

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5378226号
(P5378226)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 9 J 153/02 (2006.01)

C O 9 J 153/02

C O 9 J 123/08 (2006.01)

C O 9 J 123/08

C O 9 J 201/00 (2006.01)

C O 9 J 201/00

C O 9 J 11/06 (2006.01)

C O 9 J 11/06

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

D

請求項の数 14 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2009-536682 (P2009-536682)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月13日 (2007.9.13)
 (65) 公表番号 特表2010-509474 (P2010-509474A)
 (43) 公表日 平成22年3月25日 (2010.3.25)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/059627
 (87) 国際公開番号 W02008/058781
 (87) 国際公開日 平成20年5月22日 (2008.5.22)
 審査請求日 平成22年9月13日 (2010.9.13)
 (31) 優先権主張番号 102006054196.0
 (32) 優先日 平成18年11月15日 (2006.11.15)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 391008825
 ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウ
 ント・コムパニー・コマンディットゲゼル
 シャフト・アウフ・アクチェン
 Henkel AG & Co. KGa
 A
 ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘ
 ンケルシュトラッセ 67
 Henkelstrasse 67, D-
 40589 DuesseIdorf, G
 ermany
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100101454
 弁理士 山田 卓二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 軟質基材に接着するホットメルト感圧接着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

70℃を越える融点を有する少なくとも1つのエチレン-酢酸ビニルコポリマー1～30重量%、
 少なくとも1つのスチレンブロックコポリマー2～50重量%、
 粘着付与性樹脂20～70重量%、
 少なくとも1つの可塑剤5～40重量%、並びに
 任意に更なる添加剤
 を含んでなり、前記可塑剤は、油性可塑剤およびエステル混合物を含む、プラスチック
 フィルムを互いに接着するためのホットメルト感圧接着剤。

【請求項 2】

可塑剤には、医薬用ホワイトオイル、ナフテン油、ポリブテンまたはイソプレンの必要
 に応じて水素化されたオリゴマーから選択される少なくとも1つの油、アジピン酸のエス
 テルおよび少なくとも1つのフタル酸のエステルの混合物が含まれる、請求項1に記載の
 ホットメルト感圧接着剤。

【請求項 3】

フタル酸のエステルは250℃を越える沸点を有する、請求項2に記載のホットメルト
 感圧接着剤。

【請求項 4】

2～35重量%のフタル酸エステル可塑剤を含んでなる、請求項2～3のいずれかに記

載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 5】

エチレン酢酸ビニルコポリマーは 10 モル%～30 モル%の酢酸ビニル単位を含んでなる、請求項 1～4 のいずれかに記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 6】

エチレン酢酸ビニルコポリマーとスチレンブロックコポリマーの割合は 1：50～3：1 である、請求項 1～5 のいずれかに記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 7】

前記割合は 1：20～1：1 である、請求項 6 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 8】

スチレンブロックコポリマーは、スチレンコポリマーおよびスチレンーエチレンコポリマー（SBS、SIS、SBR）、スチレンーエチレン／ブチレンコポリマー（SEBS）、スチレンーエチレン／プロピレンースチレンコポリマー（SEPS）またはスチレンーイソプレンーブチレンコポリマー（SIBS）の群から選択される、請求項 1～7 のいずれかに記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 9】

スチレンーイソプレンーブチレンコポリマー（SIBS）と更なるスチレンブロックコポリマーとの混合物を、1：10～2：1 の SIBS：スチレンブロックコポリマーの割合で含んでなる、請求項 8 に記載のホットメルト感圧接着剤。

【請求項 10】

ラベル、フィルムまたは他の二次元基材を接着するための、請求項 1～9 のいずれかに記載のホットメルト感圧接着剤の使用。

【請求項 11】

板紙包装上にプラスチック基材を接着するための、請求項 10 に記載の使用。

【請求項 12】

フィルム形態での基材の互いの再シール可能な接着のための、請求項 10 に記載の使用。

【請求項 13】

基材はいずれも請求項 1～8 のいずれかに記載のホットメルト感圧接着剤で互いに接着されている、フィルムまたはシートの形態での二次元の薄物基材と更なる固体基材との複合材料。

【請求項 14】

プラスチックフィルムが基材として接着された、請求項 13 に記載の複合材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホットメルト感圧接着剤ならびにその製造および使用に関する。これは軟質基材にしっかりと付着し、板紙包装への視覚的に欠陥のない接着が可能となる。

【背景技術】

【0002】

ホットメルトは概して、溶融物が接着すべき部材上に適用され、組み立て後、冷却して凝固させることによって物理的に固まる、水および溶媒を含有しない室温固体接着剤であると理解される。冷却しても、これらの感圧接着剤（PSA）は、粘着性および接着性のままであり、わずかな接触圧で実質的には全ての基材に接着する。

【0003】

ホットメルト感圧接着剤は、工業的に広く用いられ、例えば飲料産業およびラベル付け用、輸送荷札の取り付け用または使い捨て品の一時的な固定用の包装産業に用いられる。

【0004】

典型的なホットメルト感圧接着剤は、ベースポリマー、粘着付与性樹脂、任意に可塑化油ならびに任意に接着剤からなる。頻繁に用いられるベースポリマーは、スチレンコポリ

10

20

30

40

50

マー、例えばスチレンーイソプレネースチレン（S I S）、スチレンーブタジエネースチレン（S B S）、スチレンーエチレンーブチレネースチレン（S E B S）または非晶質ポリ- α -オレフィン（A P A O）のブロックコポリマーである。

【0005】

例えばスチレンーイソプレネースチレンブロックコポリマーをベースとするホットメルト感圧接着剤は、E P 0 4 5 1 9 2 0 B 1 から既知である。記載された組成物は、従来の粘着付与剤、可塑化油ならびに従来の添加剤を含んでなる。他のポリマーとの特定の組み合わせは記載されていない。

【0006】

U S 5 4 5 9 1 9 3 には、織物および不織セグメントにおける感圧処方物用のホットメルト接着剤が記載されている。該組成物は特別なスチレンブロックコポリマーをベースとする。明らかに、この種の組成物は初期付着性が不十分である。S E B S ポリマーの一部または全部を S I S および／または S B S ポリマーで置き換えると、初期付着性は実際に増加させることができるが、接着力は同時に減少する。

【0007】

ホットメルト感圧接着剤の欠点は、プラスチック上での基材の接着において、可塑剤油が基材中に移行する傾向がある点に見られることが多い。この場合、フィルム基材が固体支持体に接着接合されると、その結果、数時間後にシワまたはうねりがフィルム中に作り出される。このため、このような接着接合の外観は崩壊する。さらに、このようなスチレンブロックコポリマーは高価である。より安価な他のベースポリマーは既知であるが、しかしながら、これらは、しばしば不相溶性であって、感圧接着剤としてあまり適当ではない。正確にはその後、より多い量の可塑剤油を、感圧特性を達成するために用いなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】欧州特許第04519201号明細書

【特許文献2】米国特許第5459193号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

先行技術を根幹として、本発明の目的は、接着接合の初期付着性が高く、向上した加工性および利用特性を有する、費用効率が高い感圧接着剤を提供することであった。さらに、特にプラスチック基材への良好な接着性は確実となる。さらに、少なくとも、感圧接着剤を加工するための重要な特性は保持される。接着性フィルム基材におけるシワの発現は避けられる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この問題に対する本発明の解決策は特許請求の範囲に見出される。それは本質的に、70℃を越える融点を有する少なくとも1つのエチレンー酢酸ビニルコポリマー1～30重量%、少なくとも1つのスチレンブロックコポリマー2～50重量%、粘着付与性樹脂20～70重量%、少なくとも1つの可塑剤5～40重量%、並びに任意に添加剤を含むホットメルト感圧接着剤からなり、成分の合計は100%となる。

【0011】

ホットメルト感圧接着剤は概して、接着剤の成分としてエラストマー、特に熱可塑性エラストマーを含んでなる。これらは主に、ガラス転移温度T_gが0℃未満である。このようなポリマーの例は、単独または混合物の状態で、アクリレート、ポリエステルウレタン

10

20

30

40

50

、エチレンアクリレート、ブチルゴム、天然ゴム、エチレンプロピレンコポリマーまたはスチレンコポリマーであり、コポリマーは統計的に交互のグラフトコポリマーまたはブロックコポリマーに関する。本発明による組成物のために、ある成分として、熱可塑性エラストマーは、スチレンブロックコポリマー、例えばスチレンコポリマーおよびスチレンーブタジエンコポリマー（SBS、SBR）、スチレンーイソプレンコポリマー（SIS）、スチレンーエチレン／ブチレンコポリマー（SEBS）、スチレンーエチレン／プロピレンースチレンコポリマー（SEPS）またはスチレンーイソプレンーブチレンコポリマー（SIBS）の群から選択される。

【発明を実施するための形態】

【0012】

10

スチレンブロックコポリマーの量は、ホットメルト感圧接着剤の5重量%と50重量%の間とすべきである。特に、ホットメルト感圧接着剤には、SISまたはSBSのポリマーを含ませるべきである。特に好ましくは、SBSまたはSISのポリマーとSIBSポリマーの混合物を含ませることが可能である。これらのポリマーは互いに高度に相溶性である。ある実施態様においては、SIBSとスチレンブロックコポリマーの重量比は、スチレンブロックコポリマーの合計を基準として1：10～2：1、特に1：5と1：1の間とすべきである。

【0013】

エチレンー酢酸ビニルコポリマー（EVA）は、さらに本発明の所要の成分として含まれる。このようなコポリマーは当業者に既知である。これらは、モノマーの合計を基準として10～40モル%の酢酸ビニル含量を有するポリマーである。これらは必要に応じてさらなるコモノマーを含んでよい。これらのポリマーは通常、結晶質または部分結晶質である。これらは融点が70℃を越える（DSCによって測定）。EVAポリマーの量は1～30重量%とすべきである。EVA：スチレンブロックコポリマーの割合は、1：50～3：1、特に1：20～1：1の間とすべきである。EVAの量が増加する場合には、低温接着性に悪影響を及ぼすことがある。

20

【0014】

本発明のホットメルト感圧接着剤は、さらなる成分として少なくとも1つの粘着付与性樹脂を含んでなる。該樹脂はさらなる粘着性を供する。これは、20～70重量%の量、好ましくは30～60重量%の量で添加する。特にこれは70～130℃（環球法、DIN 52011）の軟化点を有する樹脂に関する。例えば、これらは芳香族、脂肪族または脂環式の炭化水素樹脂、ならびにこれらの修飾または水素化された異形である。実施例は、脂肪族または脂環式の石油炭化水素樹脂およびこれらの水素化誘導体である。

30

【0015】

本発明に関連するさらに使用可能な樹脂は、例えば、ヒドロアビエチルアルコールおよびそのエステル、特に、芳香族カルボン酸、例えばテレフタル酸およびフタル酸などによるエステル；変性天然樹脂、例えばバルサム樹脂、タル油ロジンまたは木材樹脂に由来する樹脂酸、例えば完全に鹼化されたバルサム樹脂または低軟化点を有する必要に応じて部分的に水素化されたコロフォニーのアルキルエステル、例えばメチルエステル、ジエチレングリコールエステル、グリセリンエステルおよびペンタエリトリールエステル；テルペン樹脂、特にテルペンのターポリマーまたはコポリマー、例えばスチレンテルペン、 α -メチルスチレンテルペン、フェノール変性テルペン樹脂ならびにこれらの水素化誘導体；アクリル酸コポリマー、好適にはスチレンーアクリル酸コポリマーおよび官能化炭化水素樹脂に基づく樹脂である。部分重合タル油樹脂、水素化炭化水素樹脂またはグリセロールコロフォニー樹脂エステルを用いることは好適である。該量は20～60重量%とすべきである。

40

【0016】

さらに、本発明による組成物には少なくとも1つの可塑剤を含ませなければならない。可塑剤を用いて粘度を調節し、向上した加工性を供し、必要に応じて、混合物の粘着性を増加させる。可塑剤の粘度は25℃で10～1500 mPa s、特に100と600 mP

50

asの間とすべきである(DIN1342による測定)。該可塑剤は概して、5～40重量%の濃度で、好ましくは10～30重量%の濃度で感圧性ホットメルト接着剤中に含まれる。

【0017】

適当な可塑剤は、医薬用ホワイトオイル、ナフテン鉱油、アジペート、ポリプロピレンオリゴマー、ポリブテンオリゴマー、ポリイソブレンオリゴマー、水素化されたポリイソブレンおよび／またはポリブタジエンのオリゴマー、ベンゾエートエステル、植物油または動物油およびこれらの誘導体、スルホン酸エステル、モノアルコールまたは多価アルコール、分子量200～6000g/molを有するポリアルキレングリコール、例えばポリプロピレングリコールまたはポリブチレングリコールなどである。

10

【0018】

特に、油性可塑剤成分を添加する。該可塑剤成分は、好ましくは室温で液体、例えば炭化水素油、ポリブテン／ポリイソブレンオリゴマー、水素化ナフテン油または植物油である。

【0019】

本発明の好適な実施態様においては、エステルは、油性可塑剤に加えて可塑剤として部分的に含まれる。これらは例えば、液体ポリエステルおよびグリセリンエステル、例えばグリセリンジアセテートおよびグリセリントリアセテート、グリセリントリベンゾエート、ネオペンチルグリコールジベンゾエート、ペンタエリトリートトラベンゾエートおよび1,4-シクロヘキサジメタノールジベンゾエートなどである。好ましくは、芳香族ジカルボン酸エステルに基づく可塑剤、例えばフタル酸、イソフタル酸またはテレフタル酸のジエステルを用いる。可塑剤として用いるこれらのエステルのアルコール部分は通常、2～20個の炭素原子を含有する。この種の典型的なエステルはジアリルフタレート、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、ジイソヘプチル、ジエチルヘキシル、ジオクチル、ジイソノニル、ジイソデシルフタレートである。特に、これらの可塑剤は、例えば常圧で250℃を越える高い沸点を有する。

20

【0020】

エステル系可塑剤の量は、2～35重量%の間、特に5～25重量%の間とすべきである。

【0021】

少量のワックスを、ホットメルト感圧接着剤に必要な応じて添加し得る。その量は、接着剤に悪影響を与えないようにすべきである。該ワックスは天然、化学修飾または合成由来であってよい。その量は10%未満とすべきである。さらに、典型的助剤および添加剤を本発明によるホットメルト感圧接着剤に組み込み得る。これらの例は安定剤、抗酸化剤、例えば立体障害フェノール、ホスファイトまたはチオエステル、着色剤、例えば二酸化チタンなど、充填剤、例えばタルク、粘土または結合剤などである。このような添加剤または助剤は通常、5重量%までの量で、好ましくは約3重量%までの量でホットメルト感圧接着剤に添加する。このような添加剤は、当業者に既知である。

30

【0022】

本発明のホットメルト感圧接着剤は、既知の方法によって製造される。例えば、任意に可塑剤、ワックスおよび樹脂は120℃～180℃で均質な熔融物へと予備混合してよい。助剤および添加剤を添加した後、ポリマー成分を組み込み、均質化する。連続的な製造方法、例えば押出機中でも可能である。

40

【0023】

本発明のホットメルト感圧接着剤により、粘着性、負荷下での熱的安定性、適用挙動および再剥離性の要件を満たす、費用効率の高い感圧性を得ることが可能となる。該成分は、種々の基材物質に悪影響を与えないような相溶性である。本発明のホットメルト感圧接着剤はまた、低温で良好な接着性を有する。EVAのようなより固いポリマーの量を、永久粘着性接着剤として本発明による組成物に添加することもできる。

【0024】

50

本発明によるホットメルト感圧接着剤を用いて、基材、例えばガラス、被覆された、または被覆されていない紙、板紙包装およびプラスチック、例えばPET、PEN、PP、PVCおよびPSなどを接着する。次いで、薄物軟質基材、例えばフィルム、多重フィルムまたは紙などをこのような固体物質に接着する。これは、例えばラベル、外装、荷札などに関する。これらは、例えば、プラスチック、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルまたはセロファン、特にポリエチレンから製造することができる。しかしながら、さらに、ラベルは、必要に応じてポリマーフィルムとの組み合わせでの紙ベースであってもよい。本発明によるホットメルト感圧接着剤は、特に、上記のプラスチックに対する非常に優れた接着性を特徴とする；これらは基材表面から再び分離することもできる。

10

【0025】

他の使用は、2種類の軟質フィルム基材同士の接着用である。この場合には、両方の基材部材を互いに可逆的に接着し、すなわち、例えばフィルムから作られた袋を可逆的に接着することができる。該接着接合は、低温で安定性であり、繰り返しシールすることもできる。

【0026】

本発明による用途は、フィルムバッグの接着およびポリエチレンに基づくセキュリティバッグの低温安定性接着である。この場合には、フィルムの一表面を、本発明によるホットメルト感圧接着剤で被覆し、次いで基材、例えば板紙包装上に接着する。複合材料の良好な接着は、高温で貯蔵した後でさえ観測される；負荷下での熱安定性は良好である。接着フィルムは変化せず、すなわち、気泡、シワまたは他の視覚的欠陥が形成されない。これらの接着剤の低温粘着特性も非常に良好である。

20

【実施例】**【0027】****実施例1**

次のものから混合物を調製した：

EVAポリマー10g (Evantane 28-05)
SBSポリマー17g (Europrene Sol 1205)
樹脂55g (Sylvalite RE 105S)
安定剤1g (Irganox 1010)
可塑化油8g (Primol 352)
DINP9g (Vestinol 9)

30

【0028】**実施例2**

次のものから混合物を調製した：

EVAポリマー10g (Evantane 28-05)
SBSポリマー17g (Europrene Sol 1205)
SIBS10g (Kraton MD-6455)
樹脂41g (Sylvalite RE 105S)
安定剤1g (Irganox 1010)
可塑化油13g (Primol 352)
DINP10g (Jayflex DINP)

40

【0029】**実施例3**

次のものから混合物を調製した：

EVAポリマー10g (Evantane 28-05)
SBSポリマー17g (Europrene Sol 1205)
SIBS5g (Kraton MD-6455)
樹脂44g (Sylvalite RE 105S)
安定剤1g (Irganox 1010)

50

可塑化油 3 g (P r i m o l 3 5 2)
D I N P 2 0 g (J a y f l e x D I N P)
【0 0 3 0】

比較例 1

次のものから混合物を調製した：

E V A ポリマー 2 0 g (E v a n t a n e 2 8 - 0 5)
S B S ポリマー 1 4 g (E u r o p r e n e S o I 1 2 0 5)
樹脂 4 0 g (S y l v a r e s Z T 1 0 5 L T)
安定剤 1 g (I r g a n o x 1 0 1 0)
可塑化油 2 5 g (N y f l e x 2 2 2 B)

10

【0 0 3 1】

ポリマーを、実験室用攪拌機中で 1 8 0 °C にて溶融し、ブレンドした。次いで調製物のさらなる成分を添加し、完全に均質化した。溶融した混合物を瓶詰めし、次いでそれを冷却し、すぐに固化した。

【0 0 3 2】

次いで、ホットメルト接着剤を、市販の O P P フィルムおよび P E から製造した他のフィルム上に加熱可能なドクターナイフにより 18 g/m^2 の層で被覆した。該フィルムを板紙上に接着した。剥離の際、 11 N/25 mm の接着力を得た。シワおよび膨れを比較実験の場合に観測したが、それ以外の残りのフィルムは滑らかに付着した。

フロントページの続き

- (74)代理人 100104592
弁理士 森住 憲一
- (74)代理人 100083356
弁理士 柴田 康夫
- (74)代理人 100156144
弁理士 落合 康
- (72)発明者 ホルガー・テンニエッセン
ドイツ連邦共和国デー 5 2 3 8 2 ニーダーツィーア、アオエシュトラッセ 1 2 番
- (72)発明者 アニー・セレール
ドイツ連邦共和国デー 4 0 2 2 5 デュッセルドルフ、アム・ボタニッシェン・ガルテン 3 5 番
- (72)発明者 ライナー・ラウベルガー
ドイツ連邦共和国デー 4 0 5 9 7 デュッセルドルフ、ゾフィーンシュトラッセ 1 6 番
- (72)発明者 ラルフ・グラウエル
ドイツ連邦共和国デー 4 0 7 2 4 ヒルデン、デューラー・ヴェーク 5 番

審査官 澤村 茂実

- (56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 0 7 3 8 1 (J P, A)
特開平 0 3 - 1 6 6 2 8 0 (J P, A)
特開平 3 - 8 6 7 8 0 (J P, A)
特開昭 6 2 - 7 7 7 6 (J P, A)
国際公開第 2 0 0 6 / 0 6 6 1 2 7 (W O, A 1)
米国特許第 6 0 3 4 1 5 9 (U S, A)
三井・デッポン ポリケミカル株式会社ホームページー製品紹介ーエバフレックスー銘柄表, 表
エバフレックス非成形銘柄の代表物性一覧表, U R L, http://www.mdp.jp/product/eva/pdf/eva_m_p02_h1.pdf

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C 0 9 J 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0
B 3 2 B 2 7 / 0 0