

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5504949号
(P5504949)

(45) 発行日 平成26年5月28日 (2014. 5. 28)

(24) 登録日 平成26年3月28日 (2014. 3. 28)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 153/02 (2006. 01)

C O 9 J 153/02

C O 9 J 11/06 (2006. 01)

C O 9 J 11/06

C O 9 J 7/02 (2006. 01)

C O 9 J 7/02

Z

B 3 2 B 27/30 (2006. 01)

B 3 2 B 27/30

B

B 3 2 B 27/00 (2006. 01)

B 3 2 B 27/00

1 O 2

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-30390 (P2010-30390)
 (22) 出願日 平成22年2月15日 (2010. 2. 15)
 (65) 公開番号 特開2011-162747 (P2011-162747A)
 (43) 公開日 平成23年8月25日 (2011. 8. 25)
 審査請求日 平成24年10月1日 (2012. 10. 1)

(73) 特許権者 591004881
 東洋アドレ株式会社
 東京都中央区京橋二丁目7番19号
 (72) 発明者 赤木 太亮
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 アドレ株式会社内
 (72) 発明者 窪田 育夫
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 アドレ株式会社内
 (72) 発明者 安井 誠一郎
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 アドレ株式会社内
 (72) 発明者 小林 弘征
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 アドレ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホットメルト型粘着組成物及びそれを用いた積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレン系ブロック共重合物 (A)、粘着付与樹脂 (B) 及び可塑剤 (C) のみからなる
 ホットメルト型粘着組成物であって、

前記 (A) ~ (C) の合計 100 重量部中、(A) : (B) : (C) = 5 ~ 40 : 25
 ~ 60 : 20 ~ 50 (重量部) であり、

スチレン系ブロック共重合物 (A) は、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重
 合物の水素添加物、スチレン - イソブレン - スチレンブロック共重合物の水素添加物及び
 スチレン - ブタジエン - イソブレン - スチレンブロック共重合物の水素添加物からなる群
 より選ばれる少なくとも 1 種であり、

粘着付与樹脂 (B) は、ホットメルト型粘着組成物 100 重量部中 5 重量部以上の割合
 を占める軟化点が 85 ~ 140 のスチレン樹脂と、石油系樹脂及び / 又はテルペン系樹
 脂とを含み、

可塑剤 (C) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算重
 量平均分子量が 700 ~ 10000 である、

ことを特徴とするホットメルト型粘着組成物。

【請求項 2】

160 における粘度が 5000 ~ 25000 mPa・s であることを特徴とする請求
 項 1 記載のホットメルト型粘着組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のホットメルト型粘着組成物から形成される粘着層が、シート状基材の片面もしくは両面に積層されてなる積層体。

【請求項 4】

粘着層の厚さが $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 3 記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホットメルト型粘着組成物及び該ホットメルト型粘着組成物を用いた積層体に関する。詳しくは、本発明は低温から高温まで幅広い温度領域で粘着力を発現し、かつ可塑剤のブリードによる汚染、べた付きがないホットメルト型粘着組成物及び該ホットメルト型粘着組成物を用いた積層体に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

ホットメルト型粘着組成物は、溶剤不含の粘着剤であり、加熱されて熔融した状態で接着すべき基材に塗布され、そして固化後に粘着作用を発揮するものである。乾燥不要等の多彩な利点から、ホットメルト型粘着組成物は、慣用の溶剤に基づく接着剤に対する経済的かつ環境に優しい代替品として、特にラベル、包装、家具、繊維材料及び履き物など工業的に益々使用されつつある。

【0003】

20

一般的なホットメルト型粘着組成物は、低温下もしくは高温下で粘着作用を発揮することができない場合や、温度の影響によりホットメルト型粘着組成物に含まれる可塑剤のブリードが起こる場合がある。

【0004】

そこで、温度の影響により可塑剤のブリードが起こりにくい粘着組成物として、スチレン系トリブロック共重合体とスチレン系ランダム共重合体を含有する粘着剤組成物が知られている（特許文献 1 参照）。

【0005】

また、スチレン系ブロック共重合体にビニルピフェニルオリゴマー又はフェノール変性、カテコール変性ビニルピフェニルオリゴマーを粘着付与樹脂として用いた粘着剤組成物が知られている（特許文献 2 参照）。

30

【0006】

また、アクリル系重合体を用いて紫外線照射により硬化する粘着剤組成物が知られている（特許文献 3 参照）。

【0007】

また、スチレン系熱可塑性エラストマー、粘着付与樹脂及び可塑剤からなる粘着組成物が知られている（特許文献 4 参照）。

【0008】

特許文献 1 に記載されている粘着剤組成物は、常温、高温領域でも高い粘着作用を発揮しているが、低温領域で粘着力を発現しなかったため、使用する際に温度条件の調整が必要になるうえ、 160°C での熔融粘度が $100000 \sim 200000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であるため、ロールコーターによる塗工は困難を極める。

40

【0009】

特許文献 2 に記載されている粘着剤組成物は、広範囲の温度領域で優れた粘着力を示しているが、粘着力が経時で減少する傾向にある。

【0010】

特許文献 3 に記載されている粘着剤組成物は、広範囲の温度領域で優れた粘着力を示しており、可塑剤のブリードが起こりにくい、紫外線照射する工程が必要となるうえ、粘着剤組成物を塗工する基材が限定されてしまう。

【0011】

50

特許文献 4 に記載されている粘着剤組成物は、広範囲の温度領域で優れた粘着力を示しており、可塑剤のブリードが起こりにくいが、180 での熔融粘度が8000～30000 mPa・s であるため、粘着剤組成物の加熱による劣化を考慮しなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献 1】特開 2003 - 064337 号公報

【特許文献 2】特開 2003 - 119445 号公報

【特許文献 3】特開 2002 - 088323 号公報

【特許文献 4】特開 2006 - 143870 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明の目的は、低温から高温までの幅広い温度領域で優れた粘着力を発現し、かつ可塑剤のブリードによる汚染、べた付きがないホットメルト型粘着組成物及び該ホットメルト型粘着組成物を用いた積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、上記課題を解決するため、鋭意検討した結果、本発明に達した。

即ち、本発明は、

20

スチレン系ブロック共重合物 (A)、粘着付与樹脂 (B) 及び可塑剤 (C) のみからなるホットメルト型粘着組成物であって、

前記 (A) ～ (C) の合計 100 重量部中、(A) : (B) : (C) = 5 ～ 40 : 25 ～ 60 : 20 ～ 50 (重量部) であり、

スチレン系ブロック共重合物 (A) は、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合物の水素添加物、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合物の水素添加物及びスチレン - ブタジエン - イソプレン - スチレンブロック共重合物の水素添加物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であり、

粘着付与樹脂 (B) は、ホットメルト型粘着組成物 100 重量部中 5 重量部以上の割合を占める軟化点が 85 ～ 140 のスチレン樹脂と、石油系樹脂及び / 又はテルペン系樹脂とを含み、

30

可塑剤 (C) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算重量平均分子量が 700 ～ 10000 である、

ことを特徴とするホットメルト型粘着組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、160 における粘度が 5000 ～ 25000 mPa・s であることを特徴とする上記ホットメルト型粘着組成物に関する。

【0016】

また、本発明は、上記ホットメルト型粘着組成物から形成される粘着層が、シート状基材の片面もしくは両面に積層されてなる積層体に関する。

40

【0017】

また、本発明は、粘着層の厚さが 1 ～ 500 μm であることを特徴とする上記積層体に関する。

【発明の効果】

【0018】

本発明により、低温から高温までの幅広い温度領域で優れた粘着力を発現し、かつ可塑剤のブリードによる汚染、べた付きがないホットメルト型粘着組成物及び該ホットメルト型粘着組成物を用いた積層体を提供できるようになった。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 1 9 】

本発明のホットメルト型粘着組成物について説明する。

本発明のホットメルト型粘着組成物は、後述するスチレン系ブロック共重合物（Ａ）、粘着付与樹脂（Ｂ）、可塑剤（Ｃ）、必要に応じてその他の添加剤を配合してなる。

【 0 0 2 0 】

本発明に用いられるホットメルト型粘着組成物を構成するスチレン系ブロック共重合物（Ａ）は、スチレン - ブタジエン - スチレンブロック共重合物の水素添加物（以下、「ＳＥＢＳ」とも略記する）、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合物の水素添加物（以下、「ＳＥＰＳ」とも略記する）およびスチレン - ブタジエン - イソプレン - スチレンブロック共重合物の水素添加物（以下、「ＳＥＥＰＳ」とも略記する）からなる群より選ばれる少なくとも１種である。

10

また、上記共重合物は、カルボキシル変性されたものであってもよく、さらには、上記共重合物中のスチレンブロックは、スチレンと、 - メチルスチレン等のその他の芳香族系ビニル化合物との共重合体を含んでいてもよい。

これらは、溶融時の耐熱性に優れているので好ましい。

スチレン系ブロック共重合体（Ａ）は、単独で用いられても、２種類以上が併用されてもよい。

【 0 0 2 1 】

本発明のホットメルト型粘着組成物を構成するスチレン系ブロック共重合物（Ａ）、粘着付与樹脂（Ｂ）、及び可塑剤（Ｃ）の合計を１００重量部としたとき、スチレン系ブロック共重合物（Ａ）の配合量は５～４０重量部である。好ましくは１０～３５重量部である。スチレン系ブロック共重合物（Ａ）の配合量が５重量部未満であると、得られるホットメルト型粘着組成物の凝集力が低下する傾向にある。スチレン系ブロック共重合物（Ａ）の配合量が４０重量部を超えると、混練加工による製造が困難になる恐れがある。

20

【 0 0 2 2 】

スチレン系ブロック共重合物（Ａ）の市販品としては、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６３３」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６４１」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６４２」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６４３」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６５０」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６５１」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６５２」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６５４」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１６５７」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１７０１」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１７２６」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　Ｇ－１７３０」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　ＦＧ－１９０１」（クレイトン社ポリマー・ジャパン製）、商品名「Ｋｒａｔｏｎ　ＦＧ－１９２４」（クレイトンポリマー・ジャパン社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－１００１」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－１０２０」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２００２」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２００４」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２００５」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２００６」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２００７」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２０６３」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－２１０４」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－４０３３」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－４０４４」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－４０５５」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－４０７７」、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－４０９９」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－８００４」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－８００６」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－８００７」（クラレ社製）、商品名「Ｓｅｐｔｏｎ　Ｓ－８０４４」（クラレ社製）、商品名「Ｔｕｆ

30

40

50

t e c H 1 0 4 1」(旭化成社製)、商品名「T u f t e c H 1 0 6 5」(旭化成社製)、商品名「T u f t e c H 1 0 8 5」(旭化成社製)、商品名「T u f t e c H 1 2 8 5」(旭化成社製)、商品名「T A I P O L S E B S - 6 1 5 0」(T S R C社製)、商品名「T A I P O L S E B S - 6 1 5 1」(T S R C社製)、商品名「T A I P O L S E B S - 6 1 5 2 H」(T S R C社製)、商品名「T A I P O L S E B S - 6 1 5 4」(T S R C社製)等を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明に用いられるホットメルト型粘着組成物を構成する粘着付与剤(B)は、ホットメルト型粘着組成物 1 0 0 重量部中 5 重量部以上の割合を占める軟化点が 8 5 ~ 1 4 0 のスチレン樹脂と、石油系樹脂及び/又はテルペン系樹脂とを含むものであり、これは、

10

高温下および常温下における粘着力の優れたバランスをもたらす。

また、スチレン樹脂の量は、ホットメルト型粘着組成物 1 0 0 重量部中、好ましくは 3 0 重量部以下である。

【 0 0 2 4 】

粘着付与樹脂(B)を構成する石油系樹脂及び/又はテルペン系樹脂の軟化点は、9 0 ~ 1 5 0 であることが好ましい。軟化点が 9 0 未満であると、可塑剤のブリードが生じることがある。軟化点が 1 5 0 を超えると、低温でタックが消失してしまうことがある。

本発明における軟化点とは、JIS K 6 8 6 3 に規定される方法により求められる温度である。すなわち、規定の環に充填し 1 2 時間以上静置させた樹脂を、熱媒体中に入れて規定の球を置き一定の割合で熱媒体の温度を上昇させたとき、樹脂の軟化により球が沈み環台の底板に触れたときの温度である。

20

【 0 0 2 5 】

本発明におけるスチレン樹脂とはスチレン或いはスチレン誘導体を重合又は共重合してなる樹脂である。

粘着付与樹脂(B)を構成するスチレン樹脂の市販品としては、商品名「クリスタレックス 1 1 2 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「クリスタレックス 3 0 8 5」(イーストマンケミカル社製)、商品名「クリスタレックス 3 1 0 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「クリスタレックス 5 1 4 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「クリスタレックス F 1 0 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「プラストリン 2 4 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「プラストリン 2 9 0」(イーストマンケミカル社製)等を挙げることができる。

30

【 0 0 2 6 】

本発明における石油系樹脂とはナフサを原料として製造される樹脂であり、テルペン系樹脂とは松脂などの成分を原料とした植物成分のみからなる樹脂である。

粘着付与樹脂(B)を構成する石油系樹脂及び/又はテルペン系樹脂の市販品としては、商品名「アルコン P - 9 0」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン P - 1 0 0」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン P - 1 1 5」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン P - 1 2 5」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン P - 1 4 0」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン M - 9 0」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン M - 1 0 0」(荒川化学工業社製)、商品名「アルコン M - 1 3 5」(荒川化学工業社製)、商品名「アイマープ P - 1 0 0」(出光興産社製)、商品名「アイマープ P - 1 2 0」(出光興産社製)、商品名「クリアロン P - 1 0 5」(ヤスハラケミカル社製)、商品名「クリアロン M - 1 0 5」(ヤスハラケミカル社製)、商品名「リガライト R 1 0 9 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「リガライト R 1 1 0 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「リガライト R 1 1 2 5」(イーストマンケミカル社製)、商品名「リガライト R 5 1 0 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「リガライト R 6 1 0 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「リガライト R 7 1 0 0」(イーストマンケミカル社製)、商品名「イーストタック C - 1 0 0 W」(イーストマンケミカル社製)、商品名「イーストタック C - 1 0 0 L」(イーストマンケミカル社製)、商品名

40

50

「イーストタック C - 100R」(イーストマンケミカル社製)、商品名「イーストタック C - 115W」(イーストマンケミカル社製)、商品名「イーストタック C - 115R」(イーストマンケミカル社製)、商品名「イーストタック C - 130L」(イーストマンケミカル社製)、商品名「イーストタック C - 130W」(イーストマンケミカル社製)、商品名「ピコタック 8095」(イーストマンケミカル社製)、商品名「ピコタック 1095」(イーストマンケミカル社製)、商品名「ピコタック 1098」(イーストマンケミカル社製)、商品名「ピコタック 1100」(イーストマンケミカル社製)、等を挙げることができる。

【0027】

本発明のホットメルト型粘着組成物を構成するスチレン系ブロック共重合物(A)、粘着付与樹脂(B)、及び可塑剤(C)の合計を100重量部としたとき、粘着付与樹脂(B)の配合量は25~60重量部である。好ましくは30~55重量部である。粘着付与樹脂(B)の配合量が25重量部未満であると、粘着性が低下することがある。粘着付与樹脂(B)の配合量が60重量部を超えると、低温領域でタックが消失してしまうことがある。

10

【0028】

本発明に用いられるホットメルト型粘着組成物を構成する可塑剤(C)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(以下、「GPC」とも略記する)によるポリスチレン換算重量平均分子量は700~10000である。好ましくは1000~9000である。可塑剤(C)の重量平均分子量が700未満であると、ブリードが起こる傾向にある。可塑剤(C)の重量平均分子量が10000を超えてしまうと、熔融時の流動性が低下する傾向にある。

20

可塑剤の種類としては、パラフィン成分が60重量%以上を占めるパラフィン系鉱物油軟化剤、流動パラフィン、ポリブテン等が挙げられる。好ましくはパラフィン系鉱物油軟化剤が挙げられる。

【0029】

可塑剤(C)の市販品としては、商品名「ダイアナプロセス PW-90」(出光興産社製)、商品名「ダイアナプロセス PS-90」(出光興産社製)、商品名「ダイアナプロセス PW-380」(出光興産社製)、商品名「イデミツポリブテン 100R」(出光興産社製)、商品名「イデミツポリブテン 2000H」(出光興産社製)等を挙げることができる。

30

【0030】

本発明のホットメルト型粘着組成物を構成するスチレン系ブロック共重合物(A)、粘着付与樹脂(B)、及び可塑剤(C)の合計を100重量部としたとき、可塑剤(C)の配合量は20~50重量部である。好ましくは25~45重量部である。可塑剤(C)の配合量が20重量部未満であると、熔融時の流動性が低下する傾向にある。可塑剤(C)の配合量が50重量部を超えると、柔軟性が損なわれ、ゴム弾性が低下する傾向にある。

【0031】

本発明のホットメルト型粘着組成物には、発明の目的を損なわない範囲で酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤などの添加剤が添加されてもよい。

40

【0032】

上記酸化防止剤としては、特に限定されず、ペンタエリスリトールテトラキス[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]、オクタデシル-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、ジエチル[3,5-ビス(オクチオチルメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-t-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート、トリス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト等が挙げられる。

【0033】

上記紫外線吸収剤としては、特に限定されず、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベン

50

ゾトリアゾール系等の通常使用されるものが挙げられる。

【0034】

上記光安定剤としては、特に限定されず、ヒンダードアミン系等の通常使用されるものが挙げられる。

【0035】

上記シランカップリング剤としては、特に限定されず、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0036】

本発明の目的を損なわない範囲で添加できる酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤等の添加剤の添加量は、ホットメルト型粘着組成物100重量%中、3重量%以下であることが好ましい。3重量%を超えるとブリードすることがある。

【0037】

本発明のホットメルト型粘着組成物を製造する方法としては、特に限定されず、ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、攪拌機を備えた溶融釜、一軸又は二軸の押し出し機を用いて加熱混合するホットメルト法、適当な溶剤に溶解する溶剤法など、いずれの方法も用いることができるが、ホットメルト法が環境への影響が小さいため好ましい。

【0038】

本発明のホットメルト型粘着組成物は、過剰な熱を与えることにより起こる劣化を防ぐために150～160℃で塗工することができ、また、低粘度での塗工が要求されるロールや溶融させる際の攪拌機を備えた溶融釜にも対応できる。そのような観点から、本発明のホットメルト粘着組成物は、160℃における粘度が5000～25000 mPa・sであることが好ましい。

160℃における粘度が5000 mPa・sを下回る組成物である場合、塗布量を多くした場合に液垂れが発生する可能性がある。

【0039】

本発明のホットメルト型粘着組成物は、加熱溶融したものを、或いはその溶液を、紙、樹脂等のシート状基材に通常用いられる塗工機又はホットメルト塗工機を用いて均一の厚さで塗布し、必要に応じて加熱、冷却することによって、粘着層を形成することができ、粘着層が積層された各種積層体を得ることができる。

【0040】

また、後述する離型性シート上に粘着層を設けた後、当該粘着層とシート状基材とを貼り合わせることにしても、本発明の積層体を得ることができる。

【0041】

本発明のホットメルト型粘着組成物は、耐熱性に優れており、高温における溶融温度でも溶融粘度の経時変化が小さいため、ホットメルト型粘着組成物として好適に使用することができる。また、粘着層の形成にあたっては、粘着組成物を加熱溶融し、基材上に塗布することが好ましい。

【0042】

次に本発明の積層体について説明する。

本発明の積層体の基本的構成は、「シート状基材/粘着層/離型性シート」のような片面積層体、或いは「離型性シート/粘着層/シート状基材/粘着層/離型性シート」のような両面積層体である。使用時に離型性シートが剥がされ、粘着層が被着体に貼付される。

【0043】

10

20

30

40

50

シート状基材の素材としては、特に制限はなく使用することができる。樹脂シートとしては、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ビニル系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ポリイミド系樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポオリノルボルネン等のポリオレフィン系樹脂などの単層或いは積層体がある。その他、不織布、織布、布、紙、ガラス、金属箔、金属メッシュ等とこれらを含む複合物が挙げられる。また、必要に応じて、シートの表面にコロナ放電処理、プラズマ処理、ブラスト処理、ケミカルエッチング処理などの易接着処理、帯電防止処理、着色処理などを施してもよい。

【0044】

10

これらシート状基材の厚みには特に制限はないが、作業性から1～500 μmが好ましい。

【0045】

粘着層の厚さは、好ましくは1～500 μm、より好ましくは5～300 μmである。1 μm未満では粘着力を発現することが難しい。500 μmを超えても特に要求特性の向上は期待できない場合が多い。

【0046】

粘着層は、必要に応じて、離型性シート等と貼り合わせて用いることができる。離型性シートとしては、その表面に離型処理を施されていれば特に制限はなく、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリノルボルネン等のポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、アクリル系樹脂等からなるシートを基材とするものが挙げられる。

20

【0047】

本発明の積層体は、粘着層が、シート状基材と離型性シートとの間、あるいは、シート状基材とシート状基材との間に挟持された構成のいずれであってもよいが、シート状基材と離型性シートとの間に挟持されていることが好ましい。

【実施例】

【0048】

以下、本発明を実施例により具体的かつ詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の一態様に過ぎず、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

30

なお、例中、「部」とあるのは「重量部」を、「%」とあるのは「重量%」をそれぞれ表すものとする。

本発明におけるGPCによる重量平均分子量とは、ゲル状の粒子を充填したカラムに希薄な樹脂の溶液を流し、分子の大きさによって流出するまでの異なる時間を測定することにより得られる、ポリスチレン換算された重量平均分子量である。

具体的な測定条件は、以下の通りである。

装置：島津製作所社製 Prominence

カラム：TOSOH製 TSKgel GMH ×2本連結

検出器：RID-10A

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

40

カラム温度：40

流速：1 mL / 分

【0049】

（製造例1～15）

表1に示した部数で、攪拌機を備えたニーダーにスチレン系ブロック共重合物（A）、粘着付与樹脂（B）、可塑剤（C）、必要に応じて（A）、（B）、（C）以外のその他の成分を添加し、160 で3時間攪拌し、ホットメルト型粘着組成物を得た。

【0050】

【表 1】

表 1

実施例	製造例	スチレン系ブロック 共重合物(A)		粘着付与樹脂(B)－1		粘着付与樹脂(B)－2		可塑剤(C)		(A)、(B)、(C)以外 のその他1	
		種類	重量	種類	重量	種類	重量	種類	重量	種類	重量
実施例1	製造例1	Kraton G-1650	20	クリスタレックス 1120	20	アルコン P-100	20	イデミツポリブテン 100R	40	—	—
実施例2	製造例2	TAIPOL SEBS-6150	10	クリスタレックス 1120	25	クリアロン M-115	15	イデミツポリブテン 100R	50	—	—
実施例3	製造例3	TAIPOL SEBS-6150	15	プラストリン 240	30	リガライト R1090	30	イデミツポリブテン 100R	25	—	—
実施例4	製造例4	TAIPOL SEBS-6150	20	クリスタレックス 3085	10	クリアロン P-90	40	イデミツポリブテン 100R	30	—	—
実施例5	製造例5	Septon S-4033	20	クリスタレックス F100	25	アルコン M-100	25	ダイアナプロセス PS-90	30	—	—
実施例6	製造例6	TAIPOL SEBS-6152H	25	クリスタレックス 3100	10	ピコタック 8095	25	イデミツポリブテン 2000H	40	イルガノックス1010	1
実施例7	製造例7	Septon S-1020	20	プラストリン 290	5	アイマーブP-100	30	ダイアナプロセス PW-380	45	—	—
実施例8	製造例8	Kraton G-1657	40	クリスタレックス 1120	10	アイマーブP-120	15	ダイアナプロセス PW-90	35	—	—
比較例1	製造例9	Quintac 3433N	25	クリスタレックス F100	20	イーストタック C-115W	20	イデミツポリブテン 2000H	35	—	—
比較例2	製造例10	Tuftec H1085	30	プラストリン 240	10	クリアロン P-115	10	イデミツポリブテン 100R	50	—	—
比較例3	製造例11	Kraton G-1657	20	—	—	アルコンP-110	50	ダイアナプロセス PW-380	30	—	—
比較例4	製造例12	Kraton G-1652	25	クリスタレックス 5140	25	アルコン M-100	25	ダイアナプロセス PW-32	25	—	—
比較例5	製造例13	TAIPOL SEBS-6150	15	プラストリン 290	20	リカタック F-105	10	ダイアナプロセス PW-380	55	—	—
比較例6	製造例14	Kraton G-1650	3	クリスタレックス F100	25	イーストタック C-115W	30	イデミツポリブテン 2000H	42	—	—
比較例7	製造例15	Kraton D-1161	45	—	—	アルコン P-100	55	—	—	—	—

表1に記載のスチレン系ブロック共重合物(A)の略号を以下に示す。

K r a t o n G - 1 6 5 0 : クレイトンポリマー・ジャパン社製「K r a t o n G - 1 6 5 0」、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、重量平均分子量 1 0 7 0 0 0、スチレン含量 3 0 %

K r a t o n G - 1 6 5 2 : クレイトンポリマー・ジャパン社製「K r a t o n G - 1 6 5 2」、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、重量平均分子量 7 9 0 0 0、スチレン含量 3 0 %

K r a t o n G - 1 6 5 7 : クレイトンポリマー・ジャパン社製「K r a t o n G - 1 6 5 7」、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、重量平均分子量 1 5 0 0 0 0、スチレン含量 1 5 %

K r a t o n D - 1 1 6 1 : クレイトンポリマー・ジャパン社製「K r a t o n D - 1 1 6 1」、スチレン - イソブレン - スチレン共重合体、重量平均分子量 1 5 0 0 0 0、スチレン含量 1 7 %

T A I P O L S E B S - 6 1 5 0 : T S R C 社製「T A I P O L S E B S - 6 1 5 0」、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、重量平均分子量 1 1 0 0 0 0、スチレン含量 2 9 %

T A I P O L S E B S - 6 1 5 2 H : T S R C 社製「T A I P O L S E B S - 6 1 5 2 H」、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、重量平均分子量 8 0 0 0 0、スチレン含量 2 9 %

S e p t o n S - 1 0 2 0 : クラレ社製「S e p t o n S - 1 0 2 0」、スチレン - エチレン / プロピレン - スチレン共重合体 (S E P S)、重量平均分子量 8 5 0 0 0、スチレン含量 1 3 %

S e p t o n S - 4 0 3 3 : クラレ社製「S e p t o n S - 4 0 3 3」、スチレン - エチレン / エチレン / プロピレン - スチレン共重合体 (S E E P S)、重量平均分子量 9 5 0 0 0、スチレン含量 3 0 %

T u f t e c H 1 0 8 5 : 旭化成社製「T u f t e c H 1 0 8 5」、スチレン - エチレン / ブチレン - スチレン共重合体 (S E B S)、重量平均分子量 1 5 0 0 0 0、スチレン含量 2 0 %

Q u i n t a c 3 4 3 3 N : 日本ゼオン社製「Q u i n t a c 3 4 3 3 N」、スチレン - イソブレン - スチレン共重合体、重量平均分子量 1 7 1 0 0 0、スチレン含量 1 6 %

【 0 0 5 2 】

表1に記載の粘着付与樹脂(B)の略号を以下に示す。

クリスタレックス 1 1 2 0 : イーストマンケミカル社製「クリスタレックス 1 1 2 0」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 1 2 0

クリスタレックス 3 0 8 5 : イーストマンケミカル社製「クリスタレックス 3 0 8 5」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 8 5

クリスタレックス 3 1 0 0 : イーストマンケミカル社製「クリスタレックス 3 1 0 0」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 1 0 0

クリスタレックス 5 1 4 0 : イーストマンケミカル社製「クリスタレックス 5 1 4 0」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 1 4 0

クリスタレックス F 1 0 0 : イーストマンケミカル社製「クリスタレックス F 1 0 0」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 1 0 0

ブラストリン 2 4 0 : イーストマンケミカル社製「ブラストリン 2 4 0」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 1 2 0

ブラストリン 2 9 0 : イーストマンケミカル社製「ブラストリン 2 9 0」、 - メチルスチレンとスチレンの共重合体、軟化点 1 4 0

アイマーブ P - 1 0 0 : 出光石油化学社製「アイマーブ P - 1 0 0」、完全水添石油樹脂、軟化点 1 0 0

アイマーブ P - 1 2 0 : 出光石油化学社製「アイマーブ P - 1 2 0」、完全水添石油樹脂、軟化点 1 2 0

アルコン P - 1 0 0 : 荒川化学工業社製「アルコン P - 1 0 0」、完全水添石油樹脂、軟化点 1 0 0

アルコン P - 1 1 0 : 荒川化学工業社製「アルコン P - 1 1 0」、完全水添石油樹脂、軟化点 1 1 0

アルコン M - 1 0 0 : 荒川化学工業社製「アルコン M - 1 0 0」、部分水添石油樹脂、軟化点 1 0 0

リカタック F - 1 0 5 : 理化ファインテック社製「リカタック F - 1 0 5」、完全水添グリセリンエステルロジン樹脂、軟化点 1 0 5

クリアロン P - 9 0 : ヤスハラケミカル社製「クリアロン P - 9 0」、完全水添テルペン樹脂、軟化点 9 0

10

クリアロン P - 1 1 5 : ヤスハラケミカル社製「クリアロン P - 1 1 5」、完全水添テルペン樹脂、軟化点 1 1 5

クリアロン M - 1 1 5 : ヤスハラケミカル社製「クリアロン M - 1 1 5」、部分水添テルペン樹脂、軟化点 1 1 5

リガライト R - 1 0 9 0 : イーストマンケミカル社製「リガライト R - 1 0 9 0」、完全水添石油樹脂、軟化点 9 0

イーストタック C - 1 1 5 W : イーストマンケミカル社製「イーストタック C - 1 1 5 W」、完全水添石油樹脂、軟化点 1 1 5

ピコタック 8 0 9 5 : イーストマンケミカル社製「ピコタック 8 0 9 5」、部分水添石油樹脂、軟化点 9 5

20

【 0 0 5 3 】

表 1 に記載の可塑剤 (C) の略号を以下に示す。

ダイアナプロセス PW - 3 2 : 出光興産社製「ダイアナプロセス PW - 3 2」、重量平均分子量 5 0 0

ダイアナプロセス PW - 9 0 : 出光興産社製「ダイアナプロセス PW - 9 0」、重量平均分子量 7 5 0

ダイアナプロセス PS - 9 0 : 出光興産社製「ダイアナプロセス PS - 9 0」、重量平均分子量 7 5 0

ダイアナプロセス PW - 3 8 0 : 出光興産社製「ダイアナプロセス PW - 3 8 0」、重量平均分子量 1 2 0 0

30

イデミツポリブテン 1 0 0 R : 出光興産社製「イデミツポリブテン 1 0 0 R」、重量平均分子量 1 8 0 0

イデミツポリブテン 2 0 0 0 H : 出光興産社製「イデミツポリブテン 2 0 0 0 H」、重量平均分子量 8 0 0 0

【 0 0 5 4 】

表 1 に記載のその他の成分の略号を以下に示す。

イルガノックス 1 0 1 0 : チバ・ジャパン社製「イルガノックス 1 0 1 0」、酸化防止剤、ペンタエリスリトールテトラキス[3 - (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート

【 0 0 5 5 】

40

(実施例 1 ~ 8 、 比較例 1 ~ 7)

上記製造例 1 ~ 1 5 で得られたホットメルト型粘着組成物をロールコーターにより、基材としての P E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルム上に厚さが 2 5 μ m になるように、1 6 0 に加熱して塗工して粘着層を形成し、さらに離型性シートを貼り合せて、「離型性シート / 粘着層 / P E T フィルム」という構成の積層体を得た。これを積層体 (1) とする。

【 0 0 5 6 】

[塗工適性]

ホットメルト型粘着組成物を溶融し、B 型粘度計を用いて 1 6 0 で粘度を測定した。

[判定基準]

50

- ：粘度が $5000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上 $15000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下だった。
- ：粘度が $15000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超え、 $25000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下だった。
- ×：粘度が $25000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ を超える値だった。
- 、 を使用可能と判断する。

【0057】

[オイルブリード]

A4サイズに切り取った積層体(1)を用意し、23、相対湿度50%雰囲気下で、離型性シートを剥離した後、2kgのゴムローラを1往復させることで軟質ポリエチレンフィルムに粘着層を圧着した。23、相対湿度50%雰囲気下で1時間静置後、50のオープン中に24時間放置し、軟質ポリエチレンフィルムの状態を評価した。

10

[判定基準]

- ：特に変化なかった。
- ：軟質ポリエチレンフィルムが軟らかくなり、伸長している。
- ×：軟質ポリエチレンフィルムが伸長し、粘着層との間に空気が入っている。
- 、 を使用可能と判断する。

【0058】

[耐熱性]

ホットメルト型粘着組成物を160 雰囲気下に24時間静置した。その前後のYI値を測定し、その差分を算出した。

[判定基準]

20

- ：YI値の変化が+1.0以下だった。
- ：YI値の変化が+1.0を超え、+3.0以下だった。
- ×：YI値の変化が+3.0を超える値だった。
- 、 を使用可能と判断する。

【0059】

[粘着力バランス]

長さ10cm、幅2.5cmに切り取った積層体(1)を用意し、-10、23、50の各雰囲気下で、離型性シートを剥離した後、2kgのゴムローラを1往復させることでステンレス板に粘着層を圧着した。各々の雰囲気下に1時間静置後、引張試験機にて、速度300mm/分で、180度方向に引き剥がし、粘着力を測定した。

30

[判定基準]

- ：全ての温度雰囲気下で $5.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上だった。
- ：全ての温度雰囲気下で $2.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 以上 $5.0 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 未満だった。
- ×：いずれかの温度雰囲気下で $2.5 \text{ N} / 25 \text{ mm}$ 未満だった。
- 、 を使用可能と判断する。

【0060】

【表 2】

表2

実施例	塗工適性	オイルブリード	耐熱性	粘着カバランス
実施例1	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎	◎	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎	○
実施例4	◎	◎	◎	○
実施例5	◎	○	◎	◎
実施例6	◎	◎	◎	◎
実施例7	◎	○	◎	◎
実施例8	○	○	◎	◎
比較例1	◎	○	×	○
比較例2	○	○	◎	×
比較例3	◎	○	◎	×
比較例4	◎	×	◎	◎
比較例5	◎	×	◎	◎
比較例6	×	×	×	×
比較例7	×	◎	×	×

10

【産業上の利用可能性】

20

【0061】

以上説明したとおり、本発明により、低温から高温までの幅広い温度領域で優れた粘着力を発現し、かつ可塑剤のブリードによる汚染、べた付きがないホットメルト型粘着組成物及び該ホットメルト型粘着組成物を用いた積層体を作製することができる。その特性として、滑り止め性、耐可塑剤性、耐熱性、耐湿熱性などが挙げられる。近年の環境への取り組みを考えると、要求特性はますます厳しくなっていくものと考えられる。そこで、本発明のホットメルト型粘着組成物は、上記の特性を発揮できるため、さらに有用になると考えられる。

また、本発明のホットメルト型粘着組成物は、一般ラベル、シールその他、塗料、弾性壁材、塗膜防水材、床材、粘着付与樹脂、接着剤、積層構造体用接着剤、シーリング剤、成形材料、表面改質用コーティング剤、バインダー（磁気記録媒体、インキバインダー、鋳物バインダー、焼成レンガバインダー、グラフト材、マイクロカプセル、グラスファイバーサイジング用等）、ウレタンフォーム（硬質、半硬質、軟質）、ウレタンRIM、UV・EB硬化樹脂、ハイソリッド塗料、熱硬化型エラストマー、マイクロセルラー、繊維加工剤、可塑剤、吸音材料、制振材料、界面活性剤、ゲルコート剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用耐衝撃性付与剤、インキ用樹脂、シート（ラミネート接着剤、保護シート等）、合わせガラス用樹脂、反応性希釈剤、各種成形材料、弾性繊維、人工皮革、合成皮革等の原料として、また、各種樹脂添加剤及びその原料等としても非常に有用に使用できる。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/00 M

審査官 磯貝 香苗

(56)参考文献 特開2003-292919(JP,A)
特開2002-356665(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0