

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-528323

(P2016-528323A)

(43) 公表日 平成28年9月15日(2016.9.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 J 1 2 3 / 0 0 (2006.01)	C 0 9 J 1 2 3 / 0 0	4 J 0 4 0
C 0 9 J 1 2 3 / 2 0 (2006.01)	C 0 9 J 1 2 3 / 2 0	
C 0 9 J 1 2 3 / 2 4 (2006.01)	C 0 9 J 1 2 3 / 2 4	
C 0 9 J 1 2 3 / 1 6 (2006.01)	C 0 9 J 1 2 3 / 1 6	
C 0 9 J 1 1 / 0 8 (2006.01)	C 0 9 J 1 1 / 0 8	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-521838 (P2016-521838)	(71) 出願人	514056229
(86) (22) 出願日	平成26年6月20日 (2014.6.20)		ヘンケル アイピー アンド ホールディ ング ゲゼルシャフト ミット ベシュレ ンクテル ハフツング
(85) 翻訳文提出日	平成28年2月16日 (2016.2.16)		ドイツ連邦共和国 4 0 5 8 9 デュッセ ルドルフ ヘンケルシュトラッセ 6 7
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/043389	(74) 代理人	100106297
(87) 国際公開番号	W02014/205336		弁理士 伊藤 克博
(87) 国際公開日	平成26年12月24日 (2014.12.24)	(74) 代理人	100129610
(31) 優先権主張番号	61/837, 769		弁理士 小野 暁子
(32) 優先日	平成25年6月21日 (2013.6.21)	(72) 発明者	サッチャー、 ジェニファー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 0 8 5 1 5 ニュージャ ーシー州 チェスターフィールド レック レスタウン ウェイ 2 0 1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物およびその使用

(57) 【要約】

本発明は、約 1 5 w t % を超えるメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーを含む、感圧ホットメルト接着剤組成物に関する。感圧ホットメルト接着剤は、1 . 5 J / g 未満の融解熱、および - 4 0 ~ 5 のピークガラス転移温度を有する。経時での接着剤中での結晶化が抑制され、したがって、接着剤は剥離およびタック性能のバランスを維持し、このことは、接着剤をエレクトロニクス、医療用、産業用、グラフィックス、建設および消費財用途に特によく適合するものになっている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接着剤の総重量に対して約 15 wt % を超えるメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーを含み、

(i) ASTM D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J / g 未満の融解熱、ならびに (i i) - 4 0 ~ 5 のピークガラス転移温度 (T g) を有する、ホットメルト感圧接着剤。

【請求項 2】

コポリマーが、100,000 を超える重量平均分子量を有する、請求項 1 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 3】

コポリマーが、ASTM D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 10 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J / g 未満の融解熱を有する、請求項 1 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 4】

1.5 J / g 未満の融解熱を有するメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマー以外のいかなるポリマーも実質的に含まない、請求項 3 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 5】

コポリマーが、C 2、C 3、C 4、C 5、C 6、C 7、C 8、C 9、C 10、C 11 および C 12 モノマーからなる群から選択される、請求項 1 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 6】

コポリマーが、プロピレンおよびエチレンモノマーを含む、請求項 5 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 7】

粘着付与剤をさらに含む、請求項 1 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 8】

粘着付与剤が、C 5 樹脂、石油蒸留物、水素化炭化水素、C 5 樹脂、C 9 樹脂、ポリテルペン、ロジン、水素化ロジン、ロジンエステルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 7 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 9】

i . ASTM D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 10 / 分の昇温および冷却速度で測定して、約 1.5 J / g 未満の融解熱を有する、約 10 ~ 約 40 wt % のメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーと、

i i . 約 40 ~ 約 85 wt % の粘着付与剤と、

i i i . 約 1 ~ 約 50 wt % の可塑剤と、

i v . 任意選択で添加剤とを含み、

総 wt % が合計で 100 % である、ホットメルト感圧接着剤であって、

接着剤が、(a) ASTM D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J / g 未満の融解熱、(b) - 40 ~ 5 のピークガラス転移温度、ならびに (c) 5×10^4 パスカル未満の 25 における貯蔵弾性率を有する、ホットメルト感圧接着剤。

【請求項 10】

コポリマーが、C 2、C 3、C 4、C 5、C 6、C 7、C 8、C 9、C 10、C 11 および C 12 モノマーからなる群から選択される、請求項 9 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 11】

粘着付与剤が、C 5 樹脂、石油蒸留物、水素化炭化水素、C 5 樹脂、C 9 樹脂、ポリテルペン、ロジン、水素化ロジン、ロジンエステルおよびこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 9 に記載のホットメルト感圧接着剤。

10

20

30

40

50

【請求項 12】

30wt%以下の添加剤を含み、添加剤が酸化防止剤、着色剤、充填材およびこれらの混合物である、請求項9に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 13】

請求項1に記載の接着剤を含む物品。

【請求項 14】

フィルム、ラベル、荷造伝票、小物袋、セキュリティバッグ、テープ、グラフィック、パーソナルケア製品、女性用ケア製品またはポジショニング物品である、請求項13に記載の物品。

【請求項 15】

請求項9に記載の接着剤を含む物品。

【請求項 16】

フィルム、ラベル、荷造伝票、小物袋、セキュリティバッグ、テープ、グラフィック、パーソナルケア製品、女性用ケア製品またはポジショニング物品である、請求項15に記載の物品。

【請求項 17】

接着剤の総重量に対して15wt%を超えるメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーを含み、

(i) ASTM D3418-12に基づき1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J/g未満の融解熱、(ii) -40 ~ 5 のピークガラス転移温度、(iii) 25 g/sm付着レベルでの綿剥離法に基づき、綿布地基材上で少なくとも150 gf/inの剥離力、ならびに(iv) 25 g/sm付着レベルでの綿剥離法に基づき、綿布地基材上で少なくとも100 gf/inの、40 10週間後老化剥離力を有する、ホットメルト感圧接着剤。

【請求項 18】

(v) 25 g/sm付着レベルでのPSTC-101に基づき、ステンレス鋼試験パネル上で、少なくとも5 lb/inの剥離力、および(vi) 25 g/sm付着レベルでのPSTC-101に基づき、ステンレス鋼試験パネル上で、少なくとも5 lb/inの、周囲温度16週間後老化剥離力を有する、請求項17に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 19】

請求項17に記載の接着剤を含む物品。

【請求項 20】

フィルム、ラベル、荷造伝票、小物袋、セキュリティバッグ、テープ、グラフィック、パーソナルケア製品、女性用ケア製品またはポジショニング物品である、請求項19に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーを含む、感圧ホットメルト接着剤組成物に関する。経時での接着剤中での結晶化が抑制され、接着剤は剥離およびタック性能のバランスを維持し、このことは、これらの接着剤をエレクトロニクス、医療用、産業用、グラフィックス、建設および消費財用途に特によく適合するものになっている。

【背景技術】

【0002】

感圧接着剤は強力で持続的に粘着性であり、指または手の圧力で基材に接着し、基材に強い把持力を及ぼす。感圧接着剤は接着剤を活性化するのに溶媒、水、熱をどれも必要としない。感圧接着剤は、流動と流動への抵抗とを均衡させることにより結合を形成する：接着剤は流動して基材を濡らすのに十分柔らかく、結合に応力が加えられたときに接着剤が流動に抵抗するのに十分硬いので結合は強度を有する。

10

20

30

40

50

【0003】

感圧ホットメルト接着剤は、溶融状態で基材に塗布され、感圧接着剤層を硬化させるために冷却される。こうした接着剤は、フィルム、ラベル、荷造伝票、小物袋、セキュリティバッグ、テープ、グラフィックアート、ポジショニング接着剤 (positioning adhesive)、医療用包帯、パーソナルケア製品、衛生用途、女性用ケア製品等など、様々な商業的および工業的用途に広く用いられる。

【0004】

典型的な感圧ホットメルト接着剤 (PSHMA) は、エラストマー系ポリマーから形成される。広く選ばれるエラストマー系材料としては、天然ゴム、ビニルエーテル、アクリル、ブチルゴム、スチレンブロックコポリマー、シリコーンおよびニトリルが挙げられる。ゴム系 PSHMA は様々な基材によく接着するが、時間とともに黄変する傾向があり、高熱用途には推奨されない。アクリルポリマーで形成された PSHMA は一般により良好な長期老化性能を有するが、低表面エネルギー基材には接着性が不十分である。シリコーン系 PSHMA もまた低表面エネルギー基材に不十分な接着性という欠点を持つ。

【0005】

最近のポリマー技術の進歩により PSHMA 用ベースポリマーの数は増加したものの、それらの全てが PSHMA の剥離およびタックという性能要求を満たすことができるわけではない。典型的なポリオレフィン構造中の結晶性のパーセントが高く、したがって、こうしたポリオレフィンで作られた接着剤は感圧接着剤の性能要求を満たさない。また、非晶質ポリ - - オレフィンを PSHMA に用いると凝集破壊をもたらし、接着剤中の非晶質ポリ - - オレフィンは時間とともに結晶性を増し、それによってタックを失う傾向がある。実際に、Pressure - Sensitive Adhesive and Applications、2nd Ed.、Istvan Benedek、CRC Press、2004、144 ~ 145 頁は、非晶質ポリ - - オレフィンで作られた接着剤は長いオープンタイムに起因して初期の感圧接着特性を示すが、その後接着剤はもはや粘着性ではなくなることを教示している。米国特許第 7,199,180 号は、低分子量 (重量平均分子量 Mw が 100,000 未満) メタロセン触媒エチレン / - オレフィンポリマーで感圧接着剤を形成することができることを教示しているが、接着剤の長時間にわたる感圧性の維持能力に関しては言及していない。

【0006】

広く知られているエラストマー系ポリマーの別の種類は、チェーンシャットリング (chain shuttling) 技術により製造されるオレフィンブロックコポリマー (OBC) である。OBC は、スチレンブロックコポリマーの構造と類似した、半結晶質構造とエラストマーセグメント構造との交互ブロックを有するが、OBC 系 PSHMA は、OBC の高い結晶性により、時間とともにタックを失い不十分なウェットアウト (wet-out) 性能を有する。

【0007】

当技術分野では、長期間にわたり剥離およびタック性能のバランスを有する PSHMA への必要性が存在する。本発明はこうした必要性を満たすものである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はポリオレフィン系感圧ホットメルト接着剤を提供する。本発明は、ポリオレフィン系感圧ホットメルト接着剤、およびポリオレフィン系感圧ホットメルト接着剤を含む製造品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様は、約 15 重量パーセントを超えるメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーを含む感圧ホットメルト接着剤に関する。接着剤は、(i) ASTM D 3418 - 12 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J / g 未満の

10

20

30

40

50

融解熱、ならびに (i i) - 40 ~ 5 のガラス転移温度 (T g) を有する。

【 0010 】

本発明の別の態様は、(a) A S T M D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 10 / 分の昇温および冷却速度で測定して、約 15 J / g 未満の融解熱を有する、約 10 ~ 約 40 w t % のメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマー、(b) 約 40 ~ 約 85 w t % の粘着付与剤、(c) 約 1 ~ 約 50 w t % の可塑剤、(d) 任意選択で添加剤を含む、ホットメルト感圧接着剤に関する。感圧接着剤は、(i) A S T M D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J / g 未満の融解熱、(i i) - 40 ~ 5 のガラス転移温度 (T g)、ならびに (i i i) 25 において 5×10^4 パスカル未満の貯蔵弾性率 (G ') を有する。

10

【 0011 】

本発明のさらに別の態様は、15 w t % を超えるポリオレフィンポリマーを含み、(i) A S T M D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1.5 J / g 未満の融解熱、(i i) - 40 ~ 5 のガラス転移温度 (T g)、(i i i) 25 g s m 付着レベル (a d d - o n l e v e l) での綿剥離法 (c o t t o n p e e l m e t h o d) に基づき、綿布地基材上で少なくとも 150 g f / i n の剥離力、(i v) 25 g s m 付着レベルでの綿剥離法に基づき、綿布地基材上で少なくとも 100 g f / i n の、40 ~ 10 週間後老化剥離力を有する、ホットメルト感圧接着剤に関する。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0012 】

本明細書において、「感圧接着剤」(本明細書で P S A) および「感圧ホットメルト接着剤」(本明細書で P S H M A) は、室温またはほぼ室温 (約 25) において、穏やかな圧力の下で基材を十分濡らし、有用な結合を形成する能力を有する接着剤組成物である。本明細書において、用語「有用な結合」は、適用する基材により異なり、対応する接着力および凝集力のバランスを言う。

【 0013 】

本明細書で示す重量パーセント w t % は全て、合計で 100 w t % となる接着剤組成物の総重量に対するものである。

【 0014 】

上で用いたポリマーという用語は、ホモポリマー、ならびにターポリマー、テトラポリマーおよびその他などのコポリマーを含む。

30

【 0015 】

本発明の P S H M A は、ポリオレフィンランダムコポリマーを含み、これは A S T M D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 10 / 分の昇温および冷却速度で測定して、15 J / g 未満の融解熱を有する。P S H M A は約 15 w t % を超えるポリオレフィンランダムコポリマーを含む。

【 0016 】

ポリオレフィンランダムコポリマーはメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーである。このコポリマーは、ポリマー構造に特別な秩序は全くなく、ランダムに配列されている。コポリマーは半結晶質構造を有するものとして記載され、特にコポリマー中に低結晶性を含む。

40

【 0017 】

オレフィンポリマーに用いられる用語「半結晶質」は、固体状態において結晶質および非晶質領域の両方を含むポリマー材料を言う。結晶質領域においては、ポリマーの分子鎖は全て規則正しい三次元配列に配置され、その構造はその単位格子により十分特徴付けることができる。単位格子は結晶を記述するのに用いられる最小構造単位である。対照的に非晶質ポリマーは、固体状態において規則正しい三次元構造を有しない。その分子鎖は、空間において完全にランダムな様式で配置されている。半結晶質ポリマーは、加熱の際に結晶状態から熔融状態に変換することに由来する融点 (T m)、および付随するエンタル

50

ピーすなわち融解熱 (H_f) の存在または欠如を観察することにより、完全な非晶質ポリマーから容易に識別することができる。全ての半結晶質ポリマーは融点を示すが、一方、非晶質ポリマーでは融点は欠如している。非晶質ポリマーは、ガラス転移温度 T_g あたりの狭い温度範囲において、ガラス状固体からゴム状弾性状態への転移を経る。ガラス転移温度 T_g を融点 T_m と混同すべきではない。

【0018】

融点 T_m 、エンタルピーすなわち融解熱 (H_f) は、示差走査熱量分析 (DSC) により決定することができる。その技法は当業者には周知であり、科学文献に詳しく記載されている。メタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーは、ASTM D3418 - 2 に基づき $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温および冷却速度で測定して、 30 J/g 未満の、より好ましくは 20 J/g 未満の、最も好ましくは 15 J/g 未満の融解熱値を有する。

10

【0019】

上で定義される半結晶質ポリマーは、しばしば商業上では結晶質ポリマーと言われることを指摘されるべきである。実験室で小規模に調製される単結晶を除いて、完全な結晶質ポリマーに商業世界で出会うことはなく、全てのいわゆる結晶質ポリマーは、厳密に言えば、半結晶質である。本明細書で述べる半結晶質ポリマーの定義は、したがって用語「結晶質ポリマー」を包含する。

【0020】

さらに、ポリオレフィンランダムコポリマーの重量平均分子量 (M_w) は、 $100,000$ を超え、好ましくは $100,100$ を超え、より好ましくは $100,500$ を超え、最も好ましくは $101,000$ ダルトンを超える。 M_w が $100,000$ 未満のポリオレフィンランダムコポリマーを使用することは好ましくない。なぜならば、こうしたコポリマーから作られた接着剤は低い凝集力を有し、このため低い剪断強度をもたらすためである。

20

【0021】

上に記載した種類のメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーは、Vistamaxx という商品名で Exxon Mobil Chemical など、多数の商業的供給源から購入することができる。

【0022】

一実施形態では、PSHMA は別のポリマーを $10\text{ wt}\%$ 未満の量でさらに含む。

30

【0023】

別の実施形態では、PSHMA は、 15 J/g 未満の融解熱を有する他のポリマーを本質的に含まない。

【0024】

さらに別の実施形態では、PSHMA は、 15 J/g 未満の H_f を備えたメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマー以外には、いかなる他のポリマーも本質的に含まない。例えばスチレンブロックポリマー、オレフィンブロックコポリマー (チェーンシャトリング技術)、および非晶質ポリ - オレフィンポリマーなどの他のポリマーを添加すると、PSA におけるタックおよび剥離性能の減少、粘度の増大、メタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーとの非相溶性および / または不十分な耐熱性などの望ましくない接着性能につながる。

40

【0025】

PSHMA は粘着付与剤をさらに含む。本明細書で用いる場合、用語「粘着付与剤」とは、本発明の接着剤にタックを付与するのに有用な 1 つまたは複数の化合物のことを言う。適当な粘着付与剤の例としては、これらに限定はされないが、脂肪族炭化水素樹脂、芳香族変性脂肪族炭化水素樹脂、水素化ポリシクロペンタジエン樹脂、ポリシクロペンタジエン樹脂、ガムロジン、ガムロジンエステル、ウッドロジン、ウッドロジンエステル、タル油ロジン、トール油ロジンエステル、ポリテルペン、芳香族変性ポリテルペン、テルペンフェノール、芳香族変性水素化ポリシクロペンタジエン樹脂、水素化脂肪族樹脂、水素化脂肪族芳香族樹脂、水素化テルペンおよび変性テルペン、水素化ロジン酸、ならびに水

50

素化ロジンエステルが挙げられる。いくつかの実施形態では、粘着付与剤は水素化されている。

【0026】

他の実施形態では、粘着付与剤は非極性であり、このことは粘着付与剤は極性基を有するモノマーを実質的に含まないことを示している。極性基は存在しないことが好ましいが、もし存在するならば、好ましくは15wt%以下、好ましくは10wt%以下、より一層好ましくは5wt%未満で存在する。いくつかの実施形態では、粘着付与剤は、80~150、好ましくは100~130の軟化点（環球法、ASTM E-28により測定）を有する。別の実施形態では、樹脂は液状で、10~80の間の環球法軟化点を有する。

10

【0027】

粘着付与剤または改質剤として用いるのに好ましい炭化水素樹脂としては以下を含む：

1. C5/C6テルペン樹脂、スチレンテルペン、-メチルスチレンテルペン樹脂、C9テルペン樹脂、芳香族変性C5/C6、芳香族変性環状樹脂、芳香族変性ジシクロペンタジエン系樹脂またはこれらの混合物などの樹脂。典型的にはこれらの樹脂は、以下のモノマーの1つまたは複数を含む組成物のカチオン重合により得られる：C5ジオレフィン（1-3ペンタジエン、イソブレンなど）；C5オレフィン（2-メチルブテン、シクロペンテンなど）；C6オレフィン（ヘキセンなど）、C9ビニル芳香族化合物（スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、メチルインデンなど）；環状物（ジシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエンなど）；および/またはテルペン（リモネン、カレンなど）。

20

【0028】

2. ジシクロペンタジエンの熱重合、ならびに/またはシクロペンタジエンおよび/もしくはメチルシクロペンタジエンのダイマーもしくはオリゴマーの、任意選択でビニル芳香族化合物（スチレン、-メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、メチルインデンなど）との熱重合により得られる樹脂。

【0029】

重合および未反応材料の分離の後に得られた樹脂は、所望により水素化することができる。

【0030】

粘着付与剤は、典型的には接着剤の総重量に対して約40~約85wt%、より好ましくは約45~約80wt%存在する。

30

【0031】

好ましい可塑剤としては、油、ポリブテン、フタル酸ベンゾエート、アジピン酸エステル等が挙げられる。好適な油としては、鉱油、脂肪族油、芳香族油、オレフィンオリゴマーおよび低分子量ポリマー、ならびに植物性および動物性油およびこのような油の誘導体が挙げられる。使用可能な石油誘導油は、芳香族炭化水素を小さな割合だけ含む比較的高沸点な材料である。この点について、芳香族炭化水素は、芳香族炭素原子の比率により測定して、好ましくは油の30%未満、より好ましくは15%未満であるべきである。オリゴマーは約350~約10,000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等であってもよい。好適な植物性および動物性油としては、通常の脂肪酸のグリセロールエステルおよびその重合生成物が挙げられる。特に好ましい油としては、脂肪族ナフテン系油が挙げられる。

40

【0032】

可塑剤は、典型的には接着剤の総重量に対して約1~約50wt%、より好ましくは10~40wt%存在する。

【0033】

驚くべきことに、15J/g未満のHfを有するメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマー、粘着付与剤および可塑剤を組み合わせることにより、接着剤における結晶化が抑制され、接着剤の感圧性が維持される。本発明のPSHMAの剥離およびタック性

50

能は、接着剤を10週間、さらに16週間まで老化させた後でさえ均衡している。

【0034】

P S H M A は任意選択で、安定剤、酸化防止剤、充填材、添加剤、顔料、染料、重合体の添加剤、消泡剤、防腐剤、増粘剤、レオロジー改質剤、湿潤剤、マスターバッチ、ワックス、成核剤、ブロック、ブロック防止、加工助剤、紫外線安定剤、中和剤、滑沢剤、界面活性剤および接着促進剤などの当技術分野で公知の添加剤を含む。

【0035】

好ましい酸化防止剤としては、チオエステル、ホスフェート、ヒンダードフェノール、テトラキス(メチレン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)メタン、2, 2'-エチリデンビス(4, 6-ジ-第三級ブチルフェノール)、1, 1-3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル2, 4, 6-トリス(3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ジラウリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(-ラウリルチオプロピオネート)、アルキル-アリールジおよびポリホスフェート、チオホスファイト、ならびにそれらの組合せまたは誘導体が挙げられる。

【0036】

好ましい充填剤としては、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、シリカ、二酸化ケイ素、カーボンブラック、砂、ガラスビーズ、鉱物骨材、タルク、クレー、硫酸カルシウム、メタケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、チャイナクレー、カオリン、グリマー、Mg-およびAl-酸化物および水酸化物のガラス繊維、合成繊維が挙げられる。

【0037】

好ましい添加剤としては、二酸化ケイ素、二酸化チタン、ポリジメチルシロキサン、タルク、染料、ステアリン酸カルシウム、カーボンブラック、低分子量樹脂およびガラスビーズが挙げられる。好ましい接着促進剤としては、極性酸、ポリアミノアミド(Henkelから入手可能なVersamid 115、125、140など)、ウレタン(イソシアネート/ヒドロキシ末端化ポリエステル系、例えば結合剤TN/Mondur Cb-75(Miles, Inc.)など)、カップリング剤(シランエステル(Dow Corning製Z-6020)など)、チタネートエステル(Kenrichから入手可能なKr-44など)、反応性アクリレートモノマー(Sartomer製sabox SB-600など)、金属酸塩(Sartomer製Saret 633など)、ポリフェニレンオキシド、酸化ポリオレフィン、酸変性ポリオレフィン、および無水物変性ポリオレフィンが挙げられる。

【0038】

標準的な溶融ブレンディングの手順により、接着剤組成物を調製する。成分を劣化させることなく均一なブレンドを生成する任意の混合方法で十分である。特に、混合温度は接着剤の個別の配合次第であり、一般には約130 ~ 約200 の範囲であり、約135 ~ 約175 が典型的に好適な範囲である。

【0039】

調製されたP S H M A はドライな形態で持続的に粘着性であり、非常に軽い圧力で基材に強固に接着することができる。接着剤が十分柔らかく、試験温度での1秒の時間尺度(1-s time scale)で 3×10^5 パスカル(3×10^6 ダイン/cm²)未満の弾性率を示すことによってダルキスト基準を満たせば、それはP S Aであるとみなされる。P S H M A に応力を加えたとき、接着剤の変形は貯蔵弾性率(G')および損失弾性率(G'')により表わされる。接着剤により貯蔵されたエネルギーである貯蔵弾性率は、弾性に直接関係する。ゴム状プラトー域で高い弾性率(ダルキスト基準より高い)を備えた接着剤は、粘着性ではなくP S A特性を有しない。本発明のP S H M A は、25で 5×10^4 パスカル未満の貯蔵弾性率値を有する。

【0040】

$\tan(\quad)$ 値は G''/G' で表わされ、これは温度の関数であり、こうした測定は

当業者には周知である。tan () のピーク温度が、接着剤のガラス転移温度 (T g) の表示として決定されることも、当技術分野ではよく理解されている。P S A では、接着剤が周囲温度で粘着性であり使用できるように、ピーク T g は室温より十分低くあるべきである。本発明の P S H M A は、 - 4 0 ~ 5 の範囲のピーク T g を有する。

【 0 0 4 1 】

本発明の P S H M A は、A S T M D 3 4 1 8 - 1 2 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1 . 5 J / g 未満の融解熱を有する。長時間 P S H M A を老化させた後でも、経時での接着剤中での結晶化が抑制されるため、融解熱は著しくは変化しない。本発明の P S H M A は、老化条件下で長時間にわたり、剥離およびタック性能のバランスを維持する。

10

【 0 0 4 2 】

本発明の接着剤組成物は、これらに限定はされないが、フィルム、ラベル、荷造伝票、小物袋、セキュリティバッグ、テープ、グラフィックアート、ポジショニング接着剤、医療用包帯、パーソナルケア製品、衛生用途、女性用ケア製品等を含む任意の P S A 用途に用いることができる。一実施形態では、女性用ケア製品のポジショニング / 衣料品アタッチメント接着剤として、ポリエチレンおよび / またはポリプロピレンフィルム上に P S H M A を塗布する。本発明の P S H M A は、マイクロファイバー、綿、ナイロン等を含む多様な布地基材と親和性がある。

【 0 0 4 3 】

上に記載した接着剤組成物は、高または低表面エネルギーを備えた基材を含む、様々な基材に適用することができる。本発明の接着剤組成物は、低および高表面エネルギーの両方の基材に対して接着し、剥離およびタックのバランスを維持する。

20

【 0 0 4 4 】

好ましい基材の 1 つのグループとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリレート、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、またはブレンドに適した上記のポリマーのいずれか、およびそれらと充填材、ガラス繊維等との複合材が挙げられる。別の基材のグループとしては、パーティクルボード、木材プラスチック複合材、ベニヤ紙 (v e n e e r p a p e r) などの木材、メラミン含浸紙、ボール紙などの紙系材料、プラスチック、熱可塑性プラスチック、ゴム、金属、金属ホイル、金属化された表面、布、不織布、スパンボンド繊維、ボール紙、石、プラスター、ガラス、発泡体、岩、セラミックス、フィルム、ポリマーフォーム、インク、染料、顔料、P V D C 等で被覆された基材、またはこれらの組合せが挙げられる。好ましい基材は、天然または合成材料を含む生分解性フィルムなどの生分解性フィルムの群からも選択することができる。上記基材のいずれか、および / または本発明のポリマーを、コロナ放電処理、火炎処理、電子線照射、ガンマ線照射、マイクロ波処理、プラズマ処理、またはシラン処理してもよい。

30

【 0 0 4 5 】

接着剤組成物は、溶融状態にて、上で述べた基材上に、これらに限定はされないが、ローラー、ノズル、スプレーユニット、スロットダイ等による塗布を含む任意の塗布方法により塗布することができる。接着剤は結合を形成するために、部分的または完全に、1 つまたは多様な基材上に塗布することができる。P S H M A を物品の基材上に溶融状態にて塗布し、接着剤を冷却する。P S H M A は圧力により付着させ、第二の基材に再付着させることができ、長時間にわたりタックおよび剥離を維持する。P S H M A の典型的な厚みは、基材上に約 0 . 2 ~ 約 5 ミル厚で塗布される。任意選択で、塗布された接着剤の上にライナーもしくは第二の基材を適用するか、または接着剤はロールに巻かれている。

40

【 0 0 4 6 】

本発明の接着剤は、タックおよび剥離性能が均衡しており、P S H M A として有用である。一実施形態では、接着剤は、(i) A S T M D 3 4 1 8 - 2 に基づき 1 / 分の昇温および冷却速度で測定して、1 . 5 J / g 未満の融解熱、(i i) - 4 0 ~ 5 のピークガラス転移温度、ならびに (i i i) 2 5 において 5×10^4 パスカル未満の貯蔵弾性率 (G ') を有する。接着剤は、2 5 g s m 付着レベルでの綿剥離法に基づき、綿布地

50

基材上で少なくとも 150 gf/in の剥離力をさらに有し、 40°C にて 10 週間老化後でさえこの強度を維持する。他の実施形態では、 25 gsm 付着レベルでの $\text{PSTC} - 101$ に基づき、ステンレス鋼試験パネル上で、少なくとも 5 lb/in (80 oz/in) の剥離力を有し、周囲温度にて 16 週間老化後でさえこの剥離強度を維持する。

【実施例】

【0047】

$\text{ASTM D3418} - 12$ に基づき、ポリマーについては $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 、接着剤については $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温および冷却速度で、融解熱を測定した。

【0048】

$\text{Rheometric RDA} - \text{III Dynamic Analyzer}$ でレオロジー技法により、 20°C での貯蔵弾性率 (G') を測定した。直径 8 mm の平行板形状を利用して、温度 - ステップモードを用いた。各ステップで 10 秒の平衡遅延を伴いながら、ステップあたり 5°C にて約 -50°C から 150°C まで掃引ランを行った。発振周波数 ($\text{oscillatory frequency}$) を 10 ラジアン/秒にして、自動歪機能 ($\text{autostrain function}$) を最初 0.05 パーセント歪みにし、トルクが 200 グラム・センチメートルに低下したときはいつもプラス 30 パーセント増加させた。最大歪は 30% に設定した。板は、最初の隙間を 2.5 mm にして用いた。試料を 90°C で装着し、次に -50°C に冷却し、加熱または冷却された試験チャンバーが熱膨張または収縮に対して補正される (「保持 (hold)」) 機能を試験でスタートさせた。測定を通じて試料を窒素環境に維持した。

10

20

【0049】

上記レオロジー測定から、具体的には温度に対する G''/G' プロットのピーク値から、ピークのタンジェントデルタ (ガラス転移温度の表示) を決定した。

【0050】

タックまたは接着性とは、速やかに表面に結合する接着剤の能力のことをいう。タックは、ループタック測定の方法 $\text{PSTC} - 16$ により決定した。

【0051】

剥離値により、接着剤の基材に対する接着性の強度が定量化される。接着剤の剥離値を、ステンレス鋼基材および綿基材上で初期および老化試料の両方で測定した。ステンレス鋼基材上で測定する剥離値は、 $\text{PSTC} - 101$ の方法に従った。綿基材上で測定する剥離値のための、綿剥離法は以下の通りであった：

30

1. 接着剤を溶融状態でスロットコーティングを介して、リリースライナーに塗布し、ポリエチレンフィルムに転写塗布した。

【0052】

2. 接着剤パターンはおよそ 1.5 インチ幅、コート重量は 20 gsm であった。

【0053】

3. 4 インチ長のコーティング試料を試験綿布地に貼付け、そこで接着剤は綿布地と接する。

【0054】

4. 250 g の四角のおもりをコーティング/布地結合の上に適用した。重みをかけた試料を 40°C の炉中に 1 時間置いた。

40

【0055】

5. 取り出して、試料を室温で 30 分間平衡にした。 $\text{Instron Sintech 1D}$ により剥離力を測定した。

【0056】

6. 試験速度は 20 インチ/分であり、剥離力は gf/inch で記録した。

【0057】

表 1 の通り、様々なベースポリマーを備えた接着剤試料を作製した。ベースポリマーを、炭化水素粘着付与剤 (約 100°C の R\&B 軟化点を有する) および可塑剤 (室温で液状) と、 150°C で接着剤が均一になるまで混合することにより、接着剤を形成した。表 1

50

はまた、接着剤試料のポリマー含有量、ならびに融解熱およびピーク T g を示す。

【 0 0 5 8 】

【 表 1 】

	ポリマー	ポリマー (%)	ΔH_f (J/g)	ピーク T g (°C)
比較試料 A	OBC/APAO	11/10	1.023	10
比較試料 B	OBC (mPO)	22	6.471	-6
比較試料 C	APAO	80	測定不能*	-5
比較試料 D	APAO	40	測定不能*	-10
試料 PSA-1	mPO	22	0.580	0
試料 PSA-2**	mPO	22	0.500	0
試料 PSA-3	mPO ブレンド***	22	0.686	-4

10

* 非晶質ポリ - オレフィン接着剤は、識別可能な H f 値を有さなかった。

* * P S A - 3 は P S A - 1 とは異なる炭化水素粘着付与剤および可塑剤を用いた。

* * * 3 : 1 の割合で 2 つの異なる分子量からなるメタロセン触媒ポリオレフィン (2 3 0 / 2 . 1 6 k g で A S T M D 1 2 3 8 による M F R が、 2 0 g / 1 0 分および 8 g / 1 0 分) のブレンドを用いた。

【 0 0 5 9 】

20

比較試料 A を、 U S 2 0 1 1 / 0 0 2 1 1 0 3 、 例 1 7 1 2 1 - 4 2 - J - C に基づいて調製した。 O B C と A P A O のポリマーブレンドでは、ピーク T g 値が高すぎて P S A として有用ではないという結果となった。メタロセン触媒 O B C ポリマーを含有する比較試料 B では、融解熱が高すぎて P S A として有用ではないという結果となった。比較試料 C である D I S P O M E L T (登録商標) L I T E 3 0 0 (A P A O 系) は H e n k e l から市販されている建築用接着剤である。比較試料 C は、 4 0 での老化から 3 日以内で感圧性を失った。比較試料 D も A P A O 系であり、老化により感圧性を失った。

【 0 0 6 0 】

試料 P S A - 1 および P S A - 2 は、許容できる P S A 特性 : 1 . 5 J / g 未満の融解熱および 0 のピーク T g 値、という結果であった。試料 P S A - 3 は、異なる M w を有するメタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーの混合物を含む。これも、メタロセン触媒ポリオレフィンランダムコポリマーの混合物でできた接着剤は許容できる P S A 特性 : 1 . 5 J / g 未満の融解熱および - 4 のピーク T g 値を有した。

30

【 0 0 6 1 】

試料 P S A - 1 を表 2 に示す成分により形成した。

【 0 0 6 2 】

【 表 2 】

試料PSA-1の成分	Wt%
Vistamaxx 6202 ($\Delta H_f = 2.7$ J/g) (メタロセン触媒PP/PEコポリマー、ExxonMobil Chemical)	22
Escorez 5400 (環球法軟化点 1 0 0 °C を有する水素化炭化水素樹脂、ExxonMobil Chemical)	48
Indopol H1500 (Mn 2200 のポリブテン, Ineos)	15
Krystol (白色鉱油、 Petro-Canada)	15

40

【 0 0 6 3 】

試料 P S A - 1 は、 0 . 5 8 0 J / g の融解熱値、 0 の T g ピーク値、 3×10^{-4} の 2 5 における貯蔵弾性率 (G ') 、および 7 . 6 1 b s のループタック値を有した。

【 0 0 6 4 】

50

ステンレス鋼基材上で、試料 P S A - 1 および比較試料 B について接着性および 1 8 0 ° 剥離強度を測定した。初期および老化（周囲温度にて 1 6 週間）の結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

	初期剥離強度 (lbf/in)	老化剥離強度 (lbf/in)
試料 PSA-1	7.4	8.1
比較試料 B	5.8	4.5

【 0 0 6 6 】

10

試料 P S A - 1 はステンレス鋼基材に対して優れた初期剥離強度を示し、1 6 週間の老化後でさえこの性能を維持した。対照的に、比較試料 B の剥離強度はより低い初期剥離強度値を有し、これは時間とともに減少した。

【 0 0 6 7 】

綿基材上で、試料 P S A - 2 および比較試料 D について、4 0 ° における接着性および剥離強度を測定した。初期および老化（4 0 ° にて 1 0 週間）の結果を表 4 に示す。

【 0 0 6 8 】

【表 4】

	初期剥離強度(gf/in)	老化剥離強度(gf/in)
試料 PSA-2	160	125
比較試料 D	69	低すぎて測定不能

20

【 0 0 6 9 】

試料 P S A - 2 は優れた綿剥離性能を示し、4 0 ° での 1 0 週間老化後でさえ最小の性能変化を有した。比較試料 D は、A P A O 系であり、試料 P S A - 3 よりも著しく低い初期剥離強度を有し、この値は時間とともに減少し、1 0 週間後には測定不能になった。いかなる特定の理論にも拘束されるものではないが、A P A O 系ポリマーは時間とともに結晶化が増加し、したがってタックおよび剥離性能が減少したと考えられる。

【 0 0 7 0 】

30

本発明の趣旨および範囲から逸脱することなく、当業者には明らかな、本発明の多くの修正および変更を行うことができる。本明細書で記載の特定の実施形態は例としてのみ提示されるもので、本発明は、特許請求の範囲が与えられる均等物の全範囲を伴い、添付の特許請求の範囲の事項によってのみ制約される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US 2014/043389
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p style="text-align: center;"> <i>C09J 7/02 (2006.01)</i> <i>C08F 10/02 (2006.01)</i> <i>C08F 210/06 (2006.01)</i> <i>C08L 23/06 (2006.01)</i> <i>C09J 123/16 (2006.01)</i> </p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C09J 7/00-7/04, C08F 10/00-10/04, 210/00-210/18, C09J 123/00-123/36, C08L 23/14, 53/00, C08F 2/00, C08L 23/06		
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)		
Espacenet, PAJ, SIPO, USPTO, Patentscope, CA (Chem. Abstr.), DEPATISnet, PatSearch (RUPTO internal)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/0130027 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC.) 23.05.2013, p. 11, Table 1, sample 6, paragraphs [0012], [0036], claims	1-20
A	WO 2002/051931 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 04.07.2002, claims 1, 4-6, 10, 12, 17, 23	1-20
A	WO 2011/059431 A1 (EXXONMOBIL CHEMICAL PATENTS INC. et al.) 19.05.2011, claims 1, 2, 8, 9, 17, abstract, paragraphs [0018], [0025]-[0027], [0045]	1-20
A	US 2004/0115456 A1 (MONINA DADAP KANDERSKI et al.) 17.06.2004, claims 1, 3, 4, 8, 22, 37, 38, 40	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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	"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
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search 15 September 2014 (15.09.2014)		Date of mailing of the international search report 25 December 2014 (25.12.2014)
Name and mailing address of the ISA/RU: FIPS, Russia, 123995, Moscow, G-59, GSP-5, Berezhkovskaya nab., 30-1 Facsimile No. +7 (499) 243-33-37		Authorized officer A. Brazhnikova Telephone No. 8(495)531-64-81

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
G 0 9 F	3/10	(2006.01)	G 0 9 F	3/10
B 4 2 D	11/00	(2006.01)	B 4 2 D	11/00
				B
				E

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 フ、 ユホン
 アメリカ合衆国 0 8 5 0 2 ニュージャージー州 ベル ミード ヘンドリックソン ドライブ
 1 7

F ターム(参考) 4J040 BA192 BA202 DA001 DA121 DA131 DK022 DN032 JB01 JB09 KA14
 KA16 KA26 KA27 KA42 LA01 LA02 MA04 MA05 MA08 MA10
 NA05