

(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2005-538220

(P2005-538220A)

(43) 公表日 平成17年12月15日(2005. 12. 15)

(51) Int. Cl.⁷

C09J 123/08

B65D 1/09

B65D 30/02

B65D 65/42

C09J 5/06

F I

C09J 123/08

B65D 30/02

B65D 65/42

C09J 5/06

C09J 131/04

テーマコード (参考)

3E033

3E064

3E086

4J040

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-534436 (P2004-534436)

(86) (22) 出願日 平成15年9月4日 (2003. 9. 4)

(85) 翻訳文提出日 平成17年5月6日 (2005. 5. 6)

(86) 国際出願番号 PCT/US2003/027454

(87) 国際公開番号 W02004/022664

(87) 国際公開日 平成16年3月18日 (2004. 3. 18)

(31) 優先権主張番号 10/236, 270

(32) 優先日 平成14年9月6日 (2002. 9. 6)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(81) 指定国 AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(71) 出願人 590000824

ナショナル スターチ アンド ケミカル
インベストメント ホールディング コ
ーポレーションアメリカ合衆国, デラウェア 19720
, ニューキャッスル, ユニケマ ブールバ
ード 1000

(74) 代理人 100099759

弁理士 青木 篤

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74) 代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74) 代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホットメルト接着剤及びその使用

(57) 【要約】

本発明は、エチレンコポリマー、粘着付与剤及びワックスを含むホットメルト接着剤に関するものであり、その接着剤は、ポリマーのラミネートされた板紙で出来た基材を結合するのに有用であって、包装用途において特に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高い極性含有率と低いメルトフローインデックスを有するエチレンコポリマー、低い極性含有率と高いメルトフローインデックスを有するエチレンコポリマー、極性粘着付与剤、及びワックスを含み、高い耐熱性と耐寒性を有する、ホットメルト接着剤配合物。

【請求項 2】

前記粘着付与剤がテルペンフェノール樹脂である、請求項 1 に記載の接着剤配合物。

【請求項 3】

前記配合物中の、高い極性含有率と低いメルトフローインデックスを有する前記エチレンコポリマーの量が、低い極性含有率と高いメルトフローインデックスを有する前記エチレンコポリマーの量よりも多い、請求項 1 に記載の接着剤配合物。 10

【請求項 4】

約 33 ～ 約 60 重量 % のビニル含有率及び約 400 g / 10 分未満のメルトフローインデックスを有するエチレンビニルアセテートを約 20 ～ 約 45 重量 %、並びに約 32 重量 % 未満のビニル含有率及び約 400 g / 10 分より大きいメルトフローインデックスを有するエチレンビニルアセテートを約 1 ～ 約 30 重量 % の量で含む、請求項 1 に記載の接着剤配合物。

【請求項 5】

約 2 ～ 約 40 重量 % のテルペンフェノール粘着付与剤を含み、前記テルペンフェノールが約 115 ～ 約 140 の軟化点を有するものである、請求項 4 に記載の接着剤配合物。 20

【請求項 6】

約 115 未満の軟化点を有するテルペンフェノールを更に含む、請求項 5 に記載の接着剤配合物。

【請求項 7】

ワックスを更に含む、請求項 6 に記載の接着剤配合物。

【請求項 8】

約 140 ° F (60) 以上の耐熱性を有する、請求項 1 に記載の接着剤配合物。

【請求項 9】

請求項 1 に記載のホットメルト接着剤を含む製品。

【請求項 10】

30

包装用のケース又はカートンである、請求項 9 に記載の製品。

【請求項 11】

請求項 1 に記載のホットメルト接着剤を適用して、ケース、カートン、トレイ、バッグ又は本をシール及び / 又は形成することを含む、ケース、カートン、トレイ、バッグ又は本をシール及び / 又は形成する方法。

【請求項 12】

前記接着剤が、ポリマーのラミネートされた板紙で出来た基材に適用される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 13】

カートン、ケース、トレイ又はバッグ中に含有される包装された物品であって、該カートン、ケース、トレイ又はバッグが請求項 1 に記載の接着剤を含むものである、包装された物品。 40

【請求項 14】

包装された食品である、請求項 13 に記載の包装された物品。

【請求項 15】

第 1 の基材を、類似又は非類似の第 2 の基材に結合させるための方法であって、熔融したホットメルト接着剤組成物を少なくとも第 1 の基材に適用すること、並びに該第 1 の基材に適用された該組成物に第 2 の基材を接触させることを含み、それによって該第 1 の基材及び第 2 の基材が一緒に結合されるものであり、前記ホットメルト接着剤が請求項 1 に記載の接着剤を含むものである、方法。 50

【請求項 16】

前記第 1 の基材及び / 又は前記第 2 の基材の少なくとも一つが、ポリマーのラミネートされた板紙である、請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記第 1 の基材及び前記第 2 の基材の両方が、ポリマーのラミネートされた板紙である、請求項 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた耐寒性と耐熱性を有するホットメルト接着剤を提供するものである。10
その接着剤は、ポリマーがラミネートされた板紙 (paperboard) を結合するのに特に有用である。

【背景技術】

【0002】

食品及び消費財の包装に使用されるケース及びカートンは、寒冷及び加熱に対して抵抗性のあることが要求される。典型的には、 0°F (-18) $\sim 140^{\circ}\text{F}$ (60) の温度での接着剤結合に対する全面的な繊維引裂けが要求される。エチレンビニルアセテート (EVA) 及びエチレン N ブチルアクリレート (ENBA) ベースのホットメルト接着剤がケース及びカートンのシール作業のために慣例的に使用されているが、このタイプの接着剤がポリマーのラミネートされた板紙から出来た基材を結合するのに使用される場合、接着剤がその表面に効果的に浸透できないために、その結合強度が悪化する。加えて、必要とされる耐寒性及び耐熱性が欠けており、例えば現在商業的に入手可能な EVA / ENBA ベースのホットメルト接着剤は耐熱性の要求 (140°F で全面的な繊維引裂け) に満たない。20

【0003】

ケース / カートンが所望の耐寒及び耐熱性 ($0^{\circ}\text{F} \sim 140^{\circ}\text{F}$) を満たすことを確保するために、包装業各社は通常スチレン イソブレン スチレン (SIS) 及び / 又はスチレン ブタジエン スチレン (SBS) ベースのホットメルト接着剤を使用して、ポリマーフィルムがラミネートされた板紙から出来たケース又はカートンをシールしている。SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤は、ポリマーのラミネートされた基材に対する良好な接着剤結合保持性と優れた耐寒及び耐熱性を提供するが、それはいくつかの欠点を有している。第 1 に、EVA / ENBA のホットメルト接着剤に対比して、SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤は熱安定性に乏しい。例えば、 350°F (177) で 72 時間の標準的な熱安定性試験にかけると、粘度が 85 % を超えて低下し得る。乏しい熱安定性は、接着剤のポットライフが短いことを意味する。更には、結果的に得られる焦げが、接着剤の適用中にホース及び / 又はノズルをふさぐことになるかもしれない。第 2 に、コンバート業者 (converter) / 包装業者がオン ラインでの接着剤適用の際にその二つのタイプの接着剤間で切り替えようとする場合に、SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤が、EVA / ENBA ベースのホットメルト接着剤との相溶性が無く、切り替え (例えば一掃する (clean out) 観点) を困難する。加えて、非常に弾性のある SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤は、一般に遅い硬化速度を有し、結果として遅い包装ラインの操作速度をもたらす。40

【0004】

SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤と同様に良好な結合保持性と優れた耐寒及び耐熱性 ($0^{\circ}\text{F} \sim 140^{\circ}\text{F}$) を提供し得て、一方では SIS / SBS に関する問題を避けるような、ポリマーのラミネートされた基材の結合に使用するための EVA / ENBA ベースのホットメルト接着剤を開発することが求められている。

【発明の開示】

【0005】

本発明は、高い耐熱性及び耐寒性を有するホットメルト接着剤の配合を提供するもので 50

ある。好ましい接着剤は、ケース及びカートンのシール作業に使用される場合に、少なくとも約 125 ° F (約 52)、より好ましくは少なくとも約 140 ° F (約 60)の耐熱性、並びに約 40 ° F (約 4 . 4)まで、より好ましくは約 0 ° F (約 - 18)までの耐寒性を有する。その接着剤は、ポリマーのラミネートされた板紙で出来た基材と共に接着させるのに使用される場合に、特に有利である。

【0006】

その接着剤は、エチレンコポリマー類のブレンドを含むものであり、より詳細には、高い極性含有率と低いメルトフローインデックスを有するエチレンコポリマー、並びに低い極性含有率と高いメルトフローインデックスを有するエチレンコポリマーを含む。通常、その高い極性含有率と低いメルトフローインデックスを有するエチレンコポリマーは、低い極性含有率と高いメルトフローインデックスを有するエチレンコポリマーよりも多くの量で、その配合物中に存在する。

10

【0007】

本発明の接着剤は、更に極性の粘着付与剤及びワックスを含み、そして任意に相溶化剤を含んでも良い。好ましい態様において、その粘着付与剤は、約 115 ~ 約 140 の軟化点を有するテルペンフェノールである。好ましい相溶化剤は、約 115 未満の軟化点を有するテルペンフェノールである。

【0008】

特に好ましい接着剤は、約 33 ~ 約 60 重量%のビニル含有率及び約 400 g / 10 分未満のメルトフローインデックスを有するエチレンビニルアセテートを約 20 ~ 約 45 重量%、約 32 重量%未満のビニル含有率及び約 400 g / 10 分より大きいメルトフローインデックスを有するエチレンビニルアセテートを約 1 ~ 約 30 重量%、約 115 ~ 約 140 の軟化点を有するテルペンフェノール粘着付与剤を約 2 ~ 約 40 重量%、約 115 未満の軟化点を有するテルペンフェノールを約 0 ~ 約 10 重量%、約 20 ~ 約 45 重量%、並びに安定化剤を 0 ~ 約 4 重量%の量で含む。

20

【0009】

包装用のケース及びカートン、包装された物品を非限定的に含めた、そのホットメルト接着剤を含む製品、その接着剤を用いることによる、ケース、カートン、トレイ、バッグ、本又はそれらの類似物をシール及び / 又は形成する方法、並びに第 1 の基材を類似又は非類似の第 2 の基材に結合する方法が、本発明に包含される。本発明に実施において、その第 1 の基材又は第 2 の基材の少なくとも一方、或いはそれらの両方が、ポリマーのラミネートされた板紙であり得る。

30

【0010】

発明の詳細な説明

本発明は、ホットメルト接着剤組成物、並びに第 1 の基材を第 2 の基材に結合するためにその接着剤を使用する方法を提供する。好ましい態様において、第 2 の基材に結合されるべき少なくとも一つの基材が、ポリマーのラミネートされた板紙である。その接着剤は、良好な結合強度並びに高い耐熱性と耐寒性を有し、そしてケース及びカートンの製造において、並びにケース又はカートンのような容器、特にポリマーのラミネートされた板紙から成るもののシールにおいて、有利に用いられる。

40

【0011】

この度、(1) ポリマーフィルム of ラミネートされた板紙を結合するための良好な結合保持性並びに耐寒及び耐熱性 (0 ° F ~ 140 ° F で全面的な繊維引裂け)、(2) SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤よりも良好な熱安定性、(3) 他の EVA / ENBA ベースのホットメルト接着剤との良好な相溶性、(4) SIS / SBS ベースのホットメルト接着剤よりも早い硬化速度、(5) 現状の接着剤適用装置 (例えば Nordson 社からのスロットダイ押出し) を用いて適用可能な 350 ° F (177) で 1500 センチポアズより低い粘度、及び (6) その適用温度 (例えば 350 ° F) で単一相としてそのホットメルト接着剤を維持するための 330 ° F (166) より低い曇り点、を有する EVA / ENBA のホットメルト接着剤が配合され得ることを見出した。

50

【 0 0 1 2 】

本発明の接着剤組成物は、少なくとも１種のエチレンコポリマーを含み、そして２種以上のポリマー類のブレンドを含んでも良い。エチレンコポリマー（ethylene copolymer）の語は、ここで用いられるように、エチレンのホモポリマー、コポリマー及びターポリマーを言う。そのポリマー成分は、通常約１０％～約６０％、より好ましくは約２０％～約４５％、より好ましくは約２５％～約３５％の量で存在する。エチレンコポリマーの例には、例えばビニルアセテート、或いはモノカルボン酸の他のビニルエステル、或いはアクリル酸又はメタクリル酸、或いはそれらのメタノール、エタノール又は他のアルコールとのエステルのような、エチレンと共重合し得る、１以上の極性モノマーを有するコポリマーが含まれる。即ち、エチレンビニルアセテート、エチレンメチルアクリレート、エチレンエチルアクリレート、エチレン n ブチルアクリレート、エチレンアクリル酸、エチレンメタクリレート並びにそれらの混合物及びブレンドが含まれる。他の例には、リサイクルされたポリエチレンテレフタレート及びポリエチレン、エチレン／オレフィンインターポリマー、ポリ（ブテン１コエチレン）、アタクチックポリプロピレン、低密度ポリエチレン、均質線状エチレン／オレフィンコポリマー、低メルトインデックスの n ブチルアクリレートコポリマー、エチレンビニルエステルコポリマーが非限定的に含まれる。ランダム又はブロックコポリマーが、それらのブレンドと同様に、本発明に実施において使用され得る。

10

【 0 0 1 3 】

本発明に実施における使用のために好ましい接着剤は、少なくとも１種のエチレン n ブチルアクリレートコポリマー及び／又はエチレンビニルアセテートを含む。

20

【 0 0 1 4 】

エチレン n ブチルアクリレートコポリマーは、ペンシルバニア州PhiladelphiaのElf A tochem North America社から商品名Lotryl（登録商標）で、Exxon Chemical社から商品名Enable（登録商標）（例えば、約３３０ｇ／１０分のメルトインデックスを有しコポリマー中に約３３重量％の n ブチルアクリレートを含有するEN 33330、並びに約９００のメルトインデックスを有し約３５重量％の n ブチルアクリレートを含有するEN 33900）で、そしてMillennium Petrochemicals社から商品名Enathene（登録商標）（例えば、約４００ｇ／１０分のメルトインデックスを有しコポリマー中に約３５重量％の n ブチルアクリレートを含有するEA 89822）で、入手することが出来る。

30

【 0 0 1 5 】

エチレンビニルアセテートコポリマーは、デラウエア州WilmingtonのDuPont Chemical社から商品名Elvax（登録商標）（例えば、４００ｇ／１０分のメルトインデックスを有しコポリマー中に２８重量％のビニルアセテートを含有するElvax（登録商標）210、８００のメルトインデックスを有しコポリマー中に約２８重量％のビニルアセテートを含有するElvax（登録商標）205W、及び５００のメルトインデックスを有し約１８重量％のビニルアセテートを含有するElvax（登録商標）410）で入手可能である。他のエチレンビニルアセテートコポリマーは、Exxon Chemical社から商品名Escorene（登録商標）（例えばUL 8705）で、並びにイリノイ州Rolling MeadowsのMillennium Petrochemicals社から商品名Ultrathene（登録商標）（例えばUE 64904）でも入手可能であり、そしてノースカロライナ州CharlotteのAT Polymers & Film社から入手可能なAT（登録商標）コポリマー（例えばAT（登録商標）1850M）である。

40

【 0 0 1 6 】

特に好ましい接着剤は、高いビニル含有率と低いメルトフローインデックスを有するEVA、低いビニル含有率と高いメルトフローインデックスを有するEVA、極性粘着付与剤及びワックスを含む。特に好ましいEVAベースのホットメルト接着剤は、高いビニル含有率と低いメルトフローインデックスを有するEVAを約２０～約４５重量％、低いビニル含有率と高いメルトフローインデックスを有するEVAを約１～約３０重量％、極性粘着付与剤を約２～約４０重量％、相溶化剤を約０～約１０重量％、ワックスを約２０～約４５重量％の量で含み、そして例えばOrganoxのような安定剤を約４重量％までのよう

50

に通常の添加剤も含んで良い。

【0017】

高いビニル含有率と低いメルトフローインデックスを有するEVAは、通常その接着剤の重量を基準として約20～約45重量%の量で存在する。そのビニルアセテート含有率は、一般的に約33～約60重量%である。本発明の実施に有用な高ビニル含有率のEVAは、典型的には約400g/10分未満、より典型的には約100g/10分未満のメルトフローインデックスを有する。

【0018】

低いビニル含有率と高いメルトフローインデックスを有するEVAは、通常その接着剤の重量を基準として約1～約30重量%の量で、より好ましくは約1～約12重量%の量で存在する。そのビニルアセテート含有率は、一般的に約32重量%より低い。本発明の実施において有用な低ビニル含有率のEVAは、典型的には約400g/10分よりも大きい、より典型的には約900～約2500g/10分のメルトフローインデックスを有する。

10

【0019】

好ましい態様において、高ビニル含有率で低メルトフローインデックスのEVAの量は、低ビニル含有率と高メルトフローインデックスのものの量よりも多くその接着剤配合物中に存在する。

【0020】

本発明の接着剤は、極性の粘着付与剤をも含む。本発明の実施における使用のための好ましい極性粘着付与剤は、変性テルペン、好ましくはArizona Chemical社から入手可能なSYLVARES TP 2040 HMのような、約115～約140の軟化点を有するフェノール変性樹脂である。

20

【0021】

テルペンは、紙、ターペンタイン及び柑橘油を製造するためのクラフト(Kraft)プロセスから得られる、環式で不飽和の C_{10} 炭化水素である。テルペン化合物の例には、アルファピネン、ベータピネン、dリモネン、ジペンテン(ラセミリモネン)、デルタ3カレン、カンフェン、テルピネン及び類似物が含まれる。使用に好ましいのは、アルファピネンである。

【0022】

フェノール系化合物は芳香環に直接結合された少なくとも1つのヒドロキシル基を有する。その親フェノール系化合物はフェノール自体である。他のフェノール系化合物は、フェノールの誘導体であって、そこでは0～2の芳香族水素が、ヒドロキシル; C_{1-2} アルキル;ヒドロキシル及びフェニルから選択された1又は2基で置換された C_{1-2} アルキル;フェニル;並びにヒドロキシル及び C_{1-2} アルキルから選択された1又は2基で置換されたフェニル、から独立して選択される同数の置換基で置き換えられる。

30

【0023】

フェノールの特定の誘導体には、クレゾール(オルト、メタ及びパラクレゾールを含む)、1,3,5キシレノール、 C_{1-2-2} アルキルフェノール、イソプロピルフェノール、tertブチルフェノール、アミルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジフェニロールプロパン、フェニルフェノール、レソルシノール、カシューナツツシエル液、ビスフェノールA及びクミルフェノールが含まれる。そのパラ位(ヒドロキシル基に関して)に単一の置換基を有するフェノール系化合物には、p tertブチルフェノール、p オクチルフェノール及びp ノニルフェノールが含まれる。本発明の実施における使用のための好ましいフェノール系化合物は、フェノールである。

40

【0024】

特に好ましいホットメルト接着剤組成物は、約10重量%までの相溶化剤も含む。有用な相溶化剤には、ロジンエステル、 C_5/C_9 炭化水素樹脂及び低軟化点のテルペンフェノールが含まれる。Arizona Chemical社から入手可能なXR7086のような、約115

50

未満の軟化点を有するテルペンフェノール系樹脂が、本発明の実施における使用のために好ましい相溶化剤である。

【0025】

本発明における使用に適したワックスには、パラフィンワックス、微結晶性ワックス、高密度低分子量ポリエチレンワックス、副生物ポリエチレンワックス、フィッシャー トロプシュ (Fischer-Tropsch) ワックス、酸化されたフィッシャー トロプシュワックス、並びにヒドロキシステアラミドワックス及び脂肪酸アミドワックスのような機能性ワックスが含まれる。高密度低分子量ポリエチレンワックス、副生物ポリエチレンワックス及びフィッシャー トロプシュワックスを含有するために、用語的に合成の高融点ワックスを用いることは、当技術において通常のことである。ビニルアセテート変性及び無水マレイン酸変性のワックスのような変性ワックスも使用され得る。そのワックス成分は、その接着剤の重量基準で約10重量%より多い、典型的には約20~40重量%のレベルで使用される。

10

【0026】

ここで有用なパラフィンワックスは、約55~約85の環球式軟化点を有するものである。好ましいパラフィンワックスは、ジョージア州DoravilleのAstor Wax社から入手可能なOkerin (登録商標) 236TP; テキサス州HoustonのPennzoil Products社から入手可能なPenreco (登録商標) 4913; コネチカット州SheltonのMoore & Munger社から入手可能なR-7152 Paraffin Wax; 及びカナダのオンタリオ州におけるInternational Waxes社から入手可能なParaffin Wax 1297である。例えばCitgo社から入手可能なPacemaker、及びMoore & Munger社から入手可能なR-2540のような、約130°F (54°C) ~ 170°F (77°C) の範囲内の融点を有するパラフィンワックス; 約180°F (82°C) 未満の融点を有する低融点の合成フィッシャー トロプシュワックスが、特に好ましい。最も好ましいワックスは、約145°F (63°C) ~ 約165°F (74°C) の融点を有するパラフィンワックス及びそれらのブレンドである。他のパラフィンワックスには、製品番号1230、1236、1240、1245、1246、1255、1260及び1262でCP Hall社から入手可能なワックスが含まれる。CP Hall 1246パラフィンワックスは、CP Hall社 (オハイオ州Stow) から入手可能である。

20

【0027】

ここで有用な微結晶性のワックスは、炭素数30~100の間の長さを有する、50重量%以上の環式又は分岐されたアルカンを有するものである。それらは一般に、パラフィンワックス及びポリエチレンワックスよりも低い結晶性であって、約70より高い融点を有する。例としては、オクラホマ州TulsaにあるPetrolite社から入手可能な融点70のワックスであるVictory (登録商標) Amber Wax; イリノイ州シカゴにあるBareco社から入手可能な融点70のワックスであるBareco (登録商標) ES-796 Amber Wax; Astor Wax社から入手可能な融点80のワックスであるOkerin (登録商標) 177; オクラホマ州TulsaにあるPetrolite社から入手可能な融点80及び90の微結晶性ワックスであるBesquare (登録商標) 175及び195 Amber Wax; ペンシルバニア州SmethportにあるIndustrial Raw Materials社から入手可能な融点90のワックスであるIndramic (登録商標) 91; 及びニューヨーク州のニューヨークにあるPetrox PA社から入手可能な融点90のワックスであるPetrox (登録商標) 9508 Lightが含まれる。

30

40

【0028】

このカテゴリー内にある高密度低分子量のポリエチレンワックスの好適な例には、Polywax (商標) 500、Polywax (商標) 1500、Polywax (商標) 2000としてPetrolite社 (オクラホマ州Tulsa) から入手可能なエチレンホモポリマーが含まれる。Polywax (商標) 2000は、およそ2000の分子量、およそ1.0のMw/Mn、16で約0.97 g/cm³の密度、及びおよそ126の融点を有している。

【0029】

本発明の接着剤は、好ましくは安定剤又は酸化防止剤も含む。これらの化合物は、熱、光、又は粘着付与樹脂のような原料からの残留触媒のようなものによって引き起こされる

50

酸素との反応によって生じる分解からその接着剤を保護するために添加される。

【0030】

ここで含まれる適用可能な安定剤又は酸化防止剤の中には、高分子量ヒンダードフェノール、及び硫黄及び燐含有のフェノールのような多官能性フェノールが含まれる。ヒンダードフェノールは当業者に良く知られており、そのフェノール性ヒドロキシル基に近接して立体的に嵩高なラジカルも含むフェノール系化合物として特徴付けられ得る。特に、tert-ブチル基が、一般にそのフェノール性ヒドロキシル基に関してオルト位の少なくとも一つのベンゼン環上に置換導入される。ヒドロキシル基に近接したこれらの立体的に嵩高な置換ラジカルが存在が、その伸縮振動数、そして対応してその反応性を妨げるのに供し、かくしてこの妨害がその安定化させる性質を備えたフェノール系化合物を提供する。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-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-ベンゼン；ペンタエリトリチルテトラキス-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート；n-オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート；4, 4'-メチレンビス(2, 6-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-オクチルチオ)エチル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート；及びソルビトールヘキサ[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート]が含まれる。

【0031】

これらの酸化防止剤の性能は、それらと協同して、例えばチオジプロピオネートエステル及びホスフィットのような既知の相乗剤を活用することによって、更に強化されても良い。ジステアリルチオジプロピオネートが特に有用である。これらの安定剤は、使用される場合、一般に約0.1～4重量%、より典型的には約0.25～約1.0重量%の量で存在する。

【0032】

そのような酸化防止剤は、ニューヨーク州HawthorneのCiba-Geigy社から商業的に入手できるものであり、Irganox(登録商標)565、1010及び1076が含まれ、それらはヒンダードフェノールである。これらは、ラジカルスカベンジャーとして作用する一次酸化防止剤であって、単独で、或いはCiba-Geigy社から入手可能なIrgafos(登録商標)168のようなホスフィット酸化防止剤などの他の酸化防止剤と組み合わせて使用されても良い。ホスフィット触媒は、二次触媒と考えられており、一般には単独で使用されない。これらは、主として過氧化物分解剤として使用される。他の入手可能な触媒は、コネチカット州StamfordにあるCytec Industries社から入手可能なCyanox(登録商標)LTDP、及びルイジアナ州Baton RougeにあるAlbemarle社から入手可能なEthanox(登録商標)1330である。そのような多くの酸化防止剤は、単独で、或いは他のそのような酸化防止剤と組み合わせて使用され得る。これらの化合物は、少量でそのホットメルト接着剤に添加されて、他の物理的な性質には影響しない。添加され得る他の成分は、それらも物理的な性質には影響しないものであって、一つの組のみを挙げれば、色を加える顔料又は蛍光発光剤である。これらのような添加剤は当業者に知られたものである。

【0033】

その接着剤の意図された最終使用者に応じて、慣例的にホットメルト接着剤添加される、可塑剤、顔料及び色素のような他の添加剤が含有されても良い。加えて、少量の追加の粘着付与剤及び/又は微結晶性のワックス、水素化されたひまし油及びビニルアセテート変性の合成ワックスのようなワックスも、少量で、即ち約10重量%以下で、本発明の配合物中に導入されても良い。

【0034】

本発明の接着剤組成物は、その成分を溶融液中で、約120より高い温度、典型的には約150で、均質なブレンド体を得られるまで、通常は約2時間で充分である、ブレ

10

20

30

40

50

ンドを行うことによって製造される。ブレンドの種々の方法が当技術において知られており、均質なブレンド体を生成する方法であればいかなる方法であっても良い。

【 0 0 3 5 】

本発明の接着剤は、通常約 3 0 0 ° F (1 4 9) から 3 7 0 ° F (1 8 8) まで、3 5 0 ° F (1 7 7) までの温度で適用されて、金属化ポリマーフィルムของラミネートされた板紙を含むポリマーラミネート板紙に結合させる場合でさえ、優れた接着剤結合を提供する。

【 0 0 3 6 】

その接着剤は、優れた耐熱性と耐寒性を有する。ここで定義されるように、高耐熱性は、約 1 2 5 ° F (5 2) 、好ましくは 1 4 0 ° F (6 0) の高められた温度で受容可能な繊維引裂結合を維持する性能を意味する。耐寒性は、4 0 ° F (4) で、好ましくは 0 ° F (- 1 8) で破壊傾向の無い、寒冷における高い結合強度を保持する性能である。受容可能な繊維引裂は、ここで使用される語のように、少なくとも 7 5 % 又はそれより大きな繊維引裂であると考えられる。

【 0 0 3 7 】

本発明のホットメルト接着剤は、例えば包装、コンパート、製本、バッグの仕上げ (bag ending) 、ラベル付与における用途、並びに不織布市場における用途を見出している。その接着剤は、特にケース、カートン、及びトレイ形成のような用途、並びに例えばセリアル類、クラッカー及びビール製品の包装におけるヒートシール用途を含めた、シール用接着剤としての用途を見出している。例えば、カートン、ケース、ボックス、バッグ、トレイ及び類似物のような容器が、本発明に包含されている。本発明の接着剤は、ラミネート用接着剤としても使用され得る。

【 0 0 3 8 】

結合されるべき基材には、新しいクラフト及びリサイクルされたクラフト、高密度の及び低密度のクラフト、チップボード型の及び種々のタイプの処理された及びコートされたクラフト、並びにチップボードが含まれる。複合材料は、アルコール飲料の包装用のような包装用途にも使用される。これらの複合材料には、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート (P E T 、 また mylar と も呼ばれる) 、アクリル系のコートされた延伸ポリプロピレン (O P P) 、ポリ塩化ビニリデン (P V C) 、エチレンビニルアセテート、発泡ポリスチレン及び他の種々のタイプのフィルムのようなフィルム材料に更にラミネートされているアルミホイルにラミネートされたチップボードが含まれる。加えて、これらのフィルム材料は、チップボード又はクラフトに直接結合されても良い。非常に多くの種々の基材、特に複合材料が包装業界における用途を見出しているように、前記の基材類が余すところのないリストを表すものでは決してない。

【 0 0 3 9 】

包装用のホットメルト接着剤は、一般にピストンポンプ型又はギアポンプ型の押出し装置を使用して基材上にビード (bead) の形に押出される。ホットメルト適用装置は、Nordson、ITW及びSlautterbackを含めたいくつかの供給会社から入手可能である。ホイールアプリケーション (wheel applicator) も、ホットメルト接着剤の適用に通常使用されるが、押出し装置よりも少ない頻度で使用される。

【 0 0 4 0 】

説明のみの目的で提供される以下の実施例において、他に断らない限り、全ての部が重要に基づくものであり、全ての温度が に基づくものである。

【 実施例 】

【 0 0 4 1 】

本発明において記載されるホットメルト接着剤は、以下の試験に付される。

【 0 0 4 2 】

耐寒性試験

ホットメルト接着剤を、ガラス棒を使用して、ポリマーフィルム (例えば P E T 、アクリル系塗布 O P P 、 P V C) のラミネートされた板紙の紙ライナー側に塗布した。次いで

10

20

30

40

50

基材を、そのホットメルト接着剤に面しているポリマー側で、そのホットメルト接着剤の最上部に据える。その紙 ホットメルト接着剤 ポリマーの構造物を2秒間の間少し加圧して、結合を形成させる。その結果得られた結合を、室温で一晩熟成させ、次いで冷蔵庫中で24時間の間、0 ° F (- 18)、20 ° F (- 6 . 7)、40 ° F (4 . 4)、及び室温でそれぞれコンディショニングを行う。それらの結合を取り出し、手で素早く引き剥がし、得られた繊維引裂けを記録する。

【0043】

耐熱性試験

上記のように得られた結合について、140 ° Fで6時間の間オープン中でコンディショニングを行い、次いで素早く引き剥がして、その繊維引裂けを記録する。

10

【0044】

熱間粘着性試験

1秒の解放時間 (open time) と2秒の圧縮時間で、接着剤結合を形成させる。次いでその結合をすぐに引き剥がす。その引き剥がしの力を、その接着剤の熱間粘着性の測定値として記録する。

【0045】

曇り点

温度計に取り付けられた接着剤ビードを冷却させる。その接着剤ビードがかすんだ状態になる温度として、その曇り点が定義される。

【0046】

20

熱安定性試験

接着剤をオープン中に350 ° F (177) で72時間の間据える。次いで、このプロセスの結果としてその粘度の変化を測定し、その接着剤の熱安定性に関する測定値として使用する。

【0047】

実施例 1

表1に示す成分を有するホットメルト接着剤サンプル1～6を、350 ° Fで均質になるまで全ての成分を混合することによって調整した。350 ° Fで結合を形成させ、次いでそれらを0 ° F (- 18)、20 ° F (- 6 . 7)、40 ° F (4 . 4)、及び室温で24時間の間熟成させた。それらの結合を引き剥がして、繊維引裂けの百分率を記録した。140 ° F (60) のオープン中で6時間の間熟成させたそれらの結合の繊維引裂けを用いて、その配合物の耐熱性を評価した。

30

【0048】

本発明のサンプル1～5、比較サンプル6 (EVA / ENBA ホットメルト接着剤) 及び比較サンプル7 (SIS / SBS ブレンドホットメルト接着剤) の接着剤性能を表2に示す。それらの接着剤試験についての基材は、アクリル系塗布OPPのラミネートされた板紙であった。

【0049】

【表 1】

	表 1 サンプル					
	1	2	3	4	5	6
IRGANOX 1010 FF CIBA SPECIALTY CHEMICALS CORPORATION, 酸化防止剤	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1
CITGO PACEMAKER ®53 WAX CITGO PETROLEUM CORPORATION, ワックス	32	26	27.5	23.5	12	15
PARAFLINT H4 SCHUEMANN SASOL AG, ワックス						5
SHELL CALLISTA WAX 158 SHELL OIL PRODUCTS USA, ワックス		6	6	10		
EPOLENE C-18 WAX EASTMAN CHEMICAL COMPANY, ワックス					7	
Lotryl 35BA900 ATOFINA, EnBA					10	
SCORENE ULTRA UL 00226 EXXONMOBIL CHEMICAL COMPANY, EVA	5	6	8	2		
Lotryl 35BA320 ATOFINA, EnBA					25	20
SCORENE UL 7710C EXXONMOBIL CHEMICAL COMPANY, EVA						15
ELVAX 40W E. I. DUPONT COMPANY, EVA	29	28	26	29		
SYLVARES TP 2040 HM ARIZONA CHEMICAL COMPANY, テルペンフェノール	29	29	29	29		
WINGTRACK EXTRA (MOLTEN) GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY, 炭化水素粘着付与剤				6		
SYLVALITE ®RE 105 ARIZONA CHEMICAL COMPANY, ロジンエステル					45	24
SYLVARES TP ARIZONA CHEMICAL COMPANY, テルペンフェノール			3			10
NORSOLENE A-110 SARTOMER COMPANY, INC., 炭化水素粘着付与剤						10
XR-7086 ARIZONA CHEMICAL COMPANY, テルペンフェノール	4.5	4.5				

10

20

30

40

【 0 0 5 0 】

【表 2】

	表 2 サンプル						
	1	2	3	4	5	6	7
0° Fでの接着性 (繊維引裂け%)	100, 100	85, 95	80, 95	100, 60	100, 0	0, 0	1
20° Fでの接着性 (繊維引裂け%)	100, 100	100, 100	100, 100	100, 50	30, 80	0, 10	100, 100
40° Fでの接着性 (繊維引裂け%)	100, 100	100, 100	100, 100	80, 40	70, 50	0, 0	100, 100
室温での接着性 (繊維引裂け%)	100, 100	100, 100	100, 100	100, 30	100, 0	0, 20	100, 100
140° Fでの耐熱性 (繊維引裂け%)	95, 80	100, 100	75, 70	90, 100	30, 40	0, 0	凝集破壊、 強い
熱間粘着性(kg力)	>4.0	>4.0	>4.0	>4.0	>4.0	>4.0	>4.0
熱安定性 (粘度変化%)	-6.50%	-8.50%	-9.50%	-12%	-19%	-16.3%	-89%
曇り点(° F)	295	310	300	300	270	260	190

10

20

【0051】

それらのデータから、サンプル1、2及び3が、ポリマーのラミネートされた板紙で出来た基材と共に結合するのに特に良く適していることが認められる。各々が、0° Fから140° Fまでの温度で優れた熱安定性を備えた良好な接着性を示している。比較サンプル7は、良好な接着性を有していたが、熱安定性に極めて乏しかった。

【0052】

当業者にとって明らかなように、本発明についての多くの修正及び変化が、その精神と範囲から離れることなく為され得る。ここに記載した特定の態様は、説明のためだけのために提供されるものであり、本発明は、その請求項に付与される均等の充分な範囲を伴って、その請求項の語によってのみ限定されるべきである。

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 03/27454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09J123/08		
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) IPC 7 C09J C08L		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 807 443 A (SORG KURT) 12 October 2001 (2001-10-12) example 1	1-17
X	US 4 247 428 A (KULKARNI MOHAN V) 27 January 1981 (1981-01-27) examples 1-4	1-17
X	EP 0 001 878 A (GULF OIL CORP) 16 May 1979 (1979-05-16) examples 2-4	1-17
X	WO 94 12584 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 9 June 1994 (1994-06-09) example 4	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 13 January 2004		Date of mailing of the international search report 21/01/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3018		Authorized officer Schmidt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No.

PCT/US 03/27454

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2807443	A	12-10-2001	FR 2807442 A1	12-10-2001
			FR 2807443 A1	12-10-2001
US 4247428	A	27-01-1981	CA 1146297 A1	10-05-1983
EP 0001878	A	16-05-1979	US 4167433 A	11-09-1979
			AU 3905178 A	21-02-1980
			CA 1133177 A1	05-10-1982
			DE 2861082 D1	03-12-1981
			DK 489878 A	04-05-1979
			EP 0001878 A2	16-05-1979
			FI 782990 A	04-05-1979
			IT 1101286 B	28-09-1985
			JP 54072239 A	09-06-1979
			JP 62047223 B	07-10-1987
			NO 783547 A	04-05-1979
WO 9412584	A	09-06-1994	US 5401791 A	28-03-1995
			AU 672663 B2	10-10-1996
			AU 5685394 A	22-06-1994
			EP 0672093 A1	20-09-1995
			WO 9412584 A1	09-06-1994

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ F I テーマコード(参考)
C 0 9 J 131/04 B 6 5 D 1/00 A

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 ゴン, リー - ツォン

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 0 7, ブリッジウォーター, リンチ コート 4

(72)発明者 ノーウィキ, ジェイムズ ダブリュ.

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 5 2 5, ホープウェル, ラム ホープ ロード 2 5 8

(72)発明者 ランバ, レニュ

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 7 7 5 1, モーガンビル, アルピン ドライブ 3 0

(72)発明者 パテル, ジャグルーチ ビー.

アメリカ合衆国, ニュージャージー 0 8 8 7 6, ブランチバーグ, レッド クレスト レーン
6 0 7

F ターム(参考) 3E033 AA10 BA14 BA15 BA16 BA18 CA07 CA20 GA03

3E064 BA24 BA25 BA27 BA30 BA55 BC01 BC03

3E086 AC06 AD01 AD02 AD05 BA02 BA13 BA14 BA15 BB41 BB42

BB52 CA01 CA11

4J040 BA182 DA031 DA032 DA051 DA052 DN072 JB01 KA26 LA08