

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年1月11日(11.01.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/009980 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 201/00 (2006.01) *C09J 11/08* (2006.01) SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/024709 (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (22) 国際出願日: 2023年7月4日(04.07.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-108553 2022年7月5日(05.07.2022) JP
- (71) 出願人: 丸善石油化学株式会社 (MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048502 東京都中央区入船二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 恭平 (SAITO Kyohei); 〒2908503 千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP). 高橋 孝 (TAKAHASHI Takashi); 〒2908503 千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社 研究開発センター内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 宮嶋 学, 外 (MIYAJIMA Manabu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADDITIVE FOR HOT MELT ADHESIVE AND HOT MELT ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: ホットメルト接着剤用添加剤およびホットメルト接着剤組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide an additive for a hot melt adhesive, with which it is possible to achieve a hot melt adhesive composition excellent in low-temperature coating properties and bleed-out resistance. [Solution] The present invention provides an additive for a hot melt adhesive, the additive including C5-based resin and being characterized in that the viscosity performance index V1 of the C5-based resin is 1.0-10,000.

(57) 要約: [課題] 低温塗工性および耐ブリードアウト性に優れるホットメルト接着剤組成物を得られるホットメルト接着剤用添加剤の提供。 [解決手段] 本発明は、C5系樹脂を含むホットメルト接着剤用添加剤であって、前記C5系樹脂の粘度性能指標V1が、1.0以上10,000以下であることを特徴とする。



WO 2024/009980 A1

明 細 書

発明の名称：

ホットメルト接着剤用添加剤およびホットメルト接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ホットメルト接着剤用添加剤に関する。また、本発明は、該ホットメルト接着剤用添加剤を含むホットメルト接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般的にホットメルト接着剤組成物は、各種被着体に塗工される前に、加熱溶融タンク内で溶融される。加熱溶融させたホットメルト接着剤は、適切な塗工温度で各種基材へ適用される。

[0003] 従来のホットメルト接着剤組成物は、比較的高温（160～180℃）で各種基材へ塗工されていた（特許文献1参照）。例えば、特許文献1のホットメルト接着剤組成物は、150～170℃での溶融温度が、約3000～30,000 mPa・sであった。

[0004] 一方、近年、塗工作業の安全性確保、接着基材の保護といった観点から、従来の塗工温度（160～180℃）に比べて低温（110～140℃）での塗工作業が求められている。現在、主に流通されているホットメルト接着剤組成物は、比較的高温（160～180℃）での塗工作業を前提として設計されているため、比較的低温（110～140℃）での塗工性能に劣る。

[0005] また、ホットメルト接着剤組成物の成分に着目して、低温塗工性を付与するための方策としては、可塑剤の組成比を増加することである。可塑剤はホットメルト接着剤組成物の粘度を低減する役割を担っていることから、可塑剤の配合比率を調整することにより、所望の粘度に調整することができる。すなわち、比較的低温（110～140℃）での塗工を可能とする。

[0006] しかしながら、可塑剤の配合比率を増やすことによる欠点としては、ホットメルト接着剤組成物の貼り付け後の使用環境下（常温～40℃程度）において、ホットメルト接着剤組成物が基材もしくは被着体に滲み出すブリード

アウト現象が発生し易くなることである。ブリードアウトが発生することによる問題としては、外観不良ならびに接着不良が挙げられる。そのため、低温塗工性と耐ブリードアウト性を両立することは極めて難しかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-239931号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、低温塗工性および耐ブリードアウト性に優れるホットメルト接着剤組成物を得られるホットメルト接着剤用添加剤を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、比較的低温（110～140℃）の塗工環境下における可塑剤の粘度を下げ、かつ、使用環境下（常温～40℃程度）における可塑剤の流動性を低下させる（すなわち、粘度を高める）ことで、低温塗工性および耐ブリードアウト性に優れるホットメルト接着剤組成物を得られることを見出した。

[0010] すなわち、本発明によれば、以下の発明が提供される。

[1] C5系樹脂を含む、ホットメルト接着剤用添加剤であって、

前記C5系樹脂の粘度性能指標VIが、1.0以上10,000以下であることを特徴とする、ホットメルト接着剤用添加剤。

[2] 前記C5系樹脂の数平均分子量Mnが、100以上2,000以下である、[1]に記載のホットメルト接着剤用添加剤。

[3] 前記C5系樹脂のパラフィン水素とオレフィン水素の物質質量比（P/O）が5.0以上100以下である、[1]または[2]に記載のホットメルト接着剤用添加剤。

[4] 前記C5系樹脂が、ジエン系留分濃度が10%以上60%以下であ

るC5留分の共重合体である、[1]～[3]のいずれかに記載のホットメルト接着剤用添加剤。

[5] 前記添加剤が、可塑剤である、[1]～[4]のいずれかに記載のホットメルト接着剤用添加剤。

[6] [1]～[5]のいずれかに記載の添加剤を含む、ホットメルト接着剤組成物。

[7] ベースポリマーおよび粘着付与剤をさらに含む、[6]に記載のホットメルト接着剤組成物。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、低温塗工性および耐ブリードアウト性に優れるホットメルト接着剤組成物を得られるホットメルト接着剤用添加剤を提供することができる。また、本発明によれば、低温塗工性および耐ブリードアウト性に優れるホットメルト接着剤組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] [ホットメルト接着剤用添加剤]

本発明によるホットメルト接着剤用添加剤は、下記の特性を有するC5系樹脂を含むものである。本発明によるホットメルト接着剤用添加剤は、ホットメルト接着剤組成物の可塑剤として好適に使用することができる。

[0013] (C5系樹脂)

本発明において、C5系樹脂とは、分子内に炭素数を5つ含む炭化水素モノマーの共重合体である。C5系樹脂の原料としては、一般的に、石油類の熱分解により得られるC5留分の中で、沸点範囲が20～110℃程度の留分を用いることができる。C5留分としては、ジエン類、オレフィン類、パラフィン類に分類することができる。ジエン系留分としては、一分子内に複数の多重結合を有する留分、例えば、イソプレン、trans-1,3-ペンタジエン、cis-1,3-ペンタジエン、シクロペンタジエン等が挙げられる。オレフィン系留分は、一分子内にひとつの多重結合を有する留分、例えば、n-1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、trans-2-ペ

ンテン、*c i s*-2-ペンテン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンテン等が挙げられる。パラフィン系留分については、一分子内に多重結合を有さない留分、例えば、*n*-ペンタン、シクロペンタン、および2-メチルペンタン等が挙げられる。

[0014] ジエン系留分は、イソプレン、*t r a n s*-1, 3-ペンタジエン、および*c i s*-1, 3-ペンタジエン等のジエンを少なくとも含むものである。ジエン系留分を含むC5留分を共重合体した際、ジエンは、環化反応を進行することが知られている。すなわち、ジエンをモノマーとした共重合体は、骨格内に環状構造を有し、環状構造の割合に応じて共重合体の物性を調節することができる。C5留分中のジエン系留分濃度は、好ましくは10%以上60%以下であり、より好ましくは15%以上55%以下であり、さらに好ましくは20%以上50%以下である。C5留分中のジエン系留分濃度が上記数値範囲内であれば、上記の粘度性能指標V1が得られ易くなる。また、C5留分中の反応成分濃度（ジエン系留分濃度およびオレフィン系留分濃度の合計）は、好ましくは20%以上90%以下であり、より好ましくは25%以上85%以下であり、さらに好ましくは30%以上80%以下である。

なお、本発明において、C5系原料中のジエン系留分、オレフィン系留分、およびパラフィン系留分の各濃度は、GC分析によって、GCスペクトルの各成分のピーク面積から算出した値（GC%）の合計である。具体的な測定条件は、下記の実施例で記載した通りである。

[0015] C5系樹脂の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。C5系樹脂の製造方法としては、例えば、以下の通りである。

C5留分に対して0.01~5重量%のフリーデルクラフツ型触媒を添加し、重合反応を行う。反応終了後、アルカリを用いてフリーデルクラフツ型触媒を分解除去し、最後に蒸留等により未反応油および低分子重合物を除去する。一般的には、フリーデルクラフツ型触媒としては、例えば三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化ホウ素あるいはそのフェノール錯体、ブタノール錯体等が挙げられる。これらの中でも三塩化アルミニウム、

三フッ化ホウ素のフェノール錯体、三フッ化ホウ素のブタノール錯体が好ましい。重合温度は0～100℃が好ましく、特に好ましくは0～80℃である。また、触媒量および重合時間は、C5留分100質量部に対して触媒0.1～2.0質量部のとき、0.1～10時間であること好ましい。反応圧力は大気圧～1MPaが好ましい。

[0016] C5系樹脂の構造内に含む二重結合部は、水素添加することができる。水素添加の方法は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。水素添加の方法としては、例えば、以下の通りである。

水素添加の方法としては、回分式反応装置や流通式連続反応装置等を使用することができる。

回分式反応装置を用いる場合、反応条件としては、温度は通常200～300℃、好ましくは200～270℃、反応圧力は通常0～10MPaG（Gはゲージ圧力であることを示す、以下同様である）、好ましくは1～7MPaG、反応時間は通常0.5～8時間、好ましくは1～5時間である。

具体的には、C5系樹脂を用いて、ニッケル系触媒を用いた回分式反応装置により、水素添加したC5系樹脂を得ることができる。即ち、C5系樹脂を攪拌機付きオートクレーブに加え、ニッケル担持シリカーアルミナ触媒を仕込み、系内を水素で置換する。その後、攪拌しながら、上記反応条件で水素添加反応を行うことができる。

また、流通式連続反応装置を用いる場合、通常、固定床流通反応装置、好ましくは液ガス並流によるトリクルフロー型反応装置を用いることができる。反応条件としては、温度は通常100～300℃、好ましくは120～250℃、反応圧力は通常0～10MPaG、好ましくは1～5MPaG、LHSV（液空間速度）は通常2.0～12.0[h⁻¹]、好ましくは5.0～12.0[h⁻¹]である。なお、流通反応器の数に制限はなく、2塔以上による分割水素添加も可能である。

具体的には、C5系樹脂を用いて、パラジウム系触媒を用いた2段連続水素添加を行ない、水素添加したC5系樹脂を得ることができる。即ち、C5系樹

脂をエチルシクロヘキサンに溶解して樹脂溶液を調製し、この樹脂溶液をパラジウム担持アルミナ触媒を充填した固定床流通反応装置（気液並流、下降流型）に通液して、上記反応条件で水素添加反応を行うことができる。

なお、水素添加したC5系樹脂のパラフィン水素とオレフィン水素の物質質量比（P/O）は、水素添加する前のC5系樹脂のP/Oを使用することができる。

[0017] 本発明においては、C5系樹脂として、下記の特性（粘度性能指標V_l、数平均分子量M_n、パラフィン水素とオレフィン水素の物質質量比（P/O））を有するものを用いる。当該C5系樹脂を可塑剤として使用することで、ホットメルト接着剤組成物の比較的低温（110～140℃）の塗工環境下における粘度を下げ、かつ、使用環境下（常温～40℃程度）における流動性を低下させる（すなわち、粘度を高める）ことができる。

[0018] C5系樹脂の粘度性能指標V_l（V₃₀/V₁₄₀）は、1.0以上10,000以下であり、好ましくは5.0以上9,000以下であり、より好ましくは10以上8,000以下であり、さらに好ましくは15以上7,000以下であり、さらにより好ましくは20以上5,000以下である。

C5系樹脂の数平均分子量M_nは、好ましくは100以上2,000以下であり、より好ましくは300以上1,800以下であり、さらに好ましくは400以上1,000以下である。数平均分子量がM_n100未満のC5系樹脂については、ホットメルト接着剤組成物の調製温度（160℃以上）と比較して、C5の沸点が同等以下である。よって、ホットメルト組成物の調製中に、C5系樹脂の少なくとも一部が気化してしまう恐れがあるため、ホットメルト接着剤用可塑剤としては数平均分子量M_n100以上のC5系樹脂が好適である。

C5系樹脂のパラフィン水素とオレフィン水素の物質質量比（P/O）は、好ましくは5.0以上100以下であり、より好ましくは7.0以上80以下であり、さらに好ましくは8.0以上50以下であり、さらにより好ましくは10以上30以下である。

。

なお、本発明において、C5系樹脂の数平均分子量MnはGPC（ゲルパーミアーションクロマトグラフィー）により測定した値であり、C5系樹脂のパラフィン水素とオレフィン水素の物質量比（P/O）は、核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）により測定した値であり、具体的な測定方法は下記の実施例で詳述する通りである。

なお、本発明において、C5系樹脂の粘度性能指標V_Iは、30℃における粘度指標（V₃₀）および140℃における粘度指標（V₁₄₀）の算出結果を基にして、下記数式（1）～（3）によって算出した値である。

$$\cdot V_{30} = 10^{(0.82 \times \log Mn \times P/O - 2.01 \times P/O + 0.97)} \quad \dots (1)$$

$$\cdot V_{140} = 10^{(0.27 \times \log Mn \times P/O - 0.69 \times P/O + 0.43)} \quad \dots (2)$$

$$\cdot \text{粘度性能指標 } V_I = V_{30} / V_{140} \quad \dots (3)$$

[0019] [ホットメルト接着剤組成物]

ホットメルト接着剤は、常温では固化し、加熱すると溶融して液体となる性質を有している。そのため、ホットメルト接着剤は、加熱溶融後に塗工することで被着体と貼り合せ、冷却によって固化させることで接着剤として作用する。ホットメルト接着剤の利点としては、例えば、有機溶剤を含まない接着剤であるために環境への負荷が小さいこと、また、乾燥設備が不要である。さらに、ホットメルト接着剤は、接着速度が速いことから、生産性を向上させることができる。近年、厳しい環境規制下においても適応できる優れた接着剤である。

[0020] 本発明によるホットメルト接着剤組成物は、可塑剤として上記のホットメルト接着剤用添加剤を含むものであり、ベースポリマーおよび粘着付与剤をさらに含むことが好ましい。また、ホットメルト接着剤組成物は、酸化防止剤およびその他の成分をさらに含んでもよい。本発明によるホットメルト接着剤組成物は、低温塗工性および耐ブリードアウト性に優れたものである。

[0021] ホットメルト接着剤組成物の140℃における溶融粘度 η_{140} は、好ましくは6,000 mPa·s以下であり、より好ましくは4,000 mPa·s以下であり、さらに好ましくは2,000 mPa·s以下である。ホットメルト接着剤組成物の140℃における溶融粘度 η_{140} が6,000 mPa·s以下であれば、低温塗工性に優れる。

[0022] (可塑剤)

可塑剤としては、上記のホットメルト接着剤用添加剤を用いる。成分の詳細は上述の通りである。

[0023] 可塑剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、ホットメルト接着剤組成物全量に対して、好ましくは10～70質量%であり、より好ましくは20～60質量%であり、さらに好ましくは25～55質量%であり、さらにより好ましくは30～50質量%である。

[0024] (ベースポリマー)

ベースポリマーとしては、特に限定されず、従来公知のホットメルト接着剤用のベースポリマーを用いることができる。ベースポリマーとしては、例えば、スチレン系共重合体を用いることが挙げられ、好ましくはスチレン系ブロック共重合体である。スチレン系ブロック共重合体は、スチレン由来の構造単位からなる重合体ブロックと、共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロックとを有するブロック共重合体であることが好ましい。

[0025] スチレン由来の構造単位からなる重合体ブロックには、スチレン以外のスチレン系モノマー由来の構造単位を含んでいてもよい。スチレン以外のスチレン系モノマーとしては、例えば、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 $p-t$ -ブチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等が挙げられる。

共役ジエン由来の構造単位からなる重合体ブロックにおける共役ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、2,3-ジメチルブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン等が挙げられる。共役

ジエン由来の構造は、特に限定されず、物性を損なわない範囲内で、共役ジエン由来の構造が水素添加されていてもよい。

上記のスチレンモノマー、スチレン以外のスチレン系モノマーおよび共役ジエンは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0026] スチレン系ブロック共重合体の具体例としては、ポリスチレン・ポリブタジエン・ポリスチレントリブロック共重合体（SBS）、ポリスチレン・ポリイソプレン・ポリスチレントリブロック共重合体（SIS）、ポリ（ α -メチルスチレン）・ポリブタジエン・ポリ（ α -メチルスチレン）トリブロック共重合体が挙げられる。また、これらの水添物、例えば、ポリスチレン・ポリブタジエン・ポリスチレントリブロック共重合体（SBS）の水添物（SEBS）、ポリスチレン・ポリイソプレン・ポリスチレントリブロック共重合体（SIS）の水添物（SEPS）等を挙げることができる。これらの中でもポリスチレン・ポリブタジエン・ポリスチレントリブロック共重合体（SBS）が好ましい。

[0027] ベースポリマーの含有量は、特に限定されないが、例えば、ホットメルト接着剤組成物全量に対して、好ましくは10～40質量%であり、より好ましくは15～35質量%である。

[0028] （粘着付与剤）

粘着付与剤としては、特に限定されず、従来公知のホットメルト接着剤用の粘着付与剤を用いることができる。粘着付与剤としては、例えば、天然ロジン、変性ロジン、水添ロジン、天然ロジンのグリセロールエステル、変性ロジンのグリセロールエステル、天然ロジンのペンタエリスリトールエステル、変性ロジンのペンタエリスリトールエステル、水添ロジンのペンタエリスリトールエステル、天然テルペンのコポリマー、天然テルペンの3次元ポリマー、水添テルペンのコポリマーの水素化誘導体、ポリテルペン樹脂、フェノール系変性テルペン樹脂の水素化誘導体等が挙げられる。これらの粘着付与剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよ

い。

[0029] 粘着付与剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、ホットメルト接着剤組成物全量に対して、好ましくは10～70質量%であり、より好ましくは20～60質量%であり、さらに好ましくは25～55質量%であり、さらにより好ましくは30～50質量%である。

[0030] (酸化防止剤)

酸化防止剤としては、特に限定されず、従来公知のホットメルト接着剤用の酸化防止剤を用いることができる。酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 4-ビス(オクチルチオメチル)-*o*-クレゾール、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2, 4-ジ-*t*-アミル-6-[1-(3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル]フェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ペンチルフェニル)]アクリレート、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]メタン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；ジラウリルチオジプロピオネート、ラウリルステア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(3-ラウリルチオプロピオネート)等のイオウ系酸化防止剤；トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等のリン系酸化防止剤等が挙げられる。これらの酸化防止剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 酸化防止剤の含有量は、特に限定されないが、例えば、ホットメルト接着剤組成物全量に対して、好ましくは0.1～1質量%である。

[0032] (他の成分)

ホットメルト接着剤組成物は、本発明の目的を損なわない範囲において、充填剤、増量剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、難燃剤、帯電防止剤、糸引き抑制剤等の他の成分をさらに含んでもよい。

[0033] (塗工方法)

ホットメルト接着剤組成物の塗工方法は、特に限定されないが、接触塗工方法、非接触塗工方法がある。これらの中でも、必要なホットメルト接着剤の塗工量が比較的少ないことから、非接触塗工方法が好ましく用いられている。非接触塗工方法としては、スパイラル塗工、オメガ塗工、カーテンスプレー塗工等が挙げられる。

実施例

[0034] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0035] [C5系原料]

実施例および比較例で用いるC5系原料として、下記表1に示す組成のC5系原料1～3を用意した。C5系原料中のC5留分の組成比(GC%)は、下記のGC分析の測定結果である。なお、反応成分濃度は、ジエン系留分濃度とオレフィン系留分濃度の合計である。

[GC分析の測定条件]

測定装置：島津サイエンス製ガスクロマトグラフ GC-2025

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

カラム：DB-1 (GLサイエンス製)

測定条件：40℃→250℃ (昇温速度15℃/min)

[0036] [表1]

C5留分の種類	C5系原料 1	C5系原料 2	C5系原料 3
ジエン系留分濃度合計(GC%)	26.8	46.1	15.7
オレフィン系留分濃度合計(GC%)	19.9	30.4	14.1
パラフィン系留分濃度合計(GC%)	53.3	23.5	70.2
反応成分濃度合計(GC%)	46.7	76.5	29.8

[0037] [実施例1]

[C5系樹脂の合成]

操作1) 未処理C5系樹脂の合成

窒素雰囲気下のSUS製耐圧反応器に、上記のC5系原料1を450g投入し、0.8kPaGまで昇圧した。次に、容器内の温度を20℃で安定させた。その後、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体2.7gを滴下投入し、8時間反応させた。反応終了後、反応停止剤として28%アンモニア水1.5mLとメタノール6gの混合液を滴下投入した。30分間の攪拌の後、反応液を回収し、分液ロートに移してイオン交換水を用いて洗浄した。有機相は濃縮により未反応のC5系原料を除去し、未処理C5系樹脂を得た。

操作2) 減圧蒸留による目的分子量成分の回収

得られた未処理C5系樹脂を1.2kPaAの条件下で減圧蒸留することで、蒸留圧力における沸点が40~45℃の樹脂(Mn275)を回収した。

操作3) 物質量比(P/O)の調整

蒸留により回収した樹脂15g、n-オクタン5g、および三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体0.13gを窒素雰囲気下でSUS製耐圧容器に投入し、100℃、5時間反応した。反応終了後、反応停止剤として28%アンモニア水0.15mLとメタノール0.6gの混合液を滴下投入した。30分間の攪拌の後、反応液を回収し、分液ロートに移してイオン交換水を用いて洗浄した。有機相は濃縮によりn-オクタンを除去し、C5系樹脂1を得た。

[0038] [ホットメルト接着剤組成物の調製]

ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成したC5系樹脂1を190質量部、ベースポリマー(SBS、スチレン/ブタジエン比:35/65)を100質量部、粘着付与剤(水素化石油樹脂、軟化点100℃)を186質量部、酸化防止剤(テトラキス[3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸]ペンタエリトリール)を0.5質量部の割合で混合し、均一となるまで180℃で攪拌することで、ホット

メルト接着剤組成物 1 を得た。

[0039] [実施例 2]

実施例 1 に示した操作 1) と同様の方法で未処理 C 5 系樹脂を合成し、操作 2) と同様の方法にて 0. 6 k P a A の条件下で減圧蒸留することで、蒸留圧力における沸点が 8 0 – 1 2 5 ° C の C 5 系樹脂 2 (M n 3 2 2) を得た。

。 続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成した C 5 系樹脂 2 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ホットメルト接着剤組成物 2 を得た。

[0040] [実施例 3]

実施例 1 に示した操作 1) と同様の方法で未処理 C 5 系樹脂を合成し、操作 2) と同様の方法にて 0. 5 k P a A の条件下で減圧蒸留することで、蒸留圧力における沸点が 1 2 0 ° C 以下の樹脂を除去した残差である C 5 系樹脂 3 (M n 5 0 7) を得た。

。 続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成した C 5 系樹脂 3 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ホットメルト接着剤組成物 3 を得た。

[0041] [実施例 4]

C 5 系樹脂 3 を用いて、実施例 1 に示した操作 3) と同様の方法により物質質量比 (P / O) を調整し、 M n 5 4 1 の C 5 系樹脂 4 を得た。

。 続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成した C 5 系樹脂 4 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ホットメルト接着剤組成物 4 を得た。

[0042] [実施例 5]

実施例 1 に示した操作 1) と同様の方法で未処理 C 5 系樹脂を合成し、操作 2) と同様の方法にて 0. 2 k P a A の条件下で減圧蒸留することで、蒸留圧力における沸点が 2 0 0 ° C 以下の樹脂を除去した残差である C 5 系樹脂 5 (M n 8 0 5) を得た。

続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成したC5系樹脂5を用いた以外は実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤組成物5を得た。

[0043] [実施例6]

C5系樹脂5を用いて、実施例1に示した操作3)と同様の方法により物質量比(P/O)を調整し、Mn781のC5系樹脂6を得た。

続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成したC5系樹脂6を用いた以外は実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤組成物6を得た。

[0044] [実施例7]

実施例1に示した操作1)と同様の方法で未処理C5系樹脂を合成し、操作2)と同様の方法にて0.2kPaAの条件下で減圧蒸留することで、蒸留圧力における沸点が240℃以下の樹脂を除去した残差であるC5系樹脂7(Mn994)を得た。

続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成したC5系樹脂7を用いた以外は実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤組成物7を得た。

[0045] [実施例8]

C5系原料1をC5系原料2に変更した以外は、実施例2に示した操作1)および操作2)と同様の方法で、Mn326のC5系樹脂8を得た。

続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成したC5系樹脂8を用いた以外は実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤組成物8を得た。

[0046] [実施例9]

C5系原料1をC5系原料3に変更した以外は、実施例3に示した操作1)および操作2)と同様の方法で、Mn484のC5系樹脂9を得た。

続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成したC5系樹脂9を用いた以外は実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤組成物9を得た。

。

[0047] [実施例 10]

実施例 1 に示した操作 1) と同様の方法で未処理 C5 系樹脂を合成し、続いて、操作 2) と同様の方法にて 0.5 kPaA の条件下で減圧蒸留することで、蒸留圧力における沸点が 120℃以下の樹脂を除去した残差である C5 系樹脂 10 (Mn 533) を得た。その後、操作 3) と同様の方法で、Mn 533 の未水添 C5 系樹脂を得た。その後、未水添 C5 系樹脂 200g およびニッケル系触媒 1.1g を SUS 製反応容器に投入し、水素雰囲気下、200℃、0.8 MPaG、18 時間の条件で、オレフィン部の水素添加反応を行った。反応終了後、濾過によりニッケル系触媒を除去し、C5 系樹脂 10 を得た。

続いて、ホットメルト接着剤用添加剤として上記で合成した C5 系樹脂 10 を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ホットメルト接着剤組成物 10 を得た。

[0048] [比較例 1]

ホットメルト接着剤用添加剤としてプロセスオイル (Mn 475、出光興産株式会社製、商品名：S-1) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ホットメルト接着剤組成物 11 を得た。

[0049] [ホットメルト接着剤用添加剤の評価]

上記得られた C5 系樹脂 1~10 (ホットメルト接着剤用添加剤) について、下記の方法により、数平均分子量 (Mn) および P/O を測定し、粘度性能指標 V1 を算出した。また、C5 系樹脂 1~10 (ホットメルト接着剤用添加剤) について、粘度評価を行った。これらの結果を表 2 に示した。

[0050] [C5 系樹脂の数平均分子量 (Mn) の測定方法]

C5 系樹脂の数平均分子量 (Mn) を下記の測定条件で GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) により測定した。

(測定条件)

測定装置：東ソー社製 HLC-8220GPC

検出器：示差屈折率（RI）検出器

カラム：Shodex GPC KF804×3本（昭和電工製）

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/分

温度：40℃

検量線：ポリスチレン標準サンプル（東ソー製）を用いて作成。

[0051] [C5系樹脂のパラフィン水素とオレフィン水素の物質量比（P/O）の測定方法]

C5系樹脂のP/Oを下記の測定条件で核磁気共鳴スペクトル（¹H-NMR）により計算した。

（測定条件）

測定装置：JEOL製核磁気共鳴装置NMR-400

溶媒：CDCl₃

[0052] [C5系樹脂の粘度性能指標V_Iの算出]

C5系樹脂の30℃における粘度指標（V₃₀）および140℃における粘度指標（V₁₄₀）をそれぞれ下記数式（1）および（2）により算出した。次に、C5系樹脂の粘度性能指標V_Iを下記数式（3）により算出した。

$$\cdot V_{30} = 10^{(0.82 \times \log Mn \times P/O - 2.01 \times P/O + 0.97)} \quad \dots (1)$$

$$\cdot V_{140} = 10^{(0.27 \times \log Mn \times P/O - 0.69 \times P/O + 0.43)} \quad \dots (2)$$

$$\cdot \text{粘度性能指標 } V_I = V_{30} / V_{140} \quad \dots (3)$$

[0053] [ホットメルト接着剤組成物の評価]

上記で得られたホットメルト接着剤組成物1～11について、以下の試験を行った。

[0054] [低温塗工性試験]

ホットメルト接着剤組成物の140℃における溶融粘度を上記と同様の測定条件で測定し、下記の評価基準で評価した。評価結果を表3に示した。

(評価基準)

○：ホットメルト接着剤の溶融粘度が $6,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であった。

×：ホットメルト接着剤の溶融粘度が $6,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 超であった。

[0055] [耐ブリードアウト性試験]

上記で得られたホットメルト接着剤組成物 40 g を、トルエン 40 g に溶解し、ホットメルト接着剤組成物／トルエン溶液を調製した。得られたホットメルト接着剤組成物／トルエン溶液をPETフィルム上にアプリケーションを用いてキャストした。続いて、乾燥機を用いて、該フィルムを 100°C で1時間乾燥し、トルエンを除去して、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ のホットメルト接着剤フィルムを得た。続いて、ホットメルト接着剤フィルムを $3\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 角に切り出し、紙とホットメルト接着剤面が接着するように貼り付けた後、積層体を 40°C で1日間加熱処理を行った。その後、ホットメルト接着剤の紙への染み出し（ブリードアウト現象）を確認し、下記の評価基準で評価した。評価結果を表3に示した。

(評価基準)

○：ブリードアウト現象が確認されなかった。

×：ブリードアウト現象が確認された。

[0056]

[表2]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	比较例 1
C5 系树脂	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	-
水素添加处理	x	x	x	x	x	x	x	x	x	○	-
Mn	275	322	507	541	805	781	994	326	484	533	475
P/O	21.6	11.5	10.6	15.8	8.1	12.0	9.7	15.0	11.9	18.5	-
log(Mn)	2.44	2.51	2.71	2.73	2.91	2.89	3.00	2.51	2.68	2.73	2.68
30°C粘度指标 (V ₃₀)	6	32	1,498	43,042	9,785	211,780	216,513	54	1,755	141,076	-
140°C粘度指标 (V ₁₄₀)	0.6	1.9	7.2	15.5	15.7	25.7	39.2	1.8	7.0	19.3	-
粘度性能指标 VI (V ₃₀ /V ₁₄₀)	10	17	208	2,779	623	6,319	5,529	30	251	7,319	-

請求の範囲

- [請求項1] C5系樹脂を含む、ホットメルト接着剤用添加剤であって、前記C5系樹脂の粘度性能指標VIが、1.0以上10,000以下であることを特徴とする、ホットメルト接着剤用添加剤。
- [請求項2] 前記C5系樹脂の数平均分子量Mnが、100以上2,000以下である、請求項1に記載のホットメルト接着剤用添加剤。
- [請求項3] 前記C5系樹脂のパラフィン水素とオレフィン水素の物質量比（P/O）が5.0以上100以下である、請求項1に記載のホットメルト接着剤用添加剤。
- [請求項4] 前記C5系樹脂が、ジエン系留分濃度が10%以上60%以下であるC5留分の共重合体である、請求項1に記載のホットメルト接着剤用添加剤。
- [請求項5] 前記添加剤が、可塑剤である、請求項1に記載のホットメルト接着剤用添加剤。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載の添加剤を含む、ホットメルト接着剤組成物。
- [請求項7] ベースポリマーおよび粘着付与剤をさらに含む、請求項6に記載のホットメルト接着剤組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/024709

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C09J 201/00</i> (2006.01)i; <i>C09J 11/08</i> (2006.01)i FI: C09J201/00; C09J11/08		
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) C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C09J1/00-5/10; C09J7/00-7/50; C09J9/00-201/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
A	WO 2020/066791 A1 (ZEON CORPORATION) 02 April 2020 (2020-04-02) claims 1-2, paragraphs [0013]-[0024], [0028]-[0048], [0064]-[0065], examples 1-6	1-7
A	JP 11-172214 A (ZEON CORPORATION) 29 June 1999 (1999-06-29) claim 1, paragraphs [0001], [0007]-[0016], polymerization examples 1-6	1-7
A	JP 2020-33543 A (ZEON CORPORATION) 05 March 2020 (2020-03-05) claims 1, 6-7, paragraphs [0089]-[0116], [0129]-[0132], production example 4	1-7
A	JP 2010-132761 A (TOSOH CORP) 17 June 2010 (2010-06-17) claims 1, 3, 5, paragraphs [0014]-[0016], examples (resin 1-5, 7)	1-7
A	JP 2-160886 A (MARUZEN PETROCHEM CO LTD) 20 June 1990 (1990-06-20) claim (1), p. 3, lower right column, lines 4-19, reference example 2	1-7
P, A	JP 2022-115582 A (ZEON CORPORATION) 09 August 2022 (2022-08-09) claims 1-3, paragraphs [0015]-[0029], [0042]-[0050], examples 1-3	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 "E" earlier application or patent 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 06 September 2023		Date of mailing of the international search report 19 September 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/024709

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/066791 A1	02 April 2020	CN 112703236 A claims 1-2, paragraphs [0028]- [0043], [0048]-[0067], [0084]- [0085], examples 1-6	
JP 11-172214 A	29 June 1999	(Family: none)	
JP 2020-33543 A	05 March 2020	(Family: none)	
JP 2010-132761 A	17 June 2010	(Family: none)	
JP 2-160886 A	20 June 1990	(Family: none)	
JP 2022-115582 A	09 August 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09J 201/00(2006.01)i; C09J 11/08(2006.01)i FI: C09J201/00; C09J11/08		
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）） C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; C09J1/00-5/10; C09J7/00-7/50; C09J9/00-201/10 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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
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 カテゴリー*	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 請求項の番号
A	WO 2020/066791 A1（日本ゼオン株式会社）02.04.2020（2020-04-02） [請求項1]-[請求項2], [0013]-[0024], [0028]-[0048], [0064]-[0065], 実施例1-6	1-7
A	JP 11-172214 A（日本ゼオン株式会社）29.06.1999（1999-06-29） [請求項1], [0001], [0007]-[0016], 重合例1-6	1-7
A	JP 2020-33543 A（日本ゼオン株式会社）05.03.2020（2020-03-05） [請求項1], [請求項6]-[請求項7], [0089]-[0116], [0129]-[0132], 製造例4	1-7
A	JP 2010-132761 A（東ソー株式会社）17.06.2010（2010-06-17） [請求項1], [請求項3], [請求項5], [0014]-[0016], 実施例（樹脂1-5, 7）	1-7
A	JP 2-160886 A（丸善石油化学株式会社）20.06.1990（1990-06-20） 特許請求の範囲(1), 3頁右下欄4-19行, 参考例2	1-7
P, A	JP 2022-115582 A（日本ゼオン株式会社）09.08.2022（2022-08-09） [請求項1]-[請求項3], [0015]-[0029], [0042]-[0050], 実施例1-3	1-7
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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ー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、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の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抵触するものではなく、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 06.09.2023	国際調査報告の発送日 19.09.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 藤田 雅也 4Z 8381 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/024709

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/066791	A1	02.04.2020	CN 112703236 A [請求項1]-[請求項2], [0028]-[0043], [0048]- [0067], [0084]-[0085], 実施 例1-6	
JP	11-172214	A	29.06.1999	(ファミリーなし)	
JP	2020-33543	A	05.03.2020	(ファミリーなし)	
JP	2010-132761	A	17.06.2010	(ファミリーなし)	
JP	2-160886	A	20.06.1990	(ファミリーなし)	
JP	2022-115582	A	09.08.2022	(ファミリーなし)	