

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7085495号

(P7085495)

(45)発行日 令和4年6月16日(2022.6.16)

(24)登録日 令和4年6月8日(2022.6.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 F 232/08 (2006.01)	C 0 8 F 232/08
C 0 9 J 145/00 (2006.01)	C 0 9 J 145/00
C 0 9 J 143/04 (2006.01)	C 0 9 J 143/04
C 0 9 J 135/00 (2006.01)	C 0 9 J 135/00
C 0 9 J 123/00 (2006.01)	C 0 9 J 123/00

請求項の数 10 (全21頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-568387(P2018-568387)
(86)(22)出願日	平成29年6月30日(2017.6.30)
(65)公表番号	特表2019-525978(P2019-525978 A)
(43)公表日	令和1年9月12日(2019.9.12)
(86)国際出願番号	PCT/KR2017/006933
(87)国際公開番号	WO2018/004287
(87)国際公開日	平成30年1月4日(2018.1.4)
審査請求日	令和2年3月6日(2020.3.6)
(31)優先権主張番号	10-2016-0082297
(32)優先日	平成28年6月30日(2016.6.30)
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)
(31)優先権主張番号	10-2017-0082798
(32)優先日	平成29年6月29日(2017.6.29)

最終頁に続く

(73)特許権者	518215493 コーロン インダストリーズ インク 大韓民国 0 7 7 9 3 ソウル ガンソグ マゴクドンロ 1 1 0 (マゴクドン コ ーロン ワン アンド オンリー タワー)
(74)代理人	100121382 弁理士 山下 託嗣
(72)発明者	イ, ジェ ミン 大韓民国, 1 6 9 1 0 キョンギ - ド, ヨンイン - シ, キフン - グ, マブク - ロ 1 5 4 ボン - ギル, 3 0
(72)発明者	ファン, ジェ キョン 大韓民国, 1 6 9 1 0 キョンギ - ド, ヨンイン - シ, キフン - グ, マブク - ロ 1 5 4 ボン - ギル, 3 0

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化可能な石油樹脂、この製造方法及びこの用途

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

石油樹脂単量体から由来した繰返し単位 (A)、
シラン単量体から由来した繰返し単位 (B)、及び
環状無水物単量体から由来した繰返し単位 (C) を含み、
上記石油樹脂単量体は、ナフサクラッキングから得られた混合 C 5 留分、混合 C 9 留分、
ジシクロペンタジエン及びこれらの混合物からなる群から選択された 1 種であることを特
徴とする、硬化型石油樹脂。

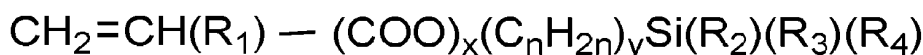
【請求項 2】

上記環状無水物単量体は、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、プ
ロペニルコハク酸無水物、2 - ペンタン二酸無水物及びこれらの組み合わせからなる群か
ら選択された 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化型石油樹脂。

【請求項 3】

上記シラン単量体は、トリフェニルビニルシランであるか、または下記化学式 2 で表され
ることを特徴とする、請求項 1 に記載の硬化型石油樹脂：

[化学式 2]



(上記化学式 2 において、R₁ は、水素またはメチル基であり、R₂ ないし R₄ は、互い

に同一であるか、又は異なるのであって、水素、C₁ないしC₂₀のアルキル基、C₃ないしC₁₂のシクロアルキル基、C₁ないしC₁₂のアルコキシ基、C₂ないしC₁₂のアシルオキシ基、C₆ないしC₃₀のアリールオキシ基、C₅ないしC₃₀のアラルオキシ基、またはC₁ないしC₂₀のアミン基であり、

nは、1ないし12の整数であり、

x及びyは、0または1である。)

【請求項4】

上記R₁は、水素またはメチル基であり、R₂ないしR₄は、互いに同一であるか、又は異なるのであって、C₁ないしC₆のアルキル基であるか、またはC₁ないしC₆のアルコキシ基であり、nは1ないし6の整数であり、x及びyは0または1であることを特徴とする、請求項3に記載の硬化型石油樹脂。

10

【請求項5】

上記シラン単量体は、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリフェニルビニルシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及びこれらの混合物からなる群から選択された1種であることを特徴とする、請求項3に記載の硬化型石油樹脂。

【請求項6】

上記硬化型石油樹脂は、繰り返し単位のトータル100重量%内にて、石油樹脂単量体から由来した繰り返し単位(A)30ないし70重量%、シラン単量体から由来した繰り返し単位(B)10ないし40重量%、及び環状無水物単量体から由来した繰り返し単位(C)10ないし40重量%を含む特徴とする、請求項1に記載の硬化型石油樹脂。

20

【請求項7】

上記硬化型石油樹脂は、軟化点が70ないし150であり、重量平均分子量(Mw)が500ないし5000g/molであることを特徴とする、請求項1に記載の硬化型石油樹脂。

【請求項8】

ポリオレフィン系ベースポリマー、石油樹脂、及び触媒を含む反応型接着剤組成物において、

30

上記石油樹脂は、請求項1ないし7のいずれか一項に記載の硬化型石油樹脂であることを特徴とする、反応型接着剤組成物。

【請求項9】

上記反応型接着剤組成物は、トータルの組成物100重量%内にて、ポリオレフィン系ベースポリマー70ないし94重量%、石油樹脂5ないし30重量%、及び触媒0.1ないし10重量%を含むことを特徴とする、請求項8に記載の反応型接着剤組成物。

【請求項10】

上記ポリオレフィン系ベースポリマーは、ポリアルファオレフィン、ポリオレフィン単独、これらの共重合体、またはこれらのブレンドのうちから選択された1種を含むことを特徴とする、請求項8に記載の反応型接着剤組成物。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2016年6月30日付韓国特許出願第10-2016-0082297号及び2017年6月29日付韓国特許出願第10-2017-0082798号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されている全ての内容は、本明細書の一部として含む。

【0002】

本発明は、硬化可能な石油樹脂、この製造方法及びこの用途に関する。

【背景技術】

50

【0003】

自動車に使う材料としては、鉄鋼を始め、アルミニウムといった非鉄金属、ゴム、プラスチックなどの高分子材料が使われている。自動車材料は、軽量化のために、従来には鉄鋼、非金属などが担当していた部品を、プラスチック、エンジニアリングプラスチック、ゴム、熱可塑性エラストマーなどで代替しており、その中でもポリプロピレンといったポリオレフィン系汎用プラスチックが最も多く使われている。

【0004】

ポリオレフィン系汎用プラスチックは、軽くて安価であり、耐薬品性及び成形性に優れているという利点があって、自動車のバンパー、インパネなどの大型部品、またはドアトリム、ダッシュボードなどの内装材に使われる。ポリオレフィン系樹脂の中でもポリプロピレンが自動車内装材として最も脚光を浴びている。

10

【0005】

プラスチック材料の組み付けのために、溶剤型接着剤 (solvent based adhesive)、水溶性接着剤 (water base adhesive)、ホットメルト型接着剤 (hot-melt adhesive)、反応型接着剤 (reactive adhesive)、感圧型接着剤 (pressure sensitive adhesive) など、多様な形態の接着剤が使われていて、その中でも反応型接着剤に対する関心が高まっている。

【0006】

反応型接着剤は、熱、光または硬化剤によって硬化が起きるのであり、硬化反応を調節し易く、強い接着力を持つという利点がある。

20

【0007】

反応型接着剤は、ベースポリマーの種類によって色々なものがあり、そのうち、ウレタン系樹脂を主成分とする反応型ポリウレタン系接着剤 (PUR、Polyurethane reactive adhesive) が広く使われている。上記反応型ポリウレタン系接着剤は、基材に塗布した後、空気中に含まれた水分と反応して、架橋反応 (または硬化反応) を通して接着が行われ、柔軟な接着被膜を形成するという利点がある。しかし、主原料としての高価なイソシアネート系化合物と、触媒としてのスズ (Tin) といった有害物質を含んでいるので、これに取って替わるための、安全且つ環境に優しい接着剤に対する市場の要求が高くなっている。

30

【0008】

このような要求に合致するように、反応型ポリオレフィン系接着剤 (POR、Polyolefin reactive adhesive) が提示された。

【0009】

反応型ポリオレフィン系接着剤は、安価で、優れた接着力を有しており、ベースポリマーとして、低密度 / 高密度のポリエチレン樹脂、または結晶性 / 非結晶性のポリプロピレン樹脂を主成分として使用し、硬化反応のための触媒と、接着力を高めるための石油樹脂とを混合して使用する。

【0010】

接着力向上のための石油樹脂は、主に C5 系石油樹脂または C9 系石油樹脂が、一般の石油樹脂、または水添形態の石油樹脂として使われている。一例として、韓国登録特許第 10 - 1174019 号では、無定形のポリオレフィンを含む接着剤組成物に対する粘着付与樹脂として脂肪族石油樹脂を提示している。

40

【0011】

最近には、硬化速度を高め、接着力を改善するために、シランカップリング剤といったシラン系化合物を使う方法が提示された。韓国登録特許第 10 - 1305438 号では、自動車内装材に使う、ポリウレタンとアルミニウム素材を接合するために、アルコキシシラン化合物を含む接着剤を開示している。

【0012】

このようなシラン系化合物は、単純混合することで単純に添加したり、ベースポリマーに

50

改質された形態で使用してもよく、具体的には、米国公開特許第2005-0043455号、ヨーロッパ特許EP0944670、国際公開WO第2005/100501号、米国登録特許第5,824,718号においても、シラン系化合物を多様に取り入れた組成物を開示している。しかし、上記シラン系化合物のこのような単純導入方式は、シラン系化合物のグラフト率が低くて、望む水準の硬化速度の向上及び接着力改善の効果を確保することができなかった。

【0013】

一方、米国登録特許第8,101,697号は、接着剤として使用できる、シラン機能基を含むアルファ-オレフィンと、ジシクロペンタジエンまたはノルボネンジカルボン酸無水物などの重合性オレフィンを含む高分子組成物を開示しており、日本特開1999(H11)-080698号は、環ひずみを有する(strained)シクロオレフィンとシランを含む接着剤組成物を開示している。しかし、これら特許の場合、オレフィンを含む環化合物が開環複分解重合(Ring Opening Metathesis Polymerization)反応を通して測鎖に導入されて分枝(branched)構造を示すのであり、反応性が低くて反応型接着剤用途には十分ではない。

10

【0014】

また、本出願人は、韓国公開特許第2016-0016677号を通じて、シラン系化合物を、ベースポリマーではなく、石油樹脂に取り入れた硬化可能石油樹脂を提案したことがある。ここで、提示した石油樹脂は、分子構造内に二重結合を有して、硬化可能であるため、反応型接着剤として使用可能という内容とともに可能性のみを評価した。ここで、シラン系化合物が取り入れられた石油樹脂を、ポリオレフィン系基材に対して、接着剤として適用した結果、ある程度の接着力は確保することができたが、さらに高い水準の接着力が求められる。

20

【0015】

自動車内装材として使用するポリオレフィン系基材は、接着剤処理前に、接着力を高めるためにコロナ処理、プラズマ処理またはプライマー処理などの前処理を施すことが一般的である。このような前処理のため、自動車の製作工程が長くなり、トータルの製作費用が増加する。

【0016】

接着部位不良で最もよく見られる原因は、接着強度よりは、むしろ、適切でない被着剤の準備と不適当な接着剤の選択にあるので、自動車内装材として使用するポリオレフィン系材質に適する接着剤の確保が急がれる。

30

【0017】

ポリオレフィン系基材は、代表的な無極性のものであるため、接着力を高めるために、コロナなどを前処理して一時的に極性を作る方式が一般的であるが、このような前処理工程は、工程が複雑となり、全体的な費用を上昇させるなどの問題点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【文献】韓国登録特許第10-1305438号(2013.09.02)、ポリウレタンとアルミニウムの接着のための接着剤

40

米国特許出願公開第2005-0043455号(2005.02.24)、Modified polyolefin waxes

ヨーロッパ特許EP0944670(2000.11.22)、ABRASION-RESISTANT、SILANE-CROSSLINKABLE POLYMER AND POLYMER BLEND COMPOSITIONS

国際公開WO2005/100501(2005.10.27)、Polyolefin adhesive compositions and articles made therefrom

米国登録特許第5,824,718号(1998.10.20)、Silane-cro

50

sslinkable、substantially linear ethylene polymers and their uses

米国登録特許第8,101,697号(2012.01.24)、Multi-functionalized high-trans elastomeric polymers
特開平11(1999)-080698号(1999.03.26)、シクロオレフィンに基づく接着剤

韓国公開特許第2016-0016677号(2016.02.15)、硬化可能な石油樹脂及びこの製造方法

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0019】

上記問題を解決するために、本発明者らは、前処理工程なしにもポリオレフィン系基材との接着力を高めるべく、反応型ポリオレフィン系接着剤組成物に適用する石油樹脂を製造するにあたり、上記石油樹脂として、石油樹脂単量体から由来した繰返し単位、シラン単量体から由来した繰返し単位、及び環状無水物単量体から由来した繰返し単位を含む共重合体を使う場合、硬化工程以後に、ポリオレフィン系基材に対する優れた接着力を確保できることを確認した。

【0020】

したがって、本発明の目的は、環状無水物単量体から由来した繰返し単位を含む硬化型石油樹脂を提供することにある。

20

【0021】

また、本発明の別の目的は、上記硬化型石油樹脂の製造方法を提供することにある。

【0022】

また、本発明のさらに別の目的は、上記硬化型石油樹脂を含む反応型ポリオレフィン系接着剤組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0023】

上記目的を達成するために、本発明は、石油樹脂単量体から由来した繰返し単位、シラン単量体から由来した繰返し単位、及び環状無水物単量体から由来した繰返し単位を含む硬化型石油樹脂を提供する。

30

【0024】

ここで、上記環状無水物単量体は、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、プロペニルコハク酸無水物、2-ペンタン二酸無水物及びこれらの混合物からなる群から選択された1種を含むことを特徴とする。

【0025】

石油樹脂単量体は、ナフサクラッキングから得られた混合C5留分、混合C9留分、ジシクロペンタジエン及びこれらの混合物からなる群から選択された1種を含むことを特徴とする。

【0026】

また、共重合されるシラン単量体は、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリフェニルビニルシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及びこれらの混合物からなる群から選択された1種を含むことを特徴とする。

40

【0027】

また、本発明は、石油樹脂単量体から由来した繰返し単位、シラン単量体から由来した繰返し単位及び環状無水物単量体から由来した繰返し単位を共重合して製造する硬化型石油樹脂の製造方法を提供する。

【0028】

また、本発明は、上記に示した硬化型石油樹脂の、接着剤組成物としての用途を提供する。

50

【発明の効果】

【0029】

本発明による硬化型石油樹脂は、分子構造内に存在する二重結合によって硬化可能であり、反応型接着剤として、その中でも反応型ポリオレフィン系接着剤の組成として、好ましく適用することができる。

【0030】

このような反応型ポリオレフィン系接着剤は、硬化型石油樹脂内に存在する環状無水物繰り返し単位によって、ポリオレフィン系基材との、極性 - 非極性誘起力による2次結合が起きて、基材の中でも、ポリエチレンやポリプロピレンといったポリオレフィン系基材に対する、高い接着力及び付着力を確保することができる。

10

【0031】

特に、コロナまたはプラズマなどの接着力向上のための前処理工程を行わないポリオレフィン基材に対して、優れた接着力及び付着力を確保することができ、上記前処理工程を排除して、ポリオレフィンを基材とする多様な製品の生産費用を大幅に低め、工程をより簡素化することができる。

【0032】

上記反応型ポリオレフィン系接着剤は、包装、製本、紙加工分野、建築土木分野、繊維皮革分野、電気電子分野、自動車車両分野など、多様な分野で応用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】実験例2で測定した、実施例1及び比較例1及び2の組成物に対する、硬化前後のせん断接着強度(Lap shear strength)変化を示すグラフである。

【図2】実験例2で測定した、実施例1及び比較例1及び2の組成物に対する、硬化前後のSAFT変化を示すグラフである。

【図3】実験例2で測定した、実施例1及び比較例1及び2の組成物に対する、硬化前後の保持力(Holding power)変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、本発明をより詳しく説明する。

【0035】

ポリオレフィン系基材は、代表的な無極性のものであって、接着力を高めるためにコロナなどを前処理して、一時的に極性を作る方式が一般的であるが、本発明では、このような高価な前処理をしなくても、無極性のポリオレフィン系基材にそのまま適用可能な接着剤を提示する。

20

30

【0036】

接着は、分子、原子、イオンの引力によって二つの表面がくっ付けられた状態を言い、接着剤は、界面引力によって二つの物質をくっ付けることができる物質であって、濡れ性(wetting)と接着強度が求められる。基材に対する濡れ性が有利になるほど、相対的に広い初期接着面積を有し、より高い接着力を持つようになるので、本発明では、ポリオレフィン系基材と化学構造が類似する、ポリオレフィンをベースポリマーとする反応型接着剤組成物を使用する。

40

【0037】

反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、ポリオレフィン系ベースポリマーに、硬化反応のための触媒と、接着力を高めるための石油樹脂を混合して使用する。ここで、本発明では、上記石油樹脂として、ポリオレフィン系基材との、優れた接着力を有すると同時に硬化できるように、新しい組成を持つ石油樹脂を提示する。

【0038】

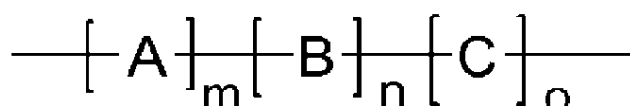
<石油樹脂>

具体的に、本発明による石油樹脂は、下記化学式1で表されたように、3種類の単量体が共重合された共重合体の形態を持つ。

50

【 0 0 3 9 】

[化学式 1]



【 0 0 4 0 】

(上記化学式 1 において、

A は、石油樹脂単量体由来の繰り返し単位であり、

B は、シラン単量体由来の繰り返し単位であり、

C は、環状無水物単量体由来の繰り返し単位であり、

m、n 及び o は、1 以上の整数である。)

10

【 0 0 4 1 】

ここで、共重合体の形態は、便宜上、上記のように表現したが、本発明で特に限定することなく、ランダム共重合体 (random copolymer)、交互共重合体 (alternative copolymer)、ブロック共重合体 (block copolymer)、グラフト共重合体 (graft copolymer) 及び星型共重合体 (starblock copolymer) など多様な形態が可能であり、好ましくは、ランダム共重合体であってもよい。

20

【 0 0 4 2 】

以下、各繰り返し単位を詳しく説明する。

【 0 0 4 3 】

本発明による硬化型石油樹脂を構成する第 1 繰り返し単位は、ナフサクラッキングから得られた石油樹脂単量体から由来した繰り返し単位 (A) であって、分子構造内に重合可能な官能基であるエチレン不飽和性官能基を一つ以上含む。

【 0 0 4 4 】

上記石油樹脂単量体は、実用化が可能な液状の混合 C 5 ないし C 1 2 留分、またはジオレフィンが可能であり、好ましくは、混合 C 5 留分、混合 C 9 留分、またはジオレフィンが可能である。

30

【 0 0 4 5 】

混合 C 5 留分は、1 - ペンテン、2 - メチル - 2 - ブテン、n - ペンタン、プロパジエン、ジシクロペンタジエン、ピペリレン、イソプレン、シクロペンテン、1, 3 - ペンタジエンなどを含み、混合 C 9 留分は、スチレン、ビニルトルエン、インデン (Indene)、アルファメチルスチレン及びベンゼン/トルエン/キシレン (BTX) などを含み、ジオレフィンは、プロパジエン、ジシクロペンタジエン、ピペリレン、イソプレン、シクロペンテン、1, 3 - ペンタジエンなどを含む。好ましくは、石油樹脂単量体としてジオレフィンを、より好ましくはジシクロペンタジエンを含む。

【 0 0 4 6 】

上記繰り返し単位 (A) とともに、本発明による硬化型石油樹脂を構成する第 2 繰り返し単位は、シラン単量体から由来した繰り返し単位 (B) であって、架橋及び硬化のための反応サイトを提供する。上記の架橋及び硬化を通して石油樹脂の硬化が可能であり、反応型接着剤に添加した際、単なる粘着力の向上ではなく、硬化による粘着力をさらに高めることができる。

40

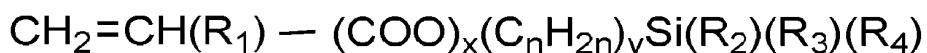
【 0 0 4 7 】

繰り返し単位 (B) は、シラン単量体から由来し、これは、下記化学式 2 で表される、分子構造内に、重合可能な官能基であるエチレン不飽和性官能基を含む化合物が好ましい：

【 0 0 4 8 】

[化学式 2]

50



【 0 0 4 9 】

(上記化学式 2 において、 R_1 は、水素またはメチル基であり、 R_2 ないし R_4 は、互いに同一であるか、又は異なるのであって、水素、 $\text{C}1$ ないし $\text{C}20$ のアルキル基、 $\text{C}3$ ないし $\text{C}12$ のシクロアルキル基、 $\text{C}1$ ないし $\text{C}12$ のアルコキシ基、 $\text{C}2$ ないし $\text{C}12$ のアシルオキシ基、 $\text{C}6$ ないし $\text{C}30$ のアリールオキシ基、 $\text{C}5$ ないし $\text{C}30$ のアラルオキシ基、または $\text{C}1$ ないし $\text{C}20$ のアミン基であり、

n は、 1 ないし 12 の整数であり、

x 及び y は、 0 または 1 である。) 10

【 0 0 5 0 】

好ましくは、上記 R_1 は、水素またはメチル基であり、 R_2 ないし R_4 は、互いに同一であるか、又は異なるのであって、 $\text{C}1$ ないし $\text{C}6$ のアルキル基、または $\text{C}1$ ないし $\text{C}6$ のアルコキシ基であり、 n は 1 ないし 6 の整数であり、 x 及び y は 0 または 1 である。

【 0 0 5 1 】

本明細書で言及する「アルキル」は、 1 ないし 20 個、好ましくは、 1 ないし 10 個、より好ましくは、 1 ないし 6 個の炭素原子の線形または分岐型の飽和 1 価炭化水素部位を意味する。アルキル基は、非置換であるものだけでなく、後述する一定の置換基によってさらに置換されてもよい。アルキル基の例として、メチル、エチル、プロピル、 2 -プロピル、 n -ブチル、イソ-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデシルなどを含み、さらにハロゲンに置換される場合、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、ヨードメチル、プロモメチルなどをあげることができる。 20

【 0 0 5 2 】

本明細書で言及する「シクロアルキル」は、 3 ないし 12 個の環状炭素の、飽和または不飽和の非芳香族 1 価の単環、二環または三環式の炭化水素部位を意味し、後述する一定の置換基によってさらに置換されてもよい。

【 0 0 5 3 】

例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロペンテニル、シクロヘキシル、シクロヘキセニル、シクロヘプチル、シクロオクチル、デカヒドロナフタレニル、アダマンチル、ノルボニル(すなわち、ビスシクロ[$2, 2, 1$]ヘプト- 5 -エニル)などをあげることができる。 30

【 0 0 5 4 】

本明細書で言及する「アルコキシ」は、 1 ないし 12 個、好ましくは 1 ないし 10 個、より好ましくは 1 ないし 6 個の炭素原子の、線形または分岐型の飽和 1 価炭化水素部位を意味する。アルコキシ基は、非置換のものだけでなく、後述する一定の置換基によってさらに置換されてもよい。アルコキシ基の例として、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘトキシ、ドデキシなどが可能であり、さらにハロゲンに置換される場合、フルオロメトキシ、ジフルオロメトキシ、トリフルオロメトキシ、クロロメトキシ、ジクロロメトキシ、トリクロロメトキシ、ヨードメトキシ、プロモメトキシなどをあげることができる。 40

【 0 0 5 5 】

本明細書で言及する「アシルオキシ」は、 1 ないし 12 個、好ましくは 1 ないし 10 個の炭素原子の、線形または分岐型の炭化水素のもので、アセトキシ、エタノールオキシ、プロパノールオキシ、ブタノールオキシ、ペンタノールオキシ、ヘキサノールオキシ、 $2, 2$ -ジメチルプロパノールオキシ、 $3, 3$ -ジメチルブタノールオキシなどをあげることができる。これらは、後述する一定の置換基によってさらに置換されてもよい。

【 0 0 5 6 】

本明細書で言及する「アリールオキシ」は、単環式アリール基または多環式アリール基内 50

に酸素が含まれる場合を含む。この時、アリール基は、芳香族環を意味する。具体的に、アリールオキシ基としては、フェノキシ、p-トリルオキシ、m-トリルオキシ、3,5-ジメチル-フェノキシ、2,4,6-トリメチルフェノキシ、p-tert-ブチルフェノキシ、3-ピフェニルオキシ、4-ピフェニルオキシ、1-ナフチルオキシ、2-ナフチルオキシ、4-メチル-1-ナフチルオキシ、5-メチル-2-ナフチルオキシ、1-アントリルオキシ、2-アントリルオキシ、9-アントリルオキシ、1-フェナントリルオキシ、3-フェナントリルオキシ、9-フェナントリルオキシなどがあるが、これに限定されない。

【0057】

本明細書で言及する「アミン基」は、炭素数は特に限定されないが、1ないし30であることが好ましい。アミン基の具体例としては、メチルアミン基、ジメチルアミン基、エチルアミン基、ジエチルアミン基、フェニルアミン基、ナフチルアミン基、ピフェニルアミン基、アントラセニルアミン基、9-メチル-アントラセニルアミン基、ジフェニルアミン基、フェニルナフチルアミン基、ジトリルアミン基、フェニルトリルアミン基、トリフェニルアミン基などがあるが、これらのみに限定されることではない。

10

【0058】

本明細書における全ての化合物または置換基は、特に断らない限り、置換又は非置換のものであってもよい。ここで、置換ということとは、水素がハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシル基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、チオ基、メチルチオ基、アルコキシ基、ニトリル基、アルデヒド基、エポキシ基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、アセタール基、ケトン基、アルキル基、パーフルオロアルキル基、シクロアルキル基、ヘテロシクロアルキル基、アリル基、ベンジル基、アリール基、ヘテロアリール基、これらの誘導体及びこれらの組み合わせからなる群から選択されるいずれかで置き換えられたことを意味する。

20

【0059】

具体的に、化学式2のシラン単量体は、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリアセトキシビニルシラン、トリフェニルビニルシラン、トリス(2-メトキシエトキシ)ビニルシラン、3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート、(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン及びこれらの混合物からなる群から選択された1種を含み、好ましくは、ビニルトリメトキシシランを含む。

30

【0060】

上記シラン化合物だけで石油樹脂単量体と共重合する場合に、ポリオレフィン系基材に対する付着性が低いことから、本発明では上記ポリオレフィン系基材との相溶性を高めるために、環状無水物単量体を使って共重合する。

【0061】

特に、本発明による石油樹脂を構成する第3繰り返し単位である繰り返し単位(C)は、環状無水物単量体から由来した繰り返し単位であって、ポリオレフィン基材との接着力増加に寄与する。

【0062】

接着は、二つの物質が接触する表面における接着される力と言えるし、接着剤や被着剤分子の化学的構造などによって変わり、化学結合である1次結合、ファンデルワールス力(Vander Waals)である2次結合、及び水素結合である3次結合がある。一般に、接着では2次結合が最も重要な結合と言える。

40

【0063】

2次結合であるファンデルワールス力は、分子間の、または分子内の部分間の引力や斥力を言い、ファンデルワールス力(V)は、 $V_1 + V_2 + V_3$ の総和で示すことができる。

【0064】

V_1 は、接着剤と被着剤の分子中に、-OH、-COOH、-NH₂などの極性基による力で接着され、配向力(極性力)とも言う。また、 V_2 は、接着剤と被着剤のいずれか一

50

方が極性の場合、非極性の分子が極性分子に近づくことで分極されて、互いに引き寄せるようになるものであって、非極性分子と極性分子の間に生じる力と定義し、誘起力と言う。そして、V3は、接着剤と被着剤がいずれも非極性である場合に、各々の分子が近づくことで一時的に双極子が生じて引き寄せる力が作用するものであって、非極性の分子によって生じる力で、分散力と言う。

【0065】

特に、本発明では、V2による接着が生じるようにする。

【0066】

本発明において、石油樹脂を構成する繰り返し単位(C)は、環状無水物単量体が重合された繰り返し単位である。上記環状無水物は、5員環または6員環の化合物であって、分子構造内に1つの二重結合を有し、石油樹脂単量体とシラン単量体とともに、共重合時に上記二重結合が切れて、同じ状態の隣り合う分子同士の連続的結合をなす付加反応によって重合反応が起きる。その結果、石油樹脂内の極性を示すカルボキシル基が存在し、ポリオレフィン系基材の非極性との誘起力作用による接着が起きる。

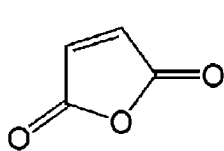
10

【0067】

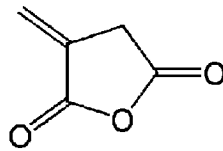
使用可能な環状無水物単量体は、下記化学式で表されるように、無水マレイン酸(maleic anhydride)、イタコン酸無水物(itaconic anhydride)、シトラコン酸無水物(citraconic anhydride)、プロペニルコハク酸無水物(propenyl succinic anhydride)、2-ペンタン二酸無水物(2-pentenedioic anhydride)などがあり、好ましくは、無水マレイン酸を使う。

20

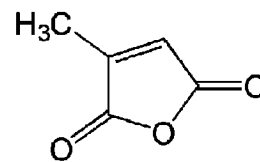
【0068】



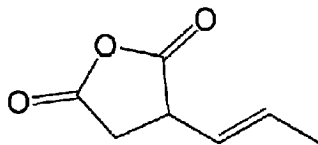
maleic anhydride



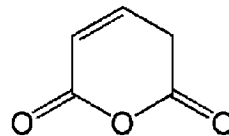
itaconic anhydride



citraconic anhydride



propenyl succinic anhydride



2-pentenedioic anhydride

30

【0069】

前述した繰り返し単位を持つ本発明による硬化型石油樹脂は、反応型接着剤組成物に適切な粘着力を与え、硬化可能で、粘着力を向上するために各繰り返し単位の含量の限定が求められる。このような含量の範囲は、石油樹脂自体の基本物性を維持するものの、シラン単量体及び環状無水物単量体の導入を通して得ようとする効果、すなわち、硬化能及び粘着力の向上を極大化するための範囲である。もし、シラン系単量体や環状無水物単量体の含量が多くなれば、石油樹脂の軟化点及び重合度が変わって、上記に言及した効果を十分確保することができない。

40

【0070】

具体的に、繰り返し単位全体の100重量%内で、繰り返し単位(A)は30ないし70重量%、好ましくは40ないし60重量%、繰り返し単位(B)は10ないし40重量%、好ましくは15ないし35重量%、及び繰り返し単位(C)は10ないし40重量%、好ましくは15ないし35重量%で含まれる。もし、繰り返し単位(A)の含量が上記範

50

固未満であれば、望む水準の接着力を得られないのであり、これとは逆に、上記範囲を超えれば、相対的に他の繰返し単位の含量が足りないため、硬化能及び接着力の向上を期待することができない。また、繰返し単位（B）の含量が上記範囲未満であれば、硬化能が低下して硬化時間が長くなるなどの問題が発生し、これとは逆に、上記範囲を超えれば、過度な硬化が起きるか、または硬化時間を制御し難いという問題が発生する。さらには、繰返し単位（C）の含量が上記範囲未満であれば、ポリオレフィン系基材に対する接着力の向上を期待することができないのであり、これとは逆に上記範囲を超えれば、相対的に他の繰返し単位の含量が足らず、硬化能及び接着力の向上を期待することができない。

【0071】

このように製造された石油樹脂は、軟化点が70ないし150であり、重量平均分子量（Mn）が500ないし800g/molである。

【0072】

<石油樹脂の製造方法>

一方、本発明による硬化型石油樹脂は、前述の石油樹脂単量体、シラン単量体及び環状無水物単量体の共重合によって製造される。この際、共重合は、各単量体内に存在する二重結合の間の付加反応で行われる。特に、本発明による石油樹脂の場合、連鎖重合（chain polymerization）を通して、前述したような優れた接着力を有する単量体を主鎖に含む共重合構造の樹脂を形成し、反応性に優れているため、反応型接着剤組成物に適用する時、向上した接着特性を示すことができる。

【0073】

共重合は、多様な方法が用いられてもよく、本発明で特に限定しない。一例として、熱重合、光重合、イオン重合、放射線重合方式が可能であり、好ましくは、熱重合方式を用いることができる。

【0074】

熱重合は、石油樹脂単量体、シラン単量体及び環状無水物単量体を反応器に投入した後、150ないし300の熱を加えて0.5ないし10時間、好ましくは1ないし3時間反応して行われるのであり、必要な場合、圧力を印加することができる。圧力の印加には別途の圧力印加装置を装着するか、又は熱重合をオートクレーブ内で行う。この際、圧力は20ないし25barの範囲内で行う。

【0075】

このような熱重合の際に、反応温度、時間及び圧力の範囲は、上記に示した共重合体の物性（モル比、組成）を満たすことができる石油樹脂を得るための最適のパラメーターである。上記の反応温度、時間及び圧力の範囲が上記範囲を逸脱する場合、最終生成物内に未反応物質が存在したり、石油樹脂の分子量が低くなるなどの問題が発生する。また、過度な条件で熱重合を行う場合、副反応が起きたり、分子量の過度な増加などによって、接着力が低下するなどの問題が発生する。

【0076】

特に、本石油樹脂の製造は、各単量体の反応性が高いため、熱重合時の熱重合開始剤の使用を排除することができるのであり、必要な場合、反応溶媒を使用することができる。

【0077】

使用可能な反応溶媒としては、非重合性溶媒を使い、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、クロロエタン、ジクロロエタン、クロロベンゼンなどが使われ、好ましくは、ベンゼン、キシレン、トルエン、シクロヘキサンまたはこれらの混合溶媒が使われてもよい。ここで、反応溶媒は、反応物の最終濃度が30ないし70重量%になるように、希釈して使用することができる。

【0078】

熱重合した後、得られた石油樹脂は、通常の後処理工程、一例として脱気及び濃縮の工程

10

20

30

40

50

を経て、未反応物質、副反応生成物などを取り除いて、本発明で製造しようとする硬化型石油樹脂を得る。

【0079】

脱気工程は、固相の硬化型石油樹脂と未反応物質と副反応生成物（例えば、オリゴマー）を分離するための工程であって、高温で行い、必要な場合、高圧下で行う。

【0080】

上記脱気工程は、石油樹脂の収率及び軟化点と直接的な関わりがあり、脱気温度が高いほど、収率及び軟化点は減少する傾向を示す。しかし、低過ぎる場合、未反応物質及び副反応生成物の除去が難しいため、硬化型石油樹脂の純度が大きく低下する。よって、収率及び軟化点が減少しない条件で脱気工程を行わなければならない。

10

【0081】

好ましくは、本発明では、200ないし280、好ましくは230ないし270の温度範囲で、1分ないし15分間行う。もし、脱気を上記未満の温度で行うようになれば、上記に言及したように、硬化型石油樹脂の純度が低くなるのであり、これとは逆に、上記の温度以上で行えば、収率及び軟化点が減少して、最終的に得られる石油樹脂の物性（すなわち、接着力、凝集力）が低下するので、上記範囲内で適切に使用する。

【0082】

<反応型接着剤組成物>

前述の硬化型石油樹脂は、多様な用途に適用可能であり、分子構造内の二重結合によって、硬化が可能であるため、好ましくは、反応型接着剤組成物に適用可能である。

20

【0083】

反応型接着剤組成物は、ポリオレフィン系ベースポリマー、石油樹脂及び触媒を含み、特に、本発明では、上記反応型ポリオレフィン系接着剤組成物の石油樹脂として、前述の硬化型石油樹脂を使用することで、多様な基材に対する高い接着力を確保することができる。

【0084】

特に、本発明の反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、高い接着力によって、従来、接着力を確保するために行っていた基材の前処理工程（例えば、プラズマ処理、コロナ処理、プライマー処理など）を排除することができる。ここで、基材は、本発明で特に限定せず、各種のプラスチック、フィルム、紙、不織布、ガラスまたは金属を使うことができるのであり、上記プラスチックの中でも、自動車内装材の材質として使用されるポリオレフィン系樹脂でありうる。

30

【0085】

好ましくは、本発明による反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、トータルの組成物100重量%内にて、ポリオレフィン系ベースポリマー70ないし94重量%、好ましくは75ないし90重量%、硬化型石油樹脂5ないし30重量%、好ましくは10ないし25重量%、触媒0.1ないし10重量%、好ましくは0.5ないし5重量%を含む。

【0086】

もし、上記硬化型石油樹脂の含量が上記範囲未満であれば、接着性能の向上の効果が期待できないのであり、逆に、上記範囲を超えれば、相対的に他の組成の含量が減って反応型接着剤組成物としての機能を満足に遂行できない。ここで、この他の、ポリオレフィン系ベースポリマー及び触媒の含量は、各組成の機能を充分発揮できるように限定された。

40

【0087】

反応型ポリオレフィン系接着剤組成物を構成するポリオレフィン系ベースポリマーは、本発明で特に限定せず、当該分野において通常用いられるポリマーが使われてもよい。

【0088】

一例として、上記ポリオレフィン系ベースポリマーは、ポリアルファオレフィン、ポリオレフィン単独、これらの共重合体、またはこれらを混合して使用可能である。上記ポリアルファオレフィンは、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン及び1-アイトセン（1-itocene）などの線形アルファ-オレフィンが共重合された

50

もので、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレンの単独またはこれらの共重合体であってもよい。必要な場合、上記ポリアルファオレフィン及びポリオレフィンはそのまま使用したり、シラン改質されたものを使用してもよい。

【0089】

上記、ポリオレフィン系ベースポリマーは、直接製造するか、市販品を購入して使用可能であり、一例として、シラン改質されたポリアルファオレフィンとしてEvonik Degussa GmbH社製品のVESTOPLAST（例えば、VESTOPLAST 206V、VESTOPLAST 2412）などが可能であり、シラン改質ポリオレフィンとしてClariant AG社製品のLICOCENE PE SI 3361 TP及びLICOCENE PPなどが使用可能であり、エチレンアルファオレフィンとしてはExxon Mobil Chemical Co. 製品のVISTAMAXX 6102 (propylene-based elastomers)、EXACT 5008 (ethylene-butene copolymer)、EXACT 3031 (ethylene-hexene copolymer)などが可能で、Dow Chemical Co. 社製品のENGAGE（例えば、ENGAGE 8200）などが可能である。

10

【0090】

硬化触媒は、硬化速度を調節するために添加されてもよい。具体例としては、ホスフィン系、ボロン系、イミダゾール系またはこれらの混合触媒を使用してもよい。

【0091】

上記ホスフィン系硬化触媒は、トリフェニルホスフィン (Triphenylphosphine)、トリ-*o*-トリルホスフィン (Tri-*o*-tolylphosphine)、トリ-*m*-トリルホスフィン (Tri-*m*-tolylphosphine)、トリ-*p*-トリルホスフィン (Tri-*p*-tolylphosphine)、トリ-2,4-キシリルホスフィン (Tri-2,4-xylylphosphine)、トリ-2,5-キシリルホスフィン (Tri-2,5-xylylphosphine)、トリ-3,5-キシリルホスフィン (Tri-3,5-xylylphosphine)、トリベンジルホスフィン (Tribenzylphosphine)、トリス(*p*-メトキシフェニル)ホスフィン (Tris(*p*-methoxyphenyl)phosphine)、トリス(*p*-tert-ブトキシフェニル)ホスフィン (Tris(*p*-tert-butoxyphenyl)phosphine)、ジフェニルシクロヘキシルホスフィン (Diphenylcyclohexylphosphine)、トリシクロホスフィン (Tricyclohexylphosphine)、トリブチルホスフィン (Tributylphosphine)、トリ-tert-ブチルホスフィン (Tri-tert-butylphosphine)、トリ-*n*-オクチルホスフィン (Tri-*n*-octylphosphine)、ジフェニルホスフィノスチレン (Diphenylphosphinostyrene)、ジフェニル亜ホスフィン酸クロライド (Diphenylphosphinous chloride)、トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (Tri-noctylphosphine oxide)、ジフェニルホスフィニルヒドロキノン (Diphenylphosphinyl hydroquinone)、テトラブチルホスホニウムヒドロキシド (Tetrabutylphosphonium hydroxide)、テトラブチルホスフィニウムアセテート (Tetrabutylphosphonium acetate)、ベンジルトリフェニルホスホニウムヘキサフルオロアンチモネート (Benzyltriphenylphosphonium hexafluoroantimonate)、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (Tetraphenylphosphonium tetraphenyl borate)、テトラフェニルホスホニウムテトラ-*p*-トリルボレート (Tetraphenylphosphonium tetra-*p*-tolyl borate)、ベンジルトリフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート (Benzyltriphenylphosphonium tetraphenyl borate)、テトラフェニルホスホニウムテトラフルオロボレート (Tetraphenylphosphonium tetra

20

30

40

50

a fluoro borate)、p - トリルトリフェニルホスホニウムテトラ - p - トリルボレート (p - Toly l tri phenyl phosphonium tetra - p - toly l borate)、トリフェニルホスフイントリフェニルボレイン (Tri phenyl phosphine tri phenyl borane)、1, 2 - ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン (1, 2 - Bis (diphenyl phosphino) ethane)、1, 3 - ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン (1, 3 - Bis (diphenyl phosphino) propane)、1, 4 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン (1, 4 - Bis (diphenyl phosphino) butane)、1, 5 - ビス (ジフェニルホスフィノ) ペンタン (1, 5 - Bis (diphenyl phosphino) pentane) などが使われてもよく、必ずしもこれに制限されることではない。これらは単独または2種以上混合して使われてもよい。

10

【0092】

上記ボロン系硬化触媒としては、フェニルボロン酸 (Phenyl boronic acid)、4 - メチルフェニルボロン酸 (4 - Methyl phenyl boronic acid)、4 - メトキシフェニルボロン酸 (4 - Methoxy phenyl boronic acid)、4 - トリフルオロメトキシフェニルボロン酸 (4 - Trifluoromethoxy phenyl boronic acid)、4 - tert - ブトキシフェニルボロン酸 (4 - tert - Butoxy phenyl boronic acid)、3 - フルオロ - 4 - メトキシフェニルボロン酸 (3 - Fluoro - 4 - methoxy phenyl boronic acid)、ピリジン - トリフェニルボラン (Pyridine - triphenyl borane)、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート (2 - Ethyl - 4 - methyl imidazolium tetraphenyl borate)、1, 8 - ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン - 7 - テトラフェニルボレート (1, 8 - Diazabicyclo[5.4.0]undecene - 7 - tetraphenyl borate) などが使われてもよく、必ずしもこれに制限されることではない。これらは単独または2種以上混合して使われてもよい。

20

【0093】

さらに、本発明による反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、シランカップリング剤、充填剤、難燃剤、顔料、酸化防止剤、紫外線安定剤、分散剤、消泡剤、増粘剤、可塑剤、粘着性付与樹脂及びこれらの組合からなる群から選択された少なくとも一つの添加剤を適宜含んでもよい。

30

【0094】

一例として、シランカップリング剤としては、エポキシ含有シランまたはメルカプト含有シランであるものを使用してもよい。上記のエポキシが含有されたシランカップリング剤として、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) - エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシランがあり、アミノ基が含有されたものとして、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - 2 (アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - トリエトキシシリ - N - (1, 3 - ジメチルブチリデン) プロピルアミン、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、必ずしもこれに制限されることではない。これらは、単独または2種以上混合して使われてもよい。

40

【0095】

上記メルカプトが含有されたものとして、3 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、イソシアネートが含有された3 - イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどを例示することができ、必ずしもこれに制限されることではない。これらを単独または2種以上を混合して使用してもよい。

【0096】

50

上記充填剤は、必要に応じて無機または有機の充填剤を使用してもよい。

【0097】

上記無機充填剤としては、金属成分である金粉、銀粉、銅粉、ニッケルを使用してもよく、非金属成分であるアルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、シリカ、窒化ホウ素、二酸化チタン、ガラス、酸化鉄、セラミックスなどを使用してもよいのであり、必ずしもこれに制限されることはない。これらを単独または2種以上を混合して使用してもよい。

【0098】

上記有機充填剤としては、カーボン、ゴム系フィラー、ポリマー系などを使用してもよく、必ずしもこれに制限されることはない。これらを単独で、または2種以上を混合して使用してもよい。

10

【0099】

上記充填剤の粒子の大きさは、約10nmないし約10 μ m、好ましくは約100nmないし約7 μ mである。上記範囲で、半導体回路との衝突が起きないのであり、回路が損傷しない。

【0100】

前述したような組成を含む反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、上記各成分を、例えば、プラストミル(plastomill)、バンパリーミキサー、ロール、インターナルミキサーなどの混練機で混練することで調製することができる。

20

【0101】

本発明で提示する反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、熱硬化によって硬化可能である。常温、または熱硬化を行う場合、約20ないし約100で行い、その条件によって、30秒ないし72時間遂行する。

【0102】

特に、上記反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、材質及びその形態を限定せず、接着能が求められる分野であれば、いずれでも使用可能である。一例として、非鉄金属、ゴム、プラスチック、繊維、木材、皮革、セラミックス、紙、ガラスなど、多様な材質に適用されてもよく、特に、材質がプラスチック、その中でもポリオレフィン系、好ましくは、ポリエチレンまたはポリプロピレンの材質の場合、好ましく適用可能である。

30

【0103】

より好ましくは、本発明の反応型ポリオレフィン系接着剤組成物は、ポリエチレンまたはポリプロピレンなどのポリオレフィン系材質を使用する自動車内装材に適用する。

【0104】

[実施例]

以下、実施例を通して本発明をより具体的に説明するが、下記実施例が本発明の範囲を制限することではなく、これは本発明の理解を容易にするためのものとして解釈されなければならない。

【0105】

<製造例1：石油樹脂Aの製造>

ジシクロペンタジエン(DCPD、コーロン インダストリーズ インク、純度77.14%)1166.70g、ビニルトリメトキシシラン(TMVS、アルドリッチ製品、純度99.99%)300g、及び無水マレイン酸(MAH、アルドリッチ製品、純度99.99%)300gに、溶媒としてHysol(コーロン インダストリーズ インク；非重合のナフテン系物質を主な成分とする工程発生物であって、溶媒として使用される)1233.30gを、上記三つの成分の総量が反応器の1Lオートクレーブ容量に対して60%になる量だけ計量してオートクレーブ内に投入した。原料を投入した後、反応器を締結し、高温での酸素との反応など不要な反応を取り除くために、窒素で置換及び若干の加圧状態を与えた。

40

【0106】

50

反応器の温度を 275 まで昇温させ、反応温度に至ると反応時間を測定し始めて 1 時間反応させた。この際、反応器の内部は、窒素パーキングしながら、10 bar に圧力を調節し、撹拌は 300 rpm で行った。反応が完了したならば、常温にセットして、冷却した。30 以下に冷却が完了すれば、内部の圧力を解圧した後、反応器を開いて重合物を得た。

【0107】

重合物内は重合が行われた物質以外に、反応していない物質及び溶媒が含まれているので、これを除去した。具体的に、1 L ガラス 4 口ケトル (kettle) に重合物の全量を投入して、常温で真空にした。真空度は 1 bar に保ち、真空に達すると、撹拌するとともに 235 まで昇温させた。235 に至ると、濃縮時間を測り始めて 10 分間維持した。濃縮が完了されれば、その状態で真空を解いて、内部の溶融された樹脂分を回収した。

10

【0108】

< 製造例 2 : 石油樹脂 B の製造 >

単量体の含量を下記表 1 のようにして行ったことを除き、上記製造例 1 と同様に行って石油樹脂 B を製造した。

【0109】

< 製造例 3 : 石油樹脂 C の製造 >

石油樹脂単量体である DCPD を単独で使用したことを除き、上記製造例 1 と同様に行って石油樹脂 C を製造した。

【0110】

< 製造例 4 : 石油樹脂 D の製造 >

石油樹脂単量体である DCPD とシラン単量体である TMVS を使用したことを除き、上記製造例 1 と同様に行って石油樹脂 D を製造した。

20

【0111】

【表 1】

			製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4
単 量 体	投入量 (g)	C5-DCPD	1166.70	970.53	1944.59	1556.22
		TMVS	300.00	300.65	0	299.65
		MAH	300.00	450.66	0	0
		溶剤	1233.30	1278.15	1055.41	1144.13
	モノマー濃度 (重量%)		50.00	50.00	50.00	50.00
	投入比 (重量 %)	C5-DCPD	60.00	50.00	100.00	80.00
		TMVS	20.00	20.00	0	20.00
MAH		20.00	30.00	0	0	
共重合体		[DCPD]-[TMVS]-[MAH]	[DCPD]-[TMVS]-[MAH]	[DCPD]	[DCPD]-[TMVS]	

30

40

【0112】

< 実験例 1 : 硬化型石油樹脂の物性分析 >

上記製造例 1 ないし 4 で製造した石油樹脂の物性を測定した後、その結果を下記表 2 に示す。物性評価方法は、次のとおりである。

【0113】

(1) 収率 : 重合で得た重合後の重さに対する、濃縮段階後に残った樹脂量を百分率で表示。

50

【0114】

(2) 軟化点：ASTM E28の標準に従って測定する。円いリングに試料を溶かして注いだ後、樹脂が硬くなると、軟化点測定機器にこれを装着し、硬い樹脂の上に鉄の玉を載せてから、その後の温度を0.5 /minで昇温させて行き、樹脂がとけて鉄の玉が落ちる時点の温度を測定する。

【0115】

(3) 分子量：ゲル浸透クロマトグラフィー（ヒューレット・パッカート社製品、モデルHP-1100）によって、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）、数平均分子量（Mn）及びZ-平均分子量（Mz）を求めた。測定重合体は、4000ppmの濃度になるようにテトラヒドロフランに溶解させて、GPCに100μlを注入した。GPCの移動相は、テトラヒドロフランを使用し、1.0mL/分の流速で流入させたのであり、分析は30で行った。カラムはアジレント社のPLgel（1,000+500+100）3つを直列に連結した。検出機としては、RI検出機（ヒューレット・パッカート社製品、HP-1047A）を利用して、30で測定した。この際、PDI（多分散指数）は、測定された重量平均分子量を数平均分子量で割って算出した。

【0116】

【表2】

	収率 (%)	軟化点 (°C)	分子量 (g/mol)			
			Mn	Mw	Mz	MWD
製造例1	48	88	352	612	1042	1.74
製造例2	48	88	357	645	1241	1.81
製造例3	40	90	368	570	832	1.55
製造例4	50	95	447	774	1371	1.73

【0117】

<実施例1ないし2、比較例1ないし3：反応型接着剤組成物の製造>

上記製造例1ないし4で製造した石油樹脂を用いて、反応型接着剤組成物を製造した。

【0118】

混合器に、ベースポリマー、製造例1ないし4の石油樹脂、及び触媒を添加した後、攪拌して、反応型接着剤組成物を製造した。この際、ベースポリマーとしては、Si-APAO（Vestoplast206、Evonik）、Si-PP（Licocene PPSI1362、Clariant）を使用し、触媒としてはリン系触媒のHordaphos（Clariant）を使用した。

【0119】

【表3】

	ベースポリマー (g)		石油樹脂 (g)				触媒 (g)
	Si-APAO	Si-PP	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	
実施例1	50	30	20	—	—	—	0.5
実施例2	50	30	—	20	—	—	0.5
比較例1	50	30	—	—	—	—	0.4
比較例2	50	30	—	—	20	—	0.5
比較例3	50	30	—	—	—	20	0.5

10

20

30

40

50

【 0 1 2 0 】

< 実験例 2 : 反応型接着剤組成物の物性評価 >

上記実施例及び比較例で製造した反応型接着剤組成物を基材に塗布した後、下記提示した物性を測定した後、その結果を下記表 4 に示す。

【 0 1 2 1 】

(1) せん断接着強度 (Single - lap shear adhesion strength、LSS)、kgf

せん断接着強度 (シングルラップせん断接着強度 ; Single - lap shear adhesion strength) を評価するために、裁断された 2 つのポリプロピレン試片 (1 インチ x 6 インチ) の間に、定量された上記反応型接着剤組成物を塗布 (塗布面積 : 1 インチ x 1 インチ) した後、硬化を行った。

10

【 0 1 2 2 】

硬化は、常温 (25)、湿度 (60 ~ 70 %) で 2 週間行った後、インストロン試験器を利用して最大応力 (強度) を測定し、トータルで 5 回実施して平均値を得た。

【 0 1 2 3 】

(2) せん断接着破壊試験 (Shear Adhesion Failure Test、SAFT)、

せん断接着破壊試験器 (SAFT : Shear Adhesion Failure Tester) を利用して測定した。本試験は、せん断応力下で、時間と温度に応じて耐える能力を測定するのであり、ポリプロピレン試片 (3 インチ x 2 インチ) の間に、接着剤を 1 インチ x 1 インチのサイズに塗布した後、ポリプロピレン試片 (3 インチ x 1 インチ) を付着して硬化した後、一方の基材 (3 インチ x 1 インチ) に 1 kg の錘 (おもり) を吊るし、温度を 40 から始め、1 分当たり 0 . 4 の速度で徐々に上げて、耐える限界の温度を測定した。この際、保持温度が高いほど、耐熱性に優れることを意味する。

20

【 0 1 2 4 】

(3) 保持力 (Holding power) 試験、min

本保持力試験は、接着剤組成物の保持力を試すことのできる試験であって、基材の間に接着剤を塗布した後、硬化して (具体的な試片製作方法は、上記 SAFT と同一)、一方の基材に 1 kg の錘 (おもり) を吊るし、80 にて、耐える限界の時間を測定した。この際、保持力が高いほど (時間が長いほど)、凝集力に優れることを意味する。

30

【 0 1 2 5 】

ここで、下記表 4 の全ての値は、石油樹脂を使用しない比較例 1 についての硬化前の値を 100 % とした場合の相対値である。

【 0 1 2 6 】

【表 4】

	LSS (%、相対値)		SAFT (%、相対値)		保持力 (%、相対値)	
	硬化前	硬化後	硬化前	硬化後	硬化前	硬化後
実施例 1	105	200	103	133	102	>3000
比較例 1	100	155	100	108	100	313
比較例 2	94	97	94	95	66.1	215
比較例 3	99	175	98	120	77	>3000

40

【 0 1 2 7 】

上記表 4 を参照すれば、本発明によって環状無水物を共単量体 (コモノマー) として使う場合、硬化後の LSS、SAFT、保持力の増加率が比較例 1 ないし 3 と比べて、それぞれ最大約 106 %、最大約 40 %、最大約 1295 % 程度の高い向上を示した。

50

【 0 1 2 8 】

比較例 2 及び 3 のように、石油樹脂を使うものの、その組成を異にした場合、接着力及び保持力で少し向上を示したが、実施例 1 と比べると微々たる水準であることを確認した。

【 0 1 2 9 】

また、石油樹脂単量体とシラン単量体を含む製造例 4 による石油樹脂を含む比較例 3 の場合、保持力は実施例 1 と類似するが、L S S と S A F T は、本発明による実施例 1 が顕著に優れることが分かった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 0 】

本発明による硬化型石油樹脂は、反応型接着剤組成物の添加組成として好ましく適用可能である。

10

20

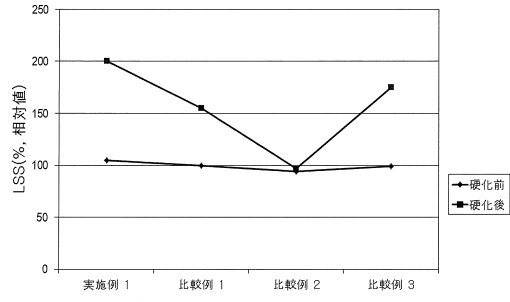
30

40

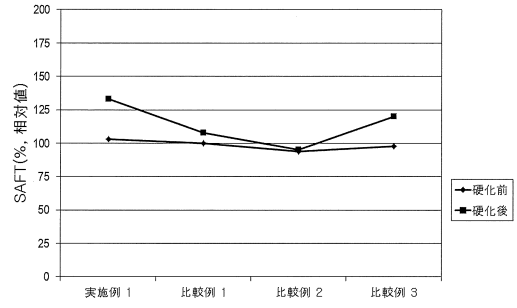
50

【 図 面 】

【 図 1 】

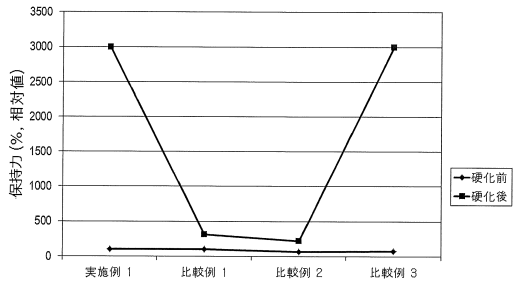


【 図 2 】



10

【 図 3 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 J 123/02 (2006.01)	C 0 9 J 123/02
C 0 9 J 11/00 (2006.01)	C 0 9 J 11/00
C 0 8 F 230/08 (2006.01)	C 0 8 F 230/08
C 0 8 F 222/04 (2006.01)	C 0 8 F 222/04

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(72)発明者 イ,ワン ジェ

大韓民国, 1 6 9 1 0 キョンギ - ド, ヨンイン - シ, キフン - グ, マブク - ロ 1 5 4 ボン - ギル, 3 0

(72)発明者 キム,ミョン ジョン

大韓民国, 1 6 9 1 0 キョンギ - ド, ヨンイン - シ, キフン - グ, マブク - ロ 1 5 4 ボン - ギル, 3 0

(72)発明者 ゴン,ウォン ソク

大韓民国, 1 6 9 1 0 キョンギ - ド, ヨンイン - シ, キフン - グ, マブク - ロ 1 5 4 ボン - ギル, 3 0

(72)発明者 バク,ジュン ヒョ

大韓民国, 1 6 9 1 0 キョンギ - ド, ヨンイン - シ, キフン - グ, マブク - ロ 1 5 4 ボン - ギル, 3 0

審査官 工藤 友紀

(56)参考文献

特開昭 5 6 - 1 1 0 7 0 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 6 / 0 1 8 1 3 1 (W O , A 1)
 特表 2 0 1 7 - 5 2 3 2 8 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 2 4 2 7 (W O , A 1)
 特開昭 6 0 - 1 0 1 1 2 5 (J P , A)
 韓国登録特許第 1 0 - 0 6 7 4 5 9 3 (K R , B 1)
 特開 2 0 1 1 - 0 1 1 2 6 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 / 0 0 - 3 0 1 / 0 0
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 6
 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)