



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I710612 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：106104011

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl. : C09J11/06 (2006.01)

C09J123/08 (2006.01)

(30)優先權：2016/02/12 日本

2016-024720

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：木津本博俊 KIZUMOTO, HIROTOSHI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

TW 201237132A1

JP 2009-102538A

US 7846494B1

WO 2015/182435A1

審查人員：謝岡典

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 29 頁

(54)名稱

低能量表面基材用黏著劑組成物

(57)摘要

提供一種於聚烯烴基材中，尤其對於聚乙烯基材(LDPE 及 HDPE 皆為)展現優良之黏著特性，且即使於低溫下也為溶液狀態之安定的有機溶劑溶液型黏著劑組成物。一種黏著劑樹脂組成物，包含熔點未達 80°C 之改性聚乙烯共聚物(A 成分)、萜烯系黏接賦予劑(B 成分)及有機溶劑(C 成分)，相對於 A 成分 100 重量份，B 成分為 30~100 重量份。



申請日：106年2月8日

IPC分類：  
C09J 11/06 (2006.01)  
C09J 123/08 (2006.01)

I710612

【發明摘要】

【中文發明名稱】 低能量表面基材用黏著劑組成物

【中文】

提供一種於聚烯烴基材中，尤其對於聚乙烯基材(LDPE及HDPE皆為)展現優良之黏著特性，且即使於低溫下也為溶液狀態之安定的有機溶劑溶液型黏著劑組成物。一種黏著劑樹脂組成物，包含熔點未達80°C之改性聚乙烯共聚物(A成分)、萘烯系黏接賦予劑(B成分)及有機溶劑(C成分)，相對於A成分100重量份，B成分為30~100重量份。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 低能量表面基材用黏著劑組成物

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於對於由聚烯烴為代表之低能量表面基材，尤其是對於聚乙烯基材發揮良好之黏著性能的有機溶劑溶液型底漆(**primer**)、黏著劑組成物。

### 【先前技術】

#### 【0002】

以往有人針對將如聚乙烯或聚丙烯之表面能量低的基材進行黏著之方法進行研究，而知道設計對於此等材料具有高黏著性能之黏著劑並非容易的事。就對於此等低表面能量基材展現良好之黏著性的方法而言，有人提出藉由將被黏著體表面預先進行電暈放電或電漿處理等前處理，提高表面能量之後再進行黏著之技術。此等之方法雖然為有效之技術，但相對地需要昂貴之裝置，且會增加消耗之電量。

#### 【0003】

另一方面，使用了如聚乙烯或聚丙烯之烯烴系材料之製品，係在近年來從日常家庭用品到各種工業用途，用途廣泛且有逐漸增加之傾向。於如此之情況，近年來也有人在開發以往所沒有之有效的黏著劑。該事項於非專利文獻1之P139「2.1黏著技術的現況」中也有記載。具體而言可列舉專利文獻1~5的例子。

〔先行技術文獻〕

〔專利文獻〕

**【0004】**

〔專利文獻1〕 日本特開2012-197388號公報

〔專利文獻2〕 日本特開2013-95873號公報

〔專利文獻3〕 日本再表WO2004/041954號公報

〔專利文獻4〕 日本特開平5-97937號公報

〔專利文獻5〕 日本特開平11-256095號公報

〔非專利文獻〕

**【0005】**

〔非專利文獻1〕 J. Jpn. Soc. Colour Mater., 87〔4〕, 139-144(2014)

**【發明內容】**

**【0006】**

〔發明所欲解決之課題〕

一般而言使用了烯烴系材料之製品係多半泛用性高且價格低廉。因此，關於在此等製品所使用之黏著劑或塗布劑也在尋求價格低廉且泛用性高之構件。在這個意義上，上述專利文獻1、2、非專利文獻1中記載之黏著劑樹脂在目前的时间點無法說其泛用性高。另一方面，雖然在專利文獻3、4及5中各別提出將SEBS系彈性體、經酸加成改性之丙烯-丁烯-乙炔共聚物作為基礎樹脂之具泛用性之樹脂，但它們對於聚乙烯基材之黏著性無法稱得上令人滿意。

**【0007】**

以上述課題為鑑，本發明之目的係提供一種對於各種烯烴基材，尤其是對於聚乙烯基材可發揮良好之黏著性能，進一步地於低溫下(20°C及15°C)之保存安定性優良的黏著劑組成物。

〔解決課題之手段〕

**【0008】**

為了達成上述課題，本案發明者們在深入研究後，提出了以下之發明。

**【0009】**

也就是說本發明係一種黏著劑組成物，包含熔點未達80°C之改性聚乙烯共聚物(A成分)、萘烯系黏接賦予劑(B成分)及有機溶劑(C成分)，相對於A成分100重量份，B成分為30~100重量份。

**【0010】**

上述萘烯系黏接賦予劑(B成分)宜為藉由苯酚改性而得之萘烯苯酚樹脂。

**【0011】**

上述有機溶劑(C成分)宜為脂環族烴化合物及/或芳香族烴化合物，A成分及B成分在此等A成分、B成分、及C成分之總重量中所占的總重量比率宜為20重量%以下。

**【0012】**

進一步地，也宜在相對於上述A成分100重量份為未達15重量份之範圍含有聚丙烯系樹脂(D成分)。

〔發明之效果〕

**【0013】**

本發明之黏著劑組成物藉由含有具有聚乙烯骨架之樹脂(改性聚乙烯共聚物：A成分)作為主成分，且更以指定比率含有特定之黏接賦予劑(B成分)，而對於從低密度聚乙烯基材(LDPE)到高密度聚乙烯基材(HDPE)之廣範圍的聚乙烯基材發揮取得平衡之良好的黏著性能。且因為A成分之熔點未達80°C及含有指定量之B成分，而發揮有機溶劑溶液在低溫下(20°C及15°C)之安定性。

### 【實施方式】

#### 【0014】

以下說明本發明之實施形態。

#### 【0015】

<改性聚乙烯共聚物(A成分)>

本發明中使用之改性聚乙烯共聚物(以下，也簡稱為「A成分」。)宜為乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物、或選自於由丙烯酸、丙烯酸烷酯、 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其酸酐構成之群組中之至少1種與乙烯的共聚物。

#### 【0016】

此處，乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物係指以乙烯作為主體並對於其共聚合 $\alpha$ -烯烴而得者。就 $\alpha$ -烯烴而言，可使用例如丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等之1種或多種。此等之中，宜為丙烯或1-己烯。乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物之乙烯成分與 $\alpha$ -烯烴成分的比率並沒有特別之限制，乙烯成分宜為50莫耳%以上，更宜為超過50莫耳%。

#### 【0017】

針對乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物之製造方法雖然沒有特別之限制，使用茂金屬系觸媒聚合而得之乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物係具有均勻之結晶性，且對於有機溶劑之溶解性也優良，較為理想。

#### 【0018】

就上述丙烯酸烷酯而言可使用各種之烷鏈者，考慮泛用性宜為丙烯酸甲酯。丙烯酸之共聚合量宜為0.1重量%以上，更宜為1重量%以上。此外，宜為5重量%以下，更宜為3重量%以下。未達0.1重量%則與B成分之相容性降低，若超過5重量%有時有與聚乙烯基材之黏著性降低之情事。此外，丙烯酸烷酯之共聚合量宜為10重量%以上，更宜為20重量%以上。此外，宜為40重量%以下，更宜為30重量%以下。

#### 【0019】

就 $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸及其酸酐之至少1種而言，沒有特別之限定，可舉例如馬來酸、伊康酸、檸康酸及此等之酸酐。此等之中宜為酸酐，更宜為馬來酸酐、伊康酸酐，進一步宜為馬來酸酐。此等酸成分之共聚合量宜為0.1重量%以上，更宜為1重量%以上。此外，宜為5重量%以下，更宜為3重量%以下。未達0.1重量%則與B成分之相容性降低，若超過5重量%有時有與聚乙烯基材之黏著性下降之情事。

#### 【0020】

就本發明之黏著劑組成物之A成分而言，可使用此等之改性聚乙烯共聚物1種或組合2種以上使用。此等改性聚乙烯共聚物之熔點有必要是未達80°C，宜為未達70°C，更宜為未達60°C。在80°C以上有時有機溶劑溶液在低溫下的安定性

極度惡化。此外，雖然下限沒有特別限定，宜為30°C以上，更宜為40°C以上。若未達30°C有時有樹脂之凝聚力過低，無法獲得充分之黏著強度的情況。

#### 【0021】

就此等之改性聚乙烯共聚物之市售產品而言，可列舉出以下者。就以茂金屬觸媒聚合而得之乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物而言，有日本聚乙烯(股)公司的「KERNEL(註冊商標)」，在一系列之級別中可列舉熔點未達80°C的KS240T(熔點：60°C)、KS340T(熔點：60°C)、KJ640T(熔點：58°C)，此等之中，熔點最低之「KJ640T」係有機溶劑溶液之在低溫下的安定性優良，最為理想。

#### 【0022】

就其他例子而言有同樣為日本聚乙烯(股)公司製之為乙烯-丙烯酸甲酯-馬來酸酐共聚物的「REXPEARL(註冊商標)ET」或為乙烯-丙烯酸甲酯共聚物之「REXPEARL(註冊商標)EMA」，就各個熔點未達80°C之級別而言有「ET350X」(熔點：73°C)、及「EB050S」(熔點：73°C)、「EB240H」(熔點：77°C)、「EB140F」(熔點：77°C)、「EB440H」(熔點：77°C)，此等中熔點較低之「ET350X」及「EB050S」較理想。

#### 【0023】

本發明之A成分的分子量係熔體流動速率(MFR)值宜為0.1g/10分鐘以上，更宜為1g/10分鐘以上，進一步宜為1.5g/10分鐘以上，尤其宜為2g/10分鐘以上。此外，宜為100g/10分鐘以下，更宜為50g/10分鐘以下，進一步宜為40g/10分鐘以下，尤其宜為30g/10分鐘以下。若超過100g/10分鐘，有時有樹脂之凝聚力下降，無法獲得充分之黏著強度的情況。

#### 【0024】

## &lt;黏接賦予劑(B成分)&gt;

本發明中使用之黏接賦予劑(以下也簡稱為「B成分」。)必要的條件係對於改性聚乙烯共聚物(A成分)的相容性高。相容性差時，有時無法獲得本發明之黏著劑組成物之特徵：在低溫下之有機溶劑溶液的安定性。此外，有時對於各種聚乙烯基材中，尤其是高密度聚乙烯(以下以HDPE來表示)基材會不展現對於其之黏著性。此處HDPE基材係指密度為 $0.94\text{g/cm}^3$ 以上的聚乙烯樹脂基材，尤其係指 $0.95\text{g/cm}^3$ 左右之聚乙烯基材。

## 【0025】

黏接賦予劑之SP值係判斷相容性之粗略的指標。對於改性聚乙烯共聚物(A成分)展現良好相容性的黏接賦予劑之SP值，根據Hoy計算式所得之值宜為 $8.60\sim 8.90(\text{J/cm}^3)^{1/2}$ 。根據Hoy計算式所得之如黏接賦予劑之高分子化合物的SP值( $\delta$ )已知係如以下方式來求得。

$$\delta(\text{高分子化合物})=\rho\Sigma E/M$$

此處， $\rho$ ：高分子化合物的密度、 $M$ ：高分子化合物之重複結構單元之分子量、 $E$ ：構成高分子化合物之各個結構單元之莫耳內聚能常數。 $E$ 之數值可使用各種文獻中揭示之數值。就記載數值之文獻而言可舉例如：J. Paint Technology vol. 42 76-118 (1970)。

## 【0026】

此外，就實際確認相容性之方法而言，係將改性聚乙烯共聚物與黏接賦予劑混合並製作乾燥塗膜，由該乾燥塗膜之透明度越高則相容性越高來判斷。雖然透明度可藉由目視來確認，更準確係可藉由使用霧度計(宜為1.0以下，更宜為0.5以下)等來判斷。或者是測定上述製作之乾燥薄膜的動態黏彈性特性，將損失

彈性率(E<sup>2</sup>)之主分散峰部與摻合黏接賦予劑之前作比較，若沒有變寬則判斷相容性良好。

#### 【0027】

黏接賦予劑之軟化點宜為60°C以上，更宜為70°C以上，進一步宜為80°C以上，宜為160°C以下，更宜為150°C以下。此外，數目平均分子量宜為500以上，更宜為700以上，進一步宜為800以上，宜為1800以下，更宜為1600以下，進一步宜為1500以下。若未達500有時會有使改性聚乙烯共聚物(A成分)樹脂塗膜的物性下降，於塗膜表面有滲出(bleed out)的情況，若超過1800則有時與改性聚乙烯共聚物(A成分)樹脂的相容性變差。

#### 【0028】

本發明中使用之黏接賦予劑需要為萘烯系樹脂，其中更宜為萘烯苯酚樹脂。就氫化萘烯系樹脂之市售產品而言，可列舉YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製之CLEARON(註冊商標)系列，就萘烯苯酚樹脂之市售產品的具體例而言，可列舉YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製之YS POLYSTER(註冊商標)系列。例如「YS POLYSTER T160」、「YS POLYSTER T145」、「YS POLYSTER T130」、「YS POLYSTER T115」、「YS POLYSTER T100」、「YS POLYSTER T80」之SP值係任一者皆為 $8.81(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ，「YS POLYSTER U130」、「YS POLYSTER U115」之SP值係任一者皆為 $8.69(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 。

#### 【0029】

相對於改性聚乙烯共聚物(A成分)100重量份，黏接賦予劑之摻合量需要係10重量份以上100重量份以下，宜為20重量份以上80重量份以下，更宜為30重量份以上70重量份以下，進一步宜為40重量份以上60重量份以下。未達10重量份則

無法獲得黏接賦予劑之摻合效果，也就是無法獲得對於HDPE基材之黏著特性及在低溫下之溶液安定性，超過100重量份則有時黏著劑層之塗膜物性會變脆。

### 【0030】

#### <有機溶劑(C成分)>

就本發明之黏著劑組成物中使用之有機溶劑(以下，也簡稱為「C成分」。)而言，可各別單獨使用甲苯、二甲苯等芳香族烴、環己烷、甲基環己烷等脂環族烴或使用此等之混合物來作為主要溶劑。此外，乙酸正丁酯、乙酸乙酯、1-丁醇、2-丁醇、甲乙酮、甲基異丁基酮等，可在對於全部有機溶劑為未達20重量%之範圍混合至上述主要溶劑中來使用。

### 【0031】

A成分及B成分在上述A成分、B成分及C成分之總重量中所占之總重量率宜為20重量%以下，更宜為15重量%以下。此外，在更摻合後述之聚丙烯系樹脂(D成分)時，A成分、B成分及D成分在A成分、B成分、C成分及D成分之總重量中所占之總重量率宜為20重量%以下，更宜為15重量%以下。若超過20重量%，有時有機溶劑溶液在低溫下的安定性明顯惡化。

### 【0032】

#### <聚丙烯系樹脂(D成分)>

就進一步提高對於有機溶劑之溶解性的目的，本發明之黏著劑組成物中可摻合聚丙烯系樹脂(以下，也簡稱「D成分」。)。就聚丙烯系樹脂(D成分)而言，可列舉非結晶性聚丙烯樹脂、氯化改性聚丙烯共聚物。氯化改性聚丙烯共聚物，係於聚丙烯或丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物之側鏈加成氯原子者較理想。此處，丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物係指將丙烯作為主體，於其共聚合 $\alpha$ -烯烴而得者。就 $\alpha$ -烯烴而言，可使

用例如乙烯、1-丁烯、1-庚烯、1-辛烯、4-甲基-1-戊烯等1種或多種。此等之中宜為1-丁烯。丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物之丙烯成分與 $\alpha$ -烯烴成分之間的比率並沒有特別之限定，宜為丙烯成分係50莫耳%以上，更宜為超過50莫耳%。就市售之此等氯化改性聚丙烯共聚物之具體例而言，可列舉東洋紡(股)製HARDLEN(註冊商標)DX系列(「DX-526P」、「DX-530P」等)。另一方面，就非結晶性聚丙烯樹脂而言可列舉出光興產(股)製L-MODU(註冊商標)(「L-MODU S400」、「L-MODU S600」、「L-MODU S901」)等。

**【0033】**

非結晶性聚丙烯樹脂，係指使用差示掃描量熱儀(DSC)，以10°C/min.之速度於-50°C~200°C升溫時沒有展現明確之熔解峰部者。

**【0034】**

氯化改性聚丙烯共聚物之氯含有率宜為5重量%以上，更宜為8重量%以上，進一步宜為10質量%以上。此外，宜為40重量%以下，更宜為35質量%以下，進一步宜為30質量%以下。藉由於上述之範圍，可展現良好之有機溶劑溶解性。

**【0035】**

氯化改性聚丙烯共聚物之重量平均分子量(Mw)宜為40,000~170,000之範圍。更宜為60,000~150,000之範圍，進一步宜為80,000~130,000之範圍。

**【0036】**

就氯化改性聚丙烯共聚物之製造方法而言，沒有特別之限定，例如可藉由將聚丙烯溶解於氯仿等鹵化烴中並將氯導入而獲得。

**【0037】**

針對上述D成分之製造方法並沒有特別之限制，使用茂金屬系觸媒聚合而得之丙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物係具有均勻之結晶性，對於溶劑之溶解性也優良，較理想。

#### 【0038】

上述D成分之含量相對於A成分100重量份宜為未達15重量份，更宜為13重量份以下，進一步宜為11重量份以下。若過多，則有時會損害對於聚乙烯基材之黏著性。

#### 【0039】

##### <黏著劑組成物>

本發明之黏著劑組成物係包含上述熔點未達80°C之改性聚乙烯共聚物(A成分)、萜烯系黏接賦予劑(B成分)及有機溶劑(C成分)，且相對於A成分100重量份，B成分為30~100重量份之組成物。或者是根據情況，為更含有聚丙烯系樹脂(D成分)之組成物，相對於A成分100重量份，聚丙烯系樹脂(D成分)係未達15重量份。

#### 【0040】

本發明之黏著劑組成物中因應需求可摻合硬化劑。硬化劑之種類並沒有特別之限定，可舉例如多官能異氰酸酯化合物。具體而言，可列舉六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、4,4'-二環六亞甲基二異氰酸酯等脂肪族二異氰酸酯化合物，或脂環族二異氰酸酯化合物及此等之各別的加成多聚體化合物。此外，可列舉二異氰酸甲苯酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯等芳香族二異氰酸酯化合物及此等之各別的加成多聚體化合物。此外，可摻合各種3級胺化合物或有機錫化合物作為上述之此等多官能異氰酸酯化合物之反應觸媒。

#### 【0041】

也可摻合各種脂肪族系多官能環氧化合物、脂環族系多官能環氧化合物、芳香族系多官能環氧化合物作為其他硬化劑。可添加三苯基磷或各種多官能胺化合物作為此時之硬化反應促進劑。

#### 【0042】

除此以外，本發明之黏著劑組成物中，在不使其黏著性能降低的範圍內，也可摻合各種填充劑、顏料、著色劑、抗氧化劑等各種添加劑。

#### 【0043】

本發明之黏著劑組成物宜為實質上不含有橡膠成分。實質上不含有係指在黏著劑組成物中宜為3重量%以下，更宜為1重量%以下，進一步宜為0.1重量%以下，尤其宜為0重量%。

#### 【0044】

藉由本發明獲得之黏著劑組成物因為對於聚烯烴系樹脂基材，尤其對於聚乙烯樹脂基材的黏著性優良，於塗裝、印刷、黏著、塗布時之底漆、或塗料、印墨、塗布劑、黏著劑之用途中 useful。

#### 【0045】

就聚烯烴系樹脂基材而言，可從以往習知之聚烯烴樹脂中適當地選擇。例如，雖然沒有特別之限定，可使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物等。聚烯烴系樹脂基材中因應需求可摻合顏料或各種添加物。

#### 【0046】

〔實施例〕

以下，藉由實施例來具體地說明本發明，但本發明並非僅限定於此等之實施例。實施例中及比較例中單以「份」表示者係指重量份。此外，本發明所採用之測定、評價方法係如下述。

#### 【0047】

##### 1) 黏著劑組成物之固體成分濃度之測定

採取並精秤約1g之樣本(黏著劑組成物)至直徑5cm、深1cm之鋁製杯中。然後將加入了樣本的鋁杯於60°C之減壓乾燥機中乾燥6小時。從減壓乾燥機中取出鋁杯放入乾燥器內，於室溫放置並冷卻30分鐘。從乾燥器取出鋁杯，精秤重量，從減壓乾燥前後之重量變化(下列式)算出樣本(黏著劑組成物)之固體成分濃度的重量%。

黏著劑組成物之固體成分濃度(重量%)= [(減壓乾燥前之樣本重量)-(減壓乾燥後之樣本重量)] / (減壓乾燥前之樣本重量) × 100

#### 【0048】

##### 2) 組成重量比(黏接賦予劑含量)之定量

將於上述固體成分濃度之測定所獲得之經乾燥的樣本(樹脂)溶解於氘代氯仿，使用VARIAN公司製核磁共振分析儀(NMR)“GEMINI-400-MR”，利用<sup>1</sup>H-NMR分析求得改性聚乙烯共聚物、黏接賦予劑及聚丙烯系樹脂之比率。

#### 【0049】

##### 3) 黏著劑組成物之黏度的測定

將實施例、比較例所獲得之黏著劑組成物加入至50CC附封口塞之玻璃製樣本管中，於25°C之恆溫水槽中維持12小時。然後使用東機產業(股)製“Viscometer

TV-22”(E型黏度計)，將0.6g樣本以轉子No.0.8°(=48')×R24、範圍H、旋轉數5rpm、25°C之條件進行測定。

#### 【0050】

##### 4) 利用DSC所為之改性聚乙烯共聚物之熔點的測定

使用TA INSTRUMENTS公司製DSC Q2000，量秤改性聚乙烯共聚物樣本約5mg至密閉型鋁皿中，以10°C/min.之速度重複2次-50°C→200°C→-50°C之升溫冷卻循環。讀得在第2次升溫時所展現之吸熱峰部的最小值溫度作為熔點。

#### 【0051】

##### 5) 黏著劑組成物之保存安定性評價

將實施例、比較例所製備之黏著劑組成物以靜置狀態保存於20°C及15°C之保溫箱中。觀察放置24小時後溶液之外觀變化，結果係藉由如下列之基準來評價。

○：黏著劑組成物維持與製備時同等的流動性。

△：黏著劑組成物黏度增加但仍維持有流動性。

×：黏著劑組成物固化，無流動性。

#### 【0052】

##### 6) 對於聚乙烯基材之黏著性的評價-1(棋盤格剝離試驗)

使用#16E之線棒塗布實施例、比較例所獲得之黏著劑組成物於PALTEK(股)公司製2mm厚、25mm×100mm大小之高密度聚乙烯(HDPE)試驗片(密度：0.95g/cm<sup>3</sup>)及同樣大小之同公司製低密度聚乙烯(LDPE)試驗片(密度：0.92g/cm<sup>3</sup>)，使乾燥後之膜厚會成為10μm，以90°C之熱風乾燥機乾燥10分鐘。從乾燥機取出試驗片於室溫下放置1小時後，於塗裝面使用裁切刀以1mm間隔製作

100個棋盤格，於其上使用玻璃紙膠帶實施剝離(棋盤格剝離試驗)。計算剝離之格數，令全部剝離之情況為0/100，令全部都沒產生剝離之情況為100/100。結果表示於表2。

### 【0053】

#### 7) 對於LDPE聚乙烯基材黏著性之評價-2(薄膜90°剝離試驗)

使用#16E之線棒塗布實施例、比較例所獲得之黏著劑組成物於中川製袋加工(股)製之40 $\mu$ m厚LDPE薄膜(密度：0.92g/cm<sup>3</sup>)，使乾燥後之膜厚會成為10 $\mu$ m，以90°C之熱風乾燥機乾燥10分鐘。乾燥後，從薄膜切出2.5cm×10cm的條帶狀片10片，將塗布面彼此貼合，以90°C、3kgf/cm<sup>2</sup>壓力進行30秒熱封合，製作形成了1cm寬之熱封層的試驗片5片。將試驗片的前端夾於拉伸試驗機(Orientec公司製“RTM-100”)之夾頭並使用5kgf荷重元(load cell)，於25°C環境下，以50mm/分鐘的拉伸速度朝上下方向拉，實施90°剝離試驗。算出獲得之5個剝離強度的平均值，表示於表2。

### 【0054】

#### 實施例1

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之1L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- KERNEL(註冊商標) KJ640T

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 100份

- YS POLYSTAR(註冊商標) T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 50份

- MCH(甲基環己烷) 850份

冷卻後將溶液取出而獲得黏著劑組成物。測定固體成分濃度、改性聚乙烯共聚物樹脂及黏接賦予劑的含量，從其結果求得上述各成分之重量比率。與改性聚乙烯共聚物之熔點的測定值一起表示於表1。一併將依循上述評價測定方法而得之於25°C的溶液黏度、於20°C及15°C保存下之溶液(黏著劑組成物)的保存安定性、及HDPE及LDPE片棋盤格剝離與LDPE薄膜90°剝離試驗之評價結果表示於表2。

### 【0055】

#### 實施例2

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之1L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- REXPEARL ET350X

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 100份

- YS POLYSTAR T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 70份

- 甲苯 963份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

### 【0056】

#### 實施例3

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之2L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 100份

- YS POLYSTAR U130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 40份

- MCH(甲基環己烷) 793份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

### 【0057】

#### 實施例4

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之2L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 90份

- HARDLEN DX-526P(氯含有率26重量%)

(東洋紡(股)製氯化改性聚丙烯共聚物) 10份

- YS POLYSTAR T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 50份

- CH(環己烷) 765份

- 乙酸乙酯 85份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

### 【0058】

#### 實施例5

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之2L玻璃燒瓶，於80℃攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 90份

- L-MODU S400

(出光興產(股)製聚丙烯樹脂) 10份

- YS POLYSTAR T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 50份

- CH(環己烷) 765份

- 乙酸乙酯 85份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

### 【0059】

#### 實施例6

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之2L玻璃燒瓶，於80℃攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 100份

- HARDLEN DX-526P(氯含有率26重量%)

(東洋紡(股)製氯化改性聚丙烯共聚物) 10份

- CLEARON K100

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製氫化萘烯系黏接賦予劑) 50份

- CH(環己烷) 765份
- 乙酸丁酯 85份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

### 【0060】

#### 實施例7

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之2L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解，製備成黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯共聚物) 110份

- YS POLYSTAR T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 110份

- MCH(甲基環己烷) 780份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

### 【0061】

#### 比較例1

將實施例1之「KERNEL KJ640T」變更為「REXPEARL(註冊商標)ET330H」(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯樹脂熔點：86°C)，所獲得之黏著劑組成物的溶液特性表示於表1。如表1所示，獲得之黏著劑組成物因為在室溫下(25°C)係固化狀態，無法進行基材塗布而無法評價黏著性能。

### 【0062】

## 比較例2

將實施例1之「KERNEL KJ640T」變更為「REXPEARL ET720X」(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯樹脂熔點：98°C)，所獲得之黏著劑組成物的溶液特性表示於表1。如表1所示，獲得之黏著劑組成物因為在室溫下(25°C)係固化狀態，無法進行基材塗布而無法評價黏著性能。

## 【0063】

## 比較例3

將實施例1之「KERNEL KJ640T」變更為「NUCREL(註冊商標)N1560」(三井化學(股)製改性聚乙烯樹脂熔點：95°C)，所獲得之黏著劑組成物的溶液特性表示於表1。如表1所示，獲得之黏著劑組成物因為在室溫下(25°C)係固化狀態，無法進行基材塗布而無法評價黏著性能。

## 【0064】

## 比較例4

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之1L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解製備黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T(熔點：58°C)  
(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯樹脂) 150份
- MCH(甲基環己烷) 850份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

## 【0065】

## 比較例5

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之1L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解製備黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T(熔點：58°C)

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯樹脂) 100份

- YS POLYSTAR T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 20份

- MCH(甲基環己烷) 680份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

#### 【0066】

##### 比較例6

將以下之原料加入至具備溫度計、冷凝器、攪拌棒之1L玻璃燒瓶，於80°C攪拌1小時，將樹脂成分均勻溶解製備黏著劑組成物。

- KERNEL KJ640T(熔點：58°C)

(日本聚乙烯(股)製改性聚乙烯樹脂) 100份

- YS POLYSTAR T130

(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製萘烯苯酚系黏接賦予劑) 120份

- MCH(甲基環己烷) 1247份

冷卻後將溶液取出，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

#### 【0067】

##### 比較例7

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「YS RESIN SX-100」(YASUHARA CHEMICAL CO., LTD.製苯乙烯樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0068】**

比較例8

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「HARISTAR TF」(Harima Chemicals Group, Inc.製松香系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0069】**

比較例9

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「HARITACK SE10」(Harima Chemicals Group, Inc.製松香系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0070】**

比較例10

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「NEOTALL(註冊商標)125HK」(Harima Chemicals Group, Inc.製松香系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0071】**

比較例11

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「SUPER ESTER A-75」(荒川化學(股)製松香系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0072】**

比較例12

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「ESTER GUM H」(荒川化學(股)製松香系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0073】**

比較例13

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「ESTER GUM AA-L」(荒川化學(股)製松香系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0074】**

比較例14

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「ARKON(註冊商標)P-90」(荒川化學(股)製脂環族飽和烴系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

**【0075】**

比較例15

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「ARKON M-90」(荒川化學(股)製脂環族飽和烴系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

#### 【0076】

##### 比較例16

將實施例1之「YS POLYSTAR T130」變更為「PINECRYSTAL(註冊商標)KR-50M」(荒川化學(股)製松香金屬鹽系樹脂)，以與實施例1同樣的方式測定獲得之黏著劑組成物的溶液特性及對於聚乙烯基材的黏著性能，各別表示於表1、表2。

#### 【0077】

從表1、2可知，根據本發明可獲得各別對於低密度聚乙烯(LDPE)基材及高密度聚乙烯(HDPE)基材之黏著性優良且於低溫下之安定性優良的黏著劑組成物。

其中，比較例1~3係改性聚乙烯共聚物(A成分)之熔點超過80°C時的例子，比較例4~6係相對於A成分100重量份，B成分並非30~100重量份時的例子，比較例7~16係使用了萜烯系以外之黏接賦予劑作為B成分時的例子。

#### 【0078】

##### 【表1】

【表1】

黏著劑樹脂成分 實施例/比較例	改性聚乙稀共聚物(A成分);熔點(°C)	黏接賦予劑(B成分)	有機溶劑(C成分)	聚丙烯系樹脂(D成分)	組成重量比		A成分+B成分 +D成分 重量比率 wt%
					A成分/B成分/C成分/D成分		
實施例-1	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/5/85/0	15	
實施例-2	REXPEARL ET350X;73°C	YS POLYSTAR T130	甲苯	無	10/7/96/0	15	
實施例-3	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR U130	MCH	無	10/4/79/0	15	
實施例-4	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR T130	CH/乙酸乙酯;90/10	HARDLEN DX-526P	9/5/85/1	15	
實施例-5	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR T130	CH/乙酸乙酯;90/10	L-MODU S400	9/5/85/1	15	
實施例-6	KERNEL KJ640T;58°C	CLEARON K100	CH/乙酸丁酯;90/10	HARDLEN DX-526P	9/5/85/1	15	
實施例-7	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/8/64/0	22	
比較例-1	REXPEARL ET330H;86°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-2	REXPEARL ET720X;98°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-3	NUCREL N1560;90°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-4	KERNEL KJ640T;58°C	無	MCH	無	15/0/85/0	15	
比較例-5	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/2/68/0	15	
比較例-6	KERNEL KJ640T;58°C	YS POLYSTAR T130	MCH	無	10/12/125/0	15	
比較例-7	KERNEL KJ640T;58°C	YS RESIN SX-100	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-8	KERNEL KJ640T;58°C	HARISTAR TF	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-9	KERNEL KJ640T;58°C	HARITACK SE10	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-10	KERNEL KJ640T;58°C	NEOTALL 125HK	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-11	KERNEL KJ640T;58°C	SUPER ESTER A-75	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-12	KERNEL KJ640T;58°C	ESTER GUM H	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-13	KERNEL KJ640T;58°C	ESTER GUM AA-L	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-14	KERNEL KJ640T;58°C	ARKON P-90	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-15	KERNEL KJ640T;58°C	ARKON M-90	MCH	無	10/5/85/0	15	
比較例-16	KERNEL KJ640T;58°C	PINECRYSTAL KR-50M	MCH	無	10/5/85/0	15	

【0079】

【表2】

【表2】 評價項目 實施例/比較例	25°C 溶液黏度(mPa/s)	溶液保存安定性		HDPE片 棋盤格剝離試驗	LDPE片 棋盤格剝離試驗	LDPE薄膜 90°剝離強度(N/cm)
		20°C	15°C			
實施例-1	157	○	△	100/100	100/100	3.0
實施例-2	97	○	△	100/100	100/100	2.8
實施例-3	158	○	△	95/100	100/100	3.2
實施例-4	128	○	○	100/100	95/100	2.5
實施例-5	121	○	○	100/100	90/100	2.4
實施例-6	104	○	○	70/100	100/100	2.6
實施例-7	267	○	△	100/100	70/100	2.0
比較例-1	無法測定	×	×	無法評價	無法評價	無法評價
比較例-2	無法測定	×	×	無法評價	無法評價	無法評價
比較例-3	無法測定	×	×	無法評價	無法評價	無法評價
比較例-4	986	△	×	20/100	100/100	3.9
比較例-5	348	○	×	35/100	98/100	3.4
比較例-6	47	○	○	10/100	15/100	0.5
比較例-7	134	○	○	0/100	100/100	1.8
比較例-8	176	○	×	10/100	100/100	2.2
比較例-9	170	○	△	0/100	100/100	2.6
比較例-10	176	○	×	0/100	25/100	0.8
比較例-11	171	○	×	0/100	100/100	2.4
比較例-12	167	○	△	0/100	100/100	2.2
比較例-13	138	○	△	0/100	100/100	2.2
比較例-14	163	○	△	0/100	100/100	3.0
比較例-15	132	○	△	0/100	90/100	1.9
比較例-16	178	○	×	0/100	40/100	1.2

〔產業上利用性〕

**【0080】**

本發明之黏著劑組成物係於低溫下的保存安定性良好，對於聚烯烴系樹脂基材，尤其是對於聚乙烯系樹脂基材之黏著性優良，在對於此等基材之塗裝、印刷、黏著、塗布時之底漆、或塗料、印墨、塗布劑、黏著劑之用途中 useful。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種黏著劑組成物，包含熔點未達80°C之改性聚乙烯共聚物(A成分)、萘烯系黏接賦予劑(B成分)及有機溶劑(C成分)，相對於A成分100重量份，B成分為30~100重量份，且該A成分係選自於由乙烯- $\alpha$ -烯烴共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸烷酯共聚物、乙烯- $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸共聚物、及乙烯- $\alpha,\beta$ -不飽和羧酸酐共聚物構成之群組中之至少1種。

### 【第2項】

如申請專利範圍第1項之黏著劑組成物，其中，萘烯系黏接賦予劑(B成分)係萘烯苯酚樹脂。

### 【第3項】

如申請專利範圍第1或2項之黏著劑組成物，其中，有機溶劑(C成分)係脂環族烴化合物及/或芳香族烴化合物。

### 【第4項】

如申請專利範圍第1或2項之黏著劑組成物，其中，A成分及B成分在該A成分、B成分及C成分之總重量中所占之重量比率係20重量%以下。

### 【第5項】

如申請專利範圍第1或2項之黏著劑組成物，更包含聚丙烯系樹脂(D成分)，且D成分相對於該A成分100重量份未達15重量份。