

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4054084号
(P4054084)

(45) 発行日 平成20年2月27日 (2008. 2. 27)

(24) 登録日 平成19年12月14日 (2007. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 236/04 (2006. 01)

C O 8 F 236/04

C O 8 F 232/00 (2006. 01)

C O 8 F 232/00

C O 8 F 240/00 (2006. 01)

C O 8 F 240/00

C O 9 J 147/00 (2006. 01)

C O 9 J 147/00

C O 9 J 157/02 (2006. 01)

C O 9 J 157/02

請求項の数 13 外国語出願 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-51472
 (22) 出願日 平成9年3月6日 (1997. 3. 6)
 (65) 公開番号 特開平9-328524
 (43) 公開日 平成9年12月22日 (1997. 12. 22)
 審査請求日 平成16年3月8日 (2004. 3. 8)
 (31) 優先権主張番号 96103478. 2
 (32) 優先日 平成8年3月6日 (1996. 3. 6)
 (33) 優先権主張国 オランダ (NL)

前置審査

(73) 特許権者 301050474
 イーストマン ケミカル レジンス イン
 コーポレイテッド
 アメリカ合衆国 37660 テネシー州
 キングスポート ノース イーストマン
 ロード 100
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100076691
 弁理士 増井 忠武
 (74) 代理人 100075270
 弁理士 小林 泰
 (74) 代理人 100080137
 弁理士 千葉 昭男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 石油に基づく脂肪族樹脂、該樹脂の軟化点及び分子量を制御する方法、及び該樹脂を含む感圧性
 ホットメルト接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 環球 (R & B) 式軟化点が 75 ~ 110 ; b) 重量平均分子量 (Mw) が 1000 ~ 2600 ダルトン、z 平均分子量 (Mz) が 1900 ~ 5000 ダルトン、および Mw / Mn が 2.0 以下 ; c) ¹H - NMR により測定される全プロトンに対する芳香族プロトンレベルが 1.5 % 以下 ; そして d) 混合メチルシクロヘキサンアニリン雲り点 (MMA P) が 90 以下である、環状構造を含む、石油に基づく脂肪族樹脂から成る、ホットメルト接着剤用粘着付与剤であって、

該脂肪族樹脂は、少なくとも 70 重量%の重合性モノマーを含む石油供給材料のフリ－デル・クラフツ重合生成物であり、該石油供給材料は少なくとも 50 重量%のピペリレン、2 重量%未満のイソプレン、少なくとも 10 重量%のシクロペンテン、及び少なくとも 10 重量%のシクロジオレフィンを含む、
 上記のホットメルト接着剤用粘着付与剤。

【請求項 2】

脂肪族樹脂の R & B 式軟化点が 90 ~ 100 である、請求項 1 に記載の粘着付与剤。

【請求項 3】

脂肪族樹脂の Mw が 2000 ダルトン以下、Mz が 4000 ダルトン以下、および Mw / Mn が 2.0 以下である、請求項 1 または 2 に記載の粘着付与剤。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粘着付与剤およびポリマーを含む感圧性ホットメルト接

10

20

着剤組成物。

【請求項 5】

ポリマーが、スチレン - イソブレン - スチレン (S - I - S) ポリマー、スチレン - ブタジエン (S B) ポリマー、スチレン - ブタジエン - スチレン (S - B - S) ポリマー、エチレン - 酢酸ビニル (E V A) ポリマー、およびブタジエン - 酢酸ビニル (B V A) ポリマーから選択される、請求項 4 に記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 6】

ポリマーが、10 ~ 30 重量部のスチレンを含む S - I - S ブロックコポリマーである、請求項 5 に記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 7】

エキстенダー油をさらに含む、請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 8】

70 ~ 200 重量部の石油に基づく脂肪族樹脂、100 重量部のポリマーおよび 0 ~ 70 重量部のエキстенダー油を含む、請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 9】

90 ~ 150 重量部の石油に基づく脂肪族樹脂、100 重量部のポリマーおよび 5 ~ 50 重量部のエキстенダー油を含む、請求項 4 ~ 7 のいずれかに記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 10】

a) スチレン - イソブレン - スチレン (S - I - S) ゴム 100 重量部；b) 環球 (R & B) 式軟化点が 75 ~ 110 ；重量平均分子量 (M w) が 1000 ~ 2600 ダルトン、z 平均分子量 (M z) が 1900 ~ 5000 ダルトン、および M w / M n が 2.0 以下；¹H - NMR により測定される全プロトンに対する芳香族プロトンレベルが 1.5 % 以下の、環状構造を含む、石油に基づく脂肪族樹脂 70 ~ 200 重量部；そして c) エキстенダー油 0 ~ 70 重量部を含む感圧性ホットメルト接着剤組成物であって、ブルックフィールド粘度計を用いて ASTM 法 D 3236 に従い 175 で測定した組成物の粘度が 100,000 mPa s 以下であることを特徴とし、

該石油に基づく脂肪族樹脂は、少なくとも 70 重量 % の重合性モノマーを含む石油供給材料のフリ - デル・クラフツ重合生成物であり、該石油供給材料は少なくとも 50 重量 % のピペリレン、2 重量 % 未満のイソブレン、少なくとも 10 重量 % のシクロペンテン、及び少なくとも 10 重量 % のシクロジオレフィンを含む、
上記の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 11】

175 の粘度が 80,000 mPa s 以下である、請求項 10 に記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 12】

175 の粘度が 35,000 ~ 50,000 mPa s である、請求項 11 に記載の感圧性ホットメルト接着剤組成物。

【請求項 13】

請求項 4 ~ 12 のいずれかで定義された感圧性ホットメルト接着剤組成物を、接着テープまたは接着ラベルの製造に用いる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、R & B 式軟化点と分子量との間のより良好な関係および芳香族溶媒へのより良好な相溶性が得られるように、環状、架橋または網状構造の量を増加させかつ制御した、粘着性の付与に有用な脂肪族樹脂に関する。これらの樹脂は、感圧性接着剤組成物の接着性能を改善する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

感圧性ホットメルト接着剤には、ポリマーまたはコポリマー（以後、用語“ポリマー”はホモポリマーおよびコポリマーの両方に用いる）、好ましくはブロックコポリマー、石油粘着付与樹脂、および任意に、エキстенダー油（プロセス油ともいう）、充填剤、およびいくつかの添加剤、例えば酸化防止剤または着色剤のような成分の混合物が通常含まれる。

【 0 0 0 3 】

上記ポリマーはしばしば、ポリスチレンおよびポリイソプレنبロックセグメントを有する S - I - S（スチレン - イソブレン - スチレン）ブロックコポリマーである。そのような場合、接着剤組成物にはいくつかのポリスチレン - ポリイソプレンジブロックがさらに含まれる。

10

【 0 0 0 4 】

石油に基づく樹脂は接着剤の物理化学的性質、例えばそのホットメルト粘度、芳香族溶媒への相溶性、剪断特性および粘着特性に重要な影響を及ぼす。低い熔融粘度、有機溶媒への良好な相溶性、高い粘着および高温剪断性能を失うことのない剪断特性の特徴を最適なものにするために、特定量の芳香族変性剤を含む一般的な石油に基づく粘着付与樹脂が用いられてきた。芳香族変性剤を含まない従来の樹脂では、満足な程度の上記の性質は得られない。

【 0 0 0 5 】

次の特許および / または特許出願が重要な関連文献として挙げられる。

20

【 0 0 0 6 】

米国特許第 4 , 4 1 1 , 9 5 4 号には、米国特許第 3 , 5 7 7 , 3 9 8 号に記載のように製造された脂肪族樹脂を S - I - S に基づく感圧性ホットメルト接着剤に用いることが記されている。

【 0 0 0 7 】

ヨーロッパ特許第 0 4 4 7 8 5 5 号には、脂肪族および芳香族変性脂肪族樹脂を S - I - S に基づく感圧性ホットメルト接着剤に用いることが記されている。芳香族変性剤の使用レベルは 1 1 ~ 1 5 % であり、スチレンが芳香族モノマーとして挙げられている。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 4 , 6 2 3 , 6 9 8 号には、軟化点が 0 ~ 8 0 の脂肪族および芳香族変性脂肪族樹脂を粘着付与剤としてスチレンブタジエン（S B）ポリマーに用いることが記載されている。

30

【 0 0 0 9 】

米国特許第 4 , 0 7 8 , 1 3 2 号には、脂肪族および芳香族変性脂肪族樹脂の均熱化ピペリレン流からの製造が記載されている。イソブチレンおよびイソアミレンは連鎖移動剤として作用することが記載されており、そして - メチルスチレン（A M S）は芳香族変性剤として用いることが記載されている。用途によっては、軟化点が 7 0 ~ 8 5 の樹脂を用いることが記載されている。

【 0 0 1 0 】

W O 9 5 / 1 6 7 5 5 には、S - I - S ポリマー、芳香族変性脂肪族樹脂およびエキстенダー油を用いるホットメルト接着剤配合物が記載されている。芳香族変性によって、粘度が低くかつ粘着性の高い感圧性ホットメルト接着剤配合物が生じた。

40

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、芳香族変性粘着付与樹脂は、多くの理由で不都合である。第 1 に、芳香族物質は比較的高価であり、芳香族物質を使わずに安価な樹脂にしたい。第 2 に、これらは、どのような用途に用いられる前にも行われる、樹脂の色の改善のための水素添加、水素処理および急冷工程にあまり適していない。第 3 に、芳香族変性脂肪族樹脂は、ホットメルトに基づく感圧接着剤の用途において、温度が高いほど剪断性能が低くなる。従って、

50

芳香族変性樹脂に似たまたはこれよりも良好な適用性を示す、より安価な石油に基づく樹脂を提供することが望ましい。

【0012】

また、感圧性ホットメルト接着剤に有用であり、低い溶融粘度と優れた粘着性および剪断特性を併せ持つ脂肪族樹脂、並びにそのような樹脂を含有する感圧性ホットメルト接着剤を提供することも望ましいことである。

【0013】

従って、環状構造を多く有する脂肪族樹脂が、望ましいR & B式軟化点および分子量を有し、そしてその高温剪断性能を失うことなく優れた粘着性および剪断特性を有する低粘度の感圧性ホットメルト接着剤を生じることを見いだした。本発明の樹脂は、これらがより多くの環状構造を含んでいる点で、現状技術の脂肪族樹脂とは著しく異なる。 ”環状構造” という用語は、樹脂の架橋または網状構造レベルを高める働きをする構造的特徴として定義する。これらのタイプの構造的特徴は、これらに限定されないが、次の反応による：主鎖に沿っておよび/または鎖の末端で組み込まれるその成長ポリマー鎖の咬み戻し、ポリマー鎖に組み込むことができる反応性環状構造を生成するモノマーの2量体化、ポリマー鎖内の側鎖の分子内結合、および高度の網状構造を形成する短いポリマー鎖間の架橋。これは、環状構造を示す多くの物理化学的性質の測定によって確認することができる。さらに、環状構造の量が樹脂のR & B式軟化点および分子量を独立的に制御しうることも見いだした。

【0014】

【課題を解決するための手段】

上記の観点から、本発明は、a) 環球(R & B)式軟化点が75 ~ 110 ; b) 重量平均分子量(Mw)が1000 ~ 2600ダルトン、z平均分子量(Mz)が1900 ~ 5000ダルトン、およびMw/Mnが2.0以下; c) ¹H-NMRにより測定される全プロトンに対する芳香族プロトンレベルが1.5%以下; そしてd) 混合メチルシクロヘキサニリン雲り点(MMA P)が90 以下である石油に基づく脂肪族樹脂を提供するものである。

【0015】

別の態様において、本発明は、i) スチレン-イソプレン-スチレン(S-I-S)ゴム100重量部; ii) 環球(R & B)式軟化点が75 ~ 110 ; 重量平均分子量(Mw)が1000 ~ 2600ダルトン、z平均分子量(Mz)が1900 ~ 5000ダルトン、およびMw/Mnが2.0以下; ¹H-NMRにより測定される全プロトンに対する芳香族プロトンレベルが1.5%以下の石油に基づく脂肪族樹脂70 ~ 200重量部; そしてiii) エキステンダー油0 ~ 70重量部を含む感圧性ホットメルト接着剤組成物であって、ブルックフィールド粘度計を用いてASTM法D3236に従い175 で測定した組成物の最大粘度が100,000 mPa s、好ましくは80,000 mPa sであることを特徴とする組成物を提供するものである。

【0016】

さらに、本発明は、樹脂の環状構造の量を増加させることを特徴とする、脂肪族樹脂組成物のR & B式軟化点および分子量を独立して制御する方法を提供するものである。この増加は好ましくは、重合反応における次のパラメーターの1つ以上を変えることによって達成することができる: i) 反応温度、ii) 触媒量、iii) 連鎖移動剤の量、iv) 供給材料中のシクロジオレフィン成分の量。

【0017】

本発明の他の目的および特徴は、次の詳細な説明および特許請求の範囲から明らかになる。

【0018】

本発明で用いられる石油に基づく樹脂は、C5オレフィンおよびジオレフィンを含有するか、またはC5およびC6オレフィン並びにジオレフィンの混合物を含有する分解石油供給材料と、連鎖移動剤として用いられるC4若しくはC5オレフィンまたはそれらの2量

10

20

30

40

50

体とを共重合した、フリーデル・クラフツ重合生成物であるのが好ましい。石油供給材料は、いくらかの環状ジオレフィン、例えばシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンおよび／またはこれらの２量体化生成物および活性Ｃ５およびＣ６成分を含有しているとさらに好ましい。

【００１９】

脂肪族樹脂の環状構造を望ましい量に増加させるのは、例えば、反応温度および／または触媒量を上げること、並びにシクロジオレフィンに富む供給流を用いることによって行うことができる。樹脂の環状構造の量の増加は、Ｒ＆Ｂ式軟化点がより上昇したりおよび／または分子量がより低下することによって、並びに芳香族溶媒への相溶性がよりよくなる（より低いＭＭＡＰ）ことによって確認した。本発明による粘着付与樹脂は、これを配合したホットメルト組成物の熔融粘度を下げる。従って、これらは優れた粘着性および剪断特性をこれらのホットメルト組成物に付与する。

【００２０】

ピペリレンおよび／またはイソブレンのフリーデル・クラフツ重合の間、１，２および１，４付加以外に、モノマーの一部が重合前に環状２量体化したり、あるいは重合後に環化することも知られている。

【００２１】

Ｒ＆Ｂ式軟化点がより高く、同時に分子量が似ているかまたはより低かったり、あるいはＲ＆Ｂ式軟化点が似ているかまたはより高くて、分子量がより低いことは、樹脂の環状構造の量が増えていることを示している。本発明者等は、環状構造の量が、重合条件、例えば触媒レベル、反応温度、連鎖移動剤の量および供給材料の組成の変化によって影響されることを見いだした。

【００２２】

本発明の１つの態様では、脂肪族粘着付与石油樹脂は、Ｃ５およびＣ６オレフィンおよび／またはジオレフィン、並びに好ましくはシクロオレフィンおよびシクロジオレフィン（例えばシクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン）およびこれらの２量体を含有する石油供給原料と、連鎖移動剤としてのＣ４もしくはＣ５オレフィンおよび／またはこれらの２量体とを共重合させた、フリーデル・クラフツ重合物を含む。そのような樹脂の最終接着剤適用性は、反応温度、触媒量、連鎖移動剤の量および供給材料の組成の変化による環状構造量の制御によって最適なものとなる。従って、所望の軟化点および分子量分布を有する樹脂を、重合工程の間、軟化点および分子量分布を互いに独立させて得ることが可能である。環状構造の程度がより高いことは、環状構造の量のより少ない樹脂よりも、Ｒ＆Ｂ式軟化点がより高く、同時に分子量が似ているかまたはより低かったり、あるいはＲ＆Ｂ式軟化点が似ているかまたはより高くて、分子量がより低いことで確認される、より硬質の構造を意味する。そのような樹脂は、ＭＭＡＰ曇り点がより低いことで分かるように、芳香族溶媒への相溶性がより良好であることも観察された。プロトンＮＭＲ分析が通常の脂肪族樹脂と本発明により製造された樹脂との間に有意な差がないことを示しているので、これは芳香族化合物の有意な組み込みによるものではなかった。

【００２３】

本発明の最終的な樹脂は次の性質を有する： a) 環球（Ｒ＆Ｂ）式軟化点は７５～１１０； b) 数平均分子量（ M_w ）は１０００～２６００ダルトン、 z 平均分子量（ M_z ）が１９００～５０００ダルトン、および M_w/M_n は２．０以下； c) 1H -ＮＭＲにより測定される全プロトンに対する芳香族プロトンレベルは１．５％以下；そして d) 混合メチルシクロヘキサニアニリン曇り点（ＭＭＡＰ）は９０以下。

【００２４】

これらの重合樹脂は感圧性ホットメルト組成物に粘着付与剤として用いることができ、これらの組成物は重合体、並びに任意にエキステンダー油および他の補助剤をさらに含む。

【００２５】

本発明による好ましい感圧性ホットメルト組成物は、(i) １０～３０重量部のスチレンを含むスチレン-イソブレン-スチレン（Ｓ-Ｉ-Ｓ）ブロックコポリマー、例えばＫｒ

10

20

30

40

50

aton D 1107、Kraton D KX 601Cs、Kraton D 1114、Vector 4111 100重量部；(ii)a) 環球(R&B)式軟化点が75~110、b) 重量平均分子量(Mw)が1000~2600ダルトン、z平均分子量(Mz)が1900~5000ダルトン、およびMw/Mnが2.0以下、c)¹H-NMRにより測定される全プロトンに対する芳香族プロトンレベルが1.5%以下の石油に基づく脂肪族樹脂、ポリマー100部当たり、70~200重量部の混合物を含む。

【0026】

この態様において、含まれる石油粘着付与樹脂(ii)のMMAPは90以下であるが、これは必須ではない。

【0027】

上記混合物は(iii)Shellflex 451 FCのようなエキステンダー油を、ポリマー100部当たり、0~70重量部含有していてもよい。

【0028】

ブルックフィールド粘度計を用いASTM-D3236に従って測定したホットメルト組成物の175での粘度は100,000mPas以下、好ましくは80,000mPas以下である。この態様による樹脂(ii)をそのような感圧性ホットメルト接着剤組成物に用いると、Piccotac 95EおよびEscorez 1310のような公知の脂肪族樹脂を用いた場合よりも熔融粘度は低くなり、ローリングボール粘着性はPiccotac 95EまたはEscorez 2203またはHercotac 1148のような既存の脂肪族または芳香族変性樹脂と同程度であり、高温剪断強さはEscorez 2203、Hercotac 1148およびHercules RESIN Aのような芳香族変性樹脂よりも良好である。登録商標名で示した上記の商業的な樹脂については、以下の実験の項(材料および方法)でさらに詳しく記載する。

【0029】

一般に、本発明の樹脂は、不活性溶媒中の分解石油供給材料および連鎖移動剤の混合物を、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、弗化アルミニウム、三弗化硼素、またはこれらの溶液、スラリーもしくは複合体のような触媒1.0~8.0重量%で処理し、反応温度が0~100のフリーデル・クラフツ重合によって製造される。

【0030】

最終重合供給材料は通常、約20~60重量%、好ましくは30~50重量%の石油供給材料流、0~20重量%の連鎖移動剤および40~80重量%の不活性溶媒、例えばトルエンまたはプラント循環溶媒を含む。適した重合供給材料は30~50重量%、好ましくは35~45重量%の重合性モノマーを含み、従って、全供給材料当たりの最終収量は30~50重量%である。

【0031】

石油供給材料流は一般に、沸点が20~100、好ましくは30~70のC5およびC6オレフィンおよび/またはジオレフィンよりなる不飽和炭化水素を含む。シクロペンタジエンおよびメチルシクロペンタジエンは、C5/C6オレフィンおよびジオレフィンフラクションを100~160で均熱化し、そして得られた2量体の蒸留により分別することによって一般に除去されてきた。しかしながら、シクロペンタジエンおよびジシクロペンタジエンのようなシクロオレフィンおよびシクロジオレフィン成分を含有する供給材料が、樹脂の環状および硬質構造にさらに寄与し、最終的には感圧性ホットメルト接着剤配合物の接着性能をより良好なものにすることを見いだした(実施例3参照)。環状ジエンとC5線状共役ジエンまたは石油供給材料流中の他の反応性オレフィン成分との同時2量体化によって形成される他の環状ジエンもまた、最終樹脂における環状構造の程度を高めるのに寄与する。

【0032】

シクロジオレフィンを含有するおよび含有しない2種の使用石油供給材料流の平均組成を以下に示す。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 3 】

	シクロジオレフィン	
	非含有	含有
供給材料	A	B
全オレフィン：	1 3	1 1
全シクロオレフィン：	1 7	1 4
全ジオレフィン：	6 5	5 5
全シクロジオレフィン：<2		1 5

10

【 0 0 3 4 】

オレフィンの例はイソブチレン、1 - ペンテン、2 - メチル - 1 - ペンテン、並びにトランス - およびシス - 2 - ペンテンである。

【 0 0 3 5 】

シクロオレフィンの例はシクロペンテンおよびシクロヘキセンである。

【 0 0 3 6 】

ジオレフィンの例はシス - およびトランス - ピペリレン (1 , 3 - ペンタジエン)、1 , 4 - ペンタジエン、イソブレン、1 , 3 - ヘキサジエン、並びに 1 , 4 - ヘキサジエン。

20

【 0 0 3 7 】

シクロジオレフィンの例はシクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、両成分のメチルおよびエチル誘導体、およびシクロペンタジエンとジオレフィンとの 2 量体である。

【 0 0 3 8 】

シクロジオレフィンを含まない石油供給材料の市販試料はシェル社 (N L) のスーパーピペリレン濃縮物であり、望ましいシクロジオレフィンを含有する好ましい石油供給材料の市販試料はシェル社 (N L) のレギュラーピペリレン濃縮物である。シクロジオレフィン成分はもちろん、シクロジオレフィンが不十分な流れに加えることもできる。

【 0 0 3 9 】

特に適した石油流は、少なくとも 5 0 重量 % のピペリレンを含む少なくとも 7 0 重量 % の重合性モノマーを含有する。さらに、それは 2 重量 % 未満のイソブレンを含有する。感圧性ホットメルト接着剤の溶融粘度をできるだけ低くするには、少なくとも 1 0 重量 % のシクロペンテンおよび少なくとも 1 0 重量 %、好ましくは少なくとも 1 5 重量 % のシクロジオレフィン成分、例えばシクロペンタジエンおよび / またはジシクロペンタジエンを含有する。

30

【 0 0 4 0 】

連鎖移動剤として、一般にイソブチレン、2 - メチル - 1 - ブテン、2 - メチル - 2 - ブテンまたはそれらの 2 量体オリゴマーを用いると、より低くかつより狭い分子量分布の樹脂が得られる。成分は純粋なもの、あるいはトルエンのような不活性溶媒または未反応 C 4 ~ C 6 成分に希釈したものをを用いる。そのような流れの例は、イソブチレンラフィネート 1 e x D S M である。連鎖移動剤としてのイソアミレン (2 - メチル - 2 - ブテン) では、他の連鎖移動剤と較べて、似た分子量で比較的高い R & B 式軟化点となる。経費を考慮すると、純粋なまたは希釈した形のイソブチレンを用いるのが好ましい。

40

【 0 0 4 1 】

連鎖移動剤をさらに加えると、R & B 式軟化点および分子量の両方が低下する。

【 0 0 4 2 】

重合中に用いられる溶媒は、純粋なトルエンまたはプラント循環トルエンである。石油供給材料流から生じる未反応化合物、例えばシクロペンタン、n - ペンタン、イソペンタンおよびシクロヘキサンを含有するプラントトルエンを用いると、純粋なトルエンを用いる場合に較べて、同様な分子量でより高い R & B 式軟化点となるので、プラント循環トルエ

50

ンが好ましい。

【0043】

重合用触媒は、重合供給材料の重合性成分の量に基づいて、1.0～8.0、好ましくは3.0～6.0重量%、より好ましくは4.0～5.0重量%で用いる。本発明では、任意により高い温度と組み合わせた、より高レベルの触媒で、樹脂軟化点を一定に保ちながら、分子量を低下させようことを見いだした。得られる樹脂は、感圧性ホットメルト組成物においてより低い熔融粘度となる。触媒レベルの増加はまた、より低いMMA P曇り点（実施例1参照）が示すように、芳香族溶媒への相溶性を高める。触媒は適したフリーデル・クラフツ触媒、例えば三塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、弗化アルミニウム、三および四塩化チタン、三弗化硼素、あるいはこれらの溶液、スラリーまたは複合体から選択することができる。

10

【0044】

本発明では、通常、重合温度は0～100、好ましくは50～120である。反応温度が高いほど、樹脂軟化点が一定に保たれたときは、より低い分子量が示すように環状構造がより多くなることが分かった。また得られる樹脂は感圧性ホットメルト組成物の熔融粘度を下げ、同時に優れた粘着性および剪断特性をもたらす（実施例2参照）。

【0045】

重合は連続法またはバッチ式で行うことができる。反応時間は一般に、1.0～4.0時間であり、特に反応温度によって決まる。

【0046】

重合後、残留触媒は、例えば、水の添加および水での抽出によって除去しうる。

20

【0047】

このようにして得られた重合-溶媒混合物をストリップすると、未反応炭化水素、溶媒および低分子量オリゴマーを除去しうる。最終樹脂は通常、より高い軟化点を有する。

【0048】

本発明による粘着付与剤として用いるのに最も適したこのようにして得られた樹脂は：a) R & B式軟化点が75～110、好ましくは90～100；b) Mnが600～1300ダルトン、好ましくは700～1000ダルトン、Mwが1000～2600ダルトン、好ましくは2000ダルトン以下、z平均分子量(Mz)が1900～5000ダルトン、好ましくは4000ダルトン以下、およびMw/Mnが2.0以下；c) ¹H-NMRにより測定される全てのプロトンに対する芳香族プロトンレベルが1.5%以下；そしてd) MMA P曇り点が90以下である。

30

【0049】

通常、商業的に入手しうる非変性脂肪族樹脂に基づく同様の石油供給材料流のMMA P曇り点は90以上であり、より低いMMA P値曇り点は芳香族変性樹脂でのみ得ることができた。これを次の表に示す：

【表1】

	R&B (°C)	Mz (ダルトン)	MMA P (°C)	備考
Escorez 2203	94	3200	88	芳香族変性
Escorez 1310	94	3000	96	脂肪族樹脂
Wingtack 95	99	2900	100	脂肪族樹脂
Piccotac® 95E	95	3400	95	脂肪族樹脂
Hercotac® 1148	96	4000	88	芳香族変性

40

【0050】

これに対して、本発明の樹脂の相溶性が改善されたことにより、MMA P曇り点が環状構造の量の関数として低下することが観察された。

【0051】

50

感圧性ホットメルト組成物に用いるのに特に好ましい粘着付与剤は、次の一般的な性質を有する（実施例 4 参照）：

R & B 式軟化点（ ）	9 6
M M A P（ ）	8 6
芳香族プロトン（N M R）	0 . 7
トルエン中 5 0 % の色（ガードナー）	6
M n（ダルトン）	8 3 0
M w（ダルトン）	1 4 6 0
M z（ダルトン）	2 8 0 0

【 0 0 5 2 】

環状構造の量の制御は、触媒レベルおよび反応温度を変えることによって行うことができる。さらに、環状構造の量によって変わることがやはり予想される所望の R & B 式軟化点は、連鎖移動剤の量によって制御することができる。上記樹脂の一般的な重合条件を以下に示す。供給材料の環状成分の量は、樹脂の環状構造の最終量にも、従って感圧性ホットメルト組成物の最終熔融粘度にも影響を及ぼすので、好ましい組成も示す。

【 0 0 5 3 】

温度：	5 5
触媒レベル：	全重合性モノマーに対して 4 . 0 重量%
重合供給材料：	
イソブチレン *	8 . 7
イソアミレン *	2 . 7
トランス-ピペリレン *	1 3 . 4
シス-ピペリレン *	8 . 1
シクロペンタジエン *	1 . 0
ジシクロペンタジエン *	5 . 5
シクロペンテン	8 . 3
トルエン	3 2 . 5
シス-2-ペンテン	1 . 0
トランス-2-ペンテン	1 . 5
シクロペンタン	7 . 4
他の C 5	9 . 9
全重合性材料（*）	3 9 . 4

【 0 0 5 4 】

本発明による樹脂を S - I - S - ポリマーおよび添加剤とブレンドすると、低い熔融粘度と優れた粘着性および剪断性能とを有する感圧性ホットメルト接着剤組成物を得ることができる。そのような感圧性ホットメルト接着剤組成物は様々な形で用いることができる。特に好ましい使用形態は接着テープおよびラベルである。

【 0 0 5 5 】

感圧性ホットメルト接着剤組成物は一般に、S - I - S - ブロックコポリマー、本発明において説明したような石油粘着付与樹脂、および当業界で公知のような他の添加剤、例えば炭化水素エキстенダー、酸化防止剤、着色剤、充填剤等よりなる。適したエキстенダー油は、芳香族油、ナフテン系石油、パラフィン系石油またはこれらの混合物から選択される。

【 0 0 5 6 】

ブロックコポリマーと組み合わせて用いられる石油樹脂の量は、ブロックコポリマー 1 0 0 重量部当たり、7 0 ~ 2 0 0 重量部である。より好ましい範囲は、ブロックコポリマー 1 0 0 重量部当たり、9 0 ~ 1 5 0 重量部である。

【 0 0 5 7 】

エキстенダー油を用いる場合、これは、ブロックコポリマー 1 0 0 重量部当たり、7 0 重量部以下、より好ましくは 5 ~ 5 0 重量部で加える。

10

20

30

40

50

【0058】

S-I-Sブロックコポリマーは、0～30重量部のスチレンおよび0～40重量部のジブロックを含むポリマーのグループから選択することができる。そのようなポリマーの例はKraton D 1107、Kraton D KX 601 Cs、Kraton D 1114およびVector 4111である。

【0059】

前述のように、本発明のホットメルト配合物の175 で測定した溶融粘度は好ましくは100,000mPas(CPS)以下、より好ましくは175 で60,000mPas以下である。175 で最も好ましい溶融粘度は35,000～50,000mPasである。芳香族モノマーを重合供給材料に加えることで粘度が低下しないので、本発明による樹脂はこの種の用途に用いられる他の周知の樹脂以上に利点を有する。

10

【0060】

1. 環状構造がより多いため、樹脂の溶融粘度は、同程度の感圧性ホットメルト組成物中のPiccotac 95EおよびEscorez 1310のような脂肪族樹脂よりも低い。

【0061】

2. 環状構造がより多く、従って樹脂の分子量がより低いので、本発明による樹脂を含むホットメルト組成物は、Piccotac 95EもしくはEscorez 2203およびHercotac 1148のような既存の脂肪族または芳香族変性樹脂と同程度またはより良好なローリングボール粘着性を有する。

20

【0062】

3. 芳香族物質が組み込まれる量が非常に少ないので、本発明により製造される樹脂は、Escorez 2203、Hercotac 1148およびHercules RESIN Aのような芳香族変性樹脂よりも、良好な高温剪断強さを示す。

【0063】

【実施例】

実施例1～4では、重合条件の樹脂特性への効果を説明する。175 での最終溶融粘度における利点も、100/120/20のポリマー/樹脂/油重量フラクションでKraton D 1107およびShellflex FC 451を含む配合物で示す。

【0064】

次の実施例で用いる本発明による樹脂は以後、本発明の脂肪族炭化水素樹脂、または簡単に、本発明の樹脂とすることにする。

30

【0065】

用いる石油供給流(シクロジオレフィンを含むまたは含まない)の一般的な組成およびプラント再循環溶媒を以下に示す：

【表2】

流れ	スーパー ピペリレン	レギュラー ピペリレン	溶媒	
供給材料	A	B		
イソブチレン*	0. 0	0. 0	0. 0	
n-ペンタン	0. 2	0. 0	1. 5	
イソプレン*	0. 5	0. 5	0. 0	10
トランス-2-ペンテン	1. 8	0. 9	2. 5	
シス-2-ペンテン	3. 0	1. 9	2. 2	
イソアミレン*	7. 8	5. 6	0. 3	
t-ピペリレン*	4 0. 8	3 3. 2	0. 1	
c-ピペリレン*	2 3. 0	1 8. 7	0. 0	
シクロペンテン	1 6. 6	1 3. 4	6. 7	20
シクロペンタン	4. 8	3. 8	1 8. 3	
シクロペンタジエン*	0. 6	4. 7	0. 0	
ジシクロペンタジエン*	0. 0	9. 4	0. 0	
他のC 5 + C 6	1. 1	4. 4	1 6. 0	
トルエン	0. 0	0. 0	2. 4	
モノマー (*)	7 2. 6	7 2. 2	0. 5	30

【 0 0 6 6 】

実施例に記載の全ての樹脂は、厳密に同じ上記供給材料流を用いて製造したのではないが、これらの結果は全ての他の使用石油供給材料および溶媒に一般的でありかつ代表するものである。これらの組成を示す。実施例で使用した触媒は52重量% $AlCl_3$ 溶液であった。以下で用いる省略および登録商標名は次の実施例の項で説明する。

【 0 0 6 7 】

実施例 1

表3は、シクロジオレフィン成分を含むおよび含まない供給材料により多くの触媒を用いた場合の最終樹脂特性への効果を示す。

【 0 0 6 8 】

【 表 3 】

触媒レベルの効果

供給材料	A	A	B	B	
実施例番号	1a	1b	1c	1d	
ヒペリレン (A/B)	41.3	41.3	36.0	36.0	
P R 溶媒	58.7	58.7	64.0	64.0	
触媒	3.0	5.0	3.0	5.0	10
温度	55	55	45	45	
イソブチレン	12	12	13	13	
R & B	89.2	89.3	90.1	93.1	
MMA P	94	92	90	88	
色	3.6	4.7	5.2	6.1	
M n	728	689	920	871	
M w	1366	1235	1648	1444	
M z	2158	1941	3019	2525	20
P d	1.88	1.79	1.79	1.66	
粘度	52900	1500	52200	44200	
ボール粘着性 (cm)	1.2	2.0	1.6	2.4	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	13.1	11.7	15.2	17.1	
ループ粘着性 (N/25mm)	25.4	21.4	28.8	26.4	
S A F T (0.5kg、℃)	97	95	94	93	30
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	1130	731	85	56	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	38	52	98	37	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	744	584	960	876	

【0069】

結果は、より高い触媒レベルにより、MMA Pおよび分子量が減少し、一方、P & B式軟化点がほぼ同じか少し増加することを明示している。さらに触媒を用いると、粘度は激しく低下する。

【0070】

実施例 2

表 4 は、供給材料により高い反応温度を用い、およびシクロジオレフィン成分を含まない供給材料を用いた場合の、最終樹脂特性への効果を示す。

【0071】

【表 4】

温度の効果

供給材料	A	A	B	B	
実施例番号	2a	2b	2c	2d	
ピペリレン (A/B)	41.3	41.3	36.0	36.0	
P R 溶媒	58.7	58.7	64.0	64.0	
触媒	5.0	5.0	3.0	3.0	10
温度	15	55	45	65	
イソブチレン	12	12	13	13	
R & B	83.3	89.3	90.1	92.0	
MMA P	93	92	90	89	
色	2.4	4.7	5.2	6.2	
M n	975	689	920	801	
M w	1501	1235	1648	1417	
M z	2402	1941	3019	2636	20
P d	1.54	1.79	1.79	1.77	
粘度	50700	41500	52200	41200	
ボール粘着性 (cm)	1.0	2.0	1.6	1.6	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	11.9	11.7	15.2	14.1	
ループ粘着性 (N/25mm)	26.3	21.4	28.8	28.3	
S A F T (0.5kg、℃)	96	95	94	93	30
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	856	731	85	32	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	37	52	98	140	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	597	584	960	952	

【0072】

40

結果は、より高い温度のため、MMA Pおよび分子量が少し低下し、一方、P & B式軟化点が高くなることを明示している。より高い温度を用いると、熔融粘度は激しく低下する。

【0073】

温度を60～80および100に上げると、樹脂の特性に同じ傾向が見られた。これらの結果を以下の表に示す。

【0074】

【表5】

温度の効果

供給材料	B	B	B	
実施例番号	2e	2f	2g	
ピペリレン (B)	40.0	40.0	40.0	
P R 溶媒	60.0	60.0	60.0	
触媒	3.6	3.6	3.6	10
温度	60	80	100	
イソブチレン	8.0	8.0	8.0	
R & B	94.1	99.6	101.5	
MMA P	85	82	78	
色	5.5	6.9	8.7	
M n	874	828	765	
M w	1393	1374	1394	
M z	2490	2751	3368	20
P d	1.59	1.66	1.82	
粘度	42800	37100	29500	
ボール粘着性 (cm)	1.4	2.0	2.0	
鋼に対する剥離 (N / 2.5 mm)	14.8	17.0	15.6	
ループ粘着性 (N / 2.5 mm)	24.6	27.7	24.9	
S A F T (0.5 kg、℃)	94	96	96	30
カートンに対する剪断 (40℃、1 kg、分)	27	51	29	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5 kg、分)	158	157	173	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5 kg、分)	890	1038	1380	

【 0 0 7 5 】

実施例 3

表 6 は、より多くのシクロオレフィンおよびシクロジオレフィンを含む供給材料を用いる利点を示している。この実施例では、似た R & B 式軟化点および分子量を有する樹脂を選択した。

【 0 0 7 6 】

【表 6】

供給材料組成物の影響

供給材料	A	B	A	B	
実施例番号	3a	3b	3c	3d	
ピペリレン (A/B)	41.3	36.0	41.3	36.0	
P R 溶媒	58.7	64.0	58.7	64.0	
触媒	3.0	3.0	4.0	3.75	10
温度	55	65	35	50	
イソブチレン	4.0	7.0	8.0	10.0	
R & B	104.5	104.9	95.1	96.1	
MMA P	95	89	94	87	
色	2.9	5.7	2.7	5.6	
M n	1146	928	1075	837	
M w	2076	1906	1759	1548	
M z	4024	4207	3023	3042	20
P d	1.81	2.05	1.64	1.85	
粘度	76000	50000	68200	37900	
ボール粘着性 (cm)	1.7	3.8	2.2	3.0	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	16.1	19.0	15.3	20.7	
ループ粘着性 (N/25mm)	27.0	31.4	27.5	32.8	
S A F T (0.5kg、℃)	98	95	101	93	30
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	1321	149	511	232	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	303	288	89	120	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	1180	1056	1014	809	

【0077】

実施例は、似た P & B 式軟化点および分子量を有する樹脂が、感圧性ホットメルト組成物の MMA P および溶融粘度に関しては異なることを明示している。シクロペンタジエンおよびジシクロペンタジエンのようなシクロジオレフィンの存在は、樹脂の環状特性に大きな役割を果たし、そしてホットメルト配合物の溶融粘度を低下し、樹脂の MMA P を低下させる。一般に、環状ジオレフィンが存在する場合、似た P & B 式軟化点および分子量を得るには、より多くの触媒またはより高い温度およびより多くの連鎖移動剤が必要であるようだ。シクロオレフィンおよびシクロジオレフィンを含有する供給材料を用いると、分子量分布が少し広がるようである。

【0078】

実施例 4

表 7 の樹脂は、ホットメルト接着剤組成物に粘着付与剤として用いるのに最も好ましい性

40

50

質を有する樹脂の例である。

【 0 0 7 9 】

【 表 7 】

両供給材料に基づく最適な樹脂

供給材料	A	B	B	B	
実施例番号	4a	4b	4c	4d	
ピペリレン (A / B)	41.3	36.0	40.0	36.0	10
P R 溶媒	58.7	64.0	60.0	64.0	
触媒	4.0	4.0	4.0	3.75	
温度	70	55	55	50	
イソブチレン	6.0	10.0	9.0	10.0	
R & B	98.0	97.1	96.5	96.1	
MMA P	93	87	86	87	
色	4.5	6.1	5.9	5.6	
M n	901	802	827	837	20
M w	1470	1436	1459	1548	
M z	2596	2595	2806	3042	
P d	1.63	1.79	1.76	1.85	
粘度	49200	43000	--	37900	
ボール粘着性 (cm)	2.6	3.2	--	3.0	
鋼に対する剥離 (N / 2.5 mm)	14.5	17.3	--	20.7	
ループ粘着性 (N / 2.5 mm)	19.1	34.0	--	32.8	30
S A F T (0.5 kg、℃)	102	95	--	93	
カートンに対する剪断 (40℃、1 kg、分)	337	155	--	232	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5 kg、分)	73	168	--	120	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5 kg、分)	1446	1309	--	809	40

【 0 0 8 0 】

特に 4 b、4 c および 4 d は、本発明により製造された樹脂のよい例である。3 種の樹脂は全て請求の範囲で限定された本発明の範囲に入り、いずれもシクロジオレフィン成分を含む供給材料に基づくものである。実施例 4 b および 4 d の樹脂は、良好なボール粘着性および十分に高い剪断強さを示す。

【 0 0 8 1 】

実施例 5

MMA P の低下がプロセス溶媒からのトルエンの取り込みによるのか、あるいは環化反応によるのかを決定するために、I R および N M R 分析を行って樹脂中に存在する芳香族ブ

ロトンの量を測定した。

【 0 0 8 2 】

【表 8】

いくつかの試料のNMR結果

樹脂	6.5-7.5 ppm	4.7-5.4 ppm	0.5-3 ppm
RESIN B	7.84	5.00	87.15
RESIN C	2.58	2.87	94.55
本発明の樹脂	0.69	2.76	96.55
HERCURES® C	0.87	4.15	94.98
PICCOTAC® 95E	0.59	3.37	96.04

10

【 0 0 8 3 】

表は、芳香族プロトン（6.5～7.5 ppm）の百分率を、 $=CH_2$ のようなプロトン（4.7～5.4 ppm）および脂肪族プロトン（0.5～3.0 ppm）の百分率と比較したものである。

【 0 0 8 4 】

本発明の樹脂の芳香族範囲のプロトンの量が、Hercures CおよびPiccotac 95Eのような他の脂肪族樹脂と同程度であることを明示している。後者の2種の樹脂のMMAPは93～95であり、本発明の樹脂のMMAPは86である。樹脂当たり5重量%芳香族変性された85のMMAPを有する脂肪族樹脂であるRESIN Cは、著しくより多量の芳香族プロトンを示した。より高度に芳香族変性された樹脂（RESIN B、樹脂当たり約18重量%芳香族変性されている）は、より多量の芳香族プロトンを示した。

20

【 0 0 8 5 】

実施例 6

表 9 は、感圧性ホットメルト接着剤組成物におけるいくつかの樹脂の結果を互いに比較したものである。

30

【 0 0 8 6 】

【表 9】

K r a t o n D 1 1 0 7 の H M P S A 性能

実施例番号	6a	6b	6c	6d	
Kraton D 1107	100	100	100	100	
本発明の樹脂	120				
RESIN B		120			
PICCOTAC®95E			120		
HERCOTAC®1148				120	10
Shellflex 451 FC	20	20	20	20	
Irganox 1010	2	2	2	2	
粘度					
175℃(mPas)	37900	58800	59500	45500	
ボール粘着性(mm)	3.0	7.0	3.6	5.7	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	20.7	17.1	16.9	19.9	
ループ粘着性(N/25mm)	32.8	29.0	30.5	30.8	20
S A F T (0.5kg、℃)	93	93	96	97	
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	232	391	723	620	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	120	353	201	121	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	809	310	1326	691	

30

【0087】

結果は、溶融粘度およびローリングボール粘着性は、本発明の樹脂を用いたとき、全ての試験樹脂の中で最良であることを明示している。40におけるカートンに対する剪断は、4種の樹脂に有意な差はない。70での鋼に対する剪断は、本発明の樹脂の場合、Hercotac 1148およびHercules RESIN B(樹脂当たり約18重量%芳香族変性された脂肪族樹脂)を用いた場合よりも良好である。Piccotac 95E(脂肪族樹脂)を用いると、鋼に対する高温剪断はより良好であるが、粘度もより高くなる。

【0088】

本発明の樹脂をいくつかの競合樹脂試料とも比較した。Escorez 1310 LC 40、Piccotac 95Eのような脂肪族樹脂、およびEscorez 2203 LC、Hercotac 1148と同程度の少し芳香族変性された樹脂を試験した。

【0089】

さらにHercules RESIN Aを比較した。Hercules RESIN AはHercules RESIN Bのように、Escorez 2203およびHercotac 1148よりも芳香族変性された樹脂である。

【0090】

【表10】

K r a t o n D 1 1 0 7 の H M P S A 性能

実施例番号	6a	6b	6c	6d	
Kraton D 1107	100	100	100	100	
本発明の樹脂	120				
Escorez 1310 LC		120			
Escorez 2203 LC			120		10
RESIN A				120	
Shellflex 451 FC	20	20	20	20	
Irganox 1010	2	2	2	2	
粘度	37900	85400	45000	40000	
175℃(mPas)					
ボール粘着性(mm)	3.0	2.6	3.8	6.6	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	20.7	14.5	17.8	18.1	20
ループ粘着性	32.8	19.1	30.7	25.7	
S A F T (0.5kg、℃)	93	102	95	85	
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	232	337	242	383	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	120	73	134	177	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	809	1446	781	102	30

【0091】

結果はやはり、熔融粘度およびローリングボール粘着性は、本発明の樹脂を用いたとき、少し芳香族変性された樹脂と同程度であることを明示している。Hercules RESIN Aを用いたとき、分子量がより高いため、ローリングボール粘着性はより高いことが分かった。ホットメルト粘度は、Escorez 1310 LCを用いると、Piccotac 95Eおよび特に本発明の樹脂よりも高い。70℃での鋼に対する剪断は、本発明の樹脂を用いると、Hercules RESIN Aよりも良好であることが分かった。Escorez 1310 LCを用いると、Piccotac 95Eに見られるように鋼に対する高温剪断はより良好であるが、粘度は最高となる。

【0092】

実施例 7

本発明の脂肪族炭化水素樹脂をまた、同じポリマー/樹脂/油比率の別のS-I-Sポリマーで評価した。

【0093】

【表11】

異なるポリマーを含む組成物のHM P S A性能

実施例番号	7a	7b	7c	7d	
Kraton D 1107	100				
Kraton D KX-601-CS		100			
Kraton D 1114-X			100		
Vector 4111				100	10
本発明の樹脂	120	120	120	120	
Shellflex 451 FC	20	20	20	20	
Irganox 1010	2	2	2	2	
粘度	37900	48200	37800	47200	
175℃(mPas)					
ボール粘着性(mm)	3.0	1.6	1.8	1.6	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	20.7	15.6	14.7	14.3	20
ループ粘着性(N/25mm)	32.8	27.2	24.6	26.3	
S A F T (0.5kg、℃)	93	95	101	100	
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	232	980	1204	924	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	120	63	325	175	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	809	1647	5210	3604	30

【0094】

結果は、本発明の脂肪族樹脂を用いると、4種のポリマー全てにおいて、ホットメルト粘度が低くなると共に、粘着性と剪断特性との良好な釣り合いがとれることを明示している。

【0095】

実施例 8

表12には、接着剤配合物の樹脂および油の量を変えたいくつかの結果を示す。Vector 4111をポリマーとして用いた。

【0096】

【表12】

いくつかの配合物のHM P S A性能

実施例番号	8a	8b	8c	8d	
Vector 4111	100	100	100	100	
Vector 4111 (wt%)	42	45	45	36	
本発明の樹脂	120	118.6	98.5	148.6	
本発明の樹脂(wt%)	50	53	44	53	10
Shellflex 451 FC	20	5.2	25.4	37.8	
Shellflex 451 FC (wt%)	8	2	11	11	
Irganox 1010	2	2	2	2	
粘度	51600	121200	63500	21800	
175℃(mPas)					
ボール粘着性(mm)	2.6	3.0	1.0	1.0	
鋼に対する剥離 (N/25mm)	16.7	17.0	13.5	19.3	20
ループ粘着性	35.6	31.1	27.7	38.1	
S A F T (0.5kg、℃)	103	111	101	101	
カートンに対する剪断 (40℃、1kg、分)	409	351	89	60	
鋼に対する剪断 (40℃、2.5kg、分)	639	1342	298	574	
鋼に対する剪断 (70℃、0.5kg、分)	2718	14000	835	900	30

【0097】

上記の配合物は、ポリマー、樹脂および油の量を変えると、粘着性および剪断特性は十分なままで、ホットメルト粘度を制御することができることを示している。

【0098】

実験 — 材料および方法

省略記号

上記本文および表において、次の省略記号を用いた：

PR溶媒	重合反応に用いられる溶媒	
R & B	環球式軟化点（下記のように測定）	
MMA P	混合メチルシクロヘキサンアニリン 曇り点（下記のように測定）	10
Mn	数平均分子量	
Mw	重量平均分子量	
Mz	z 平均分子量	
Pd	多分散性（=Mw/Mn）	
AH配合物	ホットメルト接着剤の数	
HM PSA	感圧性ホットメルト接着剤	20
S A F T	剪断接着破壊温度	20

【 0 0 9 9 】

方法

樹脂の製造方法：

ここに記載の全ての樹脂は連続法で製造したが、パッチ式製造も可能である。樹脂供給材料は塩化カルシウムおよび分子ふるい乾燥剤で乾燥し、連鎖移動剤と共に 1 5 0 0 m l / h の速度で 6 リットル容量の連続攪拌タンク反応器へ加えた。触媒を同時に加え、混合物を反応器の底から触媒入り口地点へ循環させた。全ての実験の反応時間が 2 時間となるように、混合物は 3 リットルのレベルで連続的に取り出した。混合物を水で不活性化し、水で 3 回洗浄し、真空下、蒸気と共にストリップして、溶媒および全ての低分子量物質を除去した。

30

【 0 1 0 0 】

R & B 式軟化点の測定方法：

R & B（環球）式軟化点はウォルター・ヘルツォーク R & B 装置、モデル M C - 7 3 5 を用い、A S T M D - 3 6 - 7 0 に従って測定した。

【 0 1 0 1 】

MMA P の測定方法：

MMA P（混合メチルシクロヘキサンアニリン曇り点）は変形 A S T M D - 6 1 1 - 8 2 法を用いて測定した。メチルシクロヘキサンを、標準試験法で用いられるヘプタンの代わりに用いる。この方法では樹脂 / アニリン / メチルシクロヘキサンを 1 / 2 / 1（5 g / 1 0 m l / 5 m l）の比率で用い、曇り点は、3 成分の加熱した透明なブレンドを、完全な濁りが生じるまで冷却することによって測定する。

40

【 0 1 0 2 】

樹脂の色の測定方法：

ガードナーカラーを測定するため、全ての樹脂が溶解するまで、樹脂を室温で試薬グレードのトルエンと混合した。色は D r . L a n g e L I C O 2 0 0 装置を用い分光光度により測定した。

【 0 1 0 3 】

分子量の測定：

分子量 Mn、Mw、Mz および多分散度 Mw / Mn は、屈折率測定装置を用いてサイズ排

50

除クロマトグラフィーによって測定した。

【 0 1 0 4 】

NMRスペクトルの測定方法：

樹脂のNMRスペクトルは、溶媒としてのC D C l₃中で測定した。

【 0 1 0 5 】

粘度の測定方法：

ホットメルト粘度は、A S T M D - 3 2 3 6により、1 7 5 でブルックフィールド粘度測定装置を用いて測定した。

【 0 1 0 6 】

剥離強さの測定方法：

剥離強さはP S T C - 1試験によって測定した。

【 0 1 0 7 】

ボール粘着性の測定方法：

ボール粘着性はP S T C - 6試験によって測定した。

【 0 1 0 8 】

ループ粘着性の測定方法：

ループ粘着性は、F I N A T - 9試験によって測定した。

【 0 1 0 9 】

剪断強さの測定方法：

剪断強さはP S T C - 7試験によって測定した。

【 0 1 1 0 】

S A F Tの測定方法：

剪断接着破壊温度 (S A F T) はハーキュリーズ試験法W I 2 0 / 1 / W 1 2 6に従って測定した。

【 0 1 1 1 】

材料

実施例に記載のような接着剤組成物の製造に用いられる材料は次の通りである：

S h e l l f l e x 4 5 1 F C - シェル社から入手しうるパラフィン系エクステンダー油。

【 0 1 1 2 】

K R A T O N D 1 1 0 7 - スチレン含有率 1 5 重量%、ジブロック含有率 1 9 重量%、メルトフロー比 9 g / 1 0 分および重量平均分子量 2 0 5 , 0 0 0 ダルトンのシェル・ケミカル社のポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレン (S - I - S) トリブロックコポリマー。

【 0 1 1 3 】

K R A T O N D K X - 6 0 1 - C S - スチレン含有率 1 5 重量%、ジブロック含有率 1 9 重量%、メルトフロー比 9 g / 1 0 分および重量平均分子量 2 0 5 , 0 0 0 ダルトンのシェル・ケミカル社のポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレン (S - I - S) トリブロックコポリマー。

【 0 1 1 4 】

K R A T O N D 1 1 1 4 - X - スチレン含有率 1 9 . 0 重量%、メルトフロー比 1 1 g / 1 0 分、重量平均分子量 1 6 0 , 0 0 0 ダルトンおよびジブロック含有率 0 重量% (S I) のシェル・ケミカル社の線状ポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレントリブロックコポリマー。

【 0 1 1 5 】

V e c t o r 4 1 1 1 S - I - S - スチレン含有率 1 9 . 0 重量%、メルトフロー比 1 1 g / 1 0 分、重量平均分子量 1 7 0 , 0 0 0 ダルトンおよびジブロック含有率 0 重量% (S I) のデクスコ・ポリマー社の線状ポリスチレン - ポリイソブレン - ポリスチレントリブロックコポリマー。

【 0 1 1 6 】

10

20

30

40

50

Hercules Hercotac 1148 炭化水素樹脂 - 重合芳香族モノマー含有率 5 ~ 10 重量%および軟化点 約 95 のハーキュリーズ社の石油樹脂。

【0117】

Hercules Piccotac x95E 炭化水素樹脂 - 重合芳香族モノマーを含有しない、軟化点 約 95 および数平均分子量 約 1100 ダルトンの石油樹脂。

【0118】

Escorez 1310 LC - 重合スチレン含有率 約 0.3 重量%および軟化点 約 93.5 のエクソン社の石油樹脂。

【0119】

Escorez 2203 LC - 重合スチレン含有率 約 8 ~ 10 重量%、軟化点 約 92 および数平均分子量 約 1150 のエクソン社の石油樹脂。

【0120】

Wingtack 95 - 軟化点 約 96 および数平均分子量 約 1100 の、Piccotac 95EおよびEscore 1310のようなグッド・イヤー社の石油樹脂。

【0121】

Hercules RESIN A 炭化水素樹脂 - 重合芳香族モノマー含有率 10 ~ 25 重量%および軟化点 約 95 のハーキュリーズ社の石油樹脂。

【0122】

Hercules RESIN B 炭化水素樹脂 - 重合芳香族モノマー含有率 10 ~ 25 重量%、軟化点 約 92 およびガードナーカラー 約 3 のハーキュリーズ社の石油樹脂。

【0123】

Hercules RESIN C 炭化水素樹脂 - 重合芳香族モノマー含有率 3 ~ 10 重量%および軟化点 約 94 のハーキュリーズ社の石油樹脂。

【0124】

Irganox 1010 - チバ・ガイギー社の市販試料として主にペンタエリトリチル - テトラキス[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]を含有する酸化防止剤。

10

20

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 7/02 (2006.01)		C 0 9 J 7/02	Z
C 0 9 J 11/08 (2006.01)		C 0 9 J 11/08	
C 0 9 J 153/02 (2006.01)		C 0 9 J 153/02	
C 0 9 J 201/00 (2006.01)		C 0 9 J 201/00	
G 0 9 F 3/10 (2006.01)		G 0 9 F 3/10	C

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100104374

弁理士 野矢 宏彰

(72)発明者 クリスティアン・ピーター・ルイス・チャールズ・ドンカー

オランダ王国エムエル4 4 5 1 エールルアー, ハイネケンスザント, プラテンディーク 1 0

(72)発明者 ベレント・レンセリンク

オランダ王国4 3 4 1 エルエヌ, ザイラント, アルネムイデン, スタインデープ 5

(72)発明者 ミカエル・ヘンドリクス・タイレン

オランダ王国4 3 3 7 エムエス ミドルブルク, パレルブライン 3 4

審査官 小出 直也

(56)参考文献 特開平0 6 - 2 9 8 8 4 5 (J P , A)

特開昭5 9 - 1 6 4 3 1 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 6/00-246/00

C09J 1/00-201/10