

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4829446号
(P4829446)

(45) 発行日 平成23年12月7日 (2011. 12. 7)

(24) 登録日 平成23年9月22日 (2011. 9. 22)

(51) Int. Cl.

F I

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

C O 9 J 153/02

C O 9 J 123/20 (2006. 01)

C O 9 J 123/20

C O 9 J 157/02 (2006. 01)

C O 9 J 157/02

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-503960 (P2001-503960)
 (86) (22) 出願日 平成12年6月9日 (2000. 6. 9)
 (65) 公表番号 特表2003-502475 (P2003-502475A)
 (43) 公表日 平成15年1月21日 (2003. 1. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/005408
 (87) 国際公開番号 W02000/077118
 (87) 国際公開日 平成12年12月21日 (2000. 12. 21)
 審査請求日 平成19年2月26日 (2007. 2. 26)
 (31) 優先権主張番号 99111448. 9
 (32) 優先日 平成11年6月11日 (1999. 6. 11)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(73) 特許権者 501140348
 クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ペー
 ・ペー
 オランダ国、1030・ペー・ハー・アム
 ステルダム、ペー・オー・ボックス・37
 666
 (74) 代理人 100062007
 弁理士 川口 義雄
 (74) 代理人 100140523
 弁理士 渡邊 千尋
 (74) 代理人 100103920
 弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物および同組成物を含有する保護フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

接着剤組成物を含有するペレットを調製する方法であって、

(i) 少なくとも2つのポリ(モノビニル芳香族炭化水素)ブロックおよび少なくとも1つの水素化されたポリ(共役ジエン)ブロックを含有するブロック共重合体、またはこのブロック共重合体のブレンドを、ブロック共重合体100重量部当り、最高25重量部までの可塑剤、ブロック共重合体100重量部当り、20から80重量部の少なくとも部分的に水素化された粘着付与樹脂、ブロック共重合体100重量部当り、10から60重量部のポリブテン-1(ここで、ポリブテン-1は60, 000~1, 000, 000の範囲の重量平均分子量を有し、およびポリブテン-1は非ブテンコモノマ-含量が1~5

10

(ii) 押出機中で成分をブレンドし、かつ押出して、押出し物を得ることと、

(iii) 押出し物を水中造粒機で造粒して湿ったペレットを得ることと、

(iv) 湿ったペレットを乾燥して接着剤組成物を含有するペレットを得ること、および任意選択で、湿ったペレットまたは乾燥したペレットを、全接着剤組成物の0.05から10重量%の量の打ち粉で処理することと

を含む方法。

【発明の詳細な説明】

20

【 0 0 0 1 】

発明の分野

本発明は、保護フィルム用の接着剤組成物および保護フィルム、具体的には、ポリオレフィン、ポリアミド、またはポリエステルの薄い基材などの柔軟な基材上に接着剤層を含む保護フィルムに関する。

【 0 0 0 2 】

発明の背景

保護フィルムは、当技術分野でよく知られている。保護フィルムは、ほこりの付着から、かつ／または損傷から表面を保護するため、その表面上に一時的に使用することを意図した感圧型粘着テープまたは粘着シートである。保護フィルムが保護しようとする表面の例は、合成樹脂ボード、装飾積層シート、および金属プレートである。保護フィルムは、例えば、車の組立ておよび製造プラントから車販売業者への輸送の間に、車の塗装された金属表面を保護するために使用される。

10

【 0 0 0 3 】

保護フィルムは、十分に粘着性であって、種々の表面に接着する十分な保持力を有しなければならないし、紫外線の影響下で速やかに劣化しないよう十分に安定でなければならないし、また、なんら接着剤の痕跡を残すことなく、保護している表面から容易に除去できなければならないことが判るであろう。

【 0 0 0 4 】

EP 0 519 278 A2は、動的モジュラス $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^6$ ダイン / cm^2 を有する、ゴム系の感圧型粘着剤をその一方の面上に形成している基材を含む自動車塗装フィルム - 保護シートを記載している。その特許に記載された感圧型接着剤は本質的に、A - B - Aブロック共重合体からなる。ただし、Aはスチレンブロックであり、またBは水素化されたブタジエンブロック、水素化された粘着付与樹脂、および任意選択でアクリルポリマーである。

20

【 0 0 0 5 】

この特許に記載された保護フィルムの欠点は、感圧型接着剤が極めて粘着付与性であり、保護フィルムを取り除くのが、または保護フィルムを手動で施すのが困難になっている点である。他の欠点は、感圧型接着剤組成物の取扱いが難しい点である。このことにより、保護フィルムを施すことが厄介になっている。さらに、この出版物によれば、基材上に感圧型接着剤の溶液または溶融物を塗工することにより、保護フィルムを調製している。基材とともに同時押し出することができる感圧型接着剤組成物が見出されるとすれば、それは望ましいことであろう。

30

【 0 0 0 6 】

US 5 427 850は、本質的にA - B - Aブロック共重合体からなる保護フィルムを記載している。ただし、Aはスチレンブロックであり、またBは任意選択で、水素化されたブタジエンまたはイソプレンブロック、粘着付与樹脂、ならびに、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、およびエチレン - オレフィン共重合体から選択されるポリオレフィンであって、前記ポリオレフィン

40

はメルトインデックス0.1から30 g / 10分を有し、かつn - ペンタン中でそのポリオレフィン1.0重量%未満を抽出できるものである。このことを達成するため、実施例中に概説されるように、市販のポリオレフィンは先ず、保護フィルム用接着剤組成物の調製に使用する前に、抽出処理が施される。

【 0 0 0 7 】

US 5 427 850は、使用するポリオレフィン中の抽出可能な低分子量生成物含量が1.0重量%を超える場合、得られた感圧接着剤組成物の粘着付与性に、温度が変化すると低分子量生成物が悪影響を及ぼし、したがって感圧型接着剤の接着強さが低下すると報告している。

【 0 0 0 8 】

抽出処理を施しておいたポリオレフィンを含有する必要がない接着剤組成物を見出すこと

50

ができるとすれば、それは望ましいことであろう。

【 0 0 0 9 】

US 5 4 2 7 8 5 0 における若干の実施例は、保護フィルム支持体（ポリエチレン）と、感圧型接着剤とを２層同時押し出し法によって押し出して、保護フィルムを生成させたことを述べている。

【 0 0 1 0 】

保護フィルムの接着剤層についての現在の要求に全面的に合致する感圧型接着剤組成物、保護フィルム支持体と同時押し出しして保護フィルムを生成させることができる感圧型接着剤組成物が見出されるとすれば、かつ、その接着剤組成物を、保護フィルム製造施設から独立して生産、輸送、および貯蔵することができれば、それは望ましいことであろう。

10

【 0 0 1 1 】

驚くべきことに、このような接着剤組成物および保護フィルムが現在見出されている。

【 0 0 1 2 】

発明の概要

したがって、第１の態様により、本発明は、

- (i) 少なくとも２つのポリ（モノビニル芳香族炭化水素）ブロックおよび少なくとも１つの水素化されたポリ（共役ジエン）ブロックを含有するブロック共重合体と、
 - (i i) ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、2 0 から 8 0 重量部の少なくとも部分的に水素化された粘着付与樹脂と、
 - (i i i) ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、0 から 4 0 重量部の芳香族樹脂と、
 - (i v) ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、1 0 から 6 0 重量部のポリブテン - 1 と、
 - (v) ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、0 から 2 5 重量部の可塑剤と
- を含む接着剤組成物に関する。

20

【 0 0 1 3 】

第２の態様により、本発明は、上記の接着剤組成物を含有するペレットを調製する方法に関する。その方法は、好ましくは２軸の押出機、および水中造粒機を使用することを伴う。

【 0 0 1 4 】

一実施形態により、本発明は、接着剤組成物を含有するペレットを調製する方法であって、

30

- (i) 少なくとも２つのポリ（モノビニル芳香族炭化水素）ブロック、および少なくとも１つの水素化されたポリ（共役ジエン）ブロックを含有するブロック共重合体、またはこのブロック共重合体のブレンドを、ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、最高 2 5 重量部までの可塑剤、ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、2 0 から 8 0 重量部の少なくとも部分的に水素化された粘着付与樹脂、ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、1 0 から 6 0 重量部のポリブテン - 1、および任意選択でブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、最高 4 0 重量部までの芳香族樹脂とドライブレンドして、ドライブレンドを得ることと、
 - (i i) 押出機中でドライブレンドを押し出して、押し出し物を得ることと、
 - (i i i) 押し出し物を水中造粒機で造粒して湿ったペレットを得ることと、
 - (i v) 湿ったペレットを乾燥して接着剤組成物を含有するペレットを得ること、および任意選択で湿ったペレットまたは乾燥したペレットを、全組成物の 0 . 1 から 1 0 重量 % の量の打ち粉で処理することと
- を含む方法に関する。

40

【 0 0 1 5 】

他の実施形態により、本発明は、接着剤組成物を含有するペレットを調製する方法であって、

- (i) 少なくとも２つのポリ（モノビニル芳香族炭化水素）ブロック、および少なくとも１つの水素化されたポリ（共役ジエン）ブロックを含有するブロック共重合体、またはこのブロック共重合体のブレンドを、ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、最高 2 5 重量部までの可塑剤、ブロック共重合体 1 0 0 重量部当り、2 0 から 8 0 重量部の少なくとも部

50

部分的に水素化された粘着付与樹脂、ブロック共重合体 100 重量部当り、10 から 60 重量部のポリブテン - 1、および任意選択でブロック共重合体 100 重量部当り、最高 40 重量部までの芳香族樹脂とともに、押出機の別々の供給入口開口部に添加することと、
 (ii) 押出機中で成分をブレンドし、かつ押出して、押出し物を得ることと、
 (iii) 押出し物を水中造粒機で造粒して湿ったペレットを得ることと、
 (iv) 湿ったペレットを乾燥して接着剤組成物を含有するペレットを得ること、および任意選択で湿ったペレットまたは乾燥したペレットを、全組成物の 0.1 から 10 重量%の量の打ち粉で処理することとを含む方法に関する。

【0016】

第3の態様により、本発明は、接着剤層および基材層を備える保護フィルムであって、接着剤層が、

(i) 少なくとも2つのポリ(モノビニル芳香族炭化水素)ブロックおよび少なくとも1つの水素化されたポリ(共役ジエン)ブロックを含有するブロック共重合体と、
 (ii) ブロック共重合体 100 重量部当り、20 から 80 重量部の少なくとも部分的に水素化された粘着付与樹脂と、
 (iii) ブロック共重合体 100 重量部当り、0 から 40 重量部の芳香族樹脂と、
 (iv) ブロック共重合体 100 重量部当り、10 から 60 重量部のポリブテン - 1 と、
 (v) ブロック共重合体 100 重量部当り、0 から 25 重量部の可塑剤とを含む保護フィルムに関する。

【0017】

第4の態様により、本発明は、押出し可能な基材層、および、本明細書に定義の接着剤層を同時押出しすることにより保護フィルムを調製する方法であって、その方法が、接着剤層を形成する接着剤組成物を第1の押出機に供給し、かつ基材層を形成する基材組成物を第2の押出機に供給することと、接着剤組成物および基材組成物を溶融し、かつそれぞれ第1および第2の押出機で実質的に溶融した接着剤組成物および基材組成物を同時に、第1および第2の押出機に油圧的に連絡しているダイまで輸送することと、接着剤層および基材層を備えるフィルムを同時押出しすることを含む方法に関する。ダイは、多重マニホールドダイが好ましい。

【0018】

第1および第2の押出機から下流の押出し方法は典型的には、注型フィルム方法、またはインフレーション成形フィルム方法である。両方法は、当技術分野においてよく知られており、Encyclopedia of Chemical Technology (Kirk - Othmer)、1996年、19巻の、プラスチック加工に関する章、290 ~ 316 ページに記載され、そのページは、参照により本明細書に組み入れられている。

【0019】

第5の態様により、本発明は、本明細書に定義の保護フィルムを含む商品に関する。

【0020】

発明の詳細な説明

ブロック共重合体 (i) は、線状または放射状とすることができ、線状トリブロック共重合体 (ABA)、マルチアームブロック共重合体 ((AB)_nX)、非対称ブロック共重合体、((AB)_nX(B)_m) など、を含む。ただし、A はモノビニル芳香族炭化水素ポリマーブロックを表わし、B および B は水素化された共役ジエンポリマーブロックを表わし、n は 2 以上、好ましくは 2 から 6 の整数であり、m は少なくとも 1、好ましくは 1 から 4 の整数であり、また X はカップリング剤の残基を表わしている。このブロック共重合体は、ブロック共重合体の全量に対して、最高 40 重量%まで、好ましくは最高 30 重量%まで、より好ましくは最高 25 重量%まで、のジブロック共重合体 AB を含有できる。ブロック共重合体 (i) がある量のジブロック共重合体を含有することが望ましい場合、ジブロック共重合体は典型的には、ブロック共重合体 (i) の少なくとも 5 重量%、好ましくは少なくとも 10 重量%の量で存在する。

【0021】

ジブロック共重合体 (A B) (存在する場合) の見掛け分子量は典型的には、40, 000 から 270, 000 の範囲にある。このジブロック共重合体の見掛け分子量は、40, 000 から 180, 000 の範囲にあるのが好ましく、また 60, 000 から 150, 000 の範囲にあるのがより好ましい。

【0022】

ブロック共重合体 (i) は、例えば、少なくとも2つのジブロック共重合体分子 A B を一緒にカップリングさせることにより調製できる。カップリング効率が 100 % ではないので、ブロック共重合体 (i) は、未カップリングのジブロック共重合体を含むものである。しかし、ブロック共重合体 (i) はまた、ブロック共重合体のブレンドからなり、その1つをジブロック共重合体とすることもできる。

10

【0023】

カップリング剤は、当技術分野で知られている任意の二官能性または多官能性カップリング剤、例えば、ジブロモエタン、四塩化ケイ素、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシランとすることができる。このような調製経路における使用で、特に好ましいものは、ハロゲン非含有のカップリング剤、例えばガンマ - グリシドキシプロピル - トリメチルシラン、およびビスフェノール A のジグリシルエーテルである。

【0024】

本発明の化合物に使用しようとするブロック共重合体は、例えば、米国特許第 3 2 3 1 6 3 5 号、第 3 2 5 1 9 0 5 号、第 3 3 9 0 2 0 7 号、第 3 5 9 8 8 8 7 号、および第 4 2 1 9 6 2 7 号、E P 0 4 1 3 2 9 4 A 2、E P 0 3 8 7 6 7 1 B 1、E P 0 6 3 6 6 5 4 A 1、および W O 9 4 / 2 2 9 3 1 に例示される、任意選択で再開始と組合せた、よく知られている完全逐次重合方法、およびカップリング方法を含む、当技術分野で知られている任意の方法により調製できる。

20

【0025】

得られたブロック共重合体を、知られている方法 (例えば、参照により本明細書に組み込まれている、米国特許第 3 7 0 0 6 3 3 号に記載される方法) の任意の1つに従って水素化して、水素化されたブロック共重合体 (i) が得られる。本発明において使用しようとする水素化されたブロック共重合体 (i) では、共役ジエンブロックにおける、典型的には少なくとも 80 %、好ましくは少なくとも 90 %、より好ましくは少なくとも 95 % の二重結合を水素化する。水素化度は、核磁気共鳴 (NMR) 方法を用いて分析することができる。

30

【0026】

モノビニル芳香族モノマーは典型的には、スチレン、C₁ ~ C₄ のアルキルスチレン、および C₁ ~ C₄ のジアルキルスチレン、具体的には、スチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレンまたは *p*-メチルスチレン、1, 3-ジメチルスチレン、*p*-第3級-ブチルスチレン、またはそれらの混合物、最も好ましくはスチレンから選択する。

【0027】

共役ジエンモノマーは典型的には、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンなどの、炭素原子 4 から 8 個を含む共役ジエンモノマー、好ましくはブタジエンまたはイソプレンまたはそれらの混合物、最も好ましくはブタジエンである。

40

【0028】

水素化前におけるブタジエンブロックの 1, 2-ビニル含量は、典型的には少なくとも 25 重量%である。1, 2-ビニル含量は 30 から 90 重量%の範囲にあるのが好ましく、35 から 80 重量%がより好ましい。

【0029】

ブタジエン部分のビニル含量を高める技術はよく知られており、エーテル、アミン、および他のルイス塩基などの極性化合物、およびより具体的には、グリコールのジアルキルエ

50

ーテルからなるグループから選択される極性化合物を使用することを伴う。最も好ましい改質剤は、同一の、または異なった末端アルコキシ基を含有し、また任意選択でエチレン基上にアルキル置換基を有する、モノグリム、ジグリム、ジエトキシエタン、1,2-ジエトキシ-プロパン、1-エトキシ-2,2-第3級ブトキシエタンなどのエチレングリコールのジアルキルエーテルから選択され、それらのうち1,2-ジエトキシ-プロパンが最も好ましい。

【0030】

最終的なブロック共重合体のモノビニル芳香族炭化水素含量は、全体のブロック共重合体に対して、5から45重量%の範囲にあるのが好ましく、また10から25重量%の範囲にあるのがより好ましい。

10

【0031】

ブロック共重合体の全体の見掛け分子量は、70,000から310,000、例えば160,000から300,000 g/molの範囲にあるのが好ましい。

【0032】

粘着付与樹脂は、当分野の技術者によく知られており、広く様々な異なった粘着付与樹脂が市販されている。本発明に使用しようとする粘着付与樹脂は、少なくとも部分的に水素化されるものとし、部分的または全面的に水素化された炭化水素樹脂が好ましい。

【0033】

(部分的に)水素化された粘着付与樹脂は、不飽和インデックス(U_i)最高22%までを有するのが好ましく、最高20%までを有するのがより好ましい。

20

【0034】

不飽和インデックスは、参照により本明細書に組み入れられているカナダ特許明細書CA1337218中に概説される手順に従って、 ^{13}C NMRにより測定する。

【0035】

粘着付与樹脂は、Ring and Ball方法(アメリカ材料試験協会規格(ASTM)E28)により測定して、75から140の、例えば75から125の、範囲にある軟化点を有するのが好ましく、80から105がより好ましい。

【0036】

特に好ましい実施形態によれば、粘着付与樹脂は全面的に水素化された炭化水素樹脂である。全面的に水素化された炭化水素樹脂は典型的には、不飽和インデックス5%未満を有する。

30

【0037】

粘着付与樹脂は、ブロック共重合体100重量部当たり20から80重量部(pbw)の量で存在する。20pbw未満を含有する接着剤組成物は十分な粘着性を有しないであろうし、80pbwを超えて含有する組成物は粘着し過ぎるであろうし、また同時押出しが困難であろう。粘着付与樹脂は、ブロック共重合体100重量部当たり、25から65pbwの量で存在するのが好ましく、30から55pbwがより好ましい。

【0038】

ポリブテン-1は典型的には、結晶化度80%未満を有する。結晶化度は、7日後の広角X線回折で測定する。結晶化度は、0から60%の範囲にあるのが好ましい。

40

【0039】

ポリブテン-1は、ポリブテン-1共重合体であるのが好ましい。

【0040】

好ましくは、本明細書でいうポリブテン-1(ポリブチレン)は、イソタクチック部分を80重量%から、好ましくは95重量%から、またより好ましくは97重量%から含有する1つのブテン-1ポリマーである。重量平均分子量は典型的には、ポリブテン-1標準を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフ法で測定して60,000から1,000,000 g/molの範囲とすることができる。適当なポリ-1-ブテンはまた、密度0.875から0.925を有し、0.890から0.920が好ましい。適当なポリ-1-ブテンは、ASTM D-1238条件Eにより190、および2.16 kgで測定し

50

て、0.05から400、好ましくは0.05から300、より好ましくは0.1から200、一層好ましくは0.2から20、また最も好ましくは0.4から5 dg / 分の範囲にあるメルトフローインデックスを有する。ポリ - 1 - ブテンの固有粘度は、130 で、「デカリン」(デカヒドロナフタレン)中において0.07から、好ましくは7からの範囲とすることができる。

【0041】

これらのポリ - 1 - ブテンポリマーは、それらの調製方法およびそれらの性状を含め、当技術分野において知られている。ポリブチレンに関する追加的情報を含む例示的な参考書類は、参照により本明細書に組み入れられている米国特許第4960820号である。

【0042】

本明細書において有用なポリ - 1 - ブテンポリマー (PB) は、ブテン - 1 ホモポリマー、またはブテン - 1 共重合体のいずれかである。ブテン - 1 共重合体を使用する場合、非ブテンモノマー含量は、エチレン、プロピレン、または炭素原子5から8個を有するアルファオレフィンのいずれかについて、1から50モル%、好ましくは1から30モル%である。例えば、無水マレイン酸との反応により、ポリ - 1 - ブテンを改質して、表面活性を増加させることができる。

【0043】

適当なポリ - 1 - ブテンは、例えばブテン - 1 の Ziegler - Natta 低圧重合に従い、例えば DE - A - 1570353 に記載される方法により例えば、温度 10 ~ 100、好ましくは 20 ~ 40 でブテン - 1 を、触媒 $TiCl_3$ または $TiCl_3 - AlCl_3$ および $Al(C_2H_5)_2Cl$ を用い、重合させることにより得ることができる。ポリ - 1 - ブテンはまた、例えば $TiCl_4 - MgCl_2$ 触媒を使用することにより得ることができる。過氧化物クラッキング、熱的处理、または照射によってポリマーをさらに処理して、開裂を誘起し、より熔融流動性の高い材料とすることにより、高いメルトインデックスを得ることができる。

【0044】

Montell が市場に出しているポリブテン - 1、PB - 8310 および PB - 0300 は特に適当なポリマーである。PB - 8310 は、190 および 2.16 kg におけるメルトインデックス 3.0 g / 10 分、結晶化度 34%、および密度 0.895 を有するブテン - 1 およびエチレン 6 モル% の共重合体である。PB - 0300 は、190 および 2.16 kg におけるメルトインデックス 4.0 g / 10 分、結晶化度 55%、および密度 0.915 を有するブテン - 1 のホモポリマーである。

【0045】

ポリブテン - 1 ホモポリマーは典型的には、7 日後広角 X 線回折で測定するとき、少なくとも 30 重量% の結晶化度を有するが、70 重量% 未満が好ましい。

【0046】

ポリブテン - 1 は典型的には、ブロック共重合体 100 重量部当り 5 から 60 重量部 (pbw) の量で存在する。5 pbw 未満を含有する接着剤組成物は、安定したはく離接着強さを有しないであろう。むしろ、老化によりはく離接着強さが増加する。60 pbw を超えて含有する組成物は、はく離接着強さが低過ぎるであろう。ポリオレフィン、ブロック共重合体 100 重量部当り、8 から 40 pbw の量で存在するのが好ましく、10 から 30 pbw がより好ましい。

【0047】

可塑剤は、当分野の技術者によく知られている。典型的には、可塑剤を添加することにより、ポリマー化合物の硬さが低下する。可塑剤は典型的には、少なくとも、ブロック共重合体 (a) の水素化された共役ジエンブロックと実質的に混和可能である。

【0048】

通常使用される可塑剤の例には、オイル、好ましくはナフテン系またはパラフィン系オイル、より好ましくはパラフィン系オイルが含まれる。本発明の化合物に使用できる代替的可塑剤の例は、ランダム重合した、または逐次重合したスチレンおよび共役ジエンのオリ

10

20

30

40

50

ゴマー、ブタジエンまたはイソプレンなどの共役ジエンのオリゴマー、液状ポリブテン - 1、およびエチレン - プロピレン - ジエンゴムであり、すべてのものが、300から35,000、好ましくは300から25,000、より好ましくは500から10,000の範囲にある重量平均分子量を有する。

【0049】

接着剤組成物はさらに、ポリ(モノビニル芳香族ブロック)混和性樹脂を含むことができる。このような樹脂は、当分野の技術者によく知られている。適当な樹脂の例には、クマロン - インデン樹脂、ポリインデン樹脂、ポリ(メチルインデン)樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニルトルエン - アルファメチルスチレン樹脂、アルファメチルスチレン樹脂、およびポリフェニレンエーテル、具体的にはポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が含まれる。

10

【0050】

ポリ(モノビニル芳香族炭化水素)混和性樹脂は、例えば、商標名HERCURES、EINDEX、KRISTALLEX、NEVCHEM、およびPICCOTEXのもとに販売されている。

【0051】

接着剤組成物はさらに、全組成物ベースで、0.1から10重量%、より好ましくは0.2から5重量%の量で、打ち粉を含むのが好ましい。

【0052】

打ち粉は、極めて微細な粉末であり、平均して1nmおよび100μm、好ましくは5nmおよび10μm、の間の粒径を有する。打ち粉を使用することにより、自由流動性である接着剤組成物を得ることができる。本明細書において使用する用語「自由流動性接着剤組成物」は、打ち粉を含有する本発明の接着剤組成物をいい、その組成物では組成物粒子が互いに粘着しない。原則的に、このような微粉末はすべて使用できるが、ポリエチレンなどのポリオレフィン、シリカ、タルク、または炭酸カルシウム粉末を用いるのが好ましい。市販のシリカ粉末の例には、AEROSIL R972(平均粒径約16nm)、AEROSIL 200(平均粒径約12nm)、SIPERNAT、DUROSIL、DUREX、およびULTRASIL(平均粒径約16nm)が含まれるが、それらに限定されない(AEROSIL、SIPERNAT、DUROSIL、DUREX、およびULTRASILは商標である)。市販の炭酸カルシウム粉末の例には、DURCAL 5(平均粒径約6μm)、およびMILLICARB(平均粒径約3μm)が含まれるが、それらに限定されない(DURCAL、およびMILLICARBは商標である)。打ち粉は典型的には、組成物の全重量に対して、0.05から10重量%の量で使用し、0.1から5重量%が好ましい。

20

30

【0053】

接着剤組成物はさらに、ブロック共重合体100重量部当たり、0から100重量部の充てん剤を含むことができる。適当な充てん剤の例には、シリカおよび炭酸カルシウムが含まれる。

【0054】

上述の成分のほかに、接着剤組成物は、1つまたは複数の、安定剤、難燃剤、ブロッキング防止剤、およびスリッピング防止剤などの補助成分を含有できる。これらの成分は典型的には、全接着剤組成物ベースで、0.1から10重量%の量で存在し、0.5から5重量%が好ましい。

40

【0055】

本発明はさらに、上記の接着剤組成物を含有するペレットを調製する方法に関する。その方法は、押出機、および水中造粒機を使用することを含む。

【0056】

押出機は、当分野の技術者によく知られており、市販されている。押出機は、2軸押出機が好ましく、同時回転式2軸押出機が、より好ましい。

【0057】

50

水中造粒機は、当分野の技術者によく知られており、市販されている。フェースカッタおよびストランド造粒機などの他の造粒機は、フェースカッタまたはストランド造粒機を使用すると均一なペレットの粒度分布が得られないので、適合性が低いことを見出している。その上、大抵の接着剤組成物が、フェースカッタ内で集塊になる傾向、またはストランド造粒機のナイフに付着する傾向があり、これらの接着剤組成物をペレットの形態で容易に生産するのを妨げている。

【0058】

水中造粒機でペレットを作る方法において、造粒機の水に消泡剤および洗浄剤を添加して、ペレットが集塊化することを避けるのが有利であることを見出している。

【0059】

本発明はさらに、本質的に接着剤層および基材層からなる保護フィルムに関する。所望される場合、接着剤層をさらに、シリコーン処理紙などの保護用積層シートで被覆できる。

【0060】

基材層は、押出し可能な基材層であるのが好ましい。例として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ならびにポリエチレンの共重合体およびポリプロピレンの共重合体が含まれる。

【0061】

ここで、本発明は下記の実施例を参照して、さらに例示されるであろう。

【0062】

実施例 1

最初に、ブロック共重合体、水素化された粘着付与樹脂、ポリオレフィン、および酸化防止剤をタンブラ混合機中で30分間ドライブレンドすることにより、接着剤組成物を含有するペレットを調製した。このようにして得られたドライブレンドを、GALLA（商標）水中造粒機を取付けたMARIS（商標）単一ポート型2軸押出機に供給した。洗浄剤および消泡剤（HORDEMER PE03セッケン中、TEGO anti foam 1488を0.01重量%）を、造粒機の水に添加して、湿ったペレットが集塊になるのを回避した（TEGOおよびHORDEMERは商標である）。湿ったペレットを遠心乾燥機により乾燥空気流で乾燥した。打ち粉として、タルクを添加した。

【0063】

実施例に使用したブロック共重合体KRATON G1657は2つの末端スチレンブロック、および1つの水素化ブタジエン中間ブロックを有する線状ブロック共重合体である（KRATONは商標である）。KRATON G1657は、ジブロック共重合体30重量%を含有するカップリングしたブロック共重合体である。ポリスチレン含量は13重量%である。

【0064】

実施例で使用したポリオレフィンは、Monte11が市場に出しているポリブテン-1共重合体PB8310およびPB0300である。

【0065】

実施例に使用した粘着付与樹脂は、REGALITE R101として市場に出ている（REGALITEは商標である）。REGALITE R101は、軟化点99を有する水素化された炭化水素樹脂である。

【0066】

実施例に使用した酸化防止剤は、IRGANOX 1010として市場に出ている、テトラキス-エチレン-(3,5-ジ-第3級-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナメート)メタンである（IRGANOXは商標である）。

【0067】

下記のペレットを作製し、ショアA硬さ、およびメルトフローインテックスを測定した。

【0068】

【表1】

10

20

30

40

表 1

	組成物 1	組成物 2
KRATON G1657	100 重量部	100 重量部(pbw)
REGALITE R101	48 pbw	36 pbw
PB 8310	-	12 pbw
PB 0300	12 pbw	12 pbw
タルク	0.75 重量%	0.75 重量%
IRGANOX 1010	1 重量%	1 重量%
硬さ ショア A	46	39
メルトフローレート 190°C/2.16 k g	15 g/10分	10 g/10分
メルトフローレート 150°C/2.16 k g	1.9 g/10分	1.1 g/10分

10

【 0 0 6 9 】

上記の組成物 1 および 2 は、自由流動性ペレットであった。

【 0 0 7 0 】

20

組成物 1 および 2 を、長さ / 直径比 2.7 を有する 40 mm 単一軸同時押出機によりポリエチレンと一緒に同時押出した。圧縮比は、1.5 であった。100 (入口) から 150 (出口) の範囲にある温度で、2 層保護フィルムを同時押出した。保護フィルムは、25 μ m 接着剤層、および 75 μ m ポリエチレン基材層からなる。基材に使用したポリエチレンは、メルトインデックス (ポリエチレン条件) 4.4 を有する、DSM 製の低密度ポリエチレン (LDPE) であった。

【 0 0 7 1 】

取扱いを容易にするため、それぞれ接着剤組成物 1 または 2 を含有している、フィルム 1 および 2 の接着剤面にシリコーン処理紙を積層した。

【 0 0 7 2 】

30

粘着性状、貫入抵抗、および光学的性質を測定し、接着剤層を含んでいないポリエチレン基材 (PE) に比較対照させた。結果を表 2 に報告する。

【 0 0 7 3 】

【 表 2 】

表 2

	フィルム1	フィルム2	ポリエチレン
銅への180° はく離接着強さ、N/2.5 cm	6	4	0
24時間後、120°Cにおける銅への180° はく離接着強さ、N/2.5 cm	13	14	0
突起物貫入抵抗（接着剤面）、N	150	170	-
突起物貫入移動距離、mm	95	120	-
突起物貫入抵抗（ポリエチレン面）、N	133	140	70
突起物貫入移動距離、mm	90	97	50
45° 鏡面光沢度	53.7	53.2	55.1
曇り透過率	9.8	11.3	8.1
清澄性透過率	75.8	71.7	88.6

10

20

【0074】

下記のように、種々の試験を実施した。

【0075】

銅への180° はく離接着強さ	A S T M D 3 3 3 0
突起物貫入抵抗	A S T M D 4 6 4 9
突起物貫入移動距離	A S T M D 4 6 4 9
45° 鏡面光沢度	A S T M D 2 4 5 7
曇り 透過率	A S T M D 1 0 0 3
清澄性 透過率	A S T M D 1 0 0 3

30

これらの結果は、同時押出しにより保護フィルムを生産するのに適した、自由流動性接着剤組成物を調製することができることを示している。得られた保護フィルムの接着性状は、はく離接着強さが正確に制御されていることを示している。その上、本発明による保護フィルムの貫入抵抗性は、実際に極めて良好である。

フロントページの続き

- (72)発明者 ドウ・クリブルイール, ジョアン・マルセル・マリア・アルベール
ベルギー国、ルーバン - ラ - ヌーブ、ペー - 1 3 4 8・オティニー、アブニユ・ジャン・モネ・1
- (72)発明者 フェルムニヒト, ヘルト・エミール・アナ
ベルギー国、ルーバン - ラ - ヌーブ、ペー - 1 3 4 8・オティニー、アブニユ・ジャン・モネ・1
- (72)発明者 バン・ドウ・ブリエ, ビルジット・マリア・リユドビカ・クリステイヌ
ベルギー国、ルーバン - ラ - ヌーブ、ペー - 1 3 4 8・オティニー、アブニユ・ジャン・モネ・1
- (72)発明者 グロツプ, ローランド
イギリス国、グレーター・ロンドン・エス・イー・1・7・エヌ・エイ、ロンドン、ウオータール
ー、ヨーク・ロード・2

審査官 木村 拓哉

- (56)参考文献 特開平06-330006(JP, A)
特開平07-026213(JP, A)
特開平05-128914(JP, A)
特開平11-131031(JP, A)
特開平03-247682(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00~201/10