている粘弾性物質を指す。ポリマーは、それ自体で感圧性接着剤の性質を有している場合又は粘着性付与剤、可塑剤又はその他の添加剤と混合することによって感圧性接着剤として機能する場合、この用語の意味で感圧性接着剤である。半感圧性接着剤とは、基板に恒久的に付着するのに十分な付着性を一時的に有するものである。この時間が過ぎても接着剤は恒久的な接着性を有するが、強い結合を作り出すには十分でない。半感圧性接着剤は普通、レギュラー
40
・ホットメルトとして用いられる。すなわち、結合は、接着剤がまだ熔融状態にある間になされる。結合可能な付着性が固化段階の間ずっと続いているために、広いプロセス範囲にわたって結合する機会が生まれる。真の感圧接着剤と異なり、このタイプの接着剤をコーティングしても、それにより後で結合を作り出すことはできない。

【 0 0 2 1 】

ポリウレタンホットメルト接着剤は、イソシアネート末端ポリウレタンポリマーから成り、これはしばしば「プレポリマー」と呼ばれ、表面又は水分と反応して鎖伸長して第二のポリウレタンポリマーを形成する。

【 0 0 2 2 】

熱すると液体状態になり冷却すると固体状態になることを繰り返すことができる通常の
50

ホットメルト接着剤と異なり、反応性ホットメルトは周囲の水分の存在下で塗布されると固体の「硬化した」形に不可逆的な化学反応を起こす。

【 0 0 2 3 】

ウレタンプレポリマーはポリウレタンホットメルト接着剤組成物を製造するのに通常用いられるものである。2つ以上のイソシアネート基を含む適当な化合物を用いてウレタンプレポリマーを調製することができる。普通、約5～約75質量部のイソシアネートが用いられる。

【 0 0 2 4 】

本発明を実施するのに用いることができる有機ポリイソシアネートとしては、アルキレンジイソシアネート、シクロアルキレンジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート及び脂肪族-芳香族ジイソシアネートなどがあげられる。適当なイソシアネートを含む化合物の例としては、以下に限定されないが、エチレンジイソシアネート、エチリレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、シクロペンチレン-1,3-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1,4-ナフチレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ジクロロヘキサメチレンジイソシアネート、フルフリリレンジイソシアネート、1-クロロベンゼン-2,4-ジイソシアネート、4,4',4''-トリイソシアナトトリフェニルメタン、1,3,5-トリイソシアナトベンゼン、2,4,6-トリイソシアナトトルエン、4,4'-ジメチルジフェニルメタン-2,2',5,5'-テトライソシアネートなどがあげられる。これらの化合物は商業的に入手できるが、このような化合物を合成する方法も当業者には周知である。好ましいイソシアネート含有化合物としては、メチレンビスフェニルジイソシアネート(MDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)及びトルエンジイソシアネート(TDI)などがあげられる。

【 0 0 2 5 】

最も普通には、プレポリマーはポリイソシアネートとポリオールとの縮合重合、最も好ましくはジイソシアネートとジオールの重合によって調製される。用いられるポリオールとしては、ポリヒドロキシエーテル(置換又は非置換ポリアルキレンエーテルグリコール又はポリヒドロキシポリアルキレンエーテル)、ポリヒドロキシポリエステル、ポリオールのエチレン又はプロピレンオキシド付加物及びグリセロールのモノ置換エステル並びにそれらの混合物があげられる。ポリオールは、普通、約1～約70質量部という量で用いられる。

【 0 0 2 6 】

ポリエーテルポリオールの例には、直鎖及び/又は枝分かれポリエーテルで複数のエーテル結合と少なくとも2つのヒドロキシル基を有し、ヒドロキシル基以外に官能基を実質的に含まないものが含まれる。ポリエーテルポリオールの例としては、ポリオキシアルキレンポリオール、例えば、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリブチレングリコールなどがあげられる。さらに、ポリオキシアルキレンポリオールのホモポリマーやコポリマーも用いることができる。ポリオキシアルキレンポリオールの特に好ましいコポリマーとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、2-エチルヘキサジオール-1,3、グリセリン、1,2,6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン及びエタノールアミンから成る群から選択された少なくとも1つの化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びブチレンオキシドから成る群から選択された少なくとも1つの化合物との付加物があげられる。

【 0 0 2 7 】

いくつかの適当なポリオールが商業的に入手できる。例としては、CP 4701 (Dow Chemicals)、Niax 11-34 (Union Carbide Corp)、Desmophen 3900 (Bayer)、Propylan M12 (Lankro Chemicals)、Highflex 303 (Daiichi Kogyo Seiyaku K.K)及びDaitocel T 32-75 (ICI)などがある。「ポリマーポリオール」も適当である、すなわち、ある比率のビニルモノマーを含み、その場で重合されたグラフトポリオール、例えば、Niax 34-28、などである。

【 0 0 2 8 】

ポリエステルポリオールは、1以上の2～15炭素原子を有する多価アルコールと1以上の2～14炭素原子を有するポリカルボン酸との縮合で形成される。適当な多価アルコールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、例えば、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコールなど、グリセロール、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、1,4,6-オクタントリオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ドデカンジオール、オクタンジオール、クロロペンタンジオール、グリセロールモノアリルエーテル、グリセロールモノエチルエーテル、ジエチレングリコール、2-エチルヘキサンジオール-1,4、シクロヘキサンジオール-1,4、1,2,6-ヘキサントリオール、1,3,5-ヘキサントリオール、1,3-ビス-(2-ヒドロキシエトキシ)プロパンなどがあげられる。ポリカルボン酸の例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラクロロフタル酸、マレイン酸、ドデシルマレイン酸、オクタデシルマレイン酸、フマル酸、アコニット酸、トリメリット酸、トリカルバリル酸、3,3'-チオジプロピオン酸、コハク酸、アジピン酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸、3-メチル-3,5-シクロヘキサジエン-1,2-ジカルボン酸並びに対応する酸無水物、酸塩化物及び酸エステル、例えば、無水フタル酸、塩化フタロイル及びフタル酸ジメチルエステルなどがあげられる。好ましいポリカルボン酸は、14以下の炭素原子を含む脂肪族及び脂環式ジカルボン酸及び14以下の炭素原子を含む芳香族ジカルボン酸である。

【 0 0 2 9 】

さらに、ウレタンプレポリマーはポリイソシアネートとポリアミノ又はポリメルカプト含有化合物、例えば、ジアミノポリプロピレングリコール又はジアミノポリエチレングリコール又はポリチオエーテル、例えば、チオジグリコール単独又は他のグリコール、例えばエチレングリコール、1,2-プロピレングリコールとの、又は上述の他のポリヒドロキシ化合物との縮合生成物など、との反応によって調製できる。本発明のある実施の形態によれば、ヒドロキシ含有アクリルポリマーがポリオール成分として機能し、その場合は他のポリオールを反応に加える必要はない。

【 0 0 3 0 】

さらに、少量の低分子量ジヒドロキシ、ジアミノ又はアミノヒドロキシ化合物、例えば、飽和及び不飽和グリコール、例えば、エチレングリコール又はその縮合物、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなど；エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど；エタノールアミン、プロパノールアミン、N-メチルエタノールアミンなどを用いることができる。

【 0 0 3 1 】

反応性ホットメルト接着剤は、また、米国特許第5,021,507号及び米国特許第5,866,656号に記載されているようなアクリルポリマーの組み込みによって及び/又はエチレン酢酸ビニルコポリマーの組み込みによって修飾することができる。

【 0 0 3 2 】

本発明のある好ましい実施の形態では、ウレタンはアクリル樹脂の組み込みによって、特に反応性ヒドロキシ含有及び非反応性アクリルコポリマーの組み込みによって修飾される。好ましくは、約0～約80質量%、さらに好ましくは約0～約40質量%、最も好ましくは約15～約35質量%のヒドロキシル化又は非ヒドロキシル化アクリルポリマーが接着剤組成物中に存在する。

【0033】

1よりも多くのヒドロキシル官能基を含むほとんど全てのエチレン性不飽和モノマーを本発明の組成物に用いることができる。最も普通に用いられるものは、アクリル酸又はメタクリル酸のヒドロキシル置換 $C_1 \sim C_{12}$ エステル、例えば、それだけに限定されないが、ヒドロキシル置換アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-プロピル又はイソプロピルアクリレート又は対応するメタクリレートなどである。相溶性の(メタ)アクリレートの混合物も用いることができる。その他に使用できるモノマーとしては、ヒドロキシル置換ビニルエステル(酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、ビニルエーテル、フマレート、マレエート、スチレン、アクリルニトリルなど並びにそれらのコモノマーなどがあげられる。

10

【0034】

モノマーとして用いられる場合、これらのモノマーは、例えば約-48 ~ 約105、好ましくは15 ~ 85の広範囲のTg値を有するように他の共重合可能なコモノマーと配合される。適当なコモノマーとしては、アクリル酸及びメタクリル酸の $C_1 \sim C_{12}$ エステル、例えば、それだけに限定されないが、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-プロピルもしくはイソプロピルアクリレート又は対応するメタクリレートなどがあげられる。相溶性の(メタ)アクリレートモノマーの混合物も用いることができる。その他に使用できるモノマーとしては、ビニルエステル(酢酸ビニル及びプロピオン酸ビニル)、ビニルエーテル、フマレート、マレエート、スチレン、アクリロニトリル、エチレン並びにそれらのコモノマーなどがあげられる。

20

【0035】

ヒドロキシル含有モノマーは、残りのアクリル重合で用いられるモノマーと同じであっても異なってもよい。選択される特定のモノマーは、大部分、接着剤の意図される最終用途によって決められる。すなわち、感圧用途で、又は金属への接着が必要な用途で用いられる接着剤では、非感圧用途又は容易に接着する基板に係わる用途で望まれるTgよりも低いTgが得られるように選択される。

【0036】

モノマー物質を用いて接着剤を調製するときには、それぞれのモノマーをポリオールに加えてその中で重合させた後にプレポリマーを形成しても、すでに形成されたプレポリマーに加えて、アクリル重合をその後で行わせてもよい。ポリアミノ又はポリメルカプト含有プレポリマーの場合、その場でのビニル重合は予め形成されたプレポリマーの中でのみ行うようにしなければならない。

30

【0037】

エチレン性不飽和ヒドロキシル含有モノマーは、通常のフリーラジカル重合手順を用いて比較的低い分子量まで重合される。本明細書における説明では、「低分子量」とは、約2,000 ~ 25,000の範囲、好ましくは4,000 ~ 15,000の範囲の数平均分子量を意味する。分子量分布は、PL Gel, Mixed 10 μ カラム、Shimadzu Model RID 6A検出器を用い、テトラヒドロフラン・キャリア溶媒を毎分1ミリリットルの流量で用いたゲル浸透クロマトグラフィーによって測定される。低分子量は反応条件を注意深くモニターしてコントロールすることによって、そして一般に、反応をドデシルメルカプタンなどの連鎖移動剤の存在下で行わせることによって得られる。エチレン性不飽和モノマーの重合の後、ウレタンプレポリマー形成反応に必要なポリイソシアネートやその他の成分が加えられ、その反応が通常の縮合重合の手順を用いて実行される。このようにして、イソシアネート末端ウレタンプレポリマーが上述のような反応硬化性ホットメルト接着剤を形成し、それは約10 ~ 70%のウレタンプレポリマーと30 ~ 90%の低分子量ヒドロキシル含有ポリマーを含む。

40

【0038】

低分子量ポリマーをすでに形成されたイソシアネート末端ウレタンプレポリマーの存在下で重合させることも可能である。この方法は、アクリル重合の際にプレポリマーが不必

50

要な熱にさらされるという欠点があり、この加熱が、枝分かれ、粘度の増加、必要なイソシアネート基の欠乏、そしてゲル化を生ずる恐れがある。この欠点はコントロールできるが、非イソシアネート官能性ウレタン成分中での重合に比べて条件をより厳しくコントロールする必要がある。反応が、ポリオール又はその他の非イソシアネート含有成分の中で行われる場合、反応の粘度が低く、必要な加熱の量が小さいためにイソシアネート蒸気への曝露も減少するという利点もある。

【 0 0 3 9 】

所望により、ヒドロキシルを含む官能基を予め重合した低分子量のヒドロキシル含有ポリマーの形で接着剤に導入することができる。後者の場合、典型的なポリマーは、ヒドロキシル置換ブチルアクリレート、ヒドロキシル化ブチルアクリレート/メチルメタクリレートコポリマー、ヒドロキシル化エチルアクリレート/メチルメタクリレートコポリマーなどであり、ポリマーは数平均分子量が2,000~25,000であり水酸基数は5~15である。低分子量ポリマーの形で用いられる場合、ポリマーをイソシアネートとポリオールとの反応の前にポリオールに配合してもよいし、又はイソシアネートを末端とするプレポリマーに直接加えてもよい。

【 0 0 4 0 】

本発明の好ましい接着剤は、普通、約5~約50質量部のイソシアネート、約1~約70質量部のポリオール及び約0~約80質量部のアクリルコポリマーを含む。ポリオールは、ポリエステルポリオールでも、ポリエーテルポリオールでも、それらの組み合わせであってもよい。

【 0 0 4 1 】

接着剤は上述のように直接用いることができるが、所望により、本発明の接着剤はその組成物と相溶性の従来の添加剤と調合することもできる。そのような添加剤としては、可塑剤、相溶性粘着性付与剤、触媒、充填剤、酸化防止剤、顔料、接着促進剤、安定剤などがあげられる。本発明の反応性ホットメルト接着剤はまた難燃剤を含むことができる。ポリウレタン組成物に難燃性を付与するために当業者に公知の難燃剤を用いることができる。従来の添加剤で、本発明による組成物と相溶性なものは、単にその組成物と添加剤を組み合わせると相溶性かどうかを判定して決定することができる。添加剤は、製品の中で均一になれば相溶性である。

【 0 0 4 2 】

水分硬化性ホットメルトが使用するのに好ましいが、照射硬化性接着剤も実際の接着剤に使用できる。好ましい照射硬化性接着剤は少なくとも1つの高ビニルブロックコポリマーを含む。高ビニルブロックスチレン-ブタジエン-スチレンコポリマー及び/又はスチレン-イソプレン-スチレンコポリマーが好ましい。ラジアル及び直鎖ブロックコポリマーが使用するのに好ましいが、当業者には認識できるようにその他のブロックコポリマー形態も用いることができる。ブロックコポリマーという用語は、ジ-ブロック、トリ-ブロック及びマルチ-ブロックコポリマーを含む。

【 0 0 4 3 】

本発明の実施で使用できる照射硬化性ホットメルト接着剤の例は、普通、約5~約40質量%の少なくとも1つの高ビニルブロックスチレン-ブタジエンコポリマー；約30~約80質量%の少なくとも1つの固体粘着性付与剤；約0.05~約5質量%の少なくとも1つの光重合開始剤；約15質量%までの少なくとも1つの高ビニル直鎖スチレン-ブタジエン-スチレン又はマルチ-ブロックスチレン-ブタジエンコポリマー；約15質量%までの少なくとも1つの高ジ-ブロックの通常の低ビニルスチレン-ブタジエン-スチレン又はスチレン-イソプレン-スチレンブロックコポリマー；約40質量%までの少なくとも1つの油又は液体粘着性付与剤；及び約3質量%までの少なくとも1つの酸化防止剤を含む。

【 0 0 4 4 】

適当な高ビニルスチレン-ブタジエンブロックコポリマーとしては、それだけに限定されないが、60%ビニル、26%スチレンを含み、比較的広分子量分布($M_n = 94$,

10

20

30

40

50

200及び $M_w = 276, 100$)を有する4アームのラジアルマルチ-ブロックスチレン-ブタジエンコポリマーがあげられる。そのようなブロックコポリマーは、Firestoneから入手できるSR8296を含む。

【0045】

適当な高ビニル直鎖スチレン-ブタジエンブロックコポリマーとしては、それだけに限定されないが、57%ビニル、44%スチレン、メルトインデックス = 13 (cond. G)、($M_w = 66, 000$ 及び $M_n = 64, 000$)の直鎖マルチ-ブロックスチレン-ブタジエンコポリマーがあげられる。そのようなコポリマーは、Firestoneから入手できるSTEREON 857を含む。

【0046】

適当な高ジ-ブロックの通常の低ビニルスチレン-ブタジエン-スチレン、又はSIS、ブロックコポリマーとしては、Asaprene JT38; Kraton D1119; Quintac SL117; SR 8219があげられる。

【0047】

マルチ-ブロックコポリマーはいろいろな方法で調製することができる。そのような方法の1つは、米国特許第3,937,760号(The Firestone Tire & Rubber Company)に記載されている。典型的なマルチ-ブロックコポリマーはSR 8296である。これは、60%ビニル、26%スチレンを含み、比較的広分子量分布($M_n = 94, 200$ 及び $M_w = 276, 100$)を有する4アームのラジアルマルチ-ブロック・スチレン-ブタジエン・コポリマーであり、Firestoneから入手できる。

【0048】

固体の水素添加粘着性付与樹脂は、本発明の照射硬化性組成物において、約30~約80質量%という範囲の濃度で、好ましくは約45~約70質量%という量で、さらに好ましくは約50~約65質量%という量で、使用できる。

【0049】

代表的な粘着性付与樹脂は、 C_5/C_9 炭化水素樹脂、合成ポリテルペン、ロジン、ロジンエステル、天然テルペンなどである。具体的に言うと、使用できる粘着性付与樹脂は次のような相溶性樹脂又はそれらの混合物である、すなわち、(1)天然及び改質されたロジン、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、水添ロジン、二量体化ロジン及び重合ロジン；(2)天然及び改質されたロジンのグリセロール又はペンタエリスリトールエステル、例えば、ペールウッドロジンのグリセロールエステル、水添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、水添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；(3)天然テルペンのコポリマー及びターポリマー、例えば、スチレン/テルペン及び-メチルスチレン/テルペン；(4)ポリテルペン樹脂、一般にかなり低い温度でFriedel-Crafts触媒の存在下でのテルペン炭化水素、例えばピネンとして知られる二環式モノテルペンの重合から得られるもの；及び水添ポリテルペン樹脂も含まれる；(5)フェノール修飾テルペン樹脂及びその水添誘導体、例えば、酸性媒質中での二環式テルペンとフェノールの縮合から生ずる樹脂生成物など；(6)主としてオレフィン及びジオレフィンから成るモノマーの重合から生ずる脂肪族石油炭化水素樹脂；水添脂肪族炭化水素樹脂も含まれる；及び(7)環式石油炭化水素樹脂及びその水添誘導体。環式又は非環式 C_5 樹脂及び芳香族修飾非環式又は環式樹脂も含まれる。水添、環式又は C_5 樹脂、例えば、ESCOREZ 5400 (Exxon)、水添芳香族修飾環式樹脂ESCOREZ 5600 (Exxon)、が好ましい。調合によっては、2以上の上記の粘着性付与樹脂の混合物が必要になる。

【0050】

光重合開始剤は、普通、約0.05~約5質量%という範囲の濃度で、好ましくは約0.2~約3質量%という範囲の量で、さらに好ましくは約0.5~約1.5質量%という範囲の量で用いられる。濃度は未硬化の照射硬化性組成物の塗布される厚さに基づいて選ばれる。2以上の光重合開始剤の組み合わせを用いることもできる。市販されている例としては、Ciba-Geigyから入手できるIrgacure 651、184及び1170及びDarocur 1173並びにR

10

20

30

40

50

ahnから入手できるGenocure LBP及びSartomer から入手できるEsacure KIP 150があげられる。光重合開始剤のその他の例としては、ベンゾフェノン、ベンジルジメチルケタール、イソプロピルチオキサントン、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシド、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノン、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-1-4-(4-モルフォリニル)フェニル-1-ブタノン、
、
-ジメトキシ-
-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2-メチル-1-4-(メチルチオ)フェニル-2-(4-モルフォリニル)-1-プロパノン及び2-ヒドロキシ-1-4-(ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-メチル-1-プロパノンなどがある。

10

【0051】

光重合開始剤を組み合わせる用いて接着剤組成物のできる限り最良の硬化を達成することができる。好ましくは、光重合開始剤はプロセスのライン速度で硬化を開始させるために必要な最小量で使用する。硬化プロセスは一般に酸素が存在しないとき、例えば、窒素の存在下で、効率が高いので、酸素が存在すると一般により多量の光重合開始剤が必要になる。

【0052】

本発明のホットメルト接着剤は、また、約0～約40質量%の油希釈剤を含む。適当な可塑剤又は増量剤としての油としては、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と動物油及びそれらの誘導体があげられる。石油から誘導される油で使用するものは、比較的高沸点の物質で、芳香族炭化水素の比率が小さいもの(好ましくは、油の30質量%未満、さらに詳しくは、15質量%未満)である。あるいはまた、油は完全に非芳香族の油である。適当なオリゴマーとしては、平均分子量が約350～約10,000のポリプロピレン、ポリブテン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエンなどがあげられる。好ましいものは、Petrocanadaから入手できるLUMINOL T350、Witco Corporationから入手できるKAYDOL OILである。

20

【0053】

市販されている化合物には、普通、接着剤組成物の調製と使用の間の劣化から成分を保護するために酸化防止剤が加えられるが、ポリマーの照射硬化を妨げないように加えられる。いろいろなポリマーにおける劣化のメカニズムが異なっているため、しばしば酸化防止剤の組み合わせの方が効果的である。この目的には、いくつかのヒンダードフェノール、有機-金属化合物、芳香族アミン、芳香族亜リン酸塩及びイオウ化合物が利用できる。効果的なタイプのこのような物質の例としては、フェノール酸化防止剤、チオ化合物及びトリス(ノニル化フェノール)亜リン酸塩などがあげられる。

30

【0054】

市販されている酸化防止剤の例としては、IRGANOX 1010(ペンタエチスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]; IONOL(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール); IONOX 330(3,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-p-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリメチルベンゼン); 及びPOLYGARD HR(トリス-(2,4-ジ-t-ブチル-フェニル)亜リン酸塩)などがあげられる。

40

【0055】

所望により、追加の物質を、意図された接着剤の最終用途に依存して、約15質量%まで、好ましくは約5～約10質量%、接着剤組成物に加えることができる。そのような追加の物質としては、限定するものではないが、モノビニル芳香族炭化水素と共役ジオンのブロックコポリマー、例えば、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレン、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン、ポリ(メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ(メチルスチレン)、ポリ(メチルスチレン)-ポリイソブレン-ポリ(メチルスチレン)並びにそれらの水添修飾物、例えばポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレン及びポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレンなどがあげられる。

50

これらのコポリマーは、例えば、米国特許第3,239,478号、3,247,269号、3,700,633号、3,753,936号及び3,932,327号に教示されている方法によって調製することができ、いくつかのメーカーから、例えば、Shell Chemical Co.からKRATONという商標名で提供されている。

【0056】

追加の物質のその他の非限定的な例としては、FirestoneからDURADENEという商標で提供されている低 (< 20%) 又は高 (> 20%) ビニル含有量のSBRランダムコポリマー (これらの高ビニルコポリマーは反応性であって、システムの架橋に寄与する) ; 不飽和部位を介してポリマーネットワークに反応して入り込むことができるEPDMコポリマー及び飽和アナログ (例えば、EPゴム) で接着剤のはがれと粘着性を変えることができるものがExxonからVISTALONという商標で提供されている ; イソプレンとイソブチレンのコポリマーであって、Exxon Chemical CompanyからSB BUTYLという商標で提供されているブチルゴム ; Exxon Chemical CompanyからVISTANEXという商標で提供されているポリイソブチレン及びKuraray Inc. からLIRという商標で提供されている液体ポリイソブチレンなどがある。

10

【0057】

上述の追加物質の他に、本発明のいろいろな組成物は当業者に公知のその他の添加物を含むことができる。そのような添加物としては、それだけに限定されないが、顔料、充填剤、蛍光添加剤、流動及び平滑添加剤、湿潤剤、界面活性剤、消泡剤、レオロジー修飾剤及び酸化防止剤などがある。好ましい添加物は、問題となっている波長で著しい吸収を持たないものである。

20

【0058】

顔料及び充填材の例としては、それだけに限定されないが、二酸化チタン、疎水性アモルファス・フュームドシリカ、アモルファス沈殿シリカ、カーボンブラック及びポリマー粉末があげられる。流動及び平滑添加物、湿潤剤及び消泡剤の例としては、シリコーン、炭化水素、フッ素含有化合物及び非シリコーンポリマーとコポリマー、例えば、コポリアクリレートなどがあげられる。

【0059】

接着剤組成物に任意に加えることができるその他の物質としては、エンドブロック樹脂があり、これは実質的に芳香族である。そのようなエンドブロック樹脂の例は、重合可能な不飽和基を有する実質的に芳香族のモノマーから調製できる。そのような芳香族モノマーの典型的な例としては、スチレンモノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、第三級ブチルスチレン、クロロスチレンなど、インデン及びメチルインデンを含むインデンモノマーなどがあげられる。芳香族エンドブロック樹脂は5 ~ 20質量%という量で存在することが好ましい。好ましいものは、HERCOLITE 240又はKRISTALEX 5410であるが、これらはどちらもHercules, Inc. から提供されている α -メチルスチレン樹脂である。

30

【0060】

本発明のある好ましい実施の形態では、接着剤組成物は、約60質量%のビニルと約26質量%のスチレンを有する約20 ~ 約30質量%のブロックスチレン-ブタジエンコポリマー ; 約45 ~ 約60質量%の水添粘着性付与樹脂 ; 約0.5 ~ 約1.5質量%の光重合開始剤 ; 約10 ~ 約20質量%の白色鉱物油 ; 約0 ~ 約0.5質量%のアクリル酸化防止剤、約0 ~ 約0.5質量%のチオエステル酸化防止剤及び約0 ~ 約0.5質量%のヒンダードフェノール酸化防止剤及び約0 ~ 約10質量%のジブロックコポリマーを含む。

40

【0061】

本発明の接着剤組成物は従来の方法によって調製される。例えば、ブロックコポリマー、粘着性付与樹脂及びその他の所望の成分は、高温 (例えば、約149 (約300 °F) という温度) で、押出装置、Zブレード・ミキサー又はその他の従来の混合装置を用いて配合できる。好ましい方法は、米国特許第3,937,760号に開示されているようなものであり、その開示は参照によって本明細書に取り込まれる。

50

【 0 0 6 2 】

熱可塑性ホットメルト

ホットメルト接着剤は、溶媒を含まず必要ともしない100%固体の物質であって、室温で固体である。熱を加えると、ホットメルト接着剤は融けて液体又は流体状態になり、その形で基板に塗布される。冷却すると、ホットメルト接着剤は固体の形を回復して、接着力を獲得する。ホットメルト接着剤は、繰り返し、熱せられて液体になり、冷却されて固体になる。

【 0 0 6 3 】

ホットメルト接着剤の調合に用いるのに適したベースとなるポリマーとして当業者に周知のあらゆるポリマーを本発明の実施に用いることができる。そのようなポリマーとしては、アモルファスポリオレフィン、エチレン含有ポリマー及びゴム状ブロックコポリマー並びにそれらの混合物があげられる。酢酸エチレン/ビニルコポリマー、アイソタクティック又はアタクティックポリプロピレン、スチレン-ブタジエン、スチレン-イソプレン又はスチレン-エチレン-ブチレンA-B-A又はA-B-A-Bブロックコポリマー又はそれらの混合物をベースとするホットメルト接着剤組成物を用いることができる。ベースポリマーの他に、本発明のホットメルト接着剤組成物は、粘着性付与剤、油及び/又はワックス並びに安定剤、酸化防止剤、顔料などの通常の添加剤も含むことができる。

【 0 0 6 4 】

エチレンを含むポリマーが、普通、ホットメルト接着剤の製造に用いられる。本発明の接着剤は少なくとも1つのエチレンコポリマーを含み、2以上のポリマーの配合を含むこともある。本明細書で用いられる場合、エチレンコポリマーという用語はエチレンのホモポリマー、コポリマー及びターポリマーを指す。エチレンコポリマーの例としては、エチレンと共重合できる1以上の極性モノマー、例えば、酢酸ビニルやその他のモノカルボン酸のビニルエステル又はアクリル酸もしくはメタクリル酸又はメタノール、エタノール又はその他のアルコールとのそれらのエステルなどがあげられる。エチレン酢酸ビニル、エチレンメチルアクリレート、エチレン・n-ブチルアクリレート、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリレート及びそれらの混合物や配合物が含まれる。ランダム及びブロックコポリマー並びにそれらの配合物を本発明の実施で用いることができる。

【 0 0 6 5 】

ゴム状ブロックコポリマーをベースとする接着剤を用いることができる。これらのポリマーは、一般的な形態：A-B-A又はA-B-A-B-A-B-を有するブロック又はマルチ-ブロックコポリマーを含み、ここでポリマーブロックAは、ホモポリマーとしてはガラス転移温度が20よりも高い非エラストマーポリマーブロックであり、エラストマーポリマーブロックBは、部分的に又は実質的に水素化されたブタジエン又はイソプレン又はブタジエン・イソプレンである。さらに、それらは直鎖でも枝分かれであってもよい。典型的な枝分かれ構造は、中央ハブから放射状に出ている、又はその他の仕方で1つに結合した少なくとも3つの枝を有するエラストマー部分を含む。

【 0 0 6 6 】

非エラストマーブロックは、ビニルアレン、ビニルピリジン、ハロゲン化ビニル及びカルボン酸ビニルなどのビニルモノマー並びにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸のエステルなどのアクリルモノマー、のホモポリマー又はコポリマーを含む。モノビニル芳香族炭化水素としては、特に、スチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、エチルビニルベンゼンなどのベンゼン系列のもの並びにビニルナフタレンなどの二環式モノビニル化合物があげられる。その他の非エラストマーポリマーブロックは、-オレフィン、アルキレンオキシド、アセタール、ウレタンなどから誘導される。

【 0 0 6 7 】

コポリマーのエラストマーブロック成分は、水素化された又はされないイソプレン又はブタジエンである。水素化は部分的であっても、実質的に完全であってもよい。選択された条件を用いて、例えば、エラストマーブロックは水素化して、ビニルアレンポリマーブロックは水素化しないようにすることもできる。他の条件を選んで、ポリマー鎖に沿って

10

20

30

40

50

実質的に一様に水素化して、そのエラストマーブロックも非エラストマーブロックも実際に同程度に、部分的に又は実質的に完全に、水素化することもできる。

【0068】

ここで使用できる典型的なゴム状ブロックコポリマーは、ポリスチレン - ポリブタジエン - ポリスチレン、ポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレン末端、例えば、ポリスチレン - ポリ - (エチレンブチレン) - ポリスチレン及びポリスチレン - ポリ - (エチレンプロピレン) - ポリスチレンである。これらのコポリマーは、例えば、米国特許第3,239,478号、3,427,269号、3,700,633号、3,753,936号及び3,932,327号に教示されている方法を用いて調製することができる。あるいは、それらは、K r a t o n 1101, 1102, 1650, 1652, 及び1657という商標でShell Chemical Co.から ; Europren Sol-Tという商標でErichem Co.から ; Stereon 840Aという商標でFirestone.から入手できる。

10

【0069】

その他の接着剤組成物が、本発明に従って、アモルファスポリオレフィン又はそのブレンドをベースポリマーとして用いて調製できる。アモルファスポリオレフィンは、ポリプロピレンの立体特異的な重合によって作られる。適当な市販製品としては、EastmanのP1010がある。アモルファスポリプロピレンとエチレン、アモルファスポリプロピレンとブテン及びアモルファスポリプロピレンとヘキセンのコポリマーがベースポリマーとして適当であり、プロピレン、ブテン及びエチレンのターポリマーも適当である。市販されている例としては、Rexeneから入手できるRextac 2315 (アモルファスポリプロピレンとエチレンのコポリマー)、やはりRexeneから入手できるRextac 2730 (アモルファスポリプロピレンとブテンのコポリマー) 及びHulsから入手できるVestoplast 750と708 (アモルファスプロピレン、ブテン及びエチレンのターポリマー) などがあげられる。

20

【0070】

上記のベース物質のブレンド、例えば、エチレンn-ブチルアクリレートとエチレン酢酸ビニルとエチレン酢酸ビニルとアタクティックポリプロピレンのブレンドを用いてホットメルト接着剤組成物を調製することもできる。全ての場合に、接着剤は、粘着性付与樹脂、可塑化剤、ワックス及び/又はその他の通常の添加剤を、当業者に公知の、そして個々の調合で、例えば、感圧接着剤の調合で、必要とされるいろいろな量で用いて調合される。

【0071】

本発明の接着剤組成物で用いられる粘着性付与樹脂は、炭化水素樹脂、合成ポリテルペン、ロジンエステル、天然テルペンなどである。さらに詳しくは、個々のベースポリマーによるが、使用できる粘着性付与樹脂としては、相溶性樹脂又はそれらの混合物、例えば、天然及び改質されたロジン、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、水添ロジン、二量体化ロジン及び重合ロジン ; 天然及び改質されたロジンのグリセロール又はペンタエリスリトールエステル、例えば、ペールウッドロジンのグリセロールエステル、水添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、水添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、天然テルペンのコポリマー及びターポリマー、例えば、スチレン/テルペン及び - メチルスチレン/テルペン、ASTM方法E28-58Tによって決定された軟化点が約80 ~ 150 であるポリテルペン樹脂、フェノール修飾テルペン樹脂及びその水添誘導体、例えば、酸性媒質中での二環式テルペンとフェノールの縮合から生ずる樹脂生成物など ; 環球軟化点が約70 ~ 135 である脂肪族石油炭化水素樹脂、芳香族石油炭化水素樹脂とその水添誘導体、及び脂環式石油炭化水素樹脂とその水添誘導体などがあげられる。調合によっては、上記の粘着性付与樹脂の2以上の混合物が必要である。

30

40

【0072】

組成物にはいろいろな可塑化剤又は増量剤としての油も、5 ~ 約30質量%、好ましくは5 ~ 25質量%という量で存在し、湿潤作用及び/又は粘度コントロールの役目をする。水添中間ブロックを含むブロックコポリマーが接着剤のベースポリマーとして用いられる場合、もっと高い濃度も用いられる。上述の油は、通常の可塑化油だけでなく、オレフ

50

インオリゴマー及び低分子量ポリマー並びに植物油と動物油及びそれらの誘導体の使用も考慮している。石油から誘導された油で利用できるものは、芳香族炭化水素を小さな比率でしか含まない（好ましくは油の30質量%未満、さらに好ましくは15質量%未満）比較的高沸点の油である。あるいはまた、油は完全に非芳香族の油である。オリゴマーは、平均分子量が約350～約10,000のポリプロピレン、ポリブテン、水添ポリイソブレン、水添ポリブタジエンなどである。植物油と動物油は、通常の脂肪酸のグリセロールエステル及びそれらの重合生成物を含む。

【0073】

石油から誘導されるいろいろなワックスも、組成物の約15質量%未満という量で使用して、接着剤の熔融状態で流動性を与え、硬化した接着剤に柔軟性を与えることができ、セルロース繊維を接着させるときの湿潤剤にすることができる。「石油から誘導されるワックス」という用語は、融点が54.4～107.2（130°F～225°F）の範囲にあるパラフィンと微結晶ワックス並びに低分子量ポリエチレンやフィッシャー-トロプシュワックスなどの合成ワックスを含む。

【0074】

本明細書で記載される接着剤組成物には、約3質量%までの量の酸化防止剤又は安定剤も含めることができる。利用できる酸化防止剤又は安定剤としては、高分子量のヒンダードフェノール及び多官能フェノール、例えば、イオウ及びリン含有フェノールなどがある。代表的なヒンダードフェノールは、1,3,5-トリメチル2,4,6-トリス（3,5-ジ-*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*-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3,5-ジ-*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（2,6-*t*-ブチルフェノール）；4,4'-チオビス（6-*t*-ブチル-*o*-クレゾール）；2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール；6-(4-ヒドロキシフェノキシ)-2,4-ビス（*n*-オクチル-チオ）-1,3,5-トリアジン；ジ-*n*-オクタデシル3,5-ジ-*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*-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*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]などである。

【0075】

いろいろな性質を満たし、特定の用途の必要条件に合致させるためにホットメルト接着剤に通常用いられるその他の添加物も、本発明の接着剤組成物に加えることができる。そのような添加物としては、例えば、充填剤、顔料、流動性調節剤、染料などがあり、目的に応じて接着剤調合物に少量又は多量に組み込むことができる。

【0076】

ホットメルト接着剤は、当業者に公知の方法を用いて調製することができる。普通、接着剤組成物は、成分を約100～200の温度で均一なブレンドが得られるまで、約2時間、熔融状態で混合して調製される。いろいろな混合の方法が公知であり、均一なブレンドが得られるどんな方法でも十分である。

【0077】

本発明は、以下の非限定的な実施例によってさらに明らかになる。

実施例

実施例 1

10個の本のサンプルを通常の製本機で手によって作成した。National Starch and Chemical Companyから入手できる反応性ホットメルト接着剤、PURFECT 282、が本のサンプルに塗膜質量0.1 mmという厚さで塗布した。ただちに、エチレン酢酸ビニルをベースとするホットメルト（National Starch and Chemical Companyから入手できるTWINFLEX R513）を、反応性ホットメルトの上に、接着剤の全体の厚さが0.7 mmに増加するように塗布した。ライニング材をカバーとして用い、本のサンプルは8週間そのまま放置した。製本された本のブロックは、その後標準的なプロセスで処理され、背の丸み出しが行われ、ハードカバーが本に取り付けられた。余分な熱や加工の必要はなかった。丸み出しをした本は品質が高く、反応性ホットメルトのみで製本された本と同等のページ引っ張り強度と接着

10

20

30

40

50

力を示した。

【 0 0 7 8 】

実施例 2

ソフトカバー本のサンプルを通常の製本機で手によって作成した。National Starch and Chemical Companyから入手できる反応性ホットメルト接着剤、PURFECT 254、を本のサンプルに0.1 mmという厚さで塗布した。National Starch and Chemical Companyから入手できるエチレン酢酸ビニルをベースとするホットメルト (INSTANT-FLEX 123) を、反応性ホットメルトの上に、接着剤の全体の厚さが0.7 mmに増加するように塗布した。通常のソフトカバーを用い、本は毎時6500クランプ (clamps) という速さで標準的なトリミング (trimming) 工程で処理された。仕上げられた本は満足できる真っ直ぐな背を有しており、ページ引っ張り強度は優れていた。

10

【 0 0 7 9 】

当業者には明らかであるが、本発明の精神と範囲から逸脱することなく多くの変更やバリエーションが可能である。本明細書に記載された特定の実施の形態は例としてあげただけであり、本発明は、添付された特許請求の範囲におけるクレイムの文言並びにそれらのクレイムの同等物全体によってのみ限定される。

フロントページの続き

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 カーター, デイブ ジー.

イギリス国, ハートフォードシャー ダブリュディー 3 5 アールジー, コーレーウッド, ホワイト
トランズ アベニュー 74

(72)発明者 グラハム, マルコム

イギリス国, パークシャー エスエル 4 2 キューキュー, オールド ウィンザー, セント ルー
クス ロード, アイコット コテージ

(72)発明者 ターセン, キム

デンマーク国, デーコー - 8 8 0 0 バイボルウ, ホルベルウ バイ 4 6

審査官 荒井 隆一

(56)参考文献 米国特許第 4 9 6 0 2 9 5 (U S , A)

特開平 1 - 1 1 4 4 8 9 (J P , A)

特開平 1 0 - 8 6 5 5 0 (J P , A)

特開平 2 - 1 2 1 8 9 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B42C 1/00-99/00

B42B 2/00- 9/06

B42D 1/00- 3/18