

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/138510 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 210/02 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) C09J 11/06 (2006.01)
B32B 27/28 (2006.01) C09J 123/08 (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) C09J 131/04 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004332

(22) 国際出願日: 2017年2月7日(07.02.2017)

(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 2016-025275 2016年2月12日(12.02.2016) JP

(71) 出願人: 東ソー株式会社(TOSOH CORPORATION)
[JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560
番地 Yamaguchi (JP).

(72) 発明者: 大嶽真都(OODAKE Makoto); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソー株式会社
四日市事業所内 Mie (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, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: SAPONIFIED CROSSLINKED ETHYLENE/VINYL ACETATE COPOLYMER, HOT-MELT ADHESIVE RESIN COMPOSITION, ADHESIVE, AND MOLDED OBJECT THEREOF

(54) 発明の名称: 架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ホットメルト接着剤樹脂組成物、接着剤及びその成形体

(57) Abstract: Provided is a saponified crosslinked ethylene/vinyl acetate copolymer that is for use as a hot-melt adhesive which not only has low-temperature adhesiveness to glass but also suffers no practically problematic change in appearance even when heated or placed in a wet high-temperature environment over a long period and which is excellent in terms of heat resistance, moist-heat resistance, transparency, and adhesiveness. The saponified crosslinked ethylene/vinyl acetate copolymer comprises 75.4-94.6 mol% ethylene residue units, 2.2-22.1 mol% vinyl acetate residue units, and 0.5-14.7 mol% vinyl alcohol residue units and has a gel content of 0.001-0.5%. When examined for dynamic viscoelasticity, the saponified copolymer gives elastic moduli at a frequency of 10 Hz, wherein at temperatures higher by 20-50°C than the melting point measured in accordance with JIS K6924-2, the elastic moduli (E') are 10⁵ Pa or greater and the slope of elastic modulus with respect to temperature (log|ΔE'/ΔT|) is 5 or less. The saponified copolymer has a melt mass flow rate, as measured in accordance with JIS K6924-1, of 0.01-100 g/10 min.

(57) 要約: ガラスとの低温接着性に加え、長期にわたる加熱、湿熱環境下においても実用上支障となる外観変化がなく、耐熱性、耐湿熱性、透明性、接着性に優れるホットメルト接着剤に用いられる架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を提供する。エチレン残基単位75.4~94.6モル%、酢酸ビニル残基単位2.2~22.1モル%、ビニルアルコール残基単位0.5~14.7モル%を含み、ゲル分が0.001~0.5%以下、動的粘弾性測定にて得られる周波数10Hzの弾性率において、JIS K6924-2で測定した融点より20~50°C高い温度における弾性率(E')が10⁵Pa以上で、温度に対する弾性率の傾き(log|ΔE'/ΔT|)が5以下、JIS K6924-1で測定したメルトマスフローレートが0.01~100g/10分からなる架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物を提供する。

WO 2017/138510 A1

明 細 書

発明の名称：

架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、ホットメルト接着剤樹脂組成物、接着剤及びその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物、これを含むホットメルト接着剤樹脂組成物及びこれらよりなる接着剤、成形体に関するものである。

背景技術

[0002] エチレンー酢酸ビニル共重合体は、側鎖にアセトキシ基を有していることから、ポリエチレンと比較して、柔軟性、接着性に優れており、食品や工業用の接着剤として幅広く利用されている。エチレンー酢酸ビニル共重合体のアセトキシ基の量が多くなると、柔軟性や接着性が良好になるものの、融解温度が下がるため、耐熱性が要求される用途では実用上の問題が生じることがある。そこで、耐熱性を確保するために分子間の架橋を形成させ耐熱性を向上させる樹脂組成物や架橋方法として、エチレンー酢酸ビニル共重合体に有機過酸化物を配合して溶融混練による加熱又は高周波誘導加熱により架橋する方法、エチレンー酢酸ビニル共重合体よりも耐熱性がある他の樹脂と有機過酸化物を配合し加熱処理にて架橋させる方法、成形体に電子線やガンマ線などを照射して架橋させる方法が提案されている（例えば特許文献１～４参照）。また、エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、側鎖に水酸基を有していることから、エチレンー酢酸ビニル共重合体と比較して金属、プラスチック、ガラス等との接着性に優れおり、ホットメルト系接着剤として利用されている。エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、アセトキシ基に対し水酸基の量が多くなると、結晶性が増して透明性や接着性が低下するため、両者のバランスを確保する目的でエチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物に不飽和カルボン酸をグラフトさせた酸変性物が提案されている（例えば

特許文献5参照)。合わせガラス中間膜に用いられる接着剤は、低温接着性、透明性、耐貫通性などの特性に加えて、建材、車両、電子デバイス向けの用途や使用環境に応じて耐熱性、耐水性、耐湿熱性などの耐久性が求められる。これら一連の要求特性を満足する樹脂組成物を構成する材料として、エチレン-酢酸ビニル共重合体やエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物が利用されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開平7-118038号公報

特許文献2：日本国特開2008-159856号公報

特許文献3：日本国特開2001-310418号公報

特許文献4：日本国特開2001-206993号公報

特許文献5：日本国特開平3-112836号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1～3で提案されている樹脂組成物や成形体は、エチレン-酢酸ビニル共重合体の耐熱性は向上するものの、長期間にわたる湿熱環境下において白化を生じ外観変化に加えて、透明性が低下する問題がある。特許文献4では、電子線照射で架橋したエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる成形体の提案があるが、架橋度が高いと耐熱性は優れたものになるものの、ガラス等の被着体に対する接着性が低下したり、照射にかかるコストの問題もある。また、特許文献5で提案されている酸変性物は、ガラスとラミネートする温度が高いとガラス端面より溶融した酸変性物がはみ出して、工程上のハンドリングを悪化させる問題が生じたり、ラミネート後の合わせガラスを90～110℃で再加熱すると、酸変性物が軟化してガラス同士にズレや剥離が生じたり、ガラス端面から軟化した酸変性物がはみ出して外観上の問題が生じるなど耐熱性が十分とはいえない。そこで、本発明では上記課題を解決

し、得られる樹脂組成物がガラス等の被着体への低温接着が可能であり、耐熱性に加え、高温高湿熱環境下におかれても優れた透明性、接着性を有するホットメルト接着剤樹脂組成物、接着剤及びそれよりなる成形体を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0005] そこで、本発明者らは、上記課題に対し鋭意検討した結果、特定の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物を用いることにより、低温接着性、透明性、耐熱性、耐湿熱性に優れた接着性樹脂組成物、接着剤及びそれよりなる成形体が見出され、本発明を完成するに至った。

[0006] 即ち、本発明は、本発明は以下の〔1〕乃至〔10〕に存する。

〔1〕 エチレン残基単位75.4～94.6モル%、酢酸ビニル残基単位2.2～22.1モル%、ビニルアルコール残基単位0.5～14.7モル%を含み、ゲル分が0.001～0.5%以下、動的粘弾性測定にて得られる周波数10Hzの弾性率において、JIS K6924-2で測定した融点より20～50℃高い温度における弾性率(E')が 10^5 Pa以上で、温度に対する弾性率の傾き($|\log |\Delta E' / \Delta T|$)が5以下、JIS K6924-1で測定したメルトマスフローレイトが0.01～100g/10分からなる架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物。

〔2〕 〔1〕に記載の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)100重量部にタッキファイヤー(B)5～30重量部を含むことを特徴とするホットメルト接着剤樹脂組成物。

〔3〕 さらに、少なくともエポキシ基、アクリル基、メタクリル基又はイソシナネート基の何れかの有機官能基を有するシラン化合物(C)0.01～1重量部及び／又は酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体(D)1～20重量部を含むことを特徴とする〔2〕に記載のホットメルト接着剤樹脂組成物。

〔4〕 前記タッキファイヤーが部分水添石油樹脂又は水添ロジンエステルを含むことを特徴とする〔2〕又は〔3〕に記載のホットメルト接着剤樹脂

組成物。

[5] [2]～[4]のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物よりなるガラス用接着剤。

[6] [1]に記載のケン化物からなる成形体。

[7] [2]～[4]のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物からなる成形体。

[8] [2]～[4]のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物からなる合わせガラス中間膜用フィルム。

[9] [2]～[4]のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物をガラスと積層してなる積層体。

[10] [2]～[4]のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物を一對のガラスで挟んでなる合わせガラス。

[0007] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0008] 本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）は、エチレン残基単位75.4～94.6モル%、酢酸ビニル残基単位2.2～22.1モル%、ビニルアルコール残基単位0.5～14.7モル%を含み、ゲル分が0.001～0.5%、動的粘弾性測定にて得られる周波数10Hzの弾性率において、JIS K6924-2で測定した融点より20～50℃高い温度における弾性率（E'）が10⁵Pa以上で、温度に対する弾性率の傾き（ $\log |\Delta E' / \Delta T|$ ）が5以下、JIS K6924-1で測定したメルトマスフローレイトが0.01～100g/10分を満たすものである。

[0009] 本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）の酢酸ビニル残基単位は、2.2～22.1モル%の範囲にあり、ホットメルト接着剤樹脂組成物とした場合に被着体に対する低温接着性や透明性がより優れたものとなることから、4.9～17.2モル%の範囲にあるものがより好ましい。ここで、酢酸ビニル残基量が2.2モル%未満の場合、得られる接着剤樹脂組成物やその成形体は低温接着性に劣るものとなる。一方、酢酸ビニル残

基量が22.1モル%を超える場合は、常温での粘着性が強く、軟化温度も低くなるため、得られる樹脂組成物や成形体は耐ブロッキング性に劣るものとなり、ハンドリング面に問題が生じる。また、ビニルアルコール残基単位は、0.5～14.7モル%の範囲であり、耐熱性、接着性、耐水性、耐湿熱性により優れたものとなることから、1.0～9.5モル%がより好ましい。ビニルアルコール残基単位が0.5モル%未満の場合は、得られる接着剤樹脂組成物やその成形体の耐湿熱性が十分でなく、特に高温高湿熱環境下において膨潤による白化が生じて透明性が著しく低下したり、被着体との部分的な剥離が生じる等の問題がある。一方、ビニルアルコール残基単位が14.7モル%を超える場合は、得られる樹脂組成物や成形体の結晶性が増して膨潤による白化は抑制されるものの、微結晶散乱による透明性の低下に加え、剛性が増して被着体との接着性が低下する問題が生じる。

[0010] 架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）の酢酸ビニル残基単位とビニルアルコール残基単位は、例えば、JIS K6924-1で測定されるケン化前後の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体の酢酸ビニル含有率より求めることができる。

[0011] ゲル分は、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）の耐熱性に関わる架橋度合いや被着体への接着性に加えて、成形時のフィッシュアイが少ない等品質上優れた成形体を得るために規定するものであり、0.001～0.5%の範囲であり、耐熱性、接着性、成形体外観の良好なバランスを得るために0.005～0.2%の範囲にあることがより好ましい。ゲル分が0.5%を超えると、成形体表面に存在するフィッシュアイが多くなる影響で被着体との密着性が低下したり、成形体の外観が劣るものとなる。また、ゲル分が0.001%未満では、架橋の度合いが不十分であり、耐熱性に劣るものとなる。ここで示すゲル分は、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物を75℃、2時間キシレン中で加熱処理して溶解させた後、400メッシュの金網で濾過した後の残分であり、処理前の重量に対する比率で示される。

[0012] 弾性率 (E') は、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) の長期に渡る耐熱性、耐湿熱性に関わる耐久性に優れたものを得るために規定するものであり、融解温度以上の温度に成形体が暴露されたり更には高温環境下に曝される時の外観変化 (変形など) が実用上問題のない優れた耐久性を得るため、JIS K 6924-2で測定した融解温度より20~50℃高い温度における弾性率 (E') が 10^5 Pa 以上であり、温度に対する弾性率の傾き ($|\log |\Delta E' / \Delta T|$) が5以下である。より高温で、かつ高温下において、長期にわたる成形体の形状、外観維持がより優れたものとなることから、弾性率 (E') は $10^5 \sim 10^7$ Pa の範囲にあり、傾きは1から5の範囲であることがより好ましい。弾性率が 10^5 Pa 未満では、弾性率が低すぎて変形しやすく成形体の形状保持が不十分であり、傾きが5を超えると温度に対する弾性率の変化が著しく大きくなり、耐熱性が維持できる適用可能な環境温度が非常に狭くなり、実用上劣るものとなる。ここで示す弾性率とは、レオメーター等を用いて動的粘弾性測定で得られる固体の弾性率 (E') であり、周波数10Hz、引張モードにて温度に対する弾性率を測定することにより得られるものである。弾性率の傾きは、JIS K 6924-2に準拠し測定して得られる架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の融解温度に対し、20~50℃高い温度範囲における弾性率の傾きを一次近似にて算出し、その絶対値の常用対数で表すことで得られる。

[0013] 架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) のメルトマスフローレイト (MFR) は、JIS K 6924-1に準拠して温度190℃、荷重21.18Nで測定したメルトマスフローレイトが0.01~100g/10分の範囲であり、押出し成形性により優れたものとするため、0.5~40g/10分の範囲にあることがより好ましい。メルトマスフローレイトが0.01g/10分未満の場合、成形時の押出し負荷や樹脂圧力が高くなり加工性に劣るものとなり、100g/10分を超えると、溶融時のドロウダウン性が大きくなりコンパウンド時のハンドリングや賦形性に劣るものとなる。

[0014] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物は、前記架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）100重量部にタッキファイヤー（B）5～30重量部を含むものである。ホットメルト接着剤樹脂組成物を構成するタッキファイヤー（B）は、主に透明性を向上させる目的で配合される。具体的には、脂肪族系炭化水素樹脂、脂環族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、ポリテルペン系樹脂、ロジン類が挙げられる。脂肪族系炭化水素樹脂としては、1-ブテン、ブタジエン、イソブチレン、1,3-ペンタジエン等のC4～C5のモノまたはジオレフィンを主体とする重合体、脂環族系炭化水素樹脂としては、スペントC4～C5留分中のジエン成分を環化二量体化後重合させた樹脂、シクロペンタジエン等の環状モノマーを重合させた樹脂、芳香族系炭化水素樹脂としては、ビニルトルエン、インデン、 α -メチルトルエン等のC2ビニル芳香族系炭化水素樹脂を成分とした樹脂等、ポリテルペン系樹脂としては、 α -ピネン重合体、 β -ピネン重合体、ジペンテン重合体、テルペナーフェノール共重合体等、ロジン類としては、ロジン、重合ロジン、水添ロジン、ロジングリセリンエステルおよびその水添物または重合物、ロジンペンタエリスリトールおよびその水添物または重合物等が挙げられる。これらのタッキファイヤーの中では、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物との相溶性や色相の点から、軟化温度が低い部分水素化した石油炭化水素樹脂や水素添加ロジンエステルがより好ましい。架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）100重量部に対するタッキファイヤーの配合量は5～30重量部であり、成形体の透明性や常温における成形体のハンドリングをより優れたものとするため、10～20重量部がより好ましい。タッキファイヤーの配合量が5重量部未満では透明性が改良されず、30重量部を超えると溶融した樹脂組成物の粘着性が強くなり、押出しストランドのカッティングが安定せず、また得られる成形体のハンドリング性に劣るものとなる。

[0015] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物は、さらに、少なくともエポキシ基、アクリル基、メタクリル基又はイソシナネート基の何れかの有機官能基

を有するシラン化合物（C）0.01～1重量部及び／又は酸変性エチレン－酢酸ビニル共重合体（D）1～20重量部を含んでいても良い。

[0016] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物を構成するシラン化合物（C）の具体的例示としては、エポキシ基を有するものとしては、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-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシド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エトキシシラン、メタクリル基を有するものとしては、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トリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、アクリル基を有するものとしては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、イソシアネート基を有するものとしては、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。このようなシラン化合物（C）の具体的商品としては、例えば、「KBM-303」、「KBM-402」、「KBM-403」、「KBM-503」、「KBM-5103」、「KBE-9007」（商品名、信越シリコン社製）、「Z-6040」、「Z-6044」、「Z-6030」（商品名、東レ・ダウコーニング社製）、などを挙げることができる。ガラスとの接着性に優れ、特に湿熱環境下、水への浸漬環境下における接着性に優れる樹脂組成物が得られることから、エポキシ系、メタクリル系、アクリル系、イソシアネート系のシランカップリング剤が好ましい。

[0017] シラン化合物（C）の含有量としては、架橋エチレン－酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）100重量部に対して0.01～1重量部が好ましく、得られる樹脂組成物の湿熱環境下、水への浸漬環境下における接着の維持、自己縮合によるゲル化防止の点において物性や品質がより向上することから、0.05～0.7重量部であることがより好ましい。また、シラン化合物（C）は、得られる組成物に求められる特性を阻害しない範囲であれば1種類でもよく、または2種類以上併用してもよい。

[0018] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物を構成する酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体（D）は、エチレンー酢酸ビニル共重合体を酸変性したものであり、具体的には、高圧でエチレンと酢酸ビニルと不飽和カルボン酸またはその無水物とをラジカル重合する方法、不飽和カルボン酸またはその無水物を該エチレンー酢酸ビニル共重合体にグラフトする方法が挙げられる。不飽和カルボン酸またはその無水物としては、アクリル酸、フマル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、4-メチルシクロヘキサ-4-エン-1,2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ（2,2,2）オクタ-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物等が挙げられ、これらの物が単独または混合物として用いられる。グラフトする方法としては、例えば、有機過酸化物を触媒として、溶融押出法あるいは該エチレン系共重合体を適当な溶媒中に懸濁または溶解した溶液法によりグラフトする方法が挙げられ、この酸変性物は、特開平6-9932号公報に記載されている方法等によって製造される。酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体（D）の配合量は、1～20重量部であることが好ましく、耐熱性、透明性、接着性のバランスをより優れたものとするために5～15重量部がより好ましい。

[0019] 本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）は、例えば高圧法、乳化法など公知の製造法によって得られるエチレンー酢酸ビニル共重合体を有機過酸化物等にて架橋させた後にケン化して得られる方法、高圧法、乳化法など公知の製造法によって得られるエチレンー酢酸ビニル共重合体をケン化した後有機過酸化物等にて架橋する方法が挙げられ、架橋体の耐熱性が優れることから、架橋させた後にケン化する方法が好ましい。有機過酸化物の他に電子線やガンマ線照射による方法も挙げられるが、生産性やコストの面で有機過酸化物による架橋方法好ましい。有機過酸化物は、エチレンー酢酸ビニル共重合体の融解温度を考慮して、1分間の半減期を得る温度が100～180℃が適している。具体的には、シクロヘキサノンペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジアシルペル

オキシド、ジプロピオニルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ビス（3，5，5-トリメチルヘキサノイル）ペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、m-トルイルペルオキシド、2，4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、1，1-ジ-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキサン、1，1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）-3，5-トリメチルシクロヘキサン、2，5-ジメチル-2，5-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）ヘキサン、1，3-ジ（*t*-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、2，5-ジメチル-2，5-ジベンゾイルペルオキシヘキサン、*n*-ブチル-4，4-ビス（*t*-ブチルペルオキシ）バレレート、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシ-3，5，5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ（*t*-ブチルペルオキシ）イソフタレート、*t*-ブチルペルオキシマレート、メチルエチルケトンペルオキシド等が挙げられる。これらの有機過酸化物のうち、少なくとも一種以上を用いることができる。また、必要により架橋助剤としてエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能性モノマー、1，2-ポリブタジエン等の多官能性ポリマー、硫黄化合物等を配合しても良い。架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体の製造方法としては、如何なる方法を用いてもよく、例えばミキサー、ロールミル、単軸押出機、2軸押出機などの混練機を用い混合する方法などを挙げることができる。

[0020] 本発明の架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法としては、架橋させたエチレン-酢酸ビニル共重合体をアルカリあるいは酸を触媒として加水分解したものであり、例えば良溶媒に溶解させて溶液の状態で反応を行なう均一ケン化法、あるいはメタノール、エタノールのような貧溶媒中でペレットあるいは粉末のまま固液の状態で反応を行なう不均一ケン化法等

が挙げられる。

[0021] 本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物及びこれを含む接着剤樹脂組成物は、本発明の目的を逸脱しない範囲において、例えば酸化防止剤、滑剤、その他添加剤などを配合していてもよく、酸化防止剤としては、例えば t -ブチル-ヒドロキシトルエン、テトラキス-(メチレン-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)メタン、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、1,3,5-トリス(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ- t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(2,4-ジ- t -ブチルフェニル)ホスファイトなどが挙げられる。滑剤としては、例えばラウリン酸、パルチミン酸、ステアリン酸等の脂肪酸、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等のアルコール、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の炭化水素系ワックス、エチレンビスステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド等の脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸亜鉛、ミリスチン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛等の金属石鹸、ステアリン酸モノグリセライド、ステアリン酸ブチル、ステアリルステアレート等が挙げられる。

[0022] 本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、賦形性、耐熱性、接着性、耐湿熱性に優れることから各種産業用途に用いることが可能であり、その中でも賦形性、耐熱性、接着性、耐湿熱性に優れることから耐久性が要求される接着剤として適したものである。例えば、本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物をホットメルトシール材として使用する場合は、使用する目的に応じて空冷、水冷インフレーション法、Tダイ法、カ

レンダー法、射出成形法、あるいは圧縮成形法等によりフィルムやシート状の成形体とした後、各種被着体と接着させる。この場合、これらの成形体を被着体間に挟み込み、次いで所定の温度（例えば100～180℃）で加熱することにより接着剤として使用する。また、その他の熱接着方法としては、該樹脂組成物を良溶媒に溶かした溶液を基材上に塗布し、50～150℃に加熱して溶媒を除去した後、他方の基材を熱圧着する方法、該樹脂組成物のパウダーを基材上に散布し、他方の基材を熱圧着する方法も用いられる。また押出コーティングにより、一方の基材上に該樹脂組成物をコーティングし、他方の基材を熱圧着する方法や押出ラミネーションにより少なくとも2種類の基材を積層する方法なども用いられる。該架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物は、適度の柔軟性を有していることから金属／該組成物からなる接着剤、金属／該組成物からなる接着剤／金属などの金属との複合材としても有効であり、金属は同じ材質でも異なる材質でも良い。

[0023] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物は、低温接着性、耐熱性、耐湿熱性、透明性に優れることからガラス用接着剤、合わせガラスの中間膜としても適したものであり、例えば本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物を合わせガラス中間膜として使用する際には、貫通強度、透明性に優れた合わせガラスとなることから、厚さ50～1500 μm とすることが好ましく、特に100～1000 μm とすることが好ましい。

[0024] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物からなる合わせガラス中間膜フィルムは、一对のガラスの間に中間層として挟み込み、例えば真空バッグのような治具を用いて減圧下で加熱したり、オートクレーブ装置を用いて加圧下で加熱することにより合わせガラスとすることが可能である。ホットメルト接着剤樹脂組成物をガラスと積層して積層体とすることができる。また、一对のガラスの間に2枚の中間膜を挿入し、その中間膜と中間膜の間に、例えば液晶フィルムを入れて同様な治具や装置を用いて130℃より低い温度で加熱することにより調光が可能な機能性を有した合わせガラスとすることが可能である。合わせガラスとする際には、ガラス以外に更に金属板、ポリカ

ーボネート板、アクリル板などのプラスチック板、ポリエステルフィルム、ポリウレタンフィルムなどの高分子フィルム、紙などと積層し積層体とすることも可能である。該合わせガラスの層構成としては、例えば 1) ガラス／中間膜／ガラス、2) ガラス／中間膜／プラスチック板、3) ガラス／中間膜／高分子フィルム、4) ガラス／中間層／プラスチック板／中間膜／ガラス、5) ガラス／中間膜／高分子フィルム／中間膜／ガラス、6) ガラス／中間膜／プラスチック板／中間膜／高分子フィルム／中間膜／ガラス、7) ガラス／中間膜／金属板／中間膜／ガラス、8) ガラス／中間膜／紙／中間膜／ガラスなどを挙げることができる。該プラスチック板、高分子フィルム、金属板、紙は着色しても良いし、またそれらの両面もしくは片面のいずれかに表面に印刷や金属被膜など処理を施しても良い。

[0025] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物からなる成形体は、接着界面の脱気性を向上させたり、成形時の離型性やハンドリング性を向上させる目的で成形体の表面に凹凸（エンボス）を施したものであり、例えば表面にエンボス加工を施した金型を用いて射出成形することにより得られるエンボス成形体やエンボス処理を施したチラーロールを用いてTダイキャスト成形により得られるエンボスシート等を挙げることが出来る。エンボスは成形体の両面もしくは片面のいずれかに処理を施しても良い。

[0026] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物を用いた合わせガラス中間膜フィルムの成形方法としては、特に限定されるものではないが、公知の方法、例えば、空冷インフレーション成形機、水冷インフレーション成形機、キャスト成形機、シート成形機、カレンダー成形機、圧縮成形機などを用いて成形加工することができる。

発明の効果

[0027] 本発明の架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物は、賦形性、耐熱性、接着性、耐湿熱性に優れ、特にこれを含むホットメルト接着剤樹脂組成物は、ガラス等の被着体への低温接着が可能であり、耐熱性に加え、高温熱環境下においても優れた透明性、接着性を有する。

実施例

[0028] 以下、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0029] 以下に、透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の測定方法を示す。

(1) 透明性試験

板ガラス（北陸板ガラス株式会社製、商品名：F L 2、厚み2 mm、巾50 mm、長さ100 mm）の上に実施例により得られた中間膜用フィルム（厚み1.2 mm、巾50 mm、長さ100 mm）を置き、更にその上にガラスを重ねて構成物を作製した。作製した構成物をアルミ真空袋の中に入れ、真空梱包機（株式会社ハギオス製、商品名：M Z C - 3 0 0 C）を用いて30トール以下になるまで減圧しながら構成物を真空パックした。次に、真空パックをそのまま110℃にセットしたギアオーブン（安田精機株式会社製、型式：N o. 1 0 2 - S H F - 7 7）に入れ30分間加熱し、室温まで放冷後、真空パックからラミネート構成物取り出した。作製したガラス／中間膜フィルム／ガラスのラミネート構成物の曇り度をヘーズメーター（日本電色工業株式会社製、型式：300A）で測定した。また、ラミネート構成物の白濁感を目視により観察し、白濁感が無いものを良好、白濁感があるものを不良と判断した。

(2) 接着性試験

板ガラス（北陸板ガラス株式会社製、商品名：F L 3、厚み3 mm、巾100 mm、長さ100 mm）の上に、つかみ部作製用として離型用P E Tフィルム（厚み0.07 mm、巾100 mm、長さ50 mm）を置き、その上に実施例により得られた中間膜用フィルム（厚み0.4 mm、巾100 mm、長さ100 mm）を重ね合わせた。更にその上に、支持体としてP E T（厚み0.1 mm）とL L D P E（厚み0.05 mm）を予め接着剤で貼り合わせたラミネートフィルムのL L D P E面を下側にして重ね合わせた。このようにして作製した構成物をアルミ真空袋の中に入れ、真空梱包機（株式会社ハギオス製、商品名：M Z C - 3 0 0 C）を用いて30トール以下になる

まで減圧しながら構成物を真空パックした。次に、真空パックをそのまま 110℃にセットしたギアオープンに入れ30分間加熱し、室温まで放冷後、真空パックからラミネート構成物を取り出した。構成物を25mm巾の短冊状に切断し、接着強度測定用試験片を得た。次に、引張試験機（ORIENTEC社製RTE-1210）を用いて、試験片の該加熱接着部分を剥離速度300mm/分、剥離角度180度の条件で引張り、接着強度を測定した。

（３）耐熱性試験

板ガラス（北陸板ガラス株式会社製、商品名：FL2、厚み2mm、巾100mm、長さ100mm）の上に実施例により得られた中間膜用フィルム（厚み1.2mm、巾100mm、長さ100mm）を置き、更にその上にガラスを重ねて構成物を作製した。その構成物をアルミ真空袋の中に入れ、真空梱包機（株式会社ハギオス製、商品名：MZC-300C）を用いて30トール以下になるまで減圧しながら構成物を真空パックした。次に、真空パックをそのまま110℃にセットしたギアオープン（安田精機株式会社製、型式：No. 102-SHF-77）に入れ30分間加熱し、室温まで放冷後、真空パックからラミネート構成物を取り出した。作製したガラス／中間膜フィルム／ガラスのラミネート構成物をギアオープン（安田精機株式会社製、型式：No. 102-SHF-77、条件：90℃）に入れ1,000h処理した後に取り出した。作製したガラス／中間膜フィルム／ガラスのラミネート構成物及び中間膜の外観を観察した。ラミネート構成物の外観としては、2枚の板ガラスのズレが3mm以内のものは耐熱性良好とし、3mm以上生じたものは耐熱性が不良と判断し、中間膜の溶融によるガラス端面のはみ出しが3mm以内のものは耐熱性良好、3mm以上のものは不良と判断した。

（４）耐湿熱性試験

耐熱性試験の評価と同様の方法でガラス／中間膜フィルム／ガラスのラミネート構成物を作製した。作製したガラス／中間膜フィルム／ガラスのラミ

ネート構成物を恒温恒湿槽（日立アプライアンス社製、型式：EC-26M HHP、条件：85℃／85％Rh）に入れ1,000h処理した後に取り出した。ラミネート構成物の透明性として、曇り度をヘーズメーター（日本電色工業株式会社製、型式：300A）で測定した。また、ラミネート構成物の外観変化として、白化の状態を目視により観察し、白濁感が無いものを良好、白濁感があるものを不良と判断した。また、ラミネート構成物端部の全周を目視で観察し、収縮などによるヒケ（中間膜の欠け）や気泡の混入がガラス端部より5mm以内の場合を良好、5mmを超えるものを不良とした。また、ガラスと中間膜の剥離の有無を確認し、剥離のないものを良好、部分的な剥離が生じたものを不良とした。

[0030] 実施例1

（1）架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法

公知の高圧法プロセスを用いて製造したメルトフローレート13g／10分、エチレン残基単位の含有量が86.7モル％、酢酸ビニル残基単位の含有量が13.3モル％であるエチレンー酢酸ビニル共重合体100重量部に有機過酸化化物として、1,1-ジ（t-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン（日油株式会社製、商品名：パーヘキサC）0.08重量部をタンブラーブレンダーで混合し、その混合原料を2軸押出機（日本製鋼所製、型式：TEX-30α）を用いて、温度190℃、押出量10kg／hの条件で熔融混練し架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体を得た。次に該架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体を2.6重量％の苛性ソーダを含有するメタノール溶液中で55℃、6時間ケン化して、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A1）を得た。得られた架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A1）の物性値を表1に示す。

[0031] （2）ホットメルト接着剤樹脂組成物の製造方法

該架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A1）100重量部に對し、タッキファイヤー（B）として、部分水添C9石油樹脂（B1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコンM90）20重量部をタンブラーブレンダー

ーで混合し、その混合原料を2軸押出機（日本製鋼所製、型式：TEX-30 α ）を用いて、温度180℃、押出量10kg/hの条件で熔融混練しホットメルト接着剤樹脂組成物を得た。

[0032] （3）中間膜用フィルムの製造方法

得られたホットメルト接着剤樹脂組成物を自動プレス成形機（株式会社神藤金属工業所製、型式：AWFA5.0）を用いて厚さ0.4mmと1.2mmの中間膜用フィルムを得た。プレス成形は、該樹脂組成物を180℃にセットしたプレス金型の中に入れ、3分間予熱した後脱気操作を行ない、180℃、10MPaにて3分間加熱加圧しプレス金型から取り出した後、30℃にセットした冷却用のプレス金型の中に入れ、10MPaで5分間加圧冷却を行ない脱圧し中間膜用フィルムを得た。得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表2に示す。

[0033] 実施例2

（1）架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法

メルトフローレート5.5g/10分、エチレン残基単位の含有量が88.8モル%、酢酸ビニル残基単位の含有量が11.2モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体（東ソー株式会社製、商品名：ウルトラセン751）100重量部に有機過酸化物として1,1-ジ（*t*-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン（日油株式会社製、商品名：パーヘキサC）0.06重量部をタンブラーブレンダーで混合し、混合原料を2軸押出機（日本製鋼所製、型式：TEX-30 α ）を用いて、温度190℃、押出量10kg/hの条件で熔融混練し架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。次に該架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体を2.2重量%の苛性ソーダを含有するメタノール溶液中で55℃、6時間ケン化して、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A2）を得た。得られた架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A2）の物性値を表1に示す。

[0034] （2）ホットメルト接着剤樹脂組成物の製造方法

架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 1）の代わりに架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 2）100重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、部分水添C9石油樹脂（B 1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコンM90）10重量部とした以外は、実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤樹脂組成物を得た。

[0035] （3）中間膜用フィルムの製造方法

該ホットメルト接着剤樹脂組成物を用いて、実施例1と同様な方法で中間膜用フィルムを得た。

[0036] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表2に示す。

[0037] 実施例3

架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 1）の代わりに架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 2）100重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、水添C9石油樹脂（B 1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコンM90）10重量部、シラン化合物（C）として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（C 1）（信越化学工業社製、商品名：KBM403）0.5重量部とした以外は、実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤樹脂組成物及び中間膜用フィルムを得た。

[0038] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表2に示す。

[0039] 実施例4

架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 1）の代わりに架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 2）100重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、水添C9石油樹脂（B 1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコンM90）10重量部、シラン化合物（C）として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（C 1）（信越化学工業社製、商品名

: K B M 4 0 3) 0 . 5 重量部、酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体 (D) として、アクリル酸グラフトエチレンー酢酸ビニル共重合体 (D 1) (日油株式会社、商品名 : モディパー A 6 6 0 0) 1 0 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に、ホットメルト接着剤樹脂組成物及び中間膜用フィルムを得た。

[0040] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表 2 に示す。

[0041] 実施例 5

(1) 架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法
メルトフローレート 4 . 3 g / 1 0 分、エチレン残基単位の含有量が 8 9 . 7 モル %、酢酸ビニル残基単位の含有量が 1 0 . 3 モル % であるエチレンー酢酸ビニル共重合体 (東ソー株式会社製、商品名 : ウルトラセン 6 3 4) 1 0 0 重量部に有機過酸化物として 1 , 1 - ジ (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサン (日油株式会社製、商品名 : パーヘキサ C) 0 . 0 4 重量部とした以外は実施例 1 と同様な方法で架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体を得た。次に該架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体を 1 . 1 重量 % の苛性ソーダを含有するメタノール溶液中で 5 0 ° C、4 時間ケン化して、架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A 3) を得た。得られた架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A 3) の物性値を表 1 に示す。

[0042] (2) ホットメルト接着剤樹脂組成物の製造方法

架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A 1) の代わりに架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A 3) 1 0 0 重量部に対し、タッキファイヤー (B) として、水添ロジンエステル (B 2) (荒川化学工業社製、商品名 : パインクリスタル K E 3 1 1) 1 5 重量部、シラン化合物 (C) として、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (C 2) (信越化学工業社製、商品名 : K B M 5 1 0 3) 0 . 5 重量部、酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体 (D) として、アクリル酸グラフトエチレンー酢酸ビニル共重

合体（D 1）（日油株式会社、商品名：モディパー A 6 6 0 0）5 重量部とした以外は、実施例 1 と同様に、ホットメルト接着剤樹脂組成物を得た。

[0043] （3）中間膜フィルムの製造方法

該ホットメルト接着剤樹脂組成物を用いて、実施例 1 と同様な方法で中間膜用フィルムを得た。

[0044] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表 2 に示す。

[0045] 比較例 1

架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 1）100 重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、部分水添 C 9 石油樹脂（B 1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコン M 9 0）1 重量部とした以外は実施例 1 と同様に、ホットメルト接着剤樹脂組成物及び中間膜用フィルムを得た。得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表 3 に示す。得られたホットメルト接着剤樹脂組成物は透明性やガラスとの接着性、湿熱環境下における透明性、接着性に劣るものであった。

[0046] 比較例 2

架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 1）の代わりに架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A 2）100 重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、部分水添 C 9 石油樹脂（B 1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコン M 9 0）40 重量部とした以外は実施例 1 と同様に樹脂組成物の溶融混練を行なった。該組成物の溶融押出しストランド表面の粘着性が強く、ストランド同士が強固にブロッキングしたり、繰り出しロールに巻き付くなどペレット化が困難であり、中間膜フィルムは得られなかった。

[0047] 比較例 3

(1) 架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法

メルトフローレート5.5 g / 10分、エチレン残基単位の含有量が88.8モル%、酢酸ビニル残基単位の含有量が11.2モル%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体（東ソー株式会社製、商品名：ウルトラセン751）100重量部に有機過酸化物として1,1-ジ（t-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン（日油株式会社製、商品名：パーヘキサC）0.06重量部をタンブラーブレンダーで混合し、混合原料を2軸押出機（日本製鋼所製、型式：TEX-30α）を用いて、温度190℃、押出量10kg/hの条件で熔融混練し架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体を得た。次に未ケン化のまま架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A4）として用いた。

[0048] (2) ホットメルト接着剤樹脂組成物の製造方法

架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A1）の代わりに架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A4）100重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、部分水添C9石油樹脂（B1）（荒川化学工業社製、商品名：アルコンM90）20重量部とした以外は、実施例1と同様にし、ホットメルト接着剤樹脂組成物を得た。

[0049] (3) 中間膜フィルムの製造方法

該ホットメルト接着剤樹脂組成物を用いて、実施例1と同様な方法で中間膜用フィルムを得た。

[0050] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表3に示す。得られたホットメルト接着剤樹脂組成物は湿熱環境下において、膨潤による白化が生じ透明性が大きく劣るものであった。

[0051] 比較例4

(1) 架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法

メルトフローレート3.0 g / 10分、エチレン残基単位の含有量が96.5モル%、酢酸ビニル残基単位の含有量が3.5モル%であるエチレンー酢酸ビニル共重合体（東ソー株式会社製、商品名：ウルトラセン540）1

00重量部に有機過酸化物として1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン(日油株式会社製、商品名: パーヘキサC) 0. 02重量部とした以外は実施例1と同様な方法で架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体を得た。次に該架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体を1. 4重量%の苛性ソーダを含有するメタノール溶液中で60℃、7時間ケン化して、架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A5)を得た。得られた架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A5)の物性値を表1に示す。

[0052] (2) ホットメルト接着剤樹脂組成物の製造方法

架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A1)の代わりに架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A5) 100重量部、タッキファイヤー(B)として、部分水添C9石油樹脂(B1)(荒川化学工業社製、商品名: アルコンM90) 10重量部、シラン化合物(C)として、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(C1)(信越化学工業社製、商品名: KBM403) 0. 1重量部、酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体(D)として、アクリル酸グラフトエチレン-酢酸ビニル共重合体(D1)(日油株式会社製、商品名: モディパーA6600) 10重量部とした以外は、実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤樹脂組成物を得た。

[0053] (3) 中間膜フィルムの製造方法

該ホットメルト接着剤樹脂組成物を用いて、実施例1と同様な方法で中間膜用フィルムを得た。

[0054] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表3に示す。得られたホットメルト接着剤樹脂組成物は透明性に劣るものであった。

[0055] 比較例5

(1) 架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物の製造方法

メルトフローレート16g/10分、エチレン残基単位の含有量が88. 8モル%、酢酸ビニル残基単位の含有量が6. 7モル%、ビニルアルコール残基単位の含有量が4. 5モル%であるエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン

化物（東ソー株式会社製、商品名：メルセンH6410）100重量部に有機過酸化化物として1，1ージ（tーブチルペルオキシ）シクロヘキサン（日油株式会社製、商品名：パーヘキサC）0.04重量部とした以外は実施例1と同様な方法で架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A6）を得た。得られた架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A6）の物性値を表1に示す。得られた架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物はゲル分や弾性率が低く、また弾性率の傾きも大きいことから、架橋の進行が十分でないものであった。

[0056] （2）ホットメルト接着剤樹脂組成物の製造方法

該架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A1）の代わりに架橋エチレンー酢酸ビニル共重合体ケン化物（A6）100重量部に対し、タッキファイヤー（B）として、水添ロジンエステル（B2）（荒川化学工業社製、商品名：パインクリスタルKE311）10重量部、シラン化合物（C）として、3ーアクリロキシプロピルトリメトキシシラン（C2）（信越化学工業社製、商品名：KBM5103）0.5重量部、酸変性エチレンー酢酸ビニル共重合体（D）として、アクリル酸グラフトエチレンー酢酸ビニル共重合体（D1）（日油株式会社製、商品名：モディパーA6600）10重量部とした以外は、実施例1と同様にして、ホットメルト接着剤樹脂組成物を得た。

[0057] （3）中間膜フィルムの製造方法

該ホットメルト接着剤樹脂組成物を用いて、実施例1と同様な方法で中間膜用フィルムを得た。

[0058] 得られたホットメルト系接着剤樹脂組成物の中間膜用フィルムを用いて透明性、接着性、耐熱性、耐湿熱性の評価を実施した。その結果を表3に示す。得られたホットメルト接着剤樹脂組成物は耐熱性、耐湿熱性に劣るものであった。

[0059]

[表1]

項目	A1	A2	A3	A4	A5	A6
エチレン残基単位 (モル%)	86.7	88.8	89.7	88.8	96.5	88.8
酢酸ビニル残基単位 (モル%)	8.0	6.7	8.2	11.2	1.0	6.7
ビニルアルコール残基単位 (モル%)	5.3	4.5	2.1	0	2.4	4.5
ゲル分 (%)	0.026	0.02	0.016	<0.001	0.01	<0.001
弾性率 (×10 ⁵ Pa)	3~12	3~6	4~8	5~8	2~6	3以下
弾性率の傾き (log ΔE' / ΔT)	4.5	3.9	4.1	4.0	4.1	>5.5
MFR (g/10分)	2.9	3.3	1.6	0.19	1.2	22

[0060]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体 ケン化物 (A)		(A1) 100 重量部	(A2) 100 重量部	(A2) 100 重量部	(A2) 100 重量部	(A3) 100 重量部
タッキファイヤー (B)		(B1) 20 重量部	(B1) 10 重量部	(B1) 10 重量部	(B1) 10 重量部	(B2) 15 重量部
シラン化合物 (C)				(C1) 0.5 重量部	(C1) 0.5 重量部	(C2) 0.5 重量部
酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体 (D)					(D1) 10 重量部	(D1) 5 重量部
透視性	曇り度 (%) 外観 ¹⁾	1.8 良好	0.9 良好	0.9 良好	1.1 良好	2.5 良好
接着性	接着強度 (対ガラス、N/25mm)	35	30	180	230	210
耐熱性 90℃/1,000h	ガラスのスレ (mm) 外観変化 ²⁾	<1 <1	<1 <1	<1 <1	<1 <1	<1 <1
耐湿熱性 85℃/85%Rh/1,000h	曇り度 (%) 外観変化 ³⁾	2.5 1.5	2.0 1.5	3.8 <1	4.6 <1	5.3 <1
接着性 ⁴⁾		剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし	剥離なし

- 1) 外観：良好／目視による白濁感なし、不良／目視による白濁感あり
2) ガラスのスレ：良好／3mm以内、不良／3mmを超える
中間膜フィルムのはみ出し：良好／ガラス端面より3mm以内、不良／ガラス端面より3mmを超える
3) ヒケ、気泡等の外観：良好／ガラス端面より5mm以内、不良／ガラス端面より5mmを超える
4) 接着性：良好／板ガラスと中間膜の剥離なし、不良／板ガラスと中間膜の部分的な剥離あり

[0061] [表3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体 ケン化物 (A)		(A1) 100 重量部	(A2) 100 重量部	(A4) 100 重量部	(A5) 100 重量部	(A6) 100 重量部
タッキフアイヤー (B)		(B1) 1 重量部	(B1) 40 重量部	(B1) 20 重量部	(B1) 10 重量部	(B2) 10 重量部
シラン化合物 (C)					(C1) 0.1 重量部	(C2) 0.5 重量部
酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体 (D)					(D1) 10 重量部	(D1) 10 重量部
透明性	曇り度 (%) 外観 ¹⁾	64 不良	—	2.3 良好	68 不良	14 良好
接着性	強度強度 (対、ガラス、N/2.5 mm)	<5	—	10	65	190
耐熱性 90°C/1,000h	外観 ²⁾	<1	—	1	<1	7
	膜のはみ出し (mm)	<1	—	1	<1	4.5
耐湿熱性 85°C/85%Rh /1,000h	曇り度 (%)	59	—	80 (白化)	71	17
	外観 ³⁾	4	—	3.5	2.5	8
	接着性 ⁴⁾	剥離あり	—	剥離なし	剥離なし	剥離なし

1) 外観：良好／目視による白濁感なし、不良／目視による白濁感あり

2) ガラスのズレ：良好／3 mm以内、不良／3 mmを超える

中間膜フィルムのはみ出し：良好／ガラス端面より 3 mm以内、不良／ガラス端面より 3 mmを超える

3) ヒケ、気泡等の外観：良好／ガラス端面より 5 mm以内、不良／ガラス端面より 5 mmを超える

4) 接着性：良好／板ガラスと中間膜の剥離なし、不良／板ガラスと中間膜の部分的な剥離あり

[0062] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の本

質と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

[0063] なお、2016年2月12日に出願された日本特許出願2016-025275号の明細書、特許請求の範囲及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明のホットメルト接着剤樹脂組成物は、特定の架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物に対し、タッキファイヤー、更にはシラン化合物、酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体を含む組成物からなり、ガラスとの低温接着性に加え、長期にわたる加熱、湿熱環境下においても実用上支障となる外観変化がなく、透明性、接着性に優れていることから、建材や輸送車両、電子デバイスなどの産業用合わせガラスの接着材料としての適用が期待されるものである。

請求の範囲

- [請求項1] エチレン残基単位 75.4～94.6 モル%、酢酸ビニル残基単位 2.2～22.1 モル%、ビニルアルコール残基単位 0.5～14.7 モル%を含み、ゲル分が 0.001～0.5%以下、動的粘弾性測定にて得られる周波数 10 Hz の弾性率において、JIS K 6924-2 で測定した融点より 20～50℃高い温度における弾性率 (E') が 10^5 Pa 以上で、温度に対する弾性率の傾き ($|\log |\Delta E' / \Delta T|$) が 5 以下、JIS K 6924-1 で測定したメルトマスフローレートが 0.01～100 g/10 分からなる架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の架橋エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物 (A) 100 重量部にタッキファイヤー (B) 5～30 重量部を含むことを特徴とするホットメルト接着剤樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、少なくともエポキシ基、アクリル基、メタクリル基又はイソシナネート基の何れかの有機官能基を有するシラン化合物 (C) 0.01～1 重量部及び/又は酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体 (D) 1～20 重量部を含むことを特徴とする請求項 2 に記載のホットメルト接着剤樹脂組成物。
- [請求項4] 前記タッキファイヤーが部分水添石油樹脂又は水添ロジンエステルを含むことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のホットメルト接着剤樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項 2～4 のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物よりなるガラス用接着剤。
- [請求項6] 請求項 1 に記載のケン化物からなる成形体。
- [請求項7] 請求項 2～4 のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物からなる成形体。
- [請求項8] 請求項 2～4 のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物からなる合わせガラス中間膜用フィルム。

[請求項9] 請求項2～4のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物をガラスと積層してなる積層体。

[請求項10] 請求項2～4のいずれかに記載のホットメルト接着剤樹脂組成物を一対のガラスで挟んでなる合わせガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004332

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F210/02(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J123/08(2006.01)i, C09J131/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F210/00-210/18, B32B17/00-17/12, B32B27/00-27/42, C03C27/00-27/12, C08F8/00-8/50, C09J7/00-7/04, C09J11/00-11/08, C09J123/00-123/36, C09J131/00-131/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-198046 A (Tosoh Corp.), 17 July 1992 (17.07.1992), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 3-285849 A (Tosoh Corp.), 17 December 1991 (17.12.1991), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2-196808 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 03 August 1990 (03.08.1990), entire text & JP 2-192939 A & EP 363813 A2 entire text & DE 68913124 T & DE 68913124 D	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February 2017 (24.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-55141 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 09 March 1988 (09.03.1988), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2013-91709 A (Tosoh Corp.), 16 May 2013 (16.05.2013), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2003-171421 A (Tosoh Corp.), 20 June 2003 (20.06.2003), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 6-345911 A (Tosoh Corp.), 20 December 1994 (20.12.1994), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F210/02(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/28(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08F8/12(2006.01)i, C09J7/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J123/08(2006.01)i, C09J131/04(2006.01)i

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. C08F210/00-210/18, B32B17/00-17/12, B32B27/00-27/42, C03C27/00-27/12, C08F8/00-8/50, C09J7/00-7/04, C09J11/00-11/08, C09J123/00-123/36, C09J131/00-131/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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 請求項の番号
A	JP 4-198046 A (東ソー株式会社) 1992.07.17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 3-285849 A (東ソー株式会社) 1991.12.17, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2-196808 A (昭和電工株式会社) 1990.08.03, 文献全体 & JP 2-192939 A & EP 363813 A2, 文献全体 & DE 68913124 T & DE 68913124 D	1-10

☑ 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

の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

2 4 . 0 2 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 3 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 5 1 5

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 請求項の番号
A	JP 63-55141 A (昭和電工株式会社) 1988. 03. 09, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2013-91709 A (東ソー株式会社) 2013. 05. 16, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-171421 A (東ソー株式会社) 2003. 06. 20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 6-345911 A (東ソー株式会社) 1994. 12. 20, 文献全体 (ファミリーなし)	1-10