

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年7月6日 (06.07.2006)

PCT

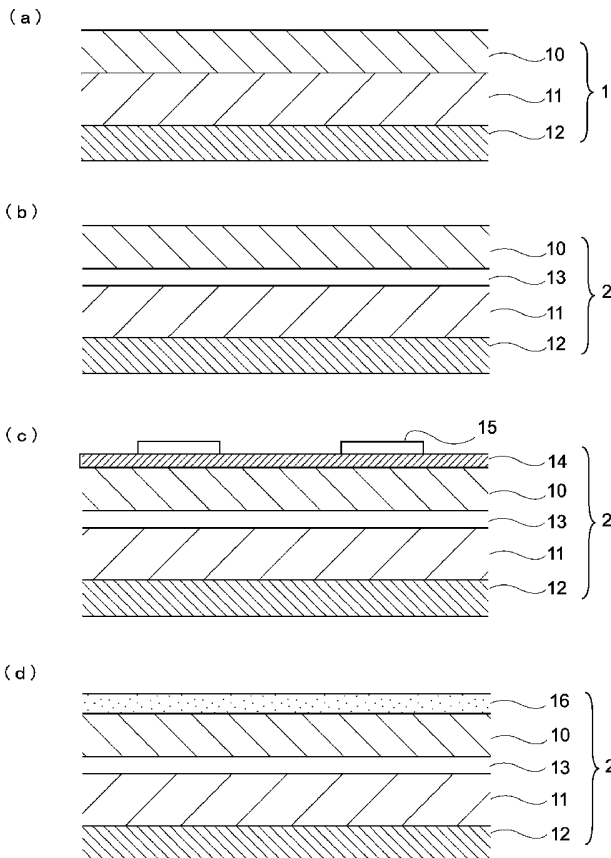
(10) 国際公開番号
WO 2006/070529 A1

- (51) 国際特許分類:
C09J 7/02 (2006.01) G09F 3/10 (2006.01)
B60C 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/019529
- (22) 国際出願日: 2005年10月25日 (25.10.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-375211
2004年12月27日 (27.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リンテック株式会社 (LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町2-3番2-3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田島 浩司 (TABATA, Kouji) [JP/JP]; 〒3350005 埼玉県蕨市錦町
- 5丁目14番地42号 リンテック株式会社 研究所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 江森 健二, 外 (EMORI, Kenji et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿1-11-3 エクセル新宿御苑ビル5F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,

[続葉有]

(54) Title: PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE SHEET FOR TIRE

(54) 発明の名称: タイヤ用粘着シート



(57) Abstract: A pressure-sensitive adhesive sheet for a tire which has a base material and a pressure-sensitive adhesive layer, wherein said pressure-sensitive adhesive layer comprises a hot-melt type adhesive composition and further satisfies the following pressure-sensitive adhesion characteristics (A) and (B): (A) it exhibits a value of 7 N/25 mm or more in terms of the pressure-sensitive adhesion strength to a SBR plate at 5°C, and (B) it exhibits a value of 7 N/25 mm or more in terms of the pressure-sensitive adhesion strength to a SBR plate at 40°C. The above pressure-sensitive adhesive sheet exhibits a high pressure-sensitive adhesion strength to a tire in a wide range of temperature region and has a good pressure-sensitive adhesion strength also to a studless tire.

(57) 要約: 幅広い温度領域においてタイヤに対する粘着力が高く、スタッドレスタイヤに対しても良好な粘着性を有するタイヤ用粘着シートを提供する。基材と、粘着剤層と、を含むタイヤ用粘着シートであって、当該粘着剤層が、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を含むとともに、下記粘着力特性 (A) 及び (B) を満足するように構成する。(A) 5°CにおけるSBR板に対する粘着力が7 N / 25 mm以上の値である。(B) 40°CにおけるSBR板に対する粘着力が7 N / 25 mm以上の値である。

WO 2006/070529 A1



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

タイヤ用粘着シート

技術分野

- [0001] 本発明は、タイヤ用粘着シートに関し、幅広い温度領域においてタイヤに対する粘着力が高く、スタッドレスタイヤに対しても良好な接着性を有するタイヤ用粘着シートに関する。

背景技術

- [0002] 従来、タイヤ表示ラベル等と呼ばれるタイヤ用粘着シートが知られており、顧客に対して、タイヤ情報を伝えたり、購買欲を掻き立てたりするために、タイヤのメーカー名やブランド名、サイズ(幅、扁平率、リム率)、使用上の注意事項等などのタイヤ表示部を備えた粘着シートであって、タイヤのトレッド面を含む周囲に貼り付けて、使用されている。すなわち、かかるタイヤ用粘着シートは、一般的にはアルミニウム蒸着層を備えたフィルムを支持体としており、当該支持体上に、ゴム系樹脂やアクリル酸アルキルエステル樹脂を主成分とする粘着剤層が積層されて構成されている。
- [0003] また、表面基材として、ポリプロピレンを主成分とし、内部にボイドを有し、三層以上の二軸延伸フィルムからなる白色フィルムを使用して、それに所定粘着力を有する、主としてアクリル酸アルキルエステル樹脂の架橋体からなる粘着剤層を備えたタイヤ用粘着シートが開示されている(例えば、特許文献1参照)。より具体的には、タイヤに対する粘着力(JIS Z 0237)が500～1500g/25mmであるタイヤ用粘着シートである。

また、表面基材及び粘着剤層を有するタイヤ用粘着シートであって、粘着剤層がアクリル酸アルキルエステルを主モノマーとして含み、ガラス転移点が $-60\sim-30^{\circ}\text{C}$ であるアクリル樹脂100質量部に対して、液状粘着付与樹脂を3～45質量部配合し、さらに架橋剤により架橋せしめたタイヤ用粘着シートが開示されている(例えば、特許文献2参照)。

また、白色顔料を含むポリプロピレンフィルムの表面に、アンカーコート層と、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体層と、所定粘着力を有する粘着剤層を備えたタイヤ

用粘着シートが開示されている(例えば、特許文献3参照)。より具体的には、ポリエチレン板に対する粘着力(JIS Z 0237)が1000~2700g/25mmであるタイヤ用粘着シートである。

さらに、所定量の天然ゴムと、ABA型ブロック共重合体と、粘着付与剤と、からなる粘着剤層を備えたタイヤ用粘着シートが開示されている(例えば、特許文献4参照)。

特許文献1:特開平10 - 147757号公報

特許文献2:特開2000-319618号公報

特許文献3:特開2002-294187号公報

特許文献4:特開平11 - 80690号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、タイヤのトレッド面には、非常に大きな凹凸が形成されており、また、タイヤ成型時に使用される金型の空気抜き孔が原因で形成される“スピーー”と呼ばれるヒゲ状突起物が存在しているため、特許文献1~4に開示されたタイヤ用粘着シートを精度良く貼り付けることは容易でなかった。

また、タイヤ製造時に使用する金型用離型剤が、タイヤ表面に少なからず転写して、それが付着しているため、一旦貼付けられたタイヤ用粘着シートが、タイヤの保管時や輸送中に、剥がれやすいという問題も見られた。なかでも、外気温が、例えば、5℃程度に低下する冬場では、粘着剤特性が低下することにより粘着シートが剥がれ易かった。

また、スタッドレスタイヤを被着体とした場合には、タイヤ表面が特殊な凹凸構造を有したり、特殊な添加剤が配合されていたりするために、特許文献1~4に開示されたタイヤ用粘着シートは、難接着性であって、タイヤの保管時や輸送時に剥がれが生じやすかった。

さらに、特許文献1~4に開示されたタイヤ用粘着シートは、いずれも粘着剤層を積層する際に、溶剤を用いて塗布工程を実施し、それを乾燥工程により除去することを意図しているが、製造工程が大型化したり、製造時間が長くなったり、さらには環境問題に対する配慮が欠けているという問題が見られた。特に、特許文献3に開示され

たタイヤ用粘着シートは、その一部であっても、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体層を設けていることより、焼却の際にダイオキシンが発生しやすいという環境上の問題も見られた。

[0005] そこで、本発明の発明者らは鋭意検討した結果、特定の粘着力特性を有するホットメルトタイプ粘着剤組成物を使用したタイヤ用粘着シートによって、夏場であっても、冬場であっても、あるいはタイヤの種類にかかわらず、タイヤの保管時や輸送時の際の剥がれを効率的に解決できることを見出した。

すなわち、本発明は、幅広い温度領域においてタイヤに対する粘着力が高く、かつ、スタッドレスタイヤに対しても良好な接着性を有するタイヤ用粘着シートを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明によれば、基材と、粘着剤層と、を含むタイヤ用粘着シートであって、当該粘着剤層が、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を含むとともに、下記粘着力特性(A)及び(B)を満足することを特徴とするタイヤ用粘着シートが提供され、上述した問題点を解決することができる。

(A) 5℃におけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。

(B) 40℃におけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。

ここで、5℃におけるSBR板に対する粘着力を所定範囲に制御するのは、冬場の低温時であっても、タイヤに対する高い粘着力を有することを表し、貼付後に浮きや剥がれが発生しないことと密接に関係しているためである。また、40℃におけるSBR板に対する粘着力を所定値に制御するのは、夏場の高温時であっても、タイヤに対する十分な粘着力を発揮できることを表し、貼付後に浮きや剥がれが発生しないことと密接に関係しているためである。

すなわち、上記(A)及び(B)の条件を満たすことで、5℃及び40℃を含む幅広い温度領域において使用可能であって、かつ、スタッドレスタイヤに対しても使用可能なタイヤ用粘着シートを提供することができる。

なお、5℃及び40℃におけるSBR板に対する粘着力を測定するにあたっては、それぞれ実施例1に記載の方法を採用することができる。

[0007] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、ホットメルトタイプ粘着剤組成物に含まれる粘着付与剤が、重合ロジンエステルであることが好ましい。

すなわち、重合ロジンエステルを使用することにより、幅広い温度領域においてホットメルトタイプ粘着剤組成物の粘着力や凝集力の調整をさらに容易とすることができる。

なお、重合ロジンエステルとは、ガムロジンを重合して得られる重合ロジンに対して、多価アルコールを反応させて得られるエステル化合物と定義される。また、重合ロジンを重合する際に、(メタ)アクリル酸化合物やフタル酸化合物等のカルボキシル基含有化合物を添加して得られる変性重合ロジンに対して、多価アルコールを反応させて得られるエステル化合物も含まれるものとする。

[0008] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、粘着付与剤が、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂肪族／芳香族共重合体石油樹脂、及び重合ロジンエステルを除くロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種と、重合ロジンエステルとの組合せであることが好ましい。

すなわち、所定の粘着付与剤の組合せとすることにより、ブロック共重合体中の樹脂部分に選択的に相溶し易く、重合ロジンエステルは、ゴム部分に選択的に相溶しやすいことから、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の粘着力や凝集力の調整をさらに容易とすることができる。

[0009] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、タイヤ用粘着シートを、ポリエチレン製丸棒(直径10mm φ)に貼付し、標準状態(温度23℃±2℃、相対湿度50±5%)で、7日間放置した後における浮き長さの総和が5mm未満であることが好ましい。

すなわち、浮き長さの総和を所定範囲に制限することにより、夏場や冬場であっても、それぞれタイヤに対する十分な粘着力を発揮して、タイヤに貼付後における浮きや剥がれの発生を防止することができる。

[0010] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の保持力を、JISZ0237に準拠した測定法で、1000～20000秒の範囲内の値とすることが好ましい。

すなわち、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の保持力を所定範囲に制限することにより夏場や冬場であっても、それぞれ十分な保持力を発揮して、タイヤに貼付後における浮きや剥がれの発生を防止することができる。

[0011] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、ホットメルトタイプ粘着剤組成物が、

(C)ブロック共重合体:15~40質量%

(D)軟化点が異なる複数の粘着付与剤:30~70質量%

(E)可塑剤:10~40質量%を配合したものを主成分とし、かつ、(D)軟化点が異なる複数の粘着付与剤として、JIS K 2207に準拠して測定される軟化点が60~100°Cである粘着付与剤を少なくとも一種と、軟化点が120°C以上である粘着付与剤を少なくとも一種と、を含むことが好ましい。

すなわち、所定の配合割合で、ブロック共重合体と、軟化点が異なる複数の粘着付与剤と、可塑剤とを使用することにより、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の粘着力や凝集力の調整をさらに容易とすることができる。

[0012] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、ホットメルトタイプ粘着剤組成物に含まれるブロック共重合体が、ABA型ブロック共重合体としてのスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS)と、AB型ブロック共重合体としてのスチレン・イソプレンブロック共重合体(SI)と、の混合物であって、当該AB型ブロック共重合体の添加量を、ブロック共重合体の全体量に対して、30~80質量%の値とすることが好ましい。

すなわち、所定のABA型ブロック共重合体と、AB型ブロック共重合体とを、所定量の割合で配合することにより、夏場や冬場であっても、それぞれ十分な保持力を発揮して、タイヤに貼付後における浮きや剥がれの発生を防止することができる。

[0013] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、ブロック共重合体100質量%中のポリスチレン領域の含有量を20質量%以下の値とすることが好ましい。

すなわち、ブロック共重合体中のポリスチレン領域の含有量を最適化することにより、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の粘着力や凝集力の調整をさらに容易とすることができる。

[0014] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、可塑剤が、パラフィン系プロセスオイルであることが好ましい。

すなわち、可塑剤として、所定の化合物を使用することにより、熱や紫外線に対し特に安定であり、色相の優れたホットメルトタイプ粘着剤組成物を得ることができる。

[0015] また、本発明のタイヤ用粘着シートを構成するにあたり、基材と、粘着剤層との間に、金属層を備えることが好ましい。

すなわち、粘着剤層を介して、タイヤの構成成分の移行をブロックして、基材表面における黒色化を有効に防止することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] [第1実施形態]

第1の実施形態は、図1(a)～(d)に例示するように、基材10と、粘着剤層11と、を含むタイヤ用粘着シート1及び2であって、当該粘着剤層が、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を含むとともに、下記粘着力特性(A)及び(B)を満足することを特徴とするタイヤ用粘着シートが提供され、上述した問題点を解決することができる。

(A) 5°CにおけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。

(B) 40°CにおけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。

なお、図1(a)～(d)に例示するタイヤ用粘着シート1及び2においては、それぞれ粘着剤層11の表面に、剥離フィルム12を備えた状態で、概略断面構造を示してある。

[0017] 1. 基材

(1) 種類

図1(a)～(d)に例示するタイヤ用粘着シートの一部を構成する基材10の種類や構成は、特に限定されるものではなく、公知のプラスチックフィルムや紙、あるいは内部に空洞を有する合成紙などが使用可能である。

ただし、機械的強度に優れ、剥離時における基材の破壊を有効に防止できることから、プラスチックフィルムや合成紙であることがより好ましい。プラスチックフィルムの例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル、ポリスチレン、ナイロン等のフィルムが挙げられる。また、合成紙としては、合成樹脂と充

填剤および添加剤を熔融混合後、押出して成膜された内部にボイドを有する単層又は複層の合成紙などが挙げられる。

また、基材の構成に関して、図1 (b)に示すように、金属層13、例えば、アルミニウム蒸着層を備えた基材10を用いたタイヤ用粘着シート2であることが好ましい。この理由は、かかる基材10と、粘着剤層11との間に、金属層13を備えることにより、タイヤの構成成分の移行に起因した、基材表面における黒色化を有効に防止できるためである。より具体的には、タイヤを構成するゴム材料の構成成分であるアミン系老化防止剤や芳香族系オイル等が、基材まで移行し、それが原因となって、基材表面が黒色化する場合があるが、金属層13によって、それらの移行をブロックするためである。

さらに、基材の構成に関して、図1 (c)に示すように、印刷層15を形成しやすくするための易接着層14や、図1 (d)に示すように、熱転写記録やインキジェット記録などの記録を可能にするための記録層16を設けることや、それらの表面を保護するためのオーバーコートもしくはオーバーラミネートを行うことも好ましい。さらに、磁気記録、バーコード、及びマイクロ半導体素子等の情報領域(図示せず)を基材10の一部に設けることも好ましい。

[0018] (2) 厚さ

基材の厚さを10～150 μ mの範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる基材の厚さが10 μ m未満の値になると、取り扱いが困難になったり、貼り付け時にシワになったり、剥離時に基材が破壊されたりする場合があるためである。

一方、かかる基材の厚さが150 μ mを超えると、柔軟性が低下するのに伴い、被着体としてのタイヤへの追従性が低下し、タイヤ用粘着シートがタイヤから剥がれやすくなる場合があるためである。さらに、基材の厚さを10～120 μ mの範囲内の値とすることがより好ましい。

[0019] 2. 粘着剤層

(1) 種類

(1) - 1 主成分

粘着剤層を構成するホットメルトタイプ粘着剤組成物の種類は、所定のSBR板に対

する粘着力を有するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、天然ゴム系、合成ゴム系、アクリル系、ウレタン系、シリコーン系等、従来既知の粘着剤を使用することも可能であるが、合成ゴム系粘着剤を使用するのが好ましい。合成ゴム系粘着剤の例としては、スチレン、イソブチレン・スチレンブロック共重合体(SIBS)、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(SBS)、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS)などのABA型ブロック共重合体が挙げられる。

ここで、ABA型ブロック共重合体とは、A成分とB成分の2種類の単一重合物をブロック化して重合させた共重合体であり、A成分が樹脂成分であり、B成分がゴム成分であるとする、ゴム成分(B成分)の両端が樹脂成分(A成分)のドメインにより拘束されている構造となる。

かかるABA型ブロック共重合体としては、タック性付与が容易であって、低温時のSBR板に対する粘着力の調整がさらに容易であることから、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS)を使用することがより好ましい。

これら合成ゴム系粘着剤には、粘着付与剤、可塑剤、添加剤などを配合して、粘着力や保持力を調整することができる。

本発明に用いる合成ゴム系粘着剤としては、以下の組成のホットメルトタイプ粘着剤組成物が特に好ましく用いることができる。

すなわち、

(C)ブロック共重合体:15~40質量%

(D)異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤:30~70質量%(合計量)

(E)可塑剤:10~40質量%、を配合したものを主成分とし、かつ(D)異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤の内、JIS K 2207に準拠して測定した軟化点が60~100℃である粘着付与剤を少なくとも一種含むホットメルトタイプ粘着剤組成物であることが好ましい。

この理由は、かかるホットメルトタイプ粘着剤組成物であれば、複数温度におけるSBR板に対する粘着力の調整が容易になって、タイヤ用粘着シートに使用した場合に、外気温の低い冬場であっても、スタッドレスタイヤを被着体とした場合であっても、浮きや剥がれが少なく、精度良く貼り付けることができるためである。また、外気温の

高い夏場であっても、貼付後の浮き剥がれの問題がなく、さらに、粘着剤層を積層する際に、溶剤を使用したり、乾燥させることが不要であって、製造装置を小型化したり、製造時間を短縮することもできるためである。

[0020] また、ブロック共重合体の添加量を、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の全体量に対して、15～40質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるブロック共重合体の添加量が15質量%未満の値になると、粘着剤全体の凝集力が低下し、外気温の高い夏場において、特性低下が著しくなったり、粘着シート断面からのしみ出し(以後、ウーズと呼ぶ)が生じたり、さらには、打ち抜き加工時の糊切れが悪化したりする可能性があるためである。

一方、かかるブロック共重合体の添加量が40質量%を超えると、SBR板に対する粘着力が低下して、タイヤに貼付けた際に、強固に接着できず、特に低温環境下での貼付けが困難となる場合があるためである。また、かかるブロック共重合体の添加量が40質量%を超えると、粘着剤全体の熔融粘度が上昇し、ホットメルトコーティング適性が低下する問題が発生する場合がある。

したがって、ブロック共重合体の添加量を、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の全体量に対して、18～30質量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

[0021] また、ブロック共重合体にはABA型のトリブロック共重合体を用いるとともに、AB型ブロック共重合体であるジブロック共重合体を添加することが好ましい。すなわち、ブロック共重合体100質量%に対して、ジブロック共重合体の添加量を30～80質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかるジブロック共重合体の添加量が30質量%未満の値になると、低温時でのSBR板に対する粘着力の値が不十分となり、タイヤから浮きや剥がれが生じやすくなる場合があるためである。一方、かかるジブロック共重合体の添加量が80質量%を超えると、凝集力が低下して、ウーズやラベル剥離後の糊残りが発生しやすくなる場合があるためである。

なお、ABA型ブロック共重合体がスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS)である場合には、AB型ブロック共重合体としては、同種のスチレン・イソプレンブロック共重合体(SI)を使用することが好ましい。

[0022] また、ブロック共重合体において、ブロック共重合体100質量%中のポリスチレン領域の含有量を20質量%以下の値とすることが好ましい。

この理由は、ポリスチレン領域の含有量が20質量%を超えると、相対的に粘着性発現に大きく寄与するイソプレンが不足するため、SBR板に対する粘着力が低下して、タイヤに貼付けた際に、強固に接着できず、特に低温環境下での貼付けが困難となる場合があるためである。さらに、粘着剤全体の熔融粘度が上昇し、ホットメルトコーティング適性が低下する問題が発生する場合がある。

ただし、ポリスチレン領域の含有量が過度に低下すると、凝集力が低下して、ウーズやラベル剥離後の糊残りが発生しやすくなる場合がある。したがって、ブロック共重合体100質量%中のポリスチレン領域の含有量を10～20%質量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

[0023] (1)－2 粘着付与剤

ホットメルトタイプ粘着剤組成物を構成するにあたり、粘着付与剤を添加することが好ましい。ここで、粘着付与剤の種類は特に限定されるものではなく、重合ロジン、重合ロジンエステル、ロジン誘導体などのロジン系樹脂、ポリテルペン樹脂、芳香族変性テルペン樹脂及びその水素化物、テルペンフェノール樹脂、クマロン・インデン樹脂、脂肪族系石油系樹脂、芳香族系石油樹脂及びその水素化物、脂肪族／芳香族共重合体石油樹脂、スチレン又は置換スチレンの低分子質量合体などの少なくとも一種類が例示される。

[0024] また、異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤に関して、複数の粘着付与剤を含有するのは、軟化点の比較的高い粘着付与樹脂は高温時での粘着性を発現するのに有効であるが、低温時での粘着性が損なわれるため、軟化点の比較的低い粘着付与剤と併用することにより、低温領域から高温領域までの広い温度に対応することができるためである。すなわち、異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤をブロック共重合体中のゴム成分及び樹脂成分にそれぞれ選択的に相溶させるためである。

また、そのうち、軟化点が120℃以上である粘着付与剤を少なくとも一種含むのは、特定の軟化点を有する粘着付与剤を複数含有することにより、高温時での粘着性

を発現するのに有効であって、幅広い温度領域においてホットメルトタイプ粘着剤組成物のSBR板に対する粘着力や凝集力の調整が容易となるためである。

なお、軟化点が120℃以上である粘着付与剤としては、重合ロジンエステルであることが好ましい。この理由は、幅広い温度領域においてホットメルトタイプ粘着剤組成物のSBR板に対する粘着力や凝集力、及び曲面貼付性の調整をさらに容易とすることができるためである。

- [0025] また、軟化点が異なるもう一方の粘着付与剤としては、JIS K 2207(環球式)に準拠して測定した軟化点が60～100℃であることが好ましく、70～90℃の粘着付与剤であることがより好ましい。

この理由は、軟化点が60～100℃の粘着付与剤を併用すると、低温領域から常温領域までの粘着性が特異的に向上するためである。

なお、軟化点が異なるもう一方の粘着付与剤としては、軟化点が120℃以上である粘着付与剤よりも30℃以上低い軟化点を有することが好ましい。この理由は、このような粘着付与剤を使用すると、低温領域から常温領域までの粘着性がさらに向上するためである。

- [0026] 一方、異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤の組合せに関して、例えば、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂肪族／芳香族共重合体石油樹脂は、ブロック共重合体中の樹脂部分に選択的に相溶し易く、重合ロジンエステルは、ゴム部分に選択的に相溶しやすいことから、好適な粘着付与剤の組合せである。

より具体的に言えば、図2及び図3に示すように、粘着付与剤として、脂肪族／芳香族共重合体石油樹脂(例えば、T-480X)及び重合ロジンエステル(例えば、D-160)の組合せを用いた場合には、重合ロジンエステルの添加量を変えるだけで(0～18質量%の範囲)、5℃や40℃におけるSBR板に対する粘着力や、曲面貼付性及び保持力を変化させられることが判明している(5℃における粘着力の変化幅:2.4～11.8N/25mm、40℃における粘着力の変化幅:6.0～12.4N/25mm、曲面貼付性の変化:0～12mm、保持力の変化:800～25000秒)。なお、5℃及び40℃におけるSBR板に対する粘着力、曲面貼付性及び保持力を測定するにあたって

は、それぞれ実施例1に記載の方法を採用することができる。

したがって、異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤の組合せに関して、例えば、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂肪族／芳香族共重合体石油樹脂、及び重合ロジンエステルを除くロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種と、重合ロジンエステルとの組合せを用いることにより、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の粘着力と、曲面貼付性との両面において優れた特性を發揮することができる。

- [0027] また、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂肪族／芳香族共重合体石油樹脂と、重合ロジンエステルとの組合せを用いた場合、複数の粘着付与剤の全体量(100質量%)に対して、重合ロジンエステルの添加量を5～25質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる重合ロジンエステルの添加量が、5質量%未満の値になると、40℃におけるSBR板に対する粘着力や曲面貼付性の評価が著しく低下する場合があるためである。また、かかる重合ロジンエステルの添加量が、25質量%を超えると、5℃におけるSBR板に対する粘着力が著しく低下する場合があるためである。

したがって、複数の粘着付与剤の全体量に対して、重合ロジンエステルの添加量を10～25質量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

- [0028] また、異なる軟化点を有する2種以上の粘着付与剤の合計添加量を、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の全体量に対して、30～70質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる粘着付与剤の合計添加量が30質量%未満の値になると、粘着力が不足し、タイヤに貼付けした際に強固に接着できない場合があるためである。一方、かかる粘着付与剤の合計添加量が70質量%を超えると、ウーズやラベル打ち抜き加工時の糊切れが悪化する場合があるためである。

さらに、粘着付与剤の合計添加量を、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の全体量に対して、40～65質量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

- [0029] (1)－3 可塑剤

ホットメルトタイプ粘着剤組成物を構成するにあたり、可塑剤を添加することが好ま

しい。ここで、可塑剤の種類は特に限定されるものではないが、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、あるいは芳香族系プロセスオイルなどの石油系プロセスオイル、ひまし油あるいはトール油などの天然油、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルあるいはアジピン酸ジブチルなどの二塩基酸ジアルキル、液状ポリブテンあるいは液状ポリイソプレンなどの低分子量液状ポリマーが例示される。

なかでもパラフィン系プロセスオイルを用いると、熱や紫外線に対し特に安定であり、色相の優れたホットメルトタイプ粘着剤組成物を得ることができることから好ましい可塑剤の種類である。

また、パラフィン系プロセスオイルと、他の可塑剤との併用も可能であり、その場合、パラフィン系プロセスオイルを、可塑剤の全体量(100質量%)に対して、60質量%以上用いるのが好ましい。

[0030] また、可塑剤の添加量を、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の全体量に対して、10～40質量%の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる可塑剤の添加量が10質量%未満の値になると、十分に可塑化せず、SBR板に対する粘着力が不足し、タイヤに貼付けした際に強固に接着できない場合があるためである。一方、かかる可塑剤の添加量が40質量%を超えると、ウーズやラベル打ち抜き加工時の糊切れが悪化する場合があるためである。

さらに、可塑剤の添加量を、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の全体量に対して、15～30質量%の範囲内の値とすることがより好ましい。

[0031] (1)－4 添加剤

本発明のホットメルトタイプ粘着剤組成物には必要に応じて、各種添加剤、例えば充填剤、無機粒子、有機粒子、軽量化剤、流動化剤、顔料、染料、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤など従来公知の添加剤を添加することも好ましい。

[0032] 3. 粘着力

また、タイヤ用粘着シートを構成するにあたり、(A)5℃におけるSBR板に対する粘着力を所定範囲に制御するのは、冬場の低温時であっても、タイヤに対する高い粘着力を有することを表しており、貼付後に浮きや剥がれが発生しないことと密接に関係しているためである。

すなわち、かかる5°CでのSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値であることにより、タイヤ用粘着シートを低温時、例えば、5°C程度であってもタイヤに貼り付けることができ、かつ、スタッドレスタイヤ等の比較的難接着性のタイヤに対しても強固に貼り付けることができる。逆に、5°CにおけるSBR板に対する粘着力が、7N/25mm未満の値になると、タイヤからラベルが浮いたり、剥がれ易くなったりするためである。

ただし、5°CでのSBR板に対する粘着力が過度に高くなると、ラベル剥離後の糊残りが発生しやすくなる場合がある。

したがって、(A)5°CにおけるSBR板に対する粘着力を7~30N/25mmの範囲内の値とすることがより好ましく、7~15N/25mmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

[0033] 一方、(B)40°CにおけるSBR板に対する粘着力を所定値に制御するのは、夏場の高温時であっても、タイヤに対する十分な粘着力を有することを表し、貼付後に浮きや剥がれが発生しないことと密接に関係しているためである。

すなわち、かかる40°CでのSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値であることにより、高温時においてもタイヤに対する十分な接着力を有しており、タイヤの保管時や運搬時における浮きや剥がれを有効に防止することができる。逆に、40°CにおけるSBR板に対する粘着力が、7N/25mm未満の値になると、一旦貼ったタイヤ用粘着シートが、保管時や運搬時に容易に剥がれる場合があるためである。

ただし、40°CでのSBR板に対する粘着力が過度に高くなると、剥離時に糊残りが生じたりする場合がある。したがって、(B)40°CにおけるSBR板に対する粘着力を7~30N/25mmの範囲内の値とすることがより好ましく、7~15N/25mmの範囲内の値とすることがさらに好ましい。

このように、ホットメルトタイプ粘着剤組成物は、(A)5°CにおけるSBR板に対する粘着力と、(B)40°CにおけるSBR板に対する粘着力の値をそれぞれ同時に制限することが重要であり、どちらか一方の粘着特性を満足しなくとも、タイヤ用粘着シートの実使用における問題が生じる可能性がある。すなわち、上記(A)及び(B)の条件を満たすことで、幅広い温度領域において使用可能なタイヤ用粘着シートを選定する

ことが可能となる。

[0034] 4. 曲面貼付性

また、曲面貼付性に関して、タイヤ用粘着シートを構成するにあたり、当該タイヤ用粘着シートをポリエチレン製丸棒(直径10mm φ)に貼付し、標準状態(温度23°C ± 2°C、相対湿度50 ± 5%)で、7日間放置した後における浮き長さの総和を5mm未満の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる浮き長さの総和が5mmを超えると、タイヤに貼付後における浮きや剥がれが発生しやすくなる場合があるためである。

[0035] 5. 保持力

また、タイヤ用粘着シートを構成するにあたり、粘着剤層を構成するホットメルトタイプ粘着剤組成物の保持力が、JISZ0237に準拠した測定法で、1000～20000秒の範囲内の値とすることが好ましい。

この理由は、かかる保持力が1000秒未満の値になると、ウーズやラベル打ち抜き加工時の糊切れが悪化する場合があるためである。一方、かかる保持力が20000秒を超えると、低温時における被着体に対する粘着剤の濡れ性が低下し、貼付後に浮きや剥がれが発生し易くなるためである。

したがって、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の保持力を2000～18000秒の範囲内の値とすることがより好ましい。

[0036] 6. 製造方法

本発明のタイヤ用粘着シートの製造方法としては、例えば、基材上に、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を含む粘着剤層を形成するに際し、当該粘着剤層が、下記粘着力特性(A)及び(B)を満足するホットメルトタイプ粘着剤組成物を塗工して形成する方法が挙げられる。

(A) 5°CにおけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。

(B) 40°CにおけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。

ホットメルトタイプ粘着剤組成物から粘着剤層を形成し、タイヤ用粘着シートを製造する方法は特に制限されるものではないが、例えば、剥離シートへ、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を塗布し、必要に応じて乾燥して表面基材と貼り合わせる転写塗工

法を採ることが好ましい。

また、先に表面基材へホットメルトタイプ粘着剤組成物を直接塗布し、必要に応じて乾燥させて、剥離シートと貼り合わせる直接塗工法を採用することも好ましい。

また、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の塗布装置としては、特に限定されるものではなく、ロールコーター、ナイフコーター、バーコーター、ダイコーター、エアナイフコーター、グラビアコーター、バリオグラビアコーター、カーテンコーターなど従来既知の塗工機を使用して塗布することが可能である。

[0037] また、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の塗布量に関しては、乾燥質量で $20\sim 120\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内の値とすることが好ましい。この理由は、かかる塗布量が $20\text{g}/\text{m}^2$ 未満の値になると、タイヤへの粘着性が不十分となる場合があるためであり、一方、 $120\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、ウーズの原因となるばかりか、印刷・抜き加工時での不具合を引き起こす可能性が高くなる場合があるためである。

さらに、ホットメルトタイプ粘着剤組成物の塗布量を、 $30\sim 80\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内の値とすることがより好ましい。

なお、本発明のABA型ブロック共重合体を主成分とする粘着剤組成物は、その性質上、そのまま成形し、ホットメルトタイプ粘着剤組成物として使用することが可能である。したがって、所定形状に成形したホットメルトタイプ粘着剤組成物を公知の塗工機を用いて一旦熱溶解させた後、溶液状態で塗布し、それを固化させることにより粘着剤層とすることもできる。

この点、タイヤ用粘着シートは、通常、高塗布量、例えば $60\text{g}/\text{m}^2$ などの厚さで使用されることが多く、溶剤型粘着剤では乾燥工程が生産速度の律速となってしまうおそれがある。これに対し、乾燥工程を必要としないホットメルトタイプ粘着剤組成物を用いて、塗工することにより、塗工速度が飛躍的に向上し、生産面でのコスト削減も可能となる。さらには、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を用いることで、溶剤を一切使用せずに、あるいは可及的に少なくすることにより、経済的側面ばかりでなく、環境保護の観点からも大きなメリットがある。

図面の簡単な説明

[0038] [図1](a)～(d)は、それぞれタイヤ用粘着シートの構成を説明するために供する概略

断面図である。

[図2]粘着付与剤D-160の添加量の影響を示す図である(その1)。

[図3]粘着付与剤D-160の添加量の影響を示す図である(その2)。

[図4]曲面貼付性を説明するために供する概略図である。

実施例

[0039] [実施例1]

1. タイヤ用粘着シートの製造

クレイトンD-1112(SIS、ジブロック量:40質量%、スチレン領域の含有量:15質量%、クレイトンポリマー・ジャパン社製、以下「D-1112」という)を20.8質量%と、粘着付与剤としてT-480X(軟化点:80℃、脂肪族/芳香族共重合体石油樹脂、三井化学社製)を44.5質量%及びペンセルD-125(軟化点:125℃、重合ロジンエステル、荒川化学工業製、以下「D-125」という)を12.9質量%と、可塑剤としてピュアフレックスSNH-100SP(パラフィン系オイルプロセス、三共油化工業社製、以下「SNH-100SP」という)を20.8質量%と、酸化防止剤としてIrganox1010(ヒンダードフェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティケミカルズ社製)を1質量%と、を均一に混合して、表1に示す配合のホットメルトタイプ粘着剤組成物を調整した。

次いで、得られたホットメルトタイプ粘着剤組成物を、140℃の条件で熔融させ、剥離シート(シリコン樹脂/ポリエチレンフィルム/上質紙、品名「SP-8EAアイボリー」、リンテック社製)の剥離処理面上に、ダイコーターを用いて、塗布量が50g/m²になるように塗工して、粘着剤層を形成した。

次いで、アルミニウム蒸着層を備えた白コートポリエチレンテレフタレートフィルム[白コート(エチレン酢酸ビニル樹脂及び酸化チタンを含む)1μm/ポリエチレンテレフタレートフィルム12μm/アルミニウム蒸着層]のアルミニウム蒸着層面と、剥離シート上の粘着剤層とを貼り合わせ、剥離シート付きのタイヤ用粘着シートを製造した。

[0040] 2. 評価

(1) 粘着力

得られたタイヤ用粘着シートを、JIS Z0237に準じて、インストロン型引っ張り試験器にて300mm/minの引っ張り速度で180°の角度で剥離して、その荷重を測定

した。5℃及び40℃の環境条件下で得られる引張荷重値を、それぞれ5℃及び40℃の粘着力(N/25mm)として測定した。

なお、粘着力を測定する際の被着体としては、厚さ2mmのSBR板(入間川ゴム(株)製)を用いた。得られた結果を表1に示す。

[0041] (2)保持力

得られたタイヤ用粘着シートを、厚さ2mmのステンレス板に貼り付け、測定温度:40℃、荷重:9.8N、貼り合わせ面積:25mm×25mmの条件(JISZ0237に準拠した測定法)において、1kgの重りが落下するまでの時間を測定した。得られた結果を表1に示す。

[0042] (3)曲面貼付性

得られたタイヤ用粘着シートから、横25mm、縦22mmの小片を切り出して、直径10mmφのポリエチレン製の丸棒(エンジニアリングテストサービス社製)に貼り付け、標準状態(温度23℃±2℃、相対湿度50±5%)で、7日間放置した。その後、図4に示すように、ポリエチレン製の丸棒17の表面から浮き上がった小片18の長さ(AおよびB)を測定し、それぞれの浮き長さの総和(A+B)を求めた。なお、測定は2回行い、その平均値を採用した。得られた結果を表1に示す。

[0043] (4)剥離強度

得られたタイヤ用粘着シートから、横20cm、縦10cmの小片を切り出して、それをスタッドレスタイヤ(ブリヂストン社製、MZ-03)に対して、5℃及び40℃の環境でそれぞれ貼り付けた。そのまま、5℃及び40℃の環境下に72時間放置した後、手で引き剥がして剥離強度を測定し、以下の基準によって、タイヤ用粘着シートの剥離強度を評価した。得られた評価結果を表1に示す。

◎:十分な接着強度を有する。

○:やや接着強度が劣るものの実用上問題ないレベル。

△:接着強度が弱く簡単に剥がれる。

×:ほとんど接着強度がない。

[0044] (5)剥がれ性試験

得られたタイヤ用粘着シートから、横20cm、縦10cmの小片を切り出して、それを

スタッドレスタイヤ(ブリヂストン社製、MZ-03)に対して、5℃及び40℃の環境でそれぞれ貼り付けた。そのまま、5℃及び40℃の環境下に72時間放置した後貼り付け状態を目視観察し、以下の基準によって、タイヤ用粘着シートの剥がれ性を評価した。得られた評価結果を表1に示す。

◎:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きは全く観察されなかった。

○:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きが僅かに観察された。(実用上問題の無いレベル)

△:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きが所々に観察された。(実用上問題となるレベル)

×:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きが顕著に観察された。(実用上問題となるレベル)

[0045] (6)保管(剥がれ性)試験

得られたタイヤ用粘着シートから、横20cm、縦10cmの小片を切り出し、それをスタッドレスタイヤ(ブリヂストン社製、MZ-03)に対して、23℃、50%RHの環境で貼り付けた。それを60℃条件下に、10日間放置した後の貼り付け状態を目視観察し、以下の基準によって、長期保管時の剥がれ性を評価した。得られた評価結果を表1に示す。

◎:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きは全く観察されなかった。

○:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きが僅かに観察された。(実用上問題の無いレベル)

△:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きが所々に観察された。(実用上問題となるレベル)

×:タイヤ用粘着シートの剥がれや浮きが顕著に観察された。(実用上問題となるレベル)

[0046] [実施例2~5]

実施例2~5では、表1に示す配合のホットメルトタイプ粘着組成物を、実施例1と同様にして、ダイコーターを用いて、前記剥離シート上へ、塗布量が50g/m²になるように塗布した。次いで、アルミニウム蒸着層を備えた白コートポリエチレンテレフタレー

トフィルムと貼り合わせて剥離シート付きのタイヤ用粘着シートを製造し、実施例1と同様に評価した。

なお、ホットメルトタイプ粘着組成物の配合には実施例1で用いた材料に加え、クレイトンD-1113(SIS、ジブロック量:55質量%、スチレン領域の含有量:16質量%、クレイトンポリマー・ジャパン社製、以下「D-1113」という)、及びペンセルD-160(軟化点:150℃以上、重合ロジンエステル、荒川化学工業製、以下「D-160」という)を用いた。得られた結果を表1に示す。

[0047] [比較例1～5]

比較例1～5では、表2に示す配合のホットメルトタイプ粘着組成物を、実施例1と同様にして、ダイコーターを用いて、前記剥離シート上へ、塗布量が50g/m²になるように塗布した。次いで、アルミニウム蒸着層を備えた白コートポリエチレンテレフタレートフィルムと貼り合わせて、剥離シート付きのタイヤ用粘着シートを製造し、実施例1と同様に評価した。

なお、実施例及び比較例におけるホットメルトタイプ粘着組成物の配合において、前出の材料に加え、クレイトンD-1107(SIS、ジブロック量:15質量%、スチレン領域の含有量:15質量%、クレイトンポリマー・ジャパン社製、以下「D-1107」という)、クレイトンD-1124(SIS、ジブロック量:30質量%、スチレン領域の含有量:30質量%、クレイトンポリマー・ジャパン社製、以下「D-1124」という)、イーストラックC115R(軟化点:115℃、水添脂肪族系石油樹脂、イーストマンケミカル社製、以下「C-115R」という)を用いた。得られた結果を表2に示す。

[0048] また、比較例1では、粘着付与剤として、重合ロジンエステルを含む複数種を使用しているものの、組み合わせて用いた粘着付与剤の軟化点が高いため、5℃におけるSBR板に対する粘着力がかなり低く、低温保管時の浮きや剥がれが顕著に観察された。

また、比較例2では、粘着付与剤として、石油樹脂を一種類のみを使用しているため、40℃におけるSBR板に対する粘着力が低く、低温保管や高温保管時の浮きや剥がれが顕著に観察されるとともに、曲面貼付性に劣っている傾向が見られた。

また、比較例3では、粘着付与剤として、重合ロジンエステルを含む複数種を使用

しているものの、SISのジブロック量が少ないためと思われるが、5℃におけるSBR板に対する粘着力がかなり低く、低温保管時の浮きや剥がれが顕著に観察された。

また、比較例4では、粘着付与剤として、重合ロジンエステルを含む複数種を使用しているものの、SISのスチレン領域の含有量が高いため、5℃におけるSBR板に対する粘着力が極端に低く、低温保管時の浮きや剥がれが顕著に観察された。

[0049] [表1]

		品名等	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
配合	ブロック共重合体(質量%)	D-1112	20.8	21.2	21.8	—	9.9
		D-1113	—	—	—	20.8	11.9
	粘着付与剤(質量%)	T-480X	44.5	46.5	48.5	44.1	46.5
		D-125	12.9	—	6.9	13.3	—
		D-160	—	10.1	—	—	10.4
	可塑剤(質量%)	SNH-100SP	20.8	21.2	21.8	20.8	20.3
酸化防止剤(質量%)	Irganox1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
評価	粘着力(N/25mm)	5℃	12.1	8.4	12.4	13.0	9.5
		40℃	10.4	11.3	10.5	9.5	12.0
	保持力(秒)	6000	7000	3000	2500	4000	
	浮き長さの総和(mm)	2.5	0.5	4.5	3.5	1.0	
	剥離強度	5℃	◎	○	◎	○	○
		40℃	○	◎	○	○	○
	剥がれ性	5℃	◎	○	○	○	◎
		40℃	○	○	○	○	◎
		保管(60℃)	○	◎	○	○	◎

[0050] [表2]

		品名等	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合	ブロック 共重合体 (質量%)	D-1112	20.8	20.8	—	—
		D-1107	—	—	20.8	—
		D-1124	—	—	—	20.8
	粘着付与剤 (質量%)	T-480X	—	57.4	44.5	44.5
		D-125	12.9	—	12.9	12.9
		C-115R	44.5	—	—	—
	可塑剤 (質量%)	SNH-100SP	20.8	20.8	20.8	20.8
酸化防止剤 (質量%)	Irganox1010	1.0	1.0	1.0	1.0	
評価	粘着力 (N/25mm)	5°C	3.1	12.1	5.7	2.0
		40°C	13.1	6.8	9.2	9.0
	保持力(秒)		12500	800	14000	20500
	浮き長さの総和 (mm)		2.5	>12	2.0	3.5
	剥離強度	5°C	×	△	×	×
		40°C	△	○	○	○
	剥がれ性	5°C	×	△	×	×
		40°C	△	×	○	○
		保管 (60°C)	○	×	○	◎

[0051] [実施例6～8及び比較例5～7]

実施例6～8及び比較例5～7では、粘着付与剤D-160を表3に示すように添加量を変えて配合したほかは、実施例1と同様にして、ダイコーターを用いて、前記剥離シート上へ、塗布量が50g/m²になるように塗布した。次いで、アルミニウム蒸着層を備えた白コートポリエチレンテレフタレートフィルムと貼り合わせ、剥離シート付きのタイヤ用粘着シートを製造し、実施例1と同様に評価した。得られた結果を表3に示す。

[0052] [表3]

		品名等	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6	比較例 7
配合	ブロック共重合体(質量%)	D-1112	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2
	粘着付与剤(質量%)	T-480X	49.6	46.6	42.6	56.6	54.6	38.6
		D-160	7.0	10.0	14.0	—	2.0	18.0
	可塑剤(質量%)	SNH-100SP	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2	21.2
	酸化防止剤(質量%)	Irganox1010	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
評価	粘着力(N/25mm)	5°C	9.0	8.4	7.3	11.8	9.8	2.4
		40°C	9.8	11.3	12.0	6.0	6.8	12.4
	保持力(秒)		5100	7000	15000	800	1800	25000
	浮き長さの総和(mm)		4.0	1.5	0.0	>12	10.5	0.0
	剥離強度	5°C	◎	○	○	△	△	×
		40°C	○	◎	◎	○	△	○
	剥がれ性	5°C	○	○	○	△	○	△
		40°C	○	○	○	×	△	○
		保管(60°C)	○	◎	○	×	△	△

産業上の利用可能性

[0053] 本発明のタイヤ用粘着シート及びその製造方法によれば、粘着剤層に、特定の粘着力特性を有するホットメルトタイプ粘着剤組成物を使用することにより、低温時であってもタイヤに精度良く貼り付けることができ、かつ、難接着性のスタッドレスタイヤに対しても強固に貼り付けることができるようになった。したがって、低温時や高温時の特性低下が少ないことから、自動車用、航空機用、自転車用、台車用、その他各種タイヤに好適に適用することができる。

なお、本発明のタイヤ用粘着シートは、タイヤ以外の各種ゴム製品の保護用フィルムや装飾用フィルムとしても好適に適用することができ、本発明と同様の効果を発揮することができる。

符号の説明

[0054] 1, 2:タイヤ用粘着シート、10:基材、11:粘着剤層、12:剥離フィルム、13:金属層(アルミニウム蒸着層)、14:易接着層、15:印刷層、16:記録層、17:丸棒、18:小片

請求の範囲

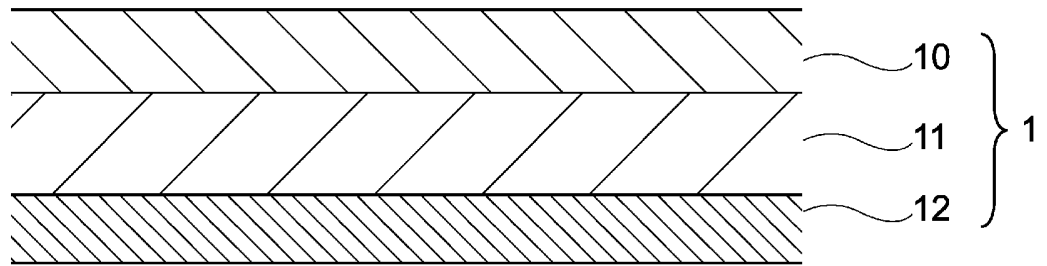
- [1] 基材と、粘着剤層と、を含むタイヤ用粘着シートであって、当該粘着剤層が、ホットメルトタイプ粘着剤組成物を含むとともに、下記粘着力特性(A)及び(B)を満足することを特徴とするタイヤ用粘着シート。
- (A) 5°CにおけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。
- (B) 40°CにおけるSBR板に対する粘着力が7N/25mm以上の値である。
- [2] 前記ホットメルトタイプ粘着剤組成物に含まれる粘着付与剤が、重合ロジンエステルであることを特徴とする請求範囲1記載のタイヤ用粘着シート。
- [3] 前記粘着付与剤が、芳香族変性テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、脂肪族石油樹脂、芳香族石油樹脂、脂肪族/芳香族共重合体石油樹脂、及び重合ロジンエステルを除くロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種と、重合ロジンエステルとの組合せであることを特徴とする請求範囲2記載のタイヤ用粘着シート。
- [4] 前記のタイヤ用粘着シートを、ポリエチレン製丸棒(直径10mm φ)に貼付し、標準状態(温度23°C±2°C、相対湿度50±5%)で、7日間放置した後の浮き長さの総和が5mm未満であることを特徴とする請求の範囲1～3のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着シート。
- [5] 前記ホットメルトタイプ粘着剤組成物の保持力を、JISZ0237に準拠した測定法で、1000～20000秒の範囲内の値とすることを特徴とする請求の範囲1～4のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着シート。
- [6] 前記ホットメルトタイプ粘着剤組成物が、
- (C) ブロック共重合体: 15～40質量%
- (D) 軟化点が異なる複数の粘着付与剤: 30～70質量%
- (E) 可塑剤: 10～40質量%を配合したものを主成分とし、
- かつ、(D) 軟化点が異なる複数の粘着付与剤として、JIS K 2207に準拠して測定される軟化点が60～100°Cである粘着付与剤を少なくとも一種と、軟化点が120°C以上である粘着付与剤を少なくとも一種と、を含むことを特徴とする請求の範囲1～5のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着シート。
- [7] 前記ホットメルトタイプ粘着剤組成物に含まれるブロック共重合体が、ABA型ブロッ

ク共重合体としてのスチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体(SIS)と、AB型ブロック共重合体としてのスチレン・イソプレンブロック共重合体(SI)と、の混合物であって、当該AB型ブロック共重合体の添加量を、ブロック共重合体の全体量に対して、30～80質量%の値とすることを特徴とする請求の範囲1～6のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着シート。

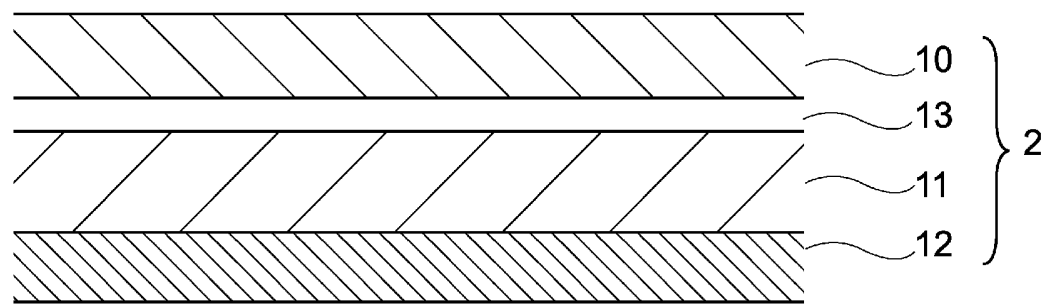
- [8] 前記ブロック共重合体100質量%中のポリスチレン領域の含有量を20質量%以下の値とすることを特徴とする請求の範囲7に記載のタイヤ用粘着シート。
- [9] 前記可塑剤が、パラフィン系プロセスオイルであることを特徴とする請求の範囲6～8のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着シート。
- [10] 前記基材と、粘着剤層との間に、金属層を備えることを特徴とする請求の範囲1～9のいずれか一項に記載のタイヤ用粘着シート。

[図1]

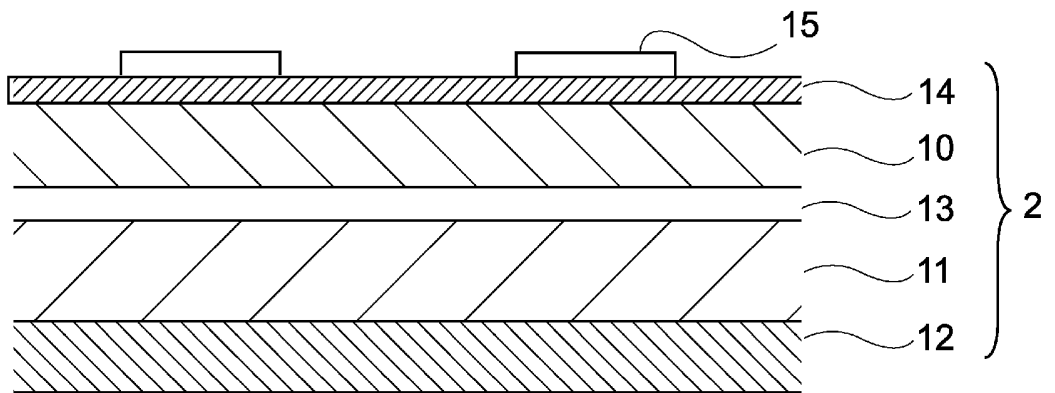
(a)



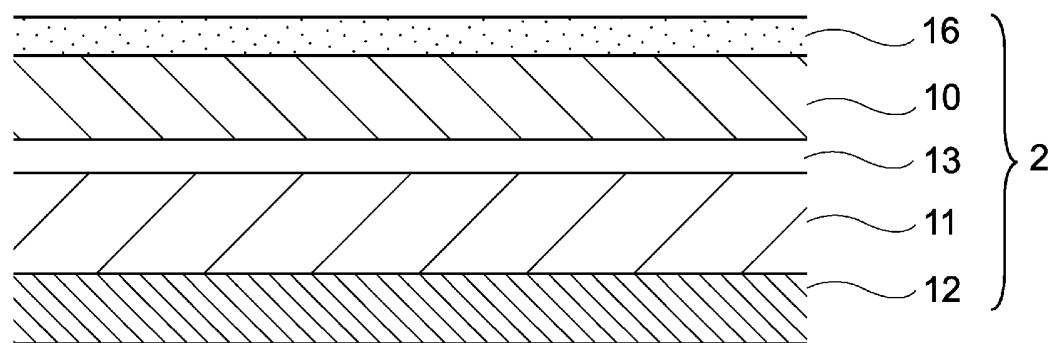
(b)



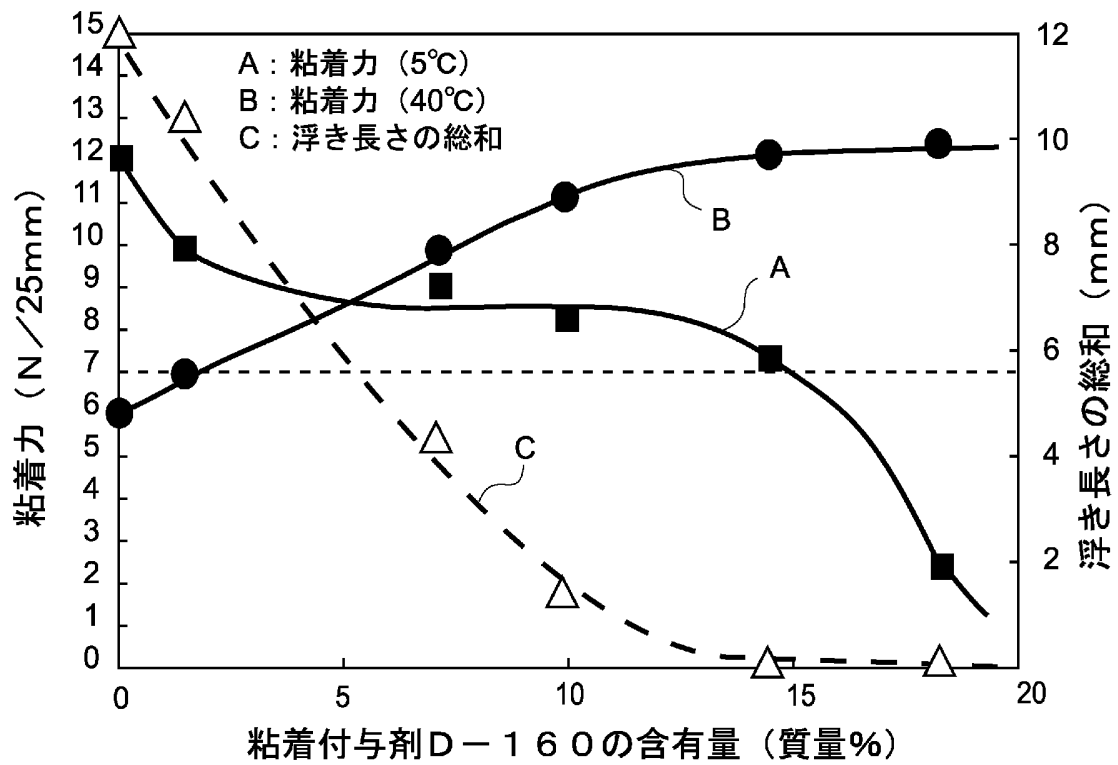
(c)



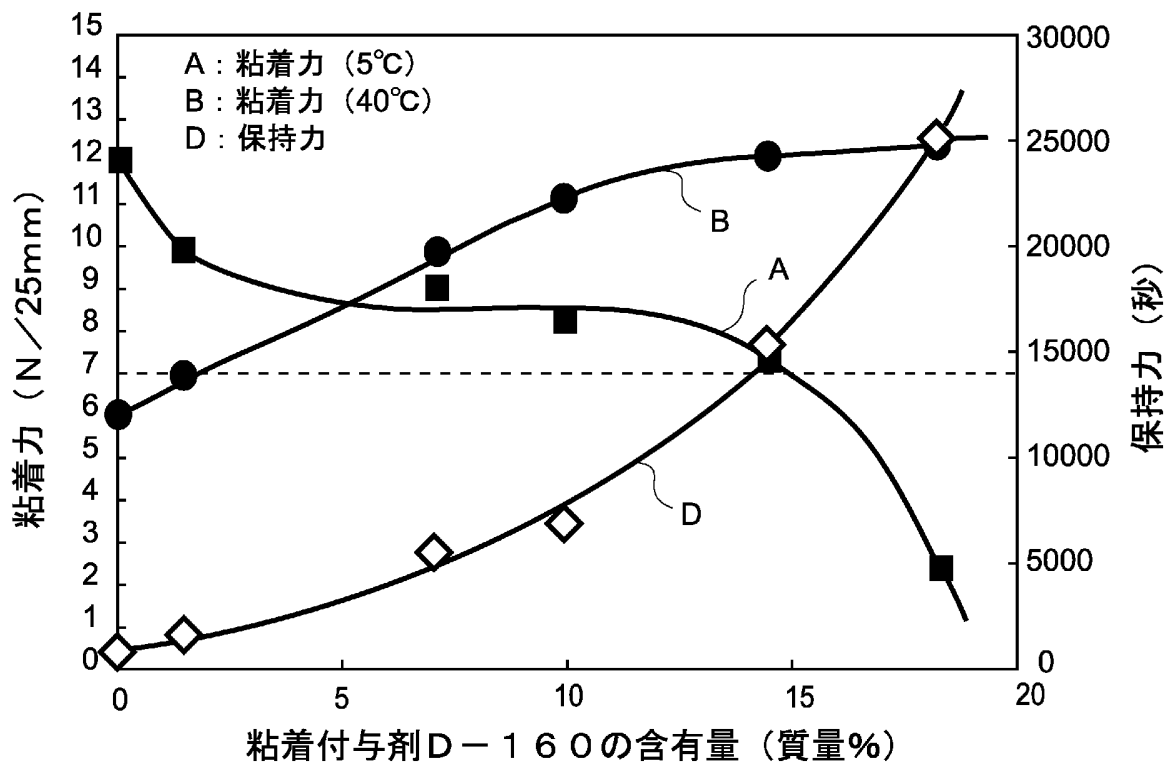
(d)



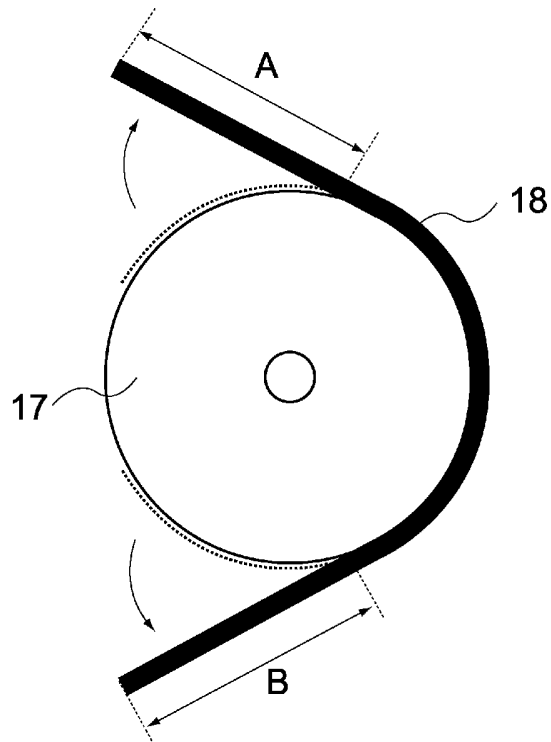
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019529

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C09J7/02(2006.01), B60C19/00(2006.01), G09F3/10(2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>												
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B60C19/00, C09J7/02, G09F3/10</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>												
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 2004-518770 A (Exxon chemical Patents Inc.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims 1 to 20; Par. Nos. [0008], [0031], [0038] to [0043], [0060]; examples 3 to 5 & US 2004-7322 A1 & EP 1299495 A1 & WO 2002/805 A2 & AU 7157701 A & BR 112046 A & CN 1478134 A</td> <td>1, 4-5 2-3, 6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 7-268311 A (Rika Hakyuresu Kabushiki Kaisha), 17 October, 1995 (17.10.95), Par. Nos. [0014] to [0018]; table 1 (Family: none)</td> <td>2-3, 6-10</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	JP 2004-518770 A (Exxon chemical Patents Inc.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims 1 to 20; Par. Nos. [0008], [0031], [0038] to [0043], [0060]; examples 3 to 5 & US 2004-7322 A1 & EP 1299495 A1 & WO 2002/805 A2 & AU 7157701 A & BR 112046 A & CN 1478134 A	1, 4-5 2-3, 6-10	Y	JP 7-268311 A (Rika Hakyuresu Kabushiki Kaisha), 17 October, 1995 (17.10.95), Par. Nos. [0014] to [0018]; table 1 (Family: none)	2-3, 6-10	
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X Y	JP 2004-518770 A (Exxon chemical Patents Inc.), 24 June, 2004 (24.06.04), Claims 1 to 20; Par. Nos. [0008], [0031], [0038] to [0043], [0060]; examples 3 to 5 & US 2004-7322 A1 & EP 1299495 A1 & WO 2002/805 A2 & AU 7157701 A & BR 112046 A & CN 1478134 A	1, 4-5 2-3, 6-10										
Y	JP 7-268311 A (Rika Hakyuresu Kabushiki Kaisha), 17 October, 1995 (17.10.95), Par. Nos. [0014] to [0018]; table 1 (Family: none)	2-3, 6-10										
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>												
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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											
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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											
“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)	“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											
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family											
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
<p>Date of the actual completion of the international search 03 February, 2006 (03.02.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 14 February, 2006 (14.02.06)</p>										
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>										
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>										

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/019529

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Kobunshi Kankokai, "Hotmelt Secchaku no Jissai", 20 March, 1987 (20.03.87), pages 67 to 73; tables 3 to 27	2-3,6-10
Y	JP 11-80690 A (Oji Paper Co., Ltd.), 26 March, 1999 (26.03.99), Examples 1 to 12 (Family: none)	2-3,6-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C09J7/02 (2006.01), B60C19/00 (2006.01), G09F3/10 (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B60C 19/00, C09J 7/02, G09F 3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-518770 A (エクソンモービル・ケミカル・パテント・インク) 2004.06.24, 請求項 1-20, 【0008】, 【0031】, 【0038】 - 【0043】, 【0060】, 実施例 3-5 & US 2004-7322 A1 & EP 1299495 A1 & WO 2002/805 A2 & AU 7157701 A & BR 112046 A & CN 1478134 A	1, 4-5 2-3, 6-10
Y	JP 7-268311 A (理化ハーキュレス株式会社) 1995.10.17, 【0014】 - 【0018】, 第1表 (ファミリーなし)	2-3, 6-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 03.02.2006 国際調査報告の発送日 14.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 山本 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V	2935
--	--	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	高分子刊行会, ホットメルト接着の実際, 1987. 03. 20, 第 67-73 頁, 表 3-27	2-3, 6-10
Y	JP 11-80690 A (王子製紙株式会社) 1999. 03. 26, 実施例 1-12 (ファミリーなし)	2-3, 6-10