

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4620213号  
(P4620213)

(45) 発行日 平成23年1月26日 (2011. 1. 26)

(24) 登録日 平成22年11月5日 (2010. 11. 5)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 9 J 167/00 (2006. 01)** C O 9 J 167/00  
**C O 9 J 11/06 (2006. 01)** C O 9 J 11/06  
**C O 9 J 191/06 (2006. 01)** C O 9 J 191/06

請求項の数 14 外国語出願 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-111920 (P2000-111920)	(73) 特許権者	590000824
(22) 出願日	平成12年4月7日 (2000. 4. 7)		ナショナル スターチ アンド ケミカル
(65) 公開番号	特開2001-11417 (P2001-11417A)		インベストメント ホールディング コ
(43) 公開日	平成13年1月16日 (2001. 1. 16)		ーポレイション
審査請求日	平成19年4月9日 (2007. 4. 9)		アメリカ合衆国, デラウェア 19720
(31) 優先権主張番号	09/289451		, ニューキャッスル, ユニケマ プールバ
(32) 優先日	平成11年4月9日 (1999. 4. 9)		ード 1000
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100108110
			弁理士 日野 あけみ
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホットメルトの配合物におけるスルホン化ポリエステルおよびアニオン性またはカチオン性可塑剤の使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホットメルト接着剤組成物であって、

( i ) 25 ~ 80 質量 % の、

a ) スルホモノマーではない、少なくとも 1 種の二官能性ジカルボン酸、あるいは対応するメチルエステルと、

b ) 2 ~ 25 モルパーセントの、芳香核あるいは環式脂肪核と結合した少なくとも 1 個のスルホン酸金属塩の基あるいは窒素含有スルホン酸非金属塩の基と、水酸基、カルボキシル基、およびアミノ基からなる群から選択された少なくとも 1 個の官能基とを含有する少なくとも 1 種のスルホモノマーと、

c ) グリコール、あるいはグリコールと 2 個の - N R H 基を有するジアミンとの混合物から選択された少なくとも 1 種の二官能性反応体であって、このグリコールが 2 個の - C ( R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> - O H 基、ただし、二官能性反応体中の R は水素原子あるいは 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル基、及び二官能性反応体中の R <sup>1</sup> は水素原子、1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基あるいは 6 ~ 10 個の炭素原子をもつアリール基、を含有する二官能性反応体、

を含む反応物質の反応生成物を含むスルホン化ポリエステル縮合ポリマー、ただし、上記の全てのモル百分率は、200 モルパーセントに等しい全ての酸、水酸基、およびアミノ基含有反応体の合計を基準としており、またポリマーは、塩基当量を酸当量で割った値が 0 . 5 と 2 の間にあるような割合で酸基含有反応体 ( 酸 100 モルパーセント ) と、水酸

基およびアミノ基含有反応体（塩基 100 モルパーセント）とを含有する、と、

（i i）3～40 質量％の、脂肪族アミンの第四アンモニウム塩およびイミダゾリンの第四アンモニウム塩からなる群から選択される、カチオン性可塑剤と、

（i i i）40 質量％以下の極性の粘着付与剤と、

（i v）3 質量％以下の酸化防止剤と、

（v）10～35 質量％の、少なくとも 1 個の極性の官能基を含有する 500 g / モル未満の分子量をもつ相溶性のワックス希釈剤であって、前記の基がグラム当たり  $3 \times 10^{-3}$  を超える濃度で存在するワックス希釈剤、

ただし（i）～（v）の合計は 100 質量％に等しい、を含むホットメルト接着剤組成物。

10

#### 【請求項 2】

ホットメルト接着剤組成物であって、

（i）25～80 質量％の、

a）スルホモノマーではない、少なくとも 1 種の二官能性ジカルボン酸、あるいは対応するメチルエステルと、

b）2～25 モルパーセントの、芳香核あるいは環式脂肪核と結合した少なくとも 1 個のスルホン酸金属塩の基あるいは窒素含有スルホン酸非金属塩の基と、水酸基、カルボキシ基、およびアミノ基からなる群から選択された少なくとも 1 個の官能基とを含有する少なくとも 1 種のスルホモノマーと、

c）グリコール、あるいはグリコールと 2 個の - N R H 基を有するジアミンとの混合物から選択された少なくとも 1 種の二官能性反応体であって、このグリコールが 2 個の - C ( R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> - O H 基、ただし、二官能性反応体中の R は水素原子あるいは 1～6 個の炭素原子をもつアルキル基、及び二官能性反応体中の R <sup>1</sup> は水素原子、1～5 個の炭素原子を有するアルキル基あるいは 6～10 個の炭素原子をもつアリール基、を含有する二官能性反応体、

20

を含む反応物質の反応生成物を含むスルホン化ポリエステル縮合ポリマー、ただし、上記の全てのモル百分率は、200 モルパーセントに等しい全ての酸、水酸基、およびアミノ基含有反応体の合計を基準としており、またポリマーは、塩基当量を酸当量で割った値が 0.5 と 2 の間にあるような割合で酸基含有反応体（酸 100 モルパーセント）と、水酸基およびアミノ基含有反応体（塩基 100 モルパーセント）とを含有する、と、

30

（i i）3～40 質量％の、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、アルカンスルホン酸塩、および硫酸化脂肪酸からなる群から選択される、アニオン性可塑剤と、

（i i i）40 質量％以下の極性の粘着付与剤と、

（i v）3 質量％以下の酸化防止剤と、

（v）10～35 質量％の、少なくとも 1 個の極性の官能基を含有する 500 g / モル未満の分子量をもつ相溶性のワックス希釈剤であって、前記の基がグラム当たり  $3 \times 10^{-3}$  を超える濃度で存在するワックス希釈剤、

ただし（i）～（v）の合計は 100 質量％に等しい、を含むホットメルト接着剤組成物。

#### 【請求項 3】

40

スルホン化ポリエステルの（a）の二官能性の酸あるいはエステル反応体が、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、ピバリン酸、ドデカン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、2, 2 - ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサジカルボン酸、1, 4 - シクロヘキサジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 5 - ノルボルナン - ジカルボン酸、1, 3 - ナフタル酸、ジフェン酸、4, 4 - オキシニ安息香酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸、4, 4 - スルホニルニ安息香酸、および 2, 5 - ナフタレンジカルボン酸、およびそれらのエステル、およびそれらの混合物からなる群から選択された酸である、請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤組成物。

50

## 【請求項 4】

スルホン化ポリエステルの (b) のスルホモノマー反応体が、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ジフェニル、オキシジフェニル、スルホニルジフェニル、およびメチレンジフェニルからなる群から選択された核と結合した  $-SO_3M$  基、ただし、M は、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $Mg^{++}$ 、 $Ca^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 、および  $Fe^{+++}$ 、を含有する二官能性モノマーからなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 5】

(c) の二官能性反応体が、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 4 - ジメチル - 2 - エチル - ヘキサン - 1, 3 - ジオール、2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - イソブチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、チオジエタノール、1, 2 - シクロヘキサジメタノール、1, 3 - シクロヘキサジメタノール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 1, 3 - シクロブタンジオール、p - キシリレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、オクタエチレングリコール、ノナエチレングリコール、デカエチレングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1 - 1, 3 - ペンタンジオール、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、ジプロピレングリコール、1, 10 - デカンジオール、水素化ビスフェノール A、およびそれらの混合物からなる群から選択されるジオールである、請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 6】

前記反応物質が、d) 40 モルパーセント以下の、1 個の  $-C(R)_2-OH$  基を有するヒドロキシカルボン酸、1 個の  $-NRH$  基を有するアミノカルボン酸、1 個の  $-C(R)_2-OH$  基と 1 個の  $-NRH$  基とを有するアミノアルコール、あるいは前記二官能性反応体の混合物、ただし、反応体中の R は水素原子、あるいは 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル基である、から選択された二官能性反応体を更に含む、請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 7】

スルホン化ポリエステルの (d) の二官能性成分が、5 - アミノメチル - シクロヘキサメタノール、5 - アミノ - 2 - エチル - ペタノール - 1, 2 - (4 - b - ヒドロキシエトキシ - フェニル) - 1 - アミノエタン、3 - アミノ - 2, 2 - ジメチル - プロパノール、およびヒドロキシエチルアミンからなる群から選択されたアミノアルコールである、請求項 6 に記載のホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 8】

スルホン化ポリエステルの (d) の二官能性モノマー成分が、6 - アミノカプロン酸、カプロラクタム、- アミノウンデカン酸、3 - アミノ - 2 - ジメチルプロピオン酸、4 - (b - アミノエチル) 安息香酸、2 - (b - アミノプロポキシ) 安息香酸、4 - アミノメチルシクロヘキサカルボン酸、および 2 - (b - アミノプロポキシ) シクロヘキサカルボン酸からなる群から選択されたアミノカルボン酸である、請求項 6 に記載のホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 9】

スルホン化ポリエステルの (c) の二官能性モノマーが、エチレン - ジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジアミン、4 - オキサヘプタン - 1, 7 - ジアミン、4, 7 - ジオキサデカン - 1, 10 - ジアミン、1, 4 - シクロヘキサン - ビスメチルアミン、1, 3 - シクロヘプタメチレン - ジアミン、およびドデカメチレン - ジアミンからなる群から選択されたジアミンである、請求項 1 又は 2 に記載のホットメルト接着剤組成物。

## 【請求項 10】

10

20

30

40

50

前記反応物質が、e) 40モルパーセント以下の、水酸基、カルボキシル基、およびその混合物から選択された少なくとも3個の官能基を含有する多官能性反応体、ただし、多官能性反応体の少なくとも一部は少なくとも3個の水酸基を含有するものである、多官能性反応体を更に含む、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項11】

スルホン化ポリエステル(e)の多官能性反応体が、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリトリット、アリトリオール、トレイトール、ジペンタエリトリット、ソルビトール、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、およびジメチロールプロピオン酸からなる群から選択される、請求項10に記載のホットメルト接着剤組成物。

10

【請求項12】

スルホン化ポリエステルが、(a)を60～100モルパーセント、(b)を4～20モルパーセント、(c)を80～100モルパーセント、(d)を10モルパーセント以下、および(e)を20モルパーセント以下含む、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項13】

(vi) 30質量%以下の非イオン性可塑剤を更に含む、ただし(i)～(vi)の合計は100質量%に等しい、請求項1又は2に記載のホットメルト接着剤組成物。

【請求項14】

請求項1～13に記載のホットメルト接着剤組成物を含む再湿性の封筒。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高温および多湿においてすぐれた耐ブロッキング性を有する再湿性ホットメルト接着剤組成物に関する。再湿性の接着剤は一般に封筒、切手、壁紙、テープ、ラベル、および類似製品の製造に用いられ、ここでは水で湿らせると粘着性になり、それにより選択された下地に素早く接着することを可能にする乾燥接着剤フィルムの提供が望まれる。再湿性の接着剤製品の製造においては、一般に乾燥接着剤の水溶液または水分散液、あるいは有機溶剤溶液が湿性のフィルムとして下地に塗布される。水あるいは有機溶剤が乾燥および蒸発により除去されたのち、得られる乾燥接着剤フィルムは濡らしたとき望ましい粘着性の接着剤表面を生成することになる。

30

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

再湿性に加えて、これらの用途に対するもう一つの望ましい特性は耐ブロッキング性である。ブロッキングは、封筒などのコーティングされた下地が積み重ねて蓄えられ、程度の差はあるにせよ湿度に曝されたときに発生し、積み重ねられた下地の隣り合う面が他方に付着する傾向をもたらす好ましくない現象である。

ホットメルト接着剤は、商品化という視点から見て広範囲の用途に用いられる。ホットメルト接着剤システムの主な利点はキャリア流体がないことであり、いったん下地に塗布すれば接着剤フィルムを乾燥する必要性がなくなる。この乾燥ステップの排除は、溶剤の使用に関連する危険を克服し、また生産ラインの速度を上げ、輸送コストを下げることを可能にする。

40

【0003】

ホットメルト接着剤は、歴史的にはポリエチレン、エチレン 酢酸ビニル、スチレン系ブロックコポリマー、ポリプロピレン、および酢酸ビニル/ビニルピロリドンコポリマーを含むビニルピロリドンポリマーのような石油から誘導されたポリマーを基材としてきた。全てのこれら接着剤組成物は、さらに石油と、木材、ガムおよびトール油ロジン、およびテルペン類などの天然に産出する原料との両方から誘導される様々な樹脂、油、および/またはワックスにより粘着性を付与され、可塑化され、および/または補強される。

エチレン酢酸ビニル系ポリマーを基材とするホットメルトの配合物は湿度に対する耐プロ

50

ッキング性を有するが、湿気に鈍感、すなわち湿気に曝されたとき粘着にならない。

【 0 0 0 4 】

スルホン化ポリエステルは、ホットメルト接着剤のベースポリマーとして用いられた場合、湿気に曝されると粘着性になる。米国特許第 5 , 7 5 0 , 6 0 5 号には、ある種のスルホン化ポリエステルを含有するホットメルト接着剤組成物に特定の結晶性のワックス材料を混和すると耐熱性ならびにその接着強さが共に改良されるという予期せざる利点が得られることが開示されている。このような接着剤は特に紙の接着用途に使用され、そこではその水分散性が接着剤で接着された紙製品の再パルプ化を容易にする。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明により、スルホン化ポリエステルと一緒にアニオン性あるいはカチオン性可塑剤を使用すると、水分散性を維持しながらすぐれた再湿性とすぐれた湿度に対する耐ブロッキング性の両方がもたらされることが分かった。

【 0 0 0 6 】

ついで我々は、再湿性と湿度に対する耐ブロッキング性を備えたホットメルト接着剤が、スルホン化ポリエステルおよび極性のワックスと共にカチオン性あるいはアニオン性可塑剤を使用することにより製造できることを見出した。すなわち本発明は、( a ) スルホン化ポリエステル 2 5 ~ 8 0 %、( b ) 極性のワックス 1 0 ~ 3 5 %、( c ) アニオン性あるいはカチオン性可塑剤 3 ~ 4 0 %、( d ) 極性の粘着付与剤 0 ~ 4 0 %、( e ) 酸化防止剤 0 ~ 3 %、および任意に ( f ) 非イオン性可塑剤 0 ~ 3 0 % を含む再湿性ホットメルトの配合物を対象とする。全ての % は質量 % である。

【 0 0 0 7 】

本発明は、( a ) スルホン化ポリエステル 2 5 ~ 8 0 %、( b ) 極性のワックス 1 0 ~ 3 5 %、( c ) アニオン性あるいはカチオン性可塑剤 3 ~ 4 0 %、( d ) 極性の粘着付与剤 0 ~ 4 0 %、( e ) 酸化防止剤 0 ~ 3 %、および任意に ( f ) 非イオン性可塑剤 0 ~ 3 0 % を含む再湿性ホットメルトの配合物を対象とする。

【 0 0 0 8 】

接着剤の 2 5 ~ 8 0 質量 %、好ましくは 3 0 ~ 7 5 質量 % の量で存在する本発明の接着剤の主成分は、

a ) スルホモノマーではない、少なくとも 1 種の二官能性ジカルボン酸、あるいは対応するメチルエステル、

b ) 2 ~ 2 5 モルパーセントの、芳香核あるいは環式脂肪核と結合した少なくとも 1 個のスルホン酸金属塩の基あるいは窒素含有スルホン酸非金属塩の基と、水酸基、カルボキシル基、およびアミノ基からなる群から選択された少なくとも 1 個の官能基とを含有する少なくとも 1 種のスルホモノマー、

c ) グリコール、あるいはグリコールと 2 個の - N R H 基を有するジアミンとの混合物から選択された少なくとも 1 種の二官能性反応体であって、このグリコールが 2 個の - C ( R <sup>1</sup> ) <sub>2</sub> - O H 基 (ただし、この反応体中の R は水素原子あるいは 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル基、及び反応体中の R <sup>1</sup> は水素原子、1 ~ 5 個の炭素原子を有するアルキル基あるいは 6 ~ 1 0 個の炭素原子をもつアリール基) を含有する二官能性反応体、

d ) 0 ~ 4 0 モルパーセントの、1 個の - C ( R ) <sub>2</sub> - O H 基を有するヒドロキシカルボン酸、1 個の - N R H 基を有するアミノカルボン酸、1 個の - C ( R ) <sub>2</sub> - O H 基と 1 個の - N R H 基とを有するアミノ アルコール、あるいは前記二官能性反応体の混合物 (ただし、この反応体中の R は水素原子、あるいは 1 ~ 6 個の炭素原子をもつアルキル基) から選択された二官能性反応体、および

e ) 0 ~ 4 0 モルパーセントの、水酸基、カルボキシル基、およびその混合物から選択された少なくとも 3 個の官能基を含有する多官能性反応体 (ただし、多官能性反応体の少なくとも一部は少なくとも 3 個の水酸基を含有する)、

の反応生成物を含むスルホン化ポリエステル縮合ポリマーを含む。

ただし、上記の全てのモル百分率は、2 0 0 モルパーセントに等しい全ての酸、水酸基、

10

20

30

40

50

およびアミノ基含有反応体の合計を基準としており、またポリマーは、塩基のEQ（当量）を酸のEQ（当量）で割った値が0.5と2の間にあるような割合の酸基含有反応体（100モルパーセントの酸）と、水酸基およびアミノ基含有反応体（100モルパーセントの塩基）とを含有する。

#### 【0009】

本発明の組成物の（a）の二官能性の酸あるいはエステル反応体は、好ましくは本質上実質的には脂肪族であり、シュウ酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、ピバリン酸、フマル酸、マレイン酸、ドデカン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2,5-ノルボルナン-ジカルボン酸、1,3-ナフタル酸、ジフェン酸、4,4-オキシニ安息香酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸、4,4-スルホニルニ安息香酸、および2,5-ナフタレンジカルボン酸、およびそのエステル、並びにその混合物からなる群から選択された酸であってもよい。（a）の二官能性ジカルボン酸あるいはエステル反応体は、好ましくはイソフタル酸、テレフタル酸、無水フタル酸、アジピン酸、ピバル酸、ドデカン二酸、セバシン酸、アゼライン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水コハク酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびグルタル酸、およびそのエステル、並びにその混合物からなる酸の群から選択される。

#### 【0010】

（a）の二官能性ジカルボン酸あるいはエステル反応体は、より好ましくはイソフタル酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、およびその混合物からなる群から選択され、最も好ましくは1,4-シクロヘキサンジカルボン酸である。

好ましくは（b）のスルホモノマー反応体は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ジフェニル、オキシジフェニル、スルホニルジフェニル、およびメチレンジフェニルからなる群から選択された核と結合した $-SO_3M$ 基（ただし、Mは、 $Na^+$ 、 $Li^+$ 、 $Mg^{++}$ 、 $Ca^{++}$ 、 $Fe^{++}$ 、および $Fe^{+++}$ ）を含有する二官能性モノマー類からなる群から選択される。より好ましくは（b）のスルホモノマー反応体は、ジオール、少なくとも3個の水酸基を含有する多官能性反応体と芳香核あるいは環式脂肪核と結合した少なくとも1個のスルホン酸金属塩の基あるいは窒素含有スルホン酸非金属塩の基を含有するモノカルボン酸スルホモノマーのジオール付加物からなる群から選択される。あるいは、より好ましいスルホモノマーの群には、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、5-リチウムスルホイソフタル酸、および5-ナトリウムスルホイソフタル酸ビス（2-ヒドロキシエチル）があり、最も好ましくは5-ナトリウムスルホイソフタル酸あるいは5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルである。

#### 【0011】

（c）の二官能性反応体は、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,4-ジメチル-2-エチル-ヘキサン-1,3-ジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール（ネオペンチルグリコール）、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、チオジエタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール、p-キシリレンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール、ヘキサエチレングリコール、ヘプタエチレングリコール、

オクタエチレングリコール、ノナエチレングリコール、デカエチレングリコール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 1, 3 - ペンタンジオール、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、ジブロピレングリコール、1, 10 - デカンジオール、水素化ビスフェノール A、およびそれらの混合物からなる群から選択されるジオールである。

#### 【0012】

(c) の二官能性反応体は、より好ましくはジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、ヒドロキシピバリルヒドロキシピバレート、および 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオールであり、最も好ましくはジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、およびシクロヘキサンジメタノールである。

10

#### 【0013】

成分 (d) に関してアミノアルコールの有利な二官能性成分には、芳香族、脂肪族、ヘテロ環式、およびその他の型のものがある。具体例には、5 - アミノメチル - シクロヘキサメタノール、5 - アミノ - 2 - エチル - ペタノール - 1, 2 - (4 - b - ヒドロキシエトキシ - フェニル) - 1 - アミノエタン、3 - アミノ - 2, 2 - ジメチル - プロパノール、ヒドロキシエチルアミン等がある。一般にこれらのアミノアルコールは、2 ~ 20 個の炭素原子、1 個の - N R H 基、および 1 個の - C (R)<sub>2</sub> - O H 基を含有する。

#### 【0014】

成分 (d) に関してアミノカルボン酸の有利な二官能性モノマーには、芳香族、脂肪族、ヘテロ環式、およびその他の型のものがあり、ラクタムが含まれる。具体例には、6 - アミノカプロン酸、カプロラクタムとして知られるそのラクタム、- アミノウンデカン酸、3 - アミノ - 2 - ジメチルプロピオン酸、4 - (b - アミノエチル) 安息香酸、2 - (b - アミノプロポキシ) 安息香酸、4 - アミノメチルシクロヘキサカルボン酸、2 - (b - アミノプロポキシ) シクロヘキサカルボン酸等がある。一般にこれらの化合物は 2 ~ 20 個の炭素原子を含有する。

20

#### 【0015】

ジアミンの二官能性モノマー成分 (d) の有利な例には、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 2, 4 - トリメチル - ヘキサメチレンジアミン、4 - オキサヘプタン - 1, 7 - ジアミン、4, 7 - ジオキサデカン - 1, 10 - ジアミン、1, 4 - シクロヘキサビスメチルアミン、1, 3 - シクロヘプタメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等がある。

30

#### 【0016】

反応体 (e) を用いる場合には、好ましくは 3 ~ 6 個の水酸基および / またはカルボキシル基を含有し、より好ましくはトリメチロールプロパン (TMP)、トリメチロールエタン (TME)、グリセリン、ペンタエリトリット、アリトリール、トレイトール、ジペンタエリトリット、ソルビトール、無水トリメリット酸、ピロメリット酸二無水物、あるいはジメチロールプロピオン酸であり、最も好ましくは TMP である。反応体 (e) は 40 モルパーセントまでの少量、より好ましくは 0 ~ 20 モルパーセント存在することが好ましい。

40

#### 【0017】

本発明のホットメルト接着剤成分として用いられるポリエステル組成物は、好ましくは (a) を 60 ~ 100 モルパーセント、(b) を 4 ~ 20 モルパーセント、(c) を 80 ~ 100 モルパーセント、(d) を 0 ~ 10 モルパーセント、および (e) を 0 ~ 20 モルパーセント含む。

本発明の、別のより好ましい実施形態においては、ポリエステルは 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸を 60 ~ 100 モルパーセント、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸あるいは 5 - ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを 4 ~ 20 モルパーセント、およびジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、あるいはシクロヘキサンジメタノールを 80 ~ 100 モルパーセント含む。

50

## 【0018】

本明細書で用いられるポリエステル製造について、一般的には例えば米国特許第4,910,292号、第4,973,656号、および第4,990,593号に記載されている。

ポリエステルの製造のための好ましい重縮合反応体の条件は、触媒の存在下において温度150~230である。重縮合反応の触媒は、好ましくは酸触媒、より好ましくはスズあるいはチタン含有化合物などの有機金属化合物である。酸触媒の好適な例にはジブチル酸化スズ、シュウ酸スズ(II)、チタントetraisopropoxides、ブチルスズ酸、およびp-トルエンスルホン酸があり、最も好ましくはブチルスズ酸である。好ましいブチルスズ酸触媒の量は、反応体の全重量を基準として0~0.5質量パーセント、好ましくは0.01~0.2質量パーセント、最も好ましくは0.1質量パーセントである。

10

## 【0019】

ポリエステルの粘度は、好ましくは約177 (350°F)において1Pa·S (1000cP)と1000Pa·S (1,000,000cP)の間にある。粘度はブルックフィールド粘度計で#27スピンドルを用いて測定される。粘度は通常分子量と関係があり、より高粘度がより高分子量と対応する。

## 【0020】

本発明のホットメルト接着剤は、また熔融粘性を下げる一方で耐熱性を改良するために極性のワックス材料を10~約35質量%のレベルで含む。用いられるワックスは高い極性でなければならず、 $3 \times 10^{-3}$ 当量/gの極性基と、分子当たりその基を少なくとも1個含み、500g/mol未満の分子量をもつ。より高い分子量のワックスほど、より高濃度の極性基が必要である。これらの極性基には、水酸基、アミド(第一級、第二級、および第三級)、スルホン、リン酸エステル、スルホンアミド、炭酸エステル、尿素、アミン、ウレタン、カルボン酸、ならびにカルボン酸塩、尿素類、およびスルホン酸塩がある。

20

## 【0021】

好適な結晶性の極性ワックスには、12-ヒドロキシステアルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)12-ヒドロキシステアルアミド(CasChem社のPARICIN 220)、ステアルアミド(Witco社のKEMAMIDES)、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノステアレート、および12-ヒドロキシステアリン酸がある。また、N,N'-エチレン-ビス-ステアルアミド(Witco社のKEMAMIDE W-40)、水素化ヒマシ油(ヒマシ油ワックス)、酸化した合成ワックス、および酸化ポリエチレンワックス(PETROLITE E-1040)のような官能化した合成ワックスなどのそれほど極性のないワックスは上記との組み合わせにおいて有用である。これらのそれほど極性のないワックスは、任意に10質量%の量まで存在する。

30

## 【0022】

本明細書に含めることのできる適用可能な安定剤あるいは酸化防止剤には、高分子量のヒンダード・フェノールと、イオウおよびリン含有フェノールなどの多官能性フェノールがある。代表的なヒンダード・フェノールには、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリ(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸n-オクタデシル、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-o-クレゾール)、2,6-ジ-tert-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-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネート、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ安息香酸2-(n-オクチルチオ)-エチル、およびヘキサ[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-ヒドロキシフェニル)-プロピオン酸]ソルビトールがある。用いる場合、安定剤は約0.1~3質量%のレベルで加えられる。

40

## 【0023】

また本発明のホットメルト接着剤は、固形または液状のいずれかの形で入手できるアニオ

50



ン性あるいはカチオン性可塑剤を3～40%含む。アニオン性可塑剤の例には、固体の可塑剤でCytect Industriesから入手できる商品名CYTEC OT-100のジオクチルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸塩、ICI社から入手できるAHCOWET RSなどの硫酸化脂肪酸、およびBayer Inc.から入手できる固体のアルカンスルホン酸塩であるEMULSIFIER K-30がある。

カチオン性可塑剤の例には、ICI社から入手できるHLBが33のATLAS G-265などの脂肪族アミンの第四アンモニウム塩、およびやはりICI社から入手できるイミダゾリンの第四アンモニウム塩であるATLAS G-3634Aがある。

#### 【0024】

カチオン性あるいはアニオン性可塑剤は、ホットメルト接着剤が高レベルの分散性を有し、かつ予期しないことに相反する特性である再湿性と耐ブロッキング性の両方を有するための重要な成分である。

0～40質量%の量で存在する粘着付与用の樹脂は、本質的に通常極性であって、環球法の軟化点が60を超え、ロジンおよびロジン誘導体、テルペンフェノール樹脂、純粋なフェノール樹脂などがある。より具体的には、有用な粘着付与用の樹脂には任意の相溶性の樹脂あるいはその混合物が含まれ、(1)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、水素化ロジン、二量化ロジン、および重合ロジンなどの天然および変性ロジン、(2)例えばペール、ウッドロジンのグリセロールエステル、水素化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、水素化ロジンのペンタエリトリットエステル、およびロジンのフェノール変性ペンタエリトリットエステルなどの天然および変性ロジンのグリセロールエステルおよびペンタエリトリットエステルのようなロジンエステル、および(3)フェノール変性した(a)テルペンあるいは(b)例えば二環式テルペンとフェノールを酸性媒体中で縮合させて得られる樹脂生成物などの-メチルスチレン樹脂およびその水素化誘導体などがある。上記粘着付与用の樹脂の2種類以上の混合物および上記樹脂と少量(例えば接着剤の約20%未満)のそれほど相溶性のない樹脂とのブレンドはある種の配合物に利用することができる。

#### 【0025】

代表的な極性の粘着付与剤には、Hercules社から入手できるFORAL NCなどのイオン性材料、やはりHercules社から入手できるFORAL AXなどの非イオン性材料、DSM Resins社から入手できるURATAK 68520などの-メチルスチレンフェノール樹脂、Union Camp社から入手できるUNITAC R100Lなどのロジンエステル、およびArizona Chemical社から入手できるNIREZ 300などのテルペンフェノール樹脂がある。

#### 【0026】

別の粘着付与剤には、その生分解性と堆肥にできる特性により特に有用な安息香酸スクロースがある。安息香酸スクロースは好ましくはアルコールに可溶な形で利用され、その中でスクロースは部分的にエステル化される。このグレードのものは薄い色をした透明な非晶質の固体で約95の軟化点をもつ。もう一つの非アルコール有機物に可溶のグレード品は、98の軟化点を有する無色透明の非晶質フレーク状固体であり、これもまた用いることができる。両グレード品はVelsicol Chemical Corporationが市販している。

#### 【0027】

最も好ましくは、極性の高い水酸基を含有する粘着付与剤である。これらにはARCO Chemical社から入手できる商品名SAA-100のスチレンアリルアルコールコポリマー、およびStepan社から入手できる商品名Stepanol PN-110のオルトフタレートネオペンチルグリコールポリエステルポリオールがある。

#### 【0028】

最も好ましい粘着付与剤は、接着剤の水分散性を妨げないスチレンアリルアルコールコポリマーおよびオルトフタレートネオペンチルグリコールポリエステルポリオールである。

#### 【0029】

10

20

30

40

50

最終用途によっては、任意に組成物中に様々な相溶性の非イオン性の液状可塑剤あるいは希釈用油を加えてもよい。好ましい相溶性可塑剤は本質的に非晶質であって、極性の液状可塑剤が含まれ、フタル酸ジオクチルおよびフタル酸ブチルベンジル（例えばMonsanto社のSANTICIZER 160）などのフタル酸エステル可塑剤；Huls社のDYNACOL 720などの液状ポリエステル（非晶質）およびC. P. Hall社から入手できる液状高分子可塑剤；1, 4 - シクロヘキサジメタノールジベンゾエート（例えばVelsicol社が市販しているBENZOFLEX 352）、ジエチレングリコール/ジプロピレングリコールジベンゾエート（例えばVelsicol社のBENZOFLEX 50）、およびエステル化されている水酸基のモル分率が0.5から0.95の範囲にあるジエチレングリコールジベンゾエート（例えば、やはりVelsicol社のBENZOFLEX 2-45 HIGH HYDROXYL）などの安息香酸エステル可塑剤；リン酸t - ブチルフェニルジフェニル（例えばMonsanto社が市販しているSANTICIZER 154）などのリン酸エステル可塑剤；約1000未満の分子量をもつポリ（エチレングリコール）およびポリ（エチレングリコール）誘導体（例えばPEGのフェニルエーテルで、ICI社が市販しているPYCAL 94）；エトキシ化ビスフェノールA（例えばPPG IndustriesのMACOL 206 EM）；ジニルフェノールのエトキシ化物（例えばHuntsman Chemical Corp. のSURFONIC DNP 100）；水素化ロジンのメチルエステルなどの環状法による融点が約60 未満の液状のロジン誘導体（例えばHercules社のHERCOLYN D）；ならびに脂肪酸のグリセロールエステルおよびその重合生成物等の植物性および動物性の油などがある。特に好ましい可塑剤には、ポリエチレングリコールのフェニルエーテル；フタル酸ブチルベンジル；1, 4 - シクロヘキサジメタノールジベンゾエート、ジエチレングリコール/ジプロピレングリコールジベンゾエート、およびエステル化されている水酸基のモル分率が0.5から0.95の範囲にあるジエチレングリコールジベンゾエートがある。また、これらの可塑剤は化学組成物中で極性であり、鉱物油などの極性でない可塑剤と比べて改良された相溶性を示す。

#### 【0030】

最終用途は、安息香酸エステル、フタル酸エステル、液状ポリエステル、ならびに植物性および動物性油などの可塑剤を用いる、生分解性を必要とする接着剤の可塑化希釈剤の選択に大いに影響することが分かるであろう。水分散性がより不可欠な用途では、可塑化成分としてポリエチレングリコールあるいは水溶性のエトキシ化アルコール（例えばPYCAL 94）を使用することにより利益を受けるであろう。

#### 【0031】

また、少量（すなわち約10%未満）の鉱物油およびポリブテンなどの非極性の可塑化希釈剤が存在してもよい。最も好ましい非イオン性の極性可塑剤は、ポリエステルアジペートであるHall Inc. のPLASTHALL BH - 1である。

ホットメルト組成物には、或る特定の特性を改変するために任意の添加剤を混和することができる。これらの添加剤には二酸化チタンなどの着色剤や、タルクおよびクレーなどの充填剤を含めることができる。

#### 【0032】

本発明のホットメルト接着剤組成物は、当業界で既知の技術を用いて配合することができる。典型的な手順には、粘着付与用の樹脂の合計濃度の約40%を、全てのポリマー、ワックス、可塑剤、および安定剤と共にジャケット付きのミキシング用ケトル、好ましくはジャケット付きのローターを備えた強力ミキサー中に置くこと、その上で最高約190 から、好ましくは165 未満の範囲まで温度を上昇させることが含まれる。樹脂が融解したのち温度を150 ~ 165 まで下げる。混合および加熱は、滑らかで均一な塊が得られるまで続けられ、その上で残りの粘着付与用の樹脂がそれと完全に、かつ均一に混ぜ合わされる。

#### 【0033】

前述のように、本発明のスルホン化ポリエステルを含有する親水性ホットメルト接着剤は

、特定の最終用途に依存して別々に配合されることになる。具体的に様々な最終用途のためのホットメルト接着剤を下記に記載する。

本発明の再湿性接着剤は、封筒、切手、壁紙、テープ、ラベル、および水で湿らすと粘着になり、それにより選択された下地に素早く接着することを可能にする乾燥接着フィルムを提供することが望まれる同様の製品の生産に特定の用途が見出される。この接着剤は、また薄用紙の積層に用途が見出される。

下記の実施例は例示に過ぎず、いずれの形にせよ本発明の権利範囲を限定する主旨のものではない。

#### 【0034】

##### 【発明の実施の形態】

##### 実施例

実施例においては下記の試験手順が用いられた。すなわち、

下記試料の製造では、粘着付与樹脂および/または希釈剤の40%を、165℃まで加熱され、攪拌パドルを備えた強力ミキサーに装入した。樹脂が融解したら、次にすぐ攪拌を開始し、その上で165℃で半時間かけてポリエステルをゆっくり加え、その後温度を150℃まで下げた。均一な塊が得られた上で粘着付与樹脂および/または希釈剤の残りがそれと混ぜ合わされるまで加熱と攪拌を続けた。

#### 【0035】

試料は下記の手順を用いて試験された。すなわち、

##### 再湿性

この手順は、再湿性のホットメルト接着剤が最初に塗布された後、再湿させ、特定の地下と合わせたとき十分な結合を生じたかどうかを判定するために用いられる。試料はその適用温度〔この場合は約121~149℃(250°F~300°F)〕まで加熱され、約0.013~0.025mm(0.5~1.0mil)の金属製のドロダウン・バーを用いて下地紙に塗布された。接着剤を冷却させ、紙を約1.27cm(1/2インチ)の細片に切断した。ついで接着剤は外界温度および湿度50%で2時間コンディショニングされた。細片を室温の水道水で湿らせた。次に各細片を、封筒を密封する場合と同じ大きさの圧力を用いて、もう1枚の下地紙の上に圧着した。コーティング物を紙から引き離すときに繊維のちぎれパーセントが記録された。繊維のちぎれおよそ50%以上であれば優秀、10%と40%の間であれば良、繊維のちぎれが全結合の<10%であれば不良と格付けする。

#### 【0036】

##### 湿度に対する耐ブロッキング性

この手順は、圧力、熱、および/または湿度の下における再湿性ホットメルトの耐ブロッキング性を判定するために用いられた。厚さおよそ約0.013mm(0.5mil)のフィルムを約21.6cm×27.9cm(8 1/2インチ×11インチ)の原料紙上にドロダウンした。接着剤試片を約2.54cm×2.54cm(1インチ×1インチ)の正方形に切断し、正方形の接着剤試片を1枚のコーティングしていない原料紙の上に接着剤面を下側にして置いた。この組み合わせたものを重量が少なくとも500gのガラス板と、スポンジの間に置いた。アッセンブリー全体を様々な測定湿度、この場合は75%、81%、および85%RH(相対湿度)の湿度の塩分を含むチャンバの中に置いた。24時間後、試料をコーティングされた原料紙から取り除いた。ついで繊維のちぎれ度または接着剤が繊維をむしり取る度合いを記録し、各試料を1から3の等級に格付けした。数値1は優秀、もしくは軽度のむしり取りで繊維のちぎれがなく「きれい」であり、2は中位/むしり取られてはいるが繊維のちぎれがなく合格、3は繊維のちぎれもしくは繊維のむしり取りがあり不合格である。

#### 【0037】

##### 約49℃(120°F)、24時間の圧力に対する耐ブロッキング性

この手順は、湿度のない圧力下で再湿性ホットメルトの耐ブロッキング性を判定するために用いられた。厚さおよそ約0.013mm(0.5mil)のフィルムを約21.6c

10

20

30

40

50

m × 27.9 cm ( 8 1 / 2 インチ × 11 インチ ) の原料紙上にドローダウンした。接着剤を約 2.54 cm × 2.54 cm ( 1 インチ × 1 インチ ) の正方形に切断し、3枚の正方形を1枚のコーティングしていない原料紙上に互いに重ねて置いた。強制エアオープン中において約 49 ( 120 ° F ) で24時間、約 0.69 MPa ( 1 p s i ) の力を3枚の正方形の上に置いた。24時間後、コーティング物をオープンから取り出して個別に剥がし、1～3の等級で評価した。格付け1はブロッキングがないことを意味し合格である。格付け2は、繊維のちぎれもしくは引っ張りのない軽度のくっつきを意味し、かろうじて合格とみなされる。格付け3はブロッキングの結果として観察される繊維のちぎれを意味し、したがって不合格と考えられる。

【 0 0 3 8 】

10

水分散性

水分散性のパーセントは、T A P P I U M 666の試験手順を用いて判定した。試験の結果は、可能性のある再湿性ホットメルトとしてアニオン性あるいはカチオン性界面活性剤を用いて極性の非イオン性可塑剤より性能が改良されることを示した。

【 0 0 3 9 】

下記を配合物に用いた。

E A S T M A N A Q 1350は、E a s t m a n C h e m i c a l社から入手できる枝分かれスルホン化ポリエステルである。

P A R I C I N 220は、12 - ヒドロキシステアルアミドでC a s C h e m I n c . のワックスである。

20

S A N T O V A Rは、2, 5 - ジ ( t e r t - アミル ) ヒドロキノンでM o n s a n t o社の酸化防止剤である。

T N P Pは、亜リン酸トリスノニルフェニルでG E I n c . の酸化防止剤である。

【 0 0 4 0 】

実施例 1

カチオン性可塑剤とスルホン化ポリエステルを含むホットメルトの配合物。

再湿性ホットメルト接着剤の配合物を、スルホン化ポリエステルE A S T M A N A Q 1350、すなわちE a s t m a n C h e m i c a l社から入手できる枝分かれスルホン化ポリエステルを用いて製造した。

下記の表Iに示す配合物について、粘度、再湿性、様々な湿度レベルにおける湿度によるブロッキング、圧力によるブロッキング、および分散性を評価した。

30

結果を表IIに記録した。

試料1は、カチオン性あるいはアニオン性可塑剤のいずれも含有しないが、任意選択の極性の可塑剤P L A S T H A L L B H - 1、すなわちC P H A L L

I n c . のポリエステルアジペートを含む対照標準である。

本発明による試料2および3は、アニオン性可塑剤E M U L S I F I E R K - 30 ( 試料2 ) およびカチオン性可塑剤A t l a s G - 265 ( 試料3 ) を含む。

【 0 0 4 1 】

【表1】

表 I  
(質量%)

	1	2	3
EASTMAN AQ 1350	52	52	52
スチレンアリルアルコール	15	15	15
PARICIN 220	20	20	20
PLASTHALL BH-1	13	0	0
EMULSIFIER K-30	0	13	0
Atlas G-265	0	0	13
SANTOVARA	0.5	0.5	0.5
TNPP	0.5	0.5	0.5

10

20

【 0 0 4 2 】

【 表 2 】

表II

物理的特性	1	2	3
粘度 約 135℃ (275° F)	2000	4175	1200
圧力に対する耐ブロッキング性 約49℃ (120° F) 24時間 約0.69MPa で	2	1	1
再湿性	僅かな繊維 のちぎれ	繊維の ちぎれ	繊維の ちぎれ
湿度に対する耐ブロッキング性			
75% RH	2	1	1
81% RH	2	1	1
85% RH	3	1	2
分散性、%	95	97	97

10

20

## 【 0 0 4 3 】

表IIの結果は、対照の試料1と比較した場合、試料2および3が水分散性を犠牲にすることなく圧力に対する耐ブロッキング性および湿度に対する耐ブロッキング性の改良を示すことを示している。表において「RH」は相対湿度を意味する。

30

---

フロントページの続き

(74)代理人 100081330

弁理士 樋口 外治

(72)発明者 ミッチェル ジェイ・ブルメンサル

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 5 0 2 , ベル ミード, コレン レーン 9

(72)発明者 チャールズ ダブリュ・ポール

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 7 9 4 0 , マディソン, シャディーローン ドライブ 1  
3

(72)発明者 アシュール エル・シャラク

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 2 3 , フランクリン パーク, サファイア レーン  
2 0 7

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開平09-118869(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09J 1/00-201/10