(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-520465
(P2004-520465A)
(43)公表日　平成16年7月8日(2004.7.8)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C09J 153/02	C09J 153/02	
C09J 157/00	C09J 157/00	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 70 頁）

(21)出願番号	特願2002-558445(P2002-558445)
(86)(22)出願日	平成14年1月17日(2002.1.17)
(85)翻訳文提出日	平成15年7月17日(2003.7.17)
(86)国際出願番号	PCT/EP2002/000525
(87)国際公開番号	WO2002/057386
(87)国際公開日	平成14年7月25日(2002.7.25)
(31)優先権主張番号	60/262,554
(32)優先日	平成13年1月18日(2001.1.18)
(33)優先権主張国	米国(US)

(71)出願人　501140348
クレイトン・ポリマーズ・リサーチ・ベー・ベー
オランダ国、エヌ・エル－１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100113332
弁理士　一入　章夫
(74)代理人　100114188
弁理士　小野　誠
(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

(57)【要約】
本発明は、接着剤組成物であって、（ｉ）１つまたは複数のスチレン系ブロックコポリマー、（ｉｉ）１つの粘着付与剤樹脂、および（ｉｉｉ）１つまたは複数の可塑剤を含み、スチレン系ブロックコポリマー、またはスチレン系ブロックコポリマーの１つが、一般式Ａ－Ｃ－Ａ（１）、または（Ａ－Ｃ）$_n$－Ｘ（２）（式中、各Ａは独立に、芳香族ビニル化合物のポリマーブロックであり、かつＣは、ブタジエン（Ｂ）とイソプレン（Ｉ）とが、３０：７０から７０：３０の範囲のＢ：Ｉ重量比率で混合されたポリマーブロック（Ｂ／Ｉ）であり、また前記ポリマーブロックＣは、－５０℃以下のガラス転移温度（Ｔｇ）（ＡＳＴＭ　Ｅ－１３５６－９８に従って決定される）を有し、ｎは２以上の整数であり、またＸは、カップリング剤の残基である）のブロックコポリマーであり、また、粘着付与剤樹脂が、３から１８％の範囲にある芳香族水素百分率（Ｈ－ＮＭＲにより決定した芳香族プロトンの相対百分率における）を有する組成物に関する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ｉ）１つまたは複数のスチレン系ブロックコポリマー、（ｉｉ）１つの粘着付与剤樹脂、および（ｉｉｉ）１つまたは複数の可塑剤を含み、スチレン系ブロックコポリマー、またはスチレン系ブロックコポリマーの１つが、一般式
Ａ－Ｃ－Ａ　　（１）、または（Ａ－Ｃ）$_n$－Ｘ　　（２）
（上式において、各Ａは独立に、芳香族ビニル化合物のポリマーブロックであり、かつＣは、ブタジエン（Ｂ）とイソプレン（Ｉ）とが、３０：７０から７０：３０の範囲のＢ：Ｉ重量比率で混合されたポリマーブロック（Ｂ／Ｉ）であり、また前記ポリマーブロックＣは、－５０℃以下のガラス転移温度（Ｔｇ）（ＡＳＴＭ　Ｅ－１３５６－９８に従って決定される）を有し、ｎは２以上の整数であり、またＸは、カップリング剤の残基である）のブロックコポリマーであり、粘着付与剤樹脂が、３から１８％の範囲にある芳香族水素百分率（Ｈ－ＮＭＲにより決定した芳香族プロトンの相対百分率）を有する接着剤組成物。
【請求項２】
ポリマーブロックＣが、１００モノマー単位未満、好ましくは５０モノマー単位未満、より好ましくは２０モノマー単位未満の、平均ホモポリマーブロック長さｐＢおよびｐＩをそれぞれ有する請求項１に記載の接着剤組成物。
【請求項３】
芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項１または２に記載の接着剤組成物。
【請求項４】
結合している芳香族ビニル化合物の比率が、１０から５０重量％の範囲にある請求項１から３のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【請求項５】
結合しているブタジエンの比率が、１５から６５重量％の範囲にある請求項１から４のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【請求項６】
結合しているイソプレンの比率が、１５から６５重量％の範囲にある請求項１から５のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【請求項７】
各Ａポリマーブロックが、９，５００から２５，０００の範囲にある真の分子量を有する請求項１から６のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【請求項８】
Ｃポリマーブロックが、１５重量％以下のビニル含量を有する請求項１から６のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【請求項９】
ポリマーブロックが、１００，０００から５００，０００（ＧＰＣにより決定される）の範囲にある重量平均分子量（ポリスチレンによって表して）を有する請求項１から８のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【請求項１０】
成分（ｉ）が、一般式（１）または（２）のブロックコポリマーと、ブロックコポリマー：ジブロックの重量比率が１００／０から３０／７０の範囲にあるジブロックコポリマーＡ－Ｂとを含む請求項１から９のいずれか一項に記載の接着剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
接着剤組成物であって、（ｉ）１つまたは複数のスチレン系ブロックコポリマー、（ｉｉ）１つまたは複数の粘着付与剤樹脂、および（ｉｉｉ）場合によっては１つまたは複数の可塑剤を含む組成物。
【背景技術】

【０００２】
熱可塑性エラストマー成分としてのスチレン系ブロックコポリマーに基づく接着剤組成物は、当技術分野においてよく知られている。これらの組成物は、例えば、工業用テープ、包装テープおよびラベル向けの感圧型接着剤（粘着剤）（ＰＳＡ）として使用され、また、おむつ、女性用ケア物品、外科用ドレープなどの使い捨てソフト商品の製造において、物品を結合、または構成するのに使用できる多目的ホットメルト接着剤組成物中に使用される。
【０００３】
スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマー（「Ｓ－Ｉ－Ｓ」）、およびスチレン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマー（「Ｓ－Ｂ－Ｓ」）は、これらの接着剤組成物に広く使用される。いずれの種類のブロックコポリマーによっても、これらのブロックコポリマーのそれぞれに特有の特性に関連した、接着剤組成物の特定の性状が得られる。例えば、Ｓ－Ｉ－Ｓの軟らかさにより、このポリマーは、テープおよびラベルの感圧用途向けに特に選択された材料となっている。また、Ｓ－Ｂ－Ｓの高められた凝集力により、この材料は、使い捨てソフト商品の構成用接着剤として魅力的なものとなっている。
【０００４】
ホットメルト接着剤に配合した場合、Ｓ－Ｉ－Ｓポリマーは分子鎖切断機構により分解して、分子量が減少し、接着剤の凝集力が低下する。これに反して、Ｓ－Ｂ－Ｓポリマーは、さらなる化学架橋により分解して、接着剤の凝集力が増加するだけでなく、弾性率も増加して、硬すぎ、かつ非タック性の接着剤を形成する傾向がある。Ｓ－Ｉ－Ｓ系接着剤とＳ－Ｂ－Ｓ系接着剤はともに、その熱分解が、接着剤製品の有用性を台無しにする恐れがある。ばらばらに壊れる（切断）傾向も、または架橋する傾向もいずれも少ないポリマーが開発されれば、ホットメルト接着剤業界にとって利点となるであろう。欧州特許第６６９３５０号および米国特許第５５８３１８２号には、スチレン系ブロックコポリマーが、Ｓ－Ｂ－Ｉ－Ｓ型、$(S-B-I)_n-X$型、または$(S-I-B)_n-X$型ブロックコポリマーである接着剤組成物が記載されている。ただし、Ｓはポリスチレンブロックを表し、Ｂはポリブタジエンブロックを表し、またＩはイソプレンブロックを表す。ブロックコポリマーの中間ブロック「Ｂ－Ｉ」を有するこれらのコポリマーでは、Ｓ－Ｉ－Ｓポリマーとの－Ｂ－Ｓポリマーのいくつかの特性が組み合わされている。しかし、中間ブロックにおいて、ポリジエンのブロックを作るプロセスは、より複雑性を要求しており、かつ長い重合時間を要する。中間ブロックにおける塊状構造のため、それらの熱安定性性能が未だ不十分であり、配合された接着剤のホットメルト粘度が、業界の用途向けに、それぞれＳ－Ｉ－Ｓ系またはＳ－Ｂ－Ｓ系配合物と比較して、高すぎることも示されている。
【０００５】
国際公開００／１４１７０号に、接着剤組成物であって、（Ｉ）ＳＩＳブロックコポリマーと、（ＩＩ）ＳＢＳブロックコポリマーとを含むエラストマー成分に基づき、また、（ＩＩＩ）前記ＳＩＳブロックコポリマーと相容性の第１の炭化水素樹脂と、（ＩＶ）前記ＳＢＳブロックコポリマーと相容性の第２の炭化水素樹脂とを含む粘着付与成分に基づく組成物が記載されている。しかし、２つのブロックコポリマー（ＳＩＳおよびＳＢＳ）ならびに２つの炭化水素樹脂を使用する必要性があることは、それにより、接着剤製造業者が、それらの押出機の高価な供給および配合システムに周到に投資する必要があるので、接着剤組成物製造のためコスト的に有効なアプローチとはならない。
【０００６】
ドイツ特許２９４２１２８号に、接着剤組成物であって、１００部の非水素化ブロックコポリマーＡ－Ｂ－Ａ（ただし、Ａはポリスチレンであり、Ｂはブタジエンおよびイソプレンの混合物で作ったブロックである）と、２５から３００部の粘着付与剤樹脂と、５から２００部の可塑剤と、いくつかの他の添加剤とに基づく組成物が記載されている。実際に、粘着付与剤樹脂は、実施例（５０部のグリセリンロジンエステル（商標、「ＦＬＯＲＡＬ」８５）と、５０部の合成ポリテルペン樹脂（商標、「ＷＩＮＧＴＡＣＫ」９５））に例示されるように、樹脂の混合物である。この混合物は、接着剤の主ポリマーと、適度に

相容性であることを要求されるものと思われる。
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
Ｓ－Ｂ－ＳおよびＳ－Ｉ－Ｓ型コポリマーの混合物はいずれも、当技術分野において示唆されるように、受入れ可能な代替物を提供するものではない。したがって、Ｓ－Ｉ－Ｓに基づくものと少なくとも同等であり、かつ、Ｓ－Ｉ－Ｓ、Ｓ－Ｂ－Ｓ、および／またはＳ－Ｉ－Ｂ－Ｓ型ブロックコポリマーに基づくものよりも熱安定性において実際優れた感圧型接着剤組成物であり、粘着付与剤樹脂としての、単一の炭化水素樹脂に基づくことができる、感圧型接着剤組成物への必要性が、依然として存在する。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
したがって、接着剤組成物であって、（ｉ）１つまたは複数のスチレン系ブロックコポリマー、（ｉｉ）１つの粘着付与剤樹脂、および（ｉｉｉ）１つまたは複数の可塑剤を含み、スチレン系ブロックコポリマー、またはスチレン系ブロックコポリマーの１つが、一般式
Ａ－Ｃ－Ａ　　（１）、または（Ａ－Ｃ）$_n$－Ｘ　　（２）
（上式において、各Ａは独立に、芳香族ビニル化合物のポリマーブロックであり、かつＣは、ブタジエン（Ｂ）とイソプレン（Ｉ）とが、３０：７０から７０：３０の範囲のＢ：Ｉ重量比率で混合されたポリマーブロック（Ｂ／Ｉ）であり、また前記ポリマーブロックＣは、－５０℃以下のガラス転移温度（Ｔｇ）（ＡＳＴＭ　Ｅ－１３５６－９８に従って決定される）を有し、ｎは２以上の整数であり、またＸは、カップリング剤の残基である）のブロックコポリマーであり、粘着付与剤樹脂が、芳香族炭化水素樹脂である組成物を提供する。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
成分（ｉ）
本発明の組成物中に使用しているブロックコポリマーは、一般式
Ａ－Ｃ－Ａ　　（１）、または（Ａ－Ｃ）$_n$－Ｘ　　（２）
（上式において、各Ａは、独立に芳香族ビニル化合物のポリマーブロックであり、Ｃは、ブタジエン（Ｂ）とイソプレン（Ｉ）とが、３０：７０から７０：３０の範囲のＢ：Ｉ重量比率で混合されたポリマーブロック（Ｂ／Ｉ）であり、また前記ポリマーブロックＣは、－５０℃以下のガラス転移温度（Ｔｇ）（ＡＳＴＭ　Ｅ－１３５６－９８に従って決定される）を有し、ｎは２以上の整数であり、またＸは、カップリング剤の残基である）により表される構造を有するブロックコポリマーである。
【００１０】
本発明の実施において有用な芳香族ビニル化合物の一例として、スチレン、アルファ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｐ－第三級ブチルスチレン、ジメチルスチレン、およびビニルナフタレンに言及できる。これらのうち、容易に入手可能である点、反応性、および、得られるブロックコポリマーの物理性状の観点から、スチレンが特に好ましい。Ａのポリマーブロックは、芳香族ビニル化合物以外に少量のコモノマー、例えば（ブロック全体の重量に対して）最高５重量％までの、ブタジエンおよび／またはイソプレンなどの共重合可能なモノマーを含有できる。これらのポリマーブロックＡは、９，５００から２５，０００の範囲の、真の分子量を有するのが好ましい。
【００１１】
混合されたポリマーの中間ブロック（Ｂ）は、共重合可能なモノマーとしてのブタジエンおよびイソプレンから作られるが少量のコモノマー、例えば最高５重量％まで（ブロック全体の重量に対して）のスチレンなどの共重合可能なモノマーを含有できる。
【００１２】
本発明によるブロックコポリマーにおいて、結合している芳香族ビニル化合物の比率は、

ブロックコポリマー全体に対して１０から５０重量％、好ましくは１５から４５重量％の範囲にある。結合しているブタジエンの比率は、合計して１５から６５重量％、好ましくは２０から６０重量％である。結合しているイソプレンの比率は１５から６５重量％、好ましくは２０から６０重量％である。これらの結合しているモノマー（存在する場合、共重合可能なモノマーを加える）の量は、合計１００重量％となる。結合している芳香族ビニル化合物の比率が１０重量％未満である場合、得られたブロックコポリマーを、例えば感圧型接着剤の主ポリマーとして使用するとき、保持力が低下する。これに反して、５０重量％を超えるどんな比率によっても、粘着性の低下した感圧型接着剤が一般に得られる。

【００１３】

本発明によるブロックコポリマーはそれぞれ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ、本明細書において下記に記述している方法を用いる）により決定して、１００，０００から５００，０００、好ましくは１５０，０００から２５０，０００の範囲にある重量平均分子量（Ｍｗ、ポリスチレンによって表している）を有するのが好ましい。

【００１４】

本発明によるブロックコポリマーはそれぞれ、１，２－ビニル結合および／または３，４－ビニル結合を共役ジエンの重量に対して１５重量％以下の比率で有するのが好ましい。本発明によるブロックコポリマーは、それぞれ、０から５０℃の温度範囲での粘弾性測定において貯蔵弾性率（Ｇ’）１から３００ＭＰａを有するのが好ましく、－５０℃以下の温度において、損失正接（ｔａｎδ）の１ピークだけを混合されたブタジエン／イソプレンポリマーブロックに帰することができる。１ＭＰａ未満の貯蔵弾性率（Ｇ’）を有するブロックコポリマーを、感圧型接着剤向けの主ポリマーとして使用する場合、ＰＳＡの保持力は低下する。これに反して、３００ＭＰａを超えるどんな貯蔵弾性率も、粘着性の低下した感圧型接着剤をもたらす。

【００１５】

当分野の技術者なら、各モノマーの少なくとも９５重量％がホモポリマーブロックの一部である、塊状中間ブロック構造を有するポリマーと、顕著な単一ホモポリマーブロックの形成が見られていない、混合された中間ブロック構造を有するポリマーとの間の差異を見分けるであろう。例えば、混合された中間ブロックを有するポリマーは、１００モノマー単位未満、好ましくは５０モノマー単位未満、より好ましくは２０モノマー単位未満の平均ホモポリマーブロック長を有するものと定義することができる。

【００１６】

平均ホモポリマーブロック長は、種々の方法で決定できる。本用途に使用している方法は、炭素１３核磁気共鳴（ＮＭＲ）に基づくものである（この方法は、実験の部で詳細に記述している）。

【００１７】

本発明によるブロックコポリマーは、例えば、アニオン重合により調製したリビングジブロックコポリマーをカップリング剤によりカップリングすることにより作製することができる。

【００１８】

カップリング剤の例として、二塩化スズ、二塩化モノメチルスズ、二塩化ジメチルスズ、二塩化モノエチルスズ、二塩化ジエチルスズ、三塩化メチルスズ、二塩化モノブチルスズ、二臭化ジブチルスズ、二塩化モノヘキシルスズ、四塩化スズなどのスズカップリング剤；ジクロロシラン、モノメチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、モノエチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、モノブチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、モノヘキシルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジブロモシラン、モノメチルジブロモシラン、ジメチルジブロモシラン、四塩化ケイ素、四臭化ケイ素などのハロゲン化ケイ素カップリング剤；テトラメトキシシランなどのアルコキシシラン；ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンなどのジビニル芳香族化合物；ジクロロエタン、ジブロモエタン、塩化メチレン、ジブロモメタン、ジクロロプロパン、ジブロモプロパン、ク

ロロホルム、トリクロロエタン、トリクロロプロパン、トリブロモプロパンなどのハロゲン化アルカン；ジブロモベンゼンなどのハロゲン化芳香族化合物；ビスフェノールＡなどのジグリシジルエーテルなどエポキシ化合物（例えば、商標「ＥＰＯＮ」のもとに販売されているもの）；ならびに、安息香酸エステル、ＣＯ、２－クロロプロペン、１－クロロ－１，３－ブタジエンなどの他のカップリング剤に言及できる。これらのうち、「ＥＰＯＮ」エポキシ化合物（例えば、ＥＰＯＮ８２５）、ジブロモベンゼン、テトラメトキシシランなどが好ましい。

【００１９】

したがって、成分（ｉ）は、一般式（１）または（２）のカップリングされたポリマーと介在するジブロックとの、例えば重量比１００／０から３０／７０の混合物を含むことができる。

【００２０】

一般式（１）および（２）によるブロックコポリマーは、Ｓ－Ｂ－Ｓ型ブロックコポリマーおよび／またはＳ－Ｉ－Ｓ型ブロックコポリマーの調製に用いられる通常のプロセスを単に適応させ、代わりにブタジエン／イソプレンの混合物を使用することにより作製することができる。本発明によるブロックコポリマーの調製において重要なことは、ホモポリマーブロックの形成を回避し、適正なＢ／Ｉ比を確実にし、かつ、ランダムな中間ブロックが－５０℃以下のＴｇを有するポリマーブロックを生成させることである。このことは、例えばクラレ社により、水素化されたスチレンイソプレン／ブタジエンブロックコポリマーの生産に使用された（米国特許第５６１８８８２号参照）ランダム化剤の使用を一般に除外する。混合された中間ブロックを形成する間、一方または両方のコモノマーを添加することにより、プロセスを適応させることも有利であろう。

【００２１】

本発明による組成物は、ブロックコポリマー（１）および（２）から選択した少なくとも１つのブロックコポリマー１００重量部を含むことが好ましい。

【００２２】

成分（ｉｉ）

粘着付与剤として適切な芳香族炭化水素樹脂は、３から１８％の範囲にある、好ましくは４から１４％の範囲にある、相対百分率による芳香族水素百分率（Ｈ－ＮＭＲにより測定される、分子中のプロトン全数に対する芳香族プロトンに対して）を有するものとする。

【００２３】

適切な粘着付与剤樹脂は、混合された脂肪族／芳香族樹脂、またはいわゆる熱反応性炭化水素樹脂と一般にいわれる種類のものから選択できる。これらの炭化水素樹脂は、混合された芳香族および脂肪族組成を有する。これらの樹脂を生成するのに用いられる流れは、Ｃ－９成分（インデンおよびスチレン）、および種々の他のＣ－５モノマーまたはＣ－５ダイマーを含む。

【００２４】

適切な混合された脂肪族／芳香族樹脂、または熱反応性炭化水素の例には、「ＥＸＣＯＲＥＺ」２１０１（Ｅｘｘｏｎ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社）、「Ｗｉｎｇｔａｃｋ　ＥＦ、および「Ｗｉｎｇｔａｃｋ」８６（Ｇｏｏｄｙｅａｒ　Ｃｈｅｍｉｃａｌｓ社）、「Ｐｉｃｏｔａｃ」ＭＢＧ２２２、２２３およびＨＥＲＣＯＴＡＣ」２０５（Ｅａｓｔｍａｎ社）（商標）が含まれる。

【００２５】

好ましい粘着付与剤樹脂は、具体的にはその色がごく淡い青白色である、Ｗｉｎｇｔａｃｋ　ＥＦである。

【００２６】

本発明による組成物は、５０から４００重量部、より好ましくは１００から３００重量部粘着付与剤を含むのが好ましい。

【００２７】

成分（ｉｉｉ）

適切な可塑剤は、特性においてパラフィン系またはナフテン系である（ＤＩＮ　５１３７８により決定し、芳香族炭素分布≦５％、好ましくは≦２％、より好ましくは０％）低芳香族含量炭化水素オイルなどの可塑化オイルを含む。これらの製品は、ＳＨＥＬＬＦＬＥＸオイル、ＣＡＴＥＮＥＸオイル、およびＯＮＤＩＮＡオイルのように、Ｒｏｙａｌ　Ｄｕｔｃｈ／Ｓｈｅｌｌ　Ｇｒｏｕｐの会社から市販されている。他のオイルには、Ｗｉｔｃｏ社のＫＡＹＤＯＬオイル、またはＡｒｃｏ社のＴＵＦＦＬＯオイルが含まれる。他の可塑剤は、ＲＥＧＡＬＲＥＺ　Ｒ－１０１８などの相容性の液状粘着付与性樹脂を含む。（ＳＨＥＬＬＦＬＥＸ、ＣＡＴＥＮＥＸ、ＯＮＤＩＮＡ、ＫＡＹＤＯＬ、ＴＵＦＦＬＯ、およびＲＥＧＡＬＲＥＺは、商標である）。

【００２８】

オレフィンオリゴマー；液状ポリブテン、液状ポリイソプレンコポリマー、液状スチレン／イソプレンコポリマー、液状水素化スチレン／共役ジエンコポリマーなどの低分子量ポリマー（≦３０，０００ｇ／モル）；植物油およびそれらの誘導体；または、パラフィンや微結晶ワックスなどの、他の可塑剤も添加できる。

【００２９】

本発明による組成物は、可塑剤を含有できるが、含有することを要しない。含有する場合、組成物は、最高２００重量部、好ましくは５から１５０重量部、より好ましくは１０から１３０重量部の可塑剤を含む。実際、ブロックコポリマー（ｉ）または各ブロックコポリマー（ｉ）は、前記コポリマーの製造業者により、少量の可塑剤と予備ブレンドできる。

【００３０】

他の成分（非限定的）

本発明による接着剤組成物中に、他のゴム成分を組み込むことができる。種々の他の成分を添加して、接着剤のタック、臭気、色を改質することができることも当技術分野では知られている。熱、光、および加工により誘発されるまたは保管中の分解から接着剤を守るために、老化防止剤および他の安定化成分も添加することができる。

【００３１】

ヒンダードフェノールなどの１次老化防止剤、または亜リン酸塩誘導体もしくはそのブレンドなどの２次老化防止剤、またはいくつかの種類の老化防止剤を使用することができる。市販の老化防止剤の例は、Ｃｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ社のＩＲＧＡＮＯＸ５６５（２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－第三級ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン）、Ｃｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ社のＩＲＧＡＮＯＸ１０１０（テトラキスエチレン－（３，５－ジ－第三級ブチル－４－ヒドロキシヒドロシンナメート）メタン）、およびＵｎｉｒｏｙａｌ社のＰＯＬＹＧＡＲＤ　ＨＲ（トリス－（２，４－ジ－第三級ブチル－フェニル）亜リン酸塩）である。住友社のＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＧＳ（２［１－（２－ヒドロキシ－３，５－ジ－第三級ペンチルフェニル）エチル］－４，６－ジ－第三級ペンチルフェニルアクリレート）、住友社のＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　Ｔ－ＰＤ（ペンタエリトリチルテトラキス（３－ドデシルチオプロピオネート））、またはそれらの混合物などの、ポリブタジエン部分のゲル化を防止するため開発された他の老化防止剤も使用することができる。（ＩＲＧＡＮＯＸ、ＰＯＬＹＧＡＲＤ、およびＳＵＭＩＬＩＺＥＲは商標である）。

【００３２】

組成物の調製

接着剤組成物の調製プロセスにはなんら特定の制限を課していない。したがって、ロール、Ｂａｎｂｕｒｙ社ミキサ、またはＤａｌｔｏｎ社ニーダを利用する機械的混合プロセス；加熱および混合を、高せん断力Ｚ形翼ミキサ、または単軸もしくは２軸押出機などの攪拌機を備えた溶融ケトルを使用して行うことを特徴とするホットメルトプロセス；あるいは、配合成分を適切な溶剤に注入し、かつ攪拌し、それにより感圧型接着剤組成物の完全な溶液が得られる溶剤プロセスなどの、どんなプロセスも使用できる。

【００３３】

組成物の使用
本発明によるＰＳＡ組成物は、どんな溶剤も使用することなく（例えば、ホットメルト）、または組成物溶液の形で、紙やプラスチックフィルムなどの支持体に、適正なコータによって塗布でき、それによりいろいろな種類の粘着テープまたはシートを作り出す。組成物は、支持体に塗布することなく、接着剤またはシーリング材として使用することもできる。
【００３４】
実際、本発明によるブロックコポリマーは、熱安定性において卓越しており、したがって、それらを加熱し、溶融する場合、時間による溶融粘度の変化をほとんど受けない。したがって、本接着剤組成物は、高温における良好な流動性により、ホットメルト型粘着剤組成物として特に有用である。
【００３５】
ラベルの製造中、支持体、粘着剤層、およびはく離ライナをはり合わせたものは、商業的に有用なラベルおよびラベル材に変換する装置を通す。このプロセスは、なかんずく、ラベルをはく離ライナ上に残すための、打抜き、およびマトリックス除去を伴う。米国特許第５６６３２２８号から、Ｓ－Ｉ－ＳおよびＳ－Ｂ、またはＳ－Ｂ－Ｓブロックコポリマーのブレンドを使用すると、良好な変換可能性が達成できることが知られている。本発明のブロックコポリマーによって、同様な変換可能性が達成できる。
【００３６】
その上、混合された中間ブロックを有するブロックコポリマーは、他の用途を見出すことができる。例えば、これらの混合されたポリジエン中間ブロックコポリマーは、塗膜、帯状物、および標識表示として道路上に塗布して、交通安全性を向上させる、道路標識ペイント（ＲＭＰ）配合物に使用できる。ＲＭＰは通常、バインダ（炭化水素樹脂、ポリマー、可塑剤）、および充てん剤（顔料、鉱物質充てん剤、および反射性ガラスビーズ）からなる。バインダ中におけるブロックコポリマーの役割は、強度、柔軟性、耐クリープ性だけでなく、低温性状をも提供することである。本ブロックコポリマーは、このようなＲＭＰの低温性状を著しく改良する。
【００３７】
印刷版の用途において、Ｓ－Ｉ－Ｓブロックコポリマーは、要求される柔軟性および一致性を与えるが、紫外光に露光した場合、比較的低い反応性を有する。これに反して、Ｓ－Ｂ－Ｓブロックコポリマーは、より硬質であるが、紫外光で照射された場合、より急速に、かつより効率的に架橋する。混合されたＳ－Ｂ／Ｉ－Ｓブロックコポリマーは、１つの分子内で、それぞれの個別の品質による利点をうまく組み合わせている。
【００３８】
本明細書において以後、本発明は、下記の実施例および比較例を参照してより具体的に記述される。しかし、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。ところで、下記の実施例中に使用されるであろう「部」および「％」の全ての表示は、わざわざ指定していないかぎり、重量部および重量％を意味する。物理性状の測定は、下記の方法に従って実施した。
【００３９】
図１、２および３
図１および２は、混合された中間ブロックを有するブロックコポリマーの平均ホモポリマーブロック長さを１３Ｃ　ＮＭＲ分光法により決定できる方法を説明するのに使用したＮＭＲスペクトルである。
【００４０】
図３は、従来技術によるポリマーのＣ１３　ＮＭＲスペクトル（欧州特許第６６９３５０号；米国特許出願第５５８３１８２号）と本発明のポリマーのＣ１３　ＮＭＲスペクトルを比較している。
【００４１】
図１ａは、典型的なＳ－Ｂブロックコポリマーの脂肪族領域を示す。４５ｐｐｍと３８ｐ

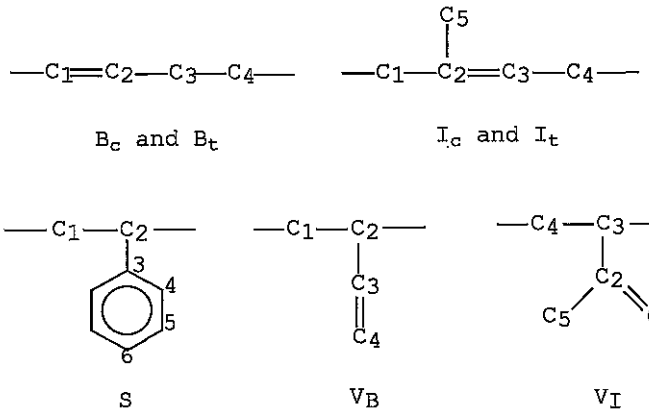
ｐｍの間に存在するポリスチレンのピークは、ポリブタジエン（「ｐＢ」）スペクトルを妨害していない。Ｓ－Ｂポリマーは、幾分高い量のビニル単位を含有し、その結果として、スペクトルが、互いに隣り合って２つのビニル単位が存在することの証拠であるピークを有する。図１ｂは、典型的なＳ－Ｉ－Ｓブロックコポリマーの脂肪族領域を示す。ここでは、ポリイソプレンブロック（「ｐＩ」）中のビニル含量（「V_I」）が極めて少ない。図１ｃは、２つの上述のスペクトルを電子的に加算している結果を示す。このスペクトルには、ｐＢブロックおよびｐＩブロックの全ての典型的なピークが存在する。

【００４２】

各スペクトルにおいて、関連するピークを文字および数字の組合せにより表示している。大文字は、ピークの原因であるモノマーを：「Ｂ」は１，４－ブタジエンを、「Ｉ」は１，４－イソプレンを、また、「Ｓ」はスチレンを指す。「Ｖ」はビニルを指し、これは１，２－ブタジエン、または３，４－イソプレンのいずれかである可能性がある。それが、文脈から明らかではない場合、「V_B」および「V_I」をそれぞれ１，２－ブタジエンおよび３，４－イソプレンについて使用している。１，２－イソプレンは、ここで考察している試料中には存在しない。数字は、下記の仕方で、その特定の単位の炭素原子を指す：

【００４３】

【化１】



シスおよびトランス配置は、それぞれ「ｃ」および「ｔ」の下付き添字で示す。小文字「ｂ」および「ｉ」は、考察下にあるモノマー（大文字で示す）の化学シフトに影響している隣接するモノマーを指す。

【００４４】

これらの帰属は、ｉ）ポリマーは「規則的」であり、すなわち、全てのモノマーは頭から尾へと結合され、また、ｉｉ）特定の炭素原子の化学シフトは、最大で炭素結合４個離れている炭素のみに依存する、すなわち、ブタジエンおよびイソプレンが１，４配位している（１，２モノマーと比較して相対的に長い）ため、二連子のみが識別されるという２つの仮定によるものである。

【００４５】

図２ａおよびｂは、２つの混合されたブタジエン／イソプレンコポリマーの脂肪族領域を示し、それらを、それぞれ４／１および１／３のブタジエン／イソプレン比率を有する、モデルポリマーとして使用している。ここでは、明らかに、１，４－イソプロペンモノマーに隣接する１，４－ブタジエンモノマーの存在による、またその逆による、いくつかの特別なピークが見られる。これらのピークは、混合されたブタジエン／イソプレンコポリマーに特徴的であり、図２ａに示してある。これらの特性ピークの化学シフトは、下記の通りである：

【００４６】

【表１】

関連している炭素	化学シフト(ppm)
bI_{1t}	38.9
iB_{1t}	32.3
bI_{1c}	31.1
$B_{4t}i$	30.4
$I_{4c+t}b$	27.3 and 27.2
iB_{1c}	27.0
$B_{4c}I$	25.1

【００４７】
図３ａは、中間ブロックにおいて複数のブロックを有する、従来技術によるブロックコポリマーのスペクトルである。
【００４８】
図３ｃは、混合された中間ブロックを有する本発明によるブロックコポリマーのスペクトルである。このスペクトルは、合成スペクトル１ｃに極めて類似しているが、互いに隣接する２つの１，２－ブタジエンモノマーの存在による特性ピークを、混合されたポリマーブロックの特性ピークで置き換えている点で異なっている。
【００４９】
平均ホモポリマーブロック長さの決定
本セクションでは、混合されたポリマーについての特性的ＮＭＲシフトのピークの積分を使用して、どのように平均ホモポリマーブロック長さを計算できるかを記述している。
【００５０】
ブロック長さを計算する式は、下記の通りである：
【００５１】
【数１】

$$\text{イソプレンブロック長さ} = \frac{i_cI_{1t} + i_tI_{1t} + i_cI_{1c} + i_tI_{1c} + I_4i_1}{2 \times sub} + 1$$

$$\text{ブタジエンブロック長さ} = \frac{bB_tb + bB_cB}{2 \times sub} + 1$$

上式において「ｓｕｂ」は、下式に対応する：

$$\frac{i_4B_t + i_4B_c + I_4b + B_ti + B_ci + bI_{1t} + bI_{1c}}{4}$$

例えば、図２および３におけるスペクトルについて、これらの式を用いると、下記の平均ブロック長さが得られる：
【００５２】
【表２】

ポリマー(B:I)	平均 pB ブロック長さ	平均 pI ブロック長さ
2a (4:1)	8.7	1.5
2b (1:3)	1.9	4.8
3a (1:1)	2.5	2.3

【００５３】
試験方法
感圧テープ評議会（ＰＳＴＣ）からの感圧テープ向け試験方法マニュアル、感圧材料向け標準ＦＩＮＡＴ試験方法、粘着テープ向けＡＦＥＲＡ試験方法、およびＡＳＴＭ関連方法

に記載される、標準引きはがし、タック、凝集力、および粘度試験を、これらの配合物について実施した。用途機能において用いる、異なった試験表面：ＦＩＮＡＴ推奨のクロム処理したステンレス鋼プレート（Ｎｏ．３０４）（「ｓｓ」）；クラフト紙；またはポリエチレンフィルム（「ＰＥ」）を使用している。

・ローリングボールタック（ＲＢＴ）は、鋼球が、標準初期速度により接着剤フィルム上を転がる、センチメートルで表した距離である（感圧テープ評議会試験Ｎｏ．６；ＡＳＴＭ　Ｄ３１２１－７３）。小さい数字が、攻撃的なタックを示す。

・フラップ試験は、ボール紙箱上のテープの閉止力をシミュレートするため開発された試験である。装置は、Ｅ．Ｔ．Ｓ　Ｈｏｌｌａｎｄにより開発された。接着剤による帯状物をクラフト紙に粘着させ、帯状物の一方の端に１ｋｇのおもりを掛ける。フラップ試験は、クラフト紙上の接着を破壊するのに要した時間を決定する。

・保持力（ＨＰ）は、２°におけるせん断力で、標準荷重（１ｋｇ、２または５ｋｇ）のもとで、標準試験表面（鋼＝ｓｓ、クラフト紙、ＰＥフィルム）から標準面積（１．３×１．３ｃｍ）のテープを引っ張るのに要する時間である（感圧テープ評議会方法Ｎｏ．７；ＡＳＴＭＤ－３６５４－８２）。長い時間は、高い接着強さを示す。結果は、時間（ｈ）または分（ｍｉｎ）で表す。破壊モードの種類は、接着破壊（ＡＦ）または凝集破壊（ＣＦ）として表す。この試験は、室温（約２３℃）、または、試験によっては、より高い温度で、実施することができる。例えば、おむつ用組立て接着剤では、ＰＥ上で４０℃において保持力を試験する。

・ループタック（ＬＴ）は、ＰＳＴＣ－５およびＦＴＭ　９ループタック方法を用いて決定した。高い数値のＬＴは、攻撃的なタックを示す。結果は、ニュートン／２５ｍｍ（Ｎ／２５ｍｍ）で表す。

・引きはがし粘着力（ＰＡ）は、感圧テープ評議会方法Ｎｏ．１とＡＳＴＭ　Ｄ３３３０－８３により決定した。大きな数字が、試験テープを鋼製基材から引きはがすときの高い強さを示す。結果は、Ｎ／２５ｍｍで表す。

・ＳＡＦＴ（せん断粘着力破壊温度）は、１ｋｇのおもりを有するクロム処理ｓｓプレートに対する２．５×２．５ｃｍのＭｙｌａｒにより測定した。試料をオーブン内に置き、２２℃／分ずつ温度を上げる。ＳＡＦＴは、ラップせん断アセンブリが破壊される温度を測定する。

・ホットメルト粘度（ＨＭＶ）は、ＡＳＴＭ　Ｄ－３２３６－７８に従って回転粘度計で測定される。流体中に浸漬しながら、一定速度でスピンドルを回転させるのに要するトルクにより、粘度を測定する。試料をＢｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　Ｔｈｅｒｍｏｃｅｌｌを取り付けたＲＶＴＤＶ－ＩＩ内に置き、温度範囲１２０℃から１９０℃においてホットメルト粘度を測定する。結果をパスカル．秒（Ｐａ．ｓ）で表す。

・粘弾性性状を、ポリマーおよび接着剤配合物について、Ｄｙｎａｍｉｃ　Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ　Ａｎａｌｙｓｅｒ（Ｒｈｅｏｍｅｔｒｉｃｓ　Ｉｎｃ．社のＲＤＡ－ＩＩ）により、平行プレートモード（間隔２ｍｍを有する直径７．９ｍｍプレート）で、広い温度範囲に渡って測定している。各試料について、貯蔵弾性率Ｇ’、損失弾性率Ｇ”、およびｔａｎδピークを、一定の角振動数１０ｒａｄ／ｓで測定した。温度こう配は５℃／分であった。

・ガラス転移温度Ｔｇを、示差走査熱量測定法により、温度掃引４０℃／分で決定している。Ｔｇは、転移の始まりに測定される。

・ポリスチレン含量を、１Ｈ　ＮＭＲにより決定した。

・平均ホモポリマーブロック長さを、本明細書において前述した方法を用いて、１３Ｃ　ＮＭＲにより決定している。ポリマー試料の１３Ｃ　ＮＭＲスペクトルは、１２５ＭＨｚで作動するＢｒｕｋｅｒ　ＡＭＸ－５００　ＦＴ分光計で得られた。９０°の１３Ｃ励起パルス、および繰返し速度１０ｓで、定量的なプロトンデカップリングされたスペクトルを記録した。ＣＤＣ１３中の１０％（重量／重量）ポリマー溶液を使用した。緩和時間を改善するため、０．１モル／ｌのアセチルアセトンクロムを添加した。適用した線広がりは２Ｈｚであった。スペクトルは、トランスポリブタジエンの脂肪族炭素が３１．９ｐｐ

ｍにあるように、基準化した。

【００５４】

（実施例）

ブロックコポリマーＢ－Ｆの合成

シクロヘキサン、スチレン、ブタジエン、およびイソプレンを、活性酸化アルミニウムで精製し、窒素雰囲気下において４℃で保管した。Ａｌｄｒｉｃｈ社から入手したジブロモエタン（ＥＤＢ）を、カップリング剤として使用した。合成に先立って、ブタジエンおよびイソプレンのモノマー混合物（第１表に示す重量／重量比率で）を調製し、窒素下において４℃で保管した。この混合物を、そのまま使用した。

【００５５】

ヘリカル攪拌器を取り付けたオートクレーブにシクロヘキサンを装入し、内容物を５０～６０℃まで加熱した。開始剤として第二級ブチルリチウムを配合し、続いて直ちにスチレンモノマーを配合し、完了するまで重合させた。反応温度が７０℃まで上昇させ、その温度でブタジエン／イソプレンモノマー混合物（Ｂ／Ｉ）を配合し、反応させた。得られたジブロックに、過剰のＥＤＢをカップリングさせた。この過剰は、場合によっては、ｓｅｃ－ＢｕＬｉで捕そくし、続いてターミネータとしてエタノールを添加した。反応混合物を４０℃まで冷却し、ブレンド容器に移し、安定化剤一式を添加し（シクロヘキサン溶液として、ＩＲＧＡＮＯＸ５６５およびトリス（ノニルフェノール）亜リン酸塩を、０．０８／０．３５　部ｐｈｒ含む）、室温で攪拌した。スチーム凝固仕上げに引続き、オーブン内における乾燥により、乾燥したゴムが得られた。

【００５６】

ポリマーは、Ｊ．Ｒ．Ｒｕｎｙｏｎ，ｅｔ　ａｌ，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．，１３，２３５９（１９６９）、により記述される方法によって、ＧＰＣにより分析した。第１表には、使用した成分の量を掲げる。ＧＰＣ分析の結果は、第２表にある。第２表はまた、欧州特許第０６６９３５０号に記載されるように調製した、Ｉ／Ｂ重量比率５０／５０を有するＩ－Ｂブロックコポリマーの中間ブロックを含むＳ－Ｉ－Ｂ－Ｓブロックコポリマーである比較ポリマーＡの対応する性状をも含む。

【００５７】

実施例に使用したさらなる成分を、第３表に掲げる。

【００５８】

【表３】

第１表

ポリマー	A	B	C	D	E	F
シクロヘキサン (l)	14	14 l	6	6	6	6
開始剤 (ミリモル)	14.1	14.3	12.7	15.2	12.9	17.5
スチレン (グラム)	159.6	153.4	135.3	163.9	141.8	256.7
B/I (比率)	50/50 ブロック	50/50 ブロック	70/30	30/70	1:1	1:1
B/I (グラム)	430.0 B 433.8 I	848.0	778.6	942.7	664.0	598.1
過剰のEDB (モル%)	20	15	20	20	15	21
補そく剤 (ミリモル)	2.7	2.1	-	-	-	-
エタノール (ml)	0.5	0.5	1.0	1.0	0.9	1.2

【００５９】
【表４】

第２表

ポリマー	A	B	C	D	E	F
ポリスチレンの分子量 *10^3	10.8	10.9	10.7	10.8	11	14.8
全体の分子量*10^3	222	217	259	227	195	154
カップリング効率　%	86	83	81	85	87	86
ポリスチレン含量 重量%	15.5	15.3	14.8	14.8	17.6	30
B/I比率	50/50	50/50	70/30	30/70	50/50	50/50
B中のビニル　重量%	8	8	8	8	8	8
I中のビニル　重量%	5	5	5	5	5	5

【００６０】
【表５】

第3表

D-1107	KRATON D-1107は、15%のポリスチレンを含有し、合計分子量225000、カップリング効率83%を有する、線状スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマーである。
D-1160 NS	KRATON D-1160 NSは、ポリスチレン含量19%、合計分子量178000、およびカップリング効率100%を有する、線状スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマーである。
D-1161 NS	KRATON D-1161 NSは、ポリスチレン含量15%、合計分子量220000、およびカップリング効率81%を有する、線状スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマーである。
D-1165 NS	KRATON D-1165 NSは、ポリスチレン含量30%、合計分子量141000、およびカップリング効率81%を有する、線状スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマーである。
D-1122	KRATON D-1122は、ポリスチレン含量37%、合計分子量143000、およびカップリング効率90%を有する、多アーム状スチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマーである。
R-1090	REGALITE R-1090は、Hercules B.V.社製造の、軟化点88°C、芳香族水素百分率1.8%を有する、完全に水素化された芳香族樹脂である。
S-5100	REGALITE S-5100は、Hercules B.V.社製造の、軟化点100°C、芳香族水素百分率16%を有する、50%水素化された芳香族樹脂である。
R-7100	REGALITE R-7100は、Hercules B.V.社製造の、軟化点102°C、芳香族水素百分率11.2%を有する、70%水素化された芳香族樹脂である。
MBG 212	MBG 212は、Hercules B.V.社開発の、軟化点95°C、芳香族水素百分率0%を有する、実験的な脂肪族炭化水素樹脂である。
MBG 222	MBG 222は、Hercules B.V.社開発の、軟化点85°C、芳香族水素百分率3.8%を有する、実験的な脂肪族炭化水素樹脂である。

MBG 223	MBG 223は、Hercules B.V.社開発の、軟化点88°C、芳香族水素百分率11.3%を有する、実験的な脂肪族炭化水素樹脂である。
P-95	PICCOTAC 95は、Hercules B.V.社製造の、軟化点95°C、芳香族水素百分率0%を有する、脂肪族炭化水素樹脂である。
E-2203	ESCOREZ 2203、Exxon Chemicals社製造の、軟化点93°C、芳香族水素百分率2.2%を有する、改質脂肪族炭化水素樹脂
E-2101	ESCOREZ 2101、Exxon Chemicals社製造の、軟化点93°C、芳香族水素百分率13.15%を有する、改質脂肪族炭化水素樹脂
W Extra	WINGTAC EXTRA、GOODYEAR Chemicals社製造の、軟化点97°C、芳香族水素百分率2.5%を有する、改質脂肪族炭化水素樹脂
W ET	WINGTAC ET、GOODYEAR Chemicals社製造の、軟化点94°C、芳香族水素百分率４.2%を有する、改質脂肪族炭化水素樹脂
W 86	WINGTAC 86、GOODYEAR Chemicals社製造の、軟化点86°C、芳香族水素百分率9.6%を有する、改質脂肪族炭化水素樹脂
H-205	HERCOTAC 205、Hercules B.V.社製造の、軟化点98°C、芳香族水素百分率13.5%を有する、改質脂肪族炭化水素樹脂
C-925	CATENEX 925は、Deutsche Shell Aktiengesellschaft社のナフテン系オイルである。
C-956	CATENEX 956は、Deutsche Shell Aktiengesellschaft社のナフテン系オイルである。
O-N68	ONDINA N68は、Deutsche Shell Aktiengesellschaft社の薬用ナフテン系白色オイルである。
I 1010	IRGANOX 1010は、Ciba-Geigy社の老化防止剤である。

【実施例１】

【００６１】

第４表は、ポリマー２９％を含有する、種々の接着剤配合物についての結果を示す。比較配合物１（ＣＦ１）は、ポリマーＡ（欧州特許第０６６９３５０号）に基づく。配合物２（Ｆ２）は、ポリマーＢに基づく。比較配合物３（ＣＦ３）は、Ｄ－１１６１ＮＳに基づく。

【００６２】

結果は、Ｆ２はＣＦ１と比べ、クロム処理ステンレス鋼上で良好な保持力値（凝集力）、クラフト紙上で良好なフラップ試験値、また、低いホットメルト粘度を有することを示している。

【００６３】

【表６】

第４表

配合物	CF1	F2	CF3
ポリマーA	100		
ポリマーB		100	
D-1161NS			100
R-5100	200	200	200
C-925	40	40	40
I 1010	1	1	1
RBT 23 °C (cm)	7	8	>30
フラップ試験 クラフト(min)	180	205	381
LT (N/25 mm)	14	10	13
PA 180 °C (N/25 mm)	16	14	15
HP ss 2 kg (h)	17	47	104
SAFT (°C)	85	82	81
HMV (Pa.s)	45	34	13

【実施例２】

【００６４】

第５表は、包装テープ接着剤の用途に使用されるポリマー４５％を含有する接着剤配合物についての結果を示す。配合物ＣＦ４およびＦ５におけるポリマーは、前実施例中に記載した配合物ＣＦ１およびＦ２におけるポリマーと等しい。

【００６５】

結果は、本発明のＦ５はＣＦ４と比べ、クロム処理したステンレス鋼上で良好な保持力値（凝集力）、クラフト紙上で良好なフラップ試験値、また良好なループタック値を有することを示している。このことは、本発明のポリマーＢが、ポリマーＡ（欧州特許第０６６９３５０号）よりも良好な接着性状を有することを示している。ポリマーＢは、より良好なローリングボールタック値を有しながら、Ｄ－１１０７（ＣＦ　６）に近い接着性状を有する。

【００６６】

【表７】

第５表

配合物	CF4	F5	CF6
ポリマーA	100		
ポリマーB		100	
D-1107			100
MBG 212			
H-205	100	100	100
C-956	45	45	45
I 1010	2	2	2
RBT 23 °C (cm)	1	1.6	11
フラップ試験 (min)	72	215	274
LT (N/25 mm)	5	7	10
PA (N/25 mm)	10	11	12
HP ss 2kg (h)	13 AF	>1000	>1000

【実施例３】

【００６７】
実施例１からの配合物ＣＦ１および配合物Ｆ２を、Ｂｒｏｏｋｆｉｅｌｄ　Ｔｈｅｒｍｏｃｅｌｌ中に１７７℃で２４時間置いた。その後、ＧＰＣにより接着剤を分析して、ポリマーの安定性を評価した。
【００６８】
ポリマーのみの分子量を測定するため、配合物を直接ＧＰＣカラム中に注入した。第６表に示した結果は、元のポリマーの分子量を超える分子量を有する材料、元のポリマーの分子量と全く同じ分子量を有する材料、また、元のポリマーの分子量未満の分子量を有する材料の面積％で表している。
【００６９】
ＧＰＣ分析のこれら３つのそれぞれの部分の面積における変動は、ポリマーの分解レベル、およびポリマーが分解する機構を示すものである。
【００７０】
結果は、ＣＦ１、したがって比較ポリマーＡが、本発明のポリマーＢを含有するＦ２よりもはるかに熱安定性が低いことを示している。実際、ポリマーＡの高分子量における増加（ブタジエン鎖の架橋）および低分子量における増加（イソプレン鎖の分解）は、ポリマーＢの高分子量における増加および低分子量における増加より実質的に大きい。
【００７１】
【表８】

第６表

		面積％	
配合物	分子質量＞分子量	分子量	分子質量＜分子量
CF1 老化前	11.1	70.5	18.4
CF1 177 °C 24時間老化後	19.8	47.9	32.3
％増加	78％		75％
F2老化前	11.2	68.2	20.6
F2 177 °C 24時間老化後	16.9	49.9	33.2
％増加	50％		60％

【実施例４】
【００７２】
第７表は、異なるＢ／Ｉ重量比率を有する、スチレン－ブタジエン／イソプレン－スチレンブロックコポリマーに基づく配合物の接着性状を示している。ポリマーＢ、Ｃ、Ｄ、およびＫＲＡＴＯＮ　Ｄ－１１６１ＮＳは、同一の分子パラメータ、すなわち、ポリスチレン含量％、全体分子量、およびカップリング効率を有することを目指している。
【００７３】
中間ブロックにおけるブタジエンの増加は、ポリマーのガラス転移温度Ｔｇを低下させ、このことは接着性状に顕著な影響を有する。中間ブロックにおけるブタジエンレベルが増加すると、ローリングボールタックが低下し（より低い値となるため、改良され）；クロム処理したステンレス鋼上の保持力が低下し、ホットメルト粘度が増加し、また、配合物のガラス温度Ｔｇが低下する。
【００７４】
【表９】

第７表

配合物	F7	F8	F9	CF10
ポリマーＣ	100			
ポリマーＢ		100		
ポリマーＤ			100	
D-1161 NS				100
S-5100	200			
C-925	40			
I 1010	1			
Tg (°C)	-24	-21	-18	-13
RBT 23 °C (cm)	13.6	8	>30	>30
LT (N/25 mm)	13	10	13	13
PA (N/25 mm)	15	14	17	15
HP ss 2 kg (h)	12	47	230	104
SAFT ss 0.5 kg (°C)	79	82	77	81
HMV 177 °C (Pa.s)	52.6	34.8	18.9	13

【実施例５】

【００７５】

第８表は、包装テープ配合物における、スチレン－ブタジエン／イソプレン－スチレンブロックコポリマーに基づく配合物の接着性状を示している。ＣＦ１６は、水性アクリルエマルジョンに基づく包装テープである。

【００７６】

本発明のポリマーＢおよびポリマーＣは、多数の他の成分、例えば、１つまたは２つの炭化水素樹脂、異なった種類の炭化水素樹脂と、異なったポリマー含量で配合することができる。得られる配合物は、良好な包装テープの接着性状に関して、広い範囲の性状をもたらす。得られる配合物はまた、接着性状において、水性アクリルテープより優れている。

【００７７】

【表１０】

第８表：包装テープ配合物

配合物	CF11	F12	F13	F14	F15	CF16
D-1160	100					
ポリマーB		100				
ポリマーE			100	100	100	
MBG 212	110		60		55	
MBG 223		110				
P-95				55		
H-205			60	55		
MBG 222					55	
C-956	10	10	20	10	10	
I 1010	1	3	3	3	3	
RBT 23 °C (cm)	29	5.5	18	17	>30	5
フラップ試験 (min)	3800	610	1000	3000	1700	250
HPクラフト 40 °C (min)	360	90	45	500	600	100
LT ss (N/25 mm)	10	11.5	10	12	6	
PA 180° ss (N/25 mm)	21	11	16	13	12	
HP ss 2 kg (h)	>1000	200	>150	>150	>150	
SAFT (°C)	-	99	97	102	-	
HMV 190 °C (Pa.s)	56	82	62	90	70	

【実施例６】

【００７８】

第９表は、使い捨ておむつにおける、衛生ナプキンケアおよび弾性取付け具における組立て接着剤で得られる接着性状を示している。

【００７９】

配合物Ｆ１８およびＦ１９（本発明のポリマーＦに基づく）は、ＰＥ上において、卓越したタック、引きはがし、および保持力を有する。両者は、Ｓ－Ｉ－ＳまたはＳ－Ｂ－Ｓ系配合物（ＣＦ１７、ＣＦ２０）より優れている。ポリマーＦは、Ｓ－Ｉ－Ｓ相客性の樹脂またはＳ－Ｂ－Ｓ相客性の樹脂のいずれか、またはその両者と配合して、最終利用用途の機能において接着性状のある大きいパレットを提供することができる。ポリマーＦに基づく配合物は、極めて低い配合物のホットメルト粘度を呈し、これらの配合物が、らせん吹付け塗り、ロールコーティング、ダイコーティングなどの異なった技法で容易に塗布できることを示した。

【００８０】

【表１１】

第９表：組立て接着剤における接着性状

配合物	CF17	F18	F19	CF20
D-1165	100			
ポリマーF		100	100	
D-1122				100
R-1090	250	125		
R-7100			250	220
S-5100		125		
O N68	50	50	50	80
I 1010	3	3	3	3
PE上のLT (N/25 mm)	0.9	3.5	2	0
PA PE (N/25 mm)	11.5	14.5	15	2.5
HP PE 40 °C (h)	21	14	3	0.3
LT ss (N/25 mm)	15	31	10	4.5
PA ss (N/25 mm)	33	31.5	25	21
HP ss 2 kg (h)	55	62	110	92
SAFT (°C)	91	95	87	84
HMV 177°C Pas	2.2	5.18	3.86	2.88

【実施例７】

【００８１】

第１０表は、イソプレン相容性の炭化水素樹脂（ＨＣＲ）を有するＳ－Ｉ－Ｓおよび本発明のポリマーの接着性能の比較を提供する。

【００８２】

Ｐ－９５およびＭＢＧ２１２を有する配合物ＣＦ２２およびＣＦ２４において観察される低いタック値は、中間ブロックとの強い非相容性を示す。これらの樹脂は、実際に、ブタジエン部分と非相容性である。

【００８３】

【表１２】

第１０表

配合物	CF21	CF22	CF23	CF24
D-1161	100			
D-1160			100	
ポリマーE		100		100
P-95	150	150		
MBG 212			110	110
C-925	40	40		
C-956			10	10
I 1010	3	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	5	>30	29	>30
フラップ クラフト(min)	23	2	3800	26
HPクラフト 40 °C (min)	-	-	360	4
LT ss (N/25 mm)	12	0	10	0
PA ss 180° (N/25 mm)	13	2	21	1
HP ss 2 kg (h)	4	73	>1000	>400
SAFT ss (°C)	106	65	114	-

【実施例８】

【００８４】

国際公開００／１４１７０号に示される配合物と同様の、ＳＩＳおよびＳＢＳブロックコポリマーのブレンドにより配合物２５を作製する。

【００８５】

最高の性能を発揮するためには、この配合物には２つのＨＣＲ、すなわちイソプレンと相容性のあるＨＣＲ（ＭＢＧ２１２）およびブタジエンと相容性のあるＨＣＲ（ＭＢＧ２２３）が必要である。

【００８６】

同様に、（Ｂ／Ｉ）中間ブロックを有するブロックコポリマーを、二重ＨＣＲシステム、すなわちイソプレン相容性ＨＣＲ（Ｐ－９５およびＰ－２１２）およびブタジエン相容性ＨＣＲ（ＭＢＧ２２３およびＨ－２０５）と配合することができる。

【００８７】

【表１３】

第１１表

配合物	CF25	CF26	CF27
D-1161	50		
D-1102	50		
ポリマーE		100	100
MBG 223	55		60
MBG 212	55	55	110
H-205		55	
P-95			60
C-956	10	10	20
I 1010	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	5	25	20
フラップ クラフト(min)	920	2170	1930
HP クラフト40 °C (min)	76	200	2880
LT ss (N/25 mm)	11.5	9	7
PA ss 180° (N/25 mm)	12	16	13
HP ss 2 kg (h)	64	230	>500
SAFT ss (°C)	97	103	105
HMV 190°C Pas	48.8	90	48

【実施例９】

【００８８】

驚くべきことに、混合された（Ｂ／Ｉ）中間ブロックを有するブロックコポリマーを、特定の芳香族改質脂肪族ＨＣＲと配合すると、高性能の接着剤を得ることができることが見出された。

【００８９】

配合物Ｆ２８～Ｆ３１は、中程度レベルの芳香族構造を有するＭＢＧ２２３、Ｅ－２１０１、Ｗ　ＥＴ、およびＷ８６が、全て高性能の接着性を呈していることを示す。

【００９０】

Ｅ－２３０３およびＷ　Ｅｘｔｒａを有する配合物ＣＦ３２およびＣＦ３３は両者とも、より少ない芳香族構造を含有するが、タックを示さない。このことは、非相容性の現れである。

【００９１】

最後に、Ｈ－２０５を有する配合物Ｆ３４は、分子中に高いレベルの芳香族を含有するが、まだ受入れ可能としても、より低い性能の接着性を呈している。

【００９２】

【表１４】

第１２表

配合物	F28	F29	F30	F31	CF32	CF33	F34
ポリマーE	100	100	100	100	100	100	100
MBG 223	110						
E-2101		110					
W ET			110				
W 86				110			
W Extra					110		
E-2203						110	
H-205							110
C-956	15	15	15	15	15	15	10
I 1010	3	3	3	3	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	4	>20	12	5	-	-	7
フラップクラフト(min)	1300	1400	5000	1600	-	-	230
HP クラフト 40 °C (min)	345	180	260	155	-	-	50
LT ss (N/25 mm)	17	12	7	11	0*	0*	14
PA ss 180° (N/25 mm)	16	17	14	13	-	-	16
HP ss 2 kg (h)	>160	450	>450	>450	-	-	57
SAFT ss (°C)	103	100	112	104	-	-	92
HMV 190°C Pas	71	71	74	67	-	-	92

注* LT = 0,したがってこれ以上評価していない

【００９３】

結論

実施例８の結果を実施例９の結果と比較すると、芳香族Ｈの百分率が３％未満の炭化水素樹脂は、配合物に全くタック（粘着性）を与えないように思われる。

【００９４】

同様に、最高レベルの芳香族Ｈ、１３．５％、を有する炭化水素樹脂は、配合物に低い凝集力を与えるが、一般性能はまだ良好である。

【００９５】

混合された（Ｂ／Ｉ）中間ブロックを有するブロックコポリマーと共に最良の接着性状を発揮するためには、芳香族改質脂肪族炭化水素樹脂は、３から１８の間の芳香族Ｈの百分率、好ましくは３．５から１４％を有する必要があると結論することができる。

【図面の簡単な説明】

【００９６】

【図１】混合中間ブロックを有するブロックコポリマーの、平均ホモポリマーブロック長さを決定する方法の説明に使用する、ＮＭＲスペクトルを示す図である。

【図２】混合中間ブロックを有するブロックコポリマーの、平均ホモポリマーブロック長さを決定する方法の説明に使用する、ＮＭＲスペクトルを示す図である。

【図３】従来技術、および本発明によるブロックコポリマーのＮＭＲスペクトルを示す図である。

【図１】

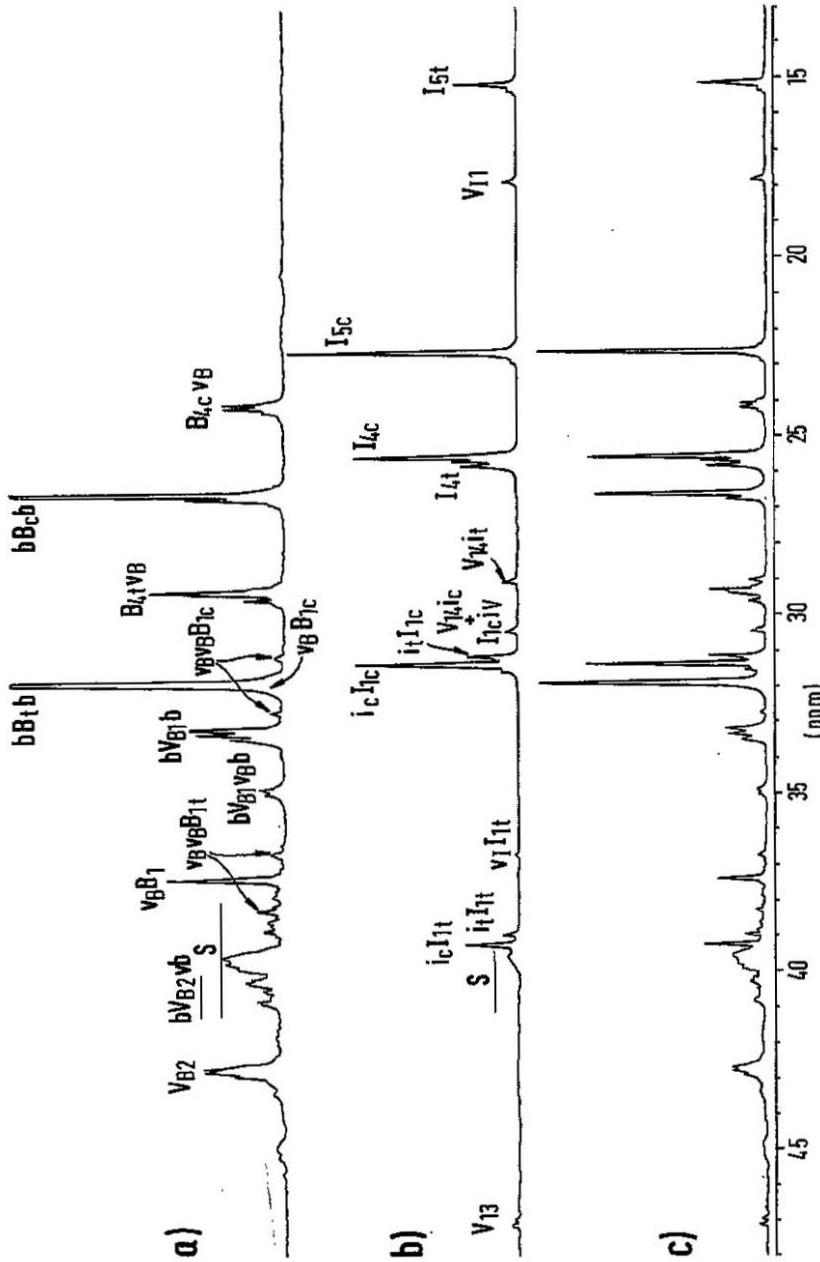


Fig.1: 13C NMR スペクトルの脂肪族部分
a) 典型的なステレン／ブタジエンコポリマー　c) aおよびbを電子的に加算したもの
b) 典型的なステレン／イソプレンコポリマー

【図２】

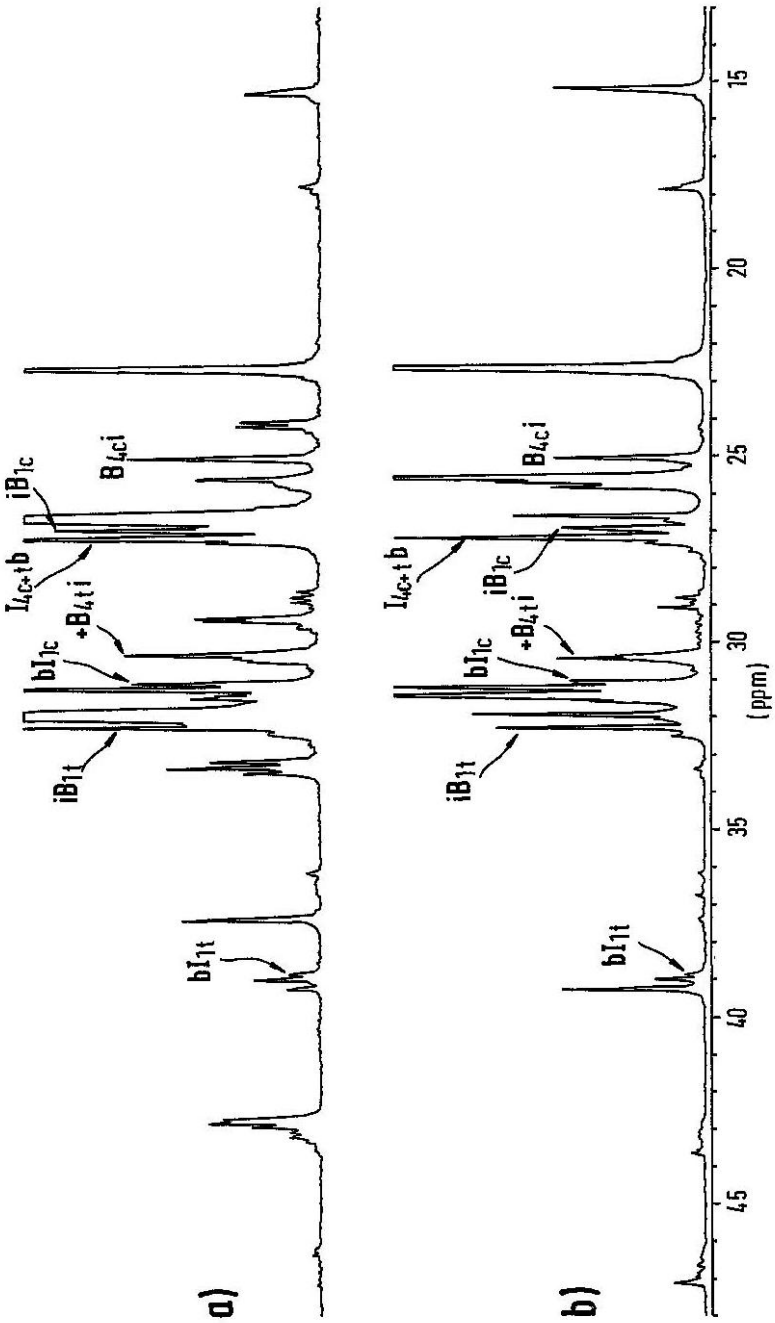


Fig. 2: 13C NMRスペクトルの脂肪族部分
a) 混合されたブタジエン／イソプレンコポリマー－B/I = 4/1
b) 混合されたブタジエン／イソプレンコポリマー－B/I = 1/3

【図３】

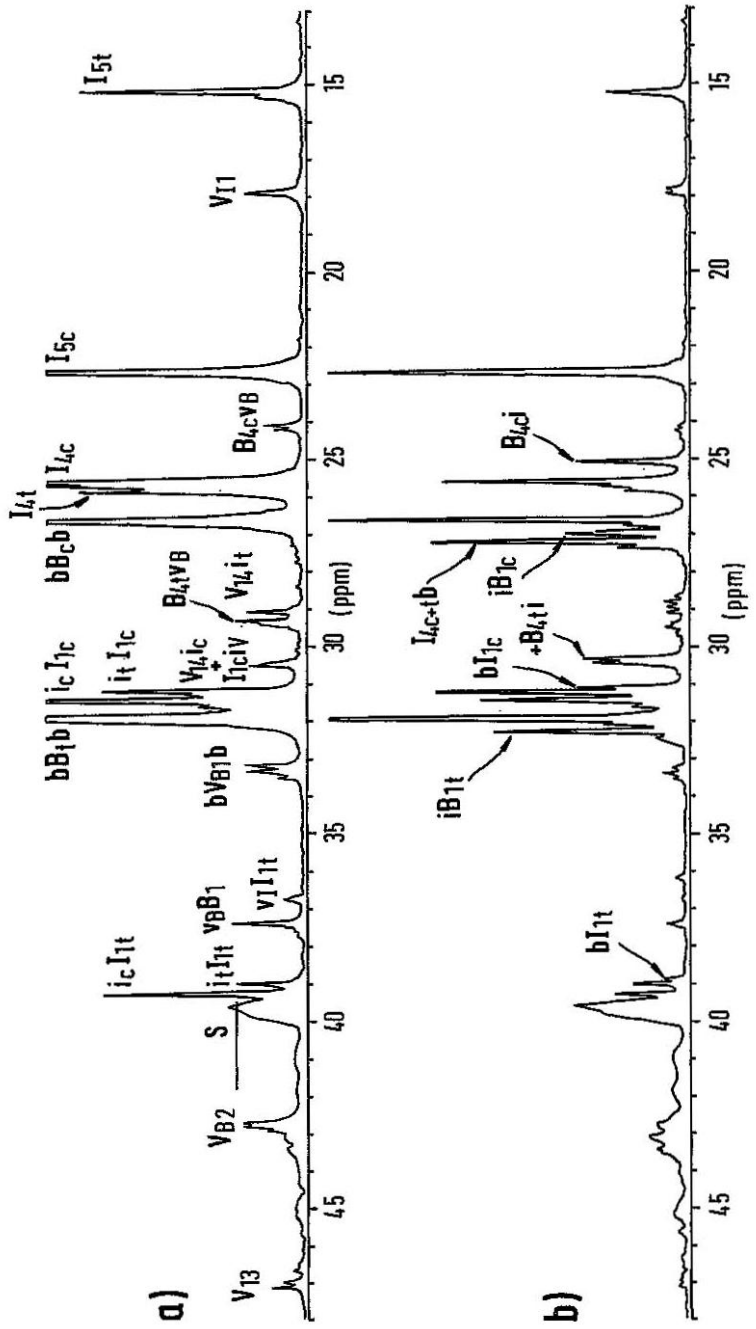


Fig.3：13C NMR スペクトルの脂肪族部分

a）ブロックスチレン／ブタジエン／イソプレンコポリマー、および
b）混合された中間ブロックブタジエン／イソプレンのスチレン／ブタジエン／イソプレンコポリマー

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
25 July 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/057386 A2

(51) International Patent Classification[7]: C09J 153/00

(21) International Application Number: PCT/EP02/00525

(22) International Filing Date: 17 January 2002 (17.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/262,554 18 January 2001 (18.01.2001) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.** [NL/NL]; Badhuisweg, 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **DE KEYZER, Noel, Raymond, Maurice** [BE/BE]; Avenue Jean Monnet, 1, B-1348 Ottignies, Louvain-La-Neuve (BE). **SOUTHWICK, Jeffrey, George** [US/US]; 1811 Laguna Meadows Lane, Houston, TX 77094 (US). **VAN DIJK, Martin** [NL/NL]; Badhuisweg, 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(74) Agents: **SCHMITZ, Jean-Marie** et al.; Dennemeyer & Associates S.A., 55, rue des Bruyères, 1274 Howald (LU).

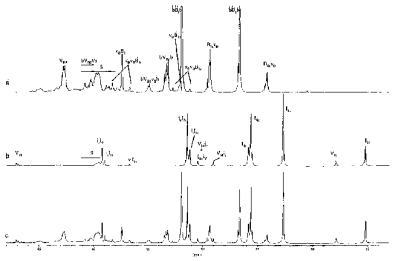
(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *without international search report and to be republished upon receipt of that report*

[Continued on next page]

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION



(57) Abstract: The invention relates to an adhesive composition comprising (i) one or more styrenic block copolymers, (ii) a tackifier resin, and (iii) one or more plasticizers, wherein the or one of the styrenic block copolymers is of the general formulae A-C-A (1), or (A-C)n-X (2),wherein each A independently is a polymer block of an aromatic vinyl compound, and C is a mixed polymer block (B/I) of butadiene (B) and isoprene (I) in a weight ratio B:I in the range of 30:70 to 70:30, and said polymer block C has a glass transition temperature (Tg) of at most -50 °C (determined according to ASTM E-1356-98), n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent,and wherein the tackifier resin has an aromaticity (in relative percentage of aromatic protons as determined by H-NMR) in the range of from 3 to 18%.

WO 02/057386 A2

WO 02/057386 A2

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

ADHESIVE COMPOSITION

Field of the Invention

An adhesive composition comprising (i) one or more styrenic block copolymers, (ii) one or more tackifier resins, and (iii) optionally one or more plasticizers.

Background of the Invention

Adhesive compositions based on styrenic block copolymers as thermoplastic elastomer components are well known in the art. These compositions are for instance used as PSA (pressure sensitive adhesive) for industrial tapes, packaging tapes and labels, and in multipurpose hot-melt adhesive compositions which may be used to bond or construct articles in the manufacture of disposable soft goods, such as diapers, feminine care articles, surgical drapes and the like.

Styrene-isoprene-styrene block copolymers ('S-I-S') and styrene-butadiene-styrene block copolymers ('S-B-S') are widely used in these adhesive compositions. Both classes of block copolymers give the adhesive compositions specific properties related to the respective inherent characteristics of these block copolymers. For example, the softness of S-I-S makes this polymer the material of choice for pressure sensitive applications in tapes and labels. Alternatively, the elevated cohesion of S-B-S makes this material attractive for construction adhesives for disposable soft goods.

When compounded into hot melt adhesives S-I-S polymers degrade by a chain scission mechanism; molecular weight is reduced and the cohesive strength of the adhesive is lowered. S-B-S polymers on the other hand tend to degrade by further chemical cross-linking increasing the cohesive strength of the adhesive, but

also increasing the elastic modulus, forming a too hard and non-tacky adhesive. The thermal decomposition of both S-I-S and S-B-S based adhesives can ruin the utility of the adhesive product. It would be an advantage to the hot melt adhesive industry if polymers with less tendency to either fall apart (scission) or cross-link would be developed. In EP-669350 and US-5583182, adhesive compositions have been described wherein the styrenic block copolymer is a block copolymer of an S-B-I-S type, an $(S-B-I)_n-X$ type or an $(S-I-B)_n-X$ type, wherein S represents a polystyrene block, B represents a polybutadiene block and I represents an isoprene block. These copolymers with block copolymer midblocks "B-I" combine some of the characteristics of S-I-S and S-B-S type polymers. However, the process to make blocks of polydienes in the midblock is demanding, more complex and requires long polymerisation times. It has been also demonstrated that because of the blocky structure in the midblock, their heat stability performance is still inadequate and that the hot-melt viscosity of formulated adhesives is too elevated for industrial applications compared to respectively S-I-S or S-B-S based formulations.

In WO00/14170 an adhesive composition is described based on an elastomeric component comprising (I) an SIS block copolymer and (II) an SBS block copolymer, and on a tackifying component comprising (III) a first hydrocarbon resin compatible with said SIS block copolymer and (IV) a second hydrocarbon resin compatible with said SBS block copolymer. However, the necessity to use two block copolymers (SIS and SBS) as well as two hydrocarbon resins is not a cost effective approach for the manufacture of adhesive compositions, as it requires the

adhesive manufacturers to invest deeply in expensive feeding and dosing systems on their extruders.

In DE-2942128 an adhesive composition is described based on 100 part of a non hydrogenated block copolymer A-B-A where A is polystyrene and B a block made of a mixture of Butadiene and Isoprene; from 25 to 300 part of a tackifier resin; from 5 to 200 part of a plasticiser, and some additional additives. Actually, the tackifier resin is a mixture of resins, as is illustrated in the example (50 parts of a glycerine rosin ester ("FLORAL" 85, a trademark) and 50 parts of a synthetic polyterpene resin ("WINGTACK" 95, a trademark)). This mixture appears to be required to be reasonably compatible with the base adhesive polymer.

Mixtures of S-B-S and S-I-S type copolymers, as suggested in the art, do not provide an acceptable alternative either. There is therefore still a need for a pressure sensitive adhesive composition that is at least equal to those based on S-I-S, and indeed superior in heat stability to those based on S-I-S, S-B-S and/or S-I-B-S type block copolymers, and may be based on a single hydrocarbon resin as tackifier resin.

Summary of the Invention

Accordingly, an adhesive composition is provided comprising (i) one or more styrenic block copolymers, (ii) a tackifier resin, and (iii) one or more plasticizers, wherein the or one of the styrenic block copolymers is of the general structure

A-C-A (1), or $(A-C)_n-X$ (2),

wherein each A independently is a polymer block of an aromatic vinyl compound, and C is a mixed polymer block (B/I) of butadiene (B) and isoprene (I) in a weight ratio B:I in the range of 30:70 to 70:30, and said polymer block C has a glass transition temperature (Tg) of at

most -50 °C (determined according to ASTM E-1356-98), n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent,
and wherein the tackifier resin is an aromatic hydrocarbon resin.

Detailed description of the invention

Component (i)

The block copolymers used in the composition of the present invention is a block copolymer having a structure represented by the following general formulae

A-C-A (1), or $(A-C)_n-X$ (2),

wherein each A independently is a polymer block of an aromatic vinyl compound, and C is a mixed polymer block (B/I) of butadiene (B) and isoprene (I) in a weight ratio B:I in the range of 30:70 to 70:30, and said polymer block C has a glass transition temperature (Tg) of at most -50 °C (determined according to ASTM E-1356-98), n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent.

As an example of the aromatic vinyl compound useful in the practice of the present invention, may be mentioned styrene, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, o-methylstyrene, p-tert.butylstyrene, dimethylstyrene, and vinyl naphthalene. Of these, styrene is particularly preferred from the viewpoints of easy availability, reactivity, and physical properties of the resulting block copolymers. The A polymer block may contain minor amounts of comonomers other than an aromatic vinyl compound, e.g., up to 5 wt% of a copolymerizable monomer such as butadiene and/or isoprene (based on the weight of the total block). These polymer blocks A preferably have a true molecular weight in the range from 9,500 to 25,000.

The mixed polymer midblock (B) is made of butadiene and isoprene as copolymerizing monomers, although it too may contain minor amounts of comonomers, e.g. up to 5 wt% of a copolymerizable monomer such as styrene (based on the weight of the total block).

In the block copolymers according to the present invention, the proportion of bound aromatic vinyl compound is in the range of 10-50 wt%, preferably 15-45 wt% based on the total block copolymer. The proportion of bound butadiene is 15-65 wt%, preferably 20-60 wt% in total. The proportion of bound isoprene is 15-65 wt%, preferably 20-60 wt%. These amounts of bound monomers (plus copolymerizable monomers, if any) add up to 100 wt%. If the proportion of the bound aromatic vinyl compound is lower than 10 wt%, holding power is lowered when the resulting block copolymer is used as a base polymer for e.g. pressure sensitive adhesives. On the other hand, any proportion exceeding 50 wt% generally results in a pressure sensitive adhesive lowered in tackiness.

The block copolymers according to the present invention each preferably have a weight average molecular weight (Mw, expressed in terms of polystyrene) ranging from 100,000 to 500,000, preferably from 150,000 to 250,000 as determined by gel permeation chromatography (GPC, using the method described hereinafter).

The block copolymers according to the present invention each preferably contain 1,2-vinyl bonds and/or 3,4-vinyl bonds in a proportion of at most 15 wt%, based on the weight of conjugated diene. The block copolymers according to the present invention preferably each have a storage modulus (G') of 1 to 300 MPa in a viscoelasticity measurement in a temperature range of from 0 to 50 °C, and only one peak on loss tangent (tan δ) attributable to

the mixed butadiene/isoprene polymer block at a temperature of -50 °C or below. When a block copolymer having a storage modulus (G') lower than 1 MPa is used as a base polymer for a pressure sensitive adhesive, then the holding power of the PSA is lowered. On the other hand, any storage modulus exceeding 300 MPa results in a pressure sensitive adhesive lowered in tackiness.

A person skilled in the art will appreciate the difference between polymers having a blocky midblock structure, wherein at least 95 wt% of each monomer is part of a homopolymer block, and polymers having a mixed midblock structure wherein no significant single homopolymer block formation has occurred. For instance, polymers having mixed midblocks may be defined as having average homopolymer block lengths of less than 100 monomer units, preferably less than 50 monomer units, more preferably less than 20 monomer units.

Average homopolymer block length may be determined by various methods. The method used in the present application is based on carbon-13 NMR (this method is described in detail in the experimental section).

The block copolymers according to the present invention can be made e.g. by coupling living diblock copolymer prepared by anionic polymerization with a coupling agent.

As examples of the coupling agent, may be mentioned tin coupling agents such as tin dichloride, monomethyltin dichloride, dimethyltin dichloride, monoethyltin dichloride, diethyltin dichloride, methyltin trichloride, monobutyltin dichloride, dibutyltin dibromide, monohexyltin dichloride and tin tetrachloride; halogenated silicon coupling agents such as dichlorosilane, monomethyldichlorosilane, dimethyldichlorosilane, monoethyldichlorosilane,

diethyldichlorosilane, monobutyldichlorosilane, dibutyldichlorosilane, monohexyldichlorosilane, dihexyldichlorosilane, dibromosilane, monomethyldibromosilane, dimethyldibromosilane, silicon tetrachloride and silicon tetrabromide; alkoxysilanes such as tetramethoxysilane; divinyl aromatic compounds such as divinylbenzene and divinylnaphthalene; halogenated alkanes such as dichloroethane, dibromoethane, methylene chloride, dibromomethane, dichloropropane, dibromopropane, chloroform, trichloroethane, trichloropropane and tribromopropane; halogenated aromatic compounds such as dibromobenzene; epoxy compounds such as the diglycidyl ether of bisphenol-A and the like (e.g., those sold under the trademark "EPON") and other coupling agents such as benzoic esters, CO, 2-chloropropene and 1-chloro-1,3-butadiene. Of these, "EPON" epoxy compounds (e.g. EPON 825), dibromobenzene, tetramethoxysilane and the like are preferred.

Component (i) may hence comprise a mixture of the coupled polymer according to the general formulae (1) or (2) and of the intermediate diblock, e.g. in a weight ratio of 100/0 to 30/70.

The block copolymers according to general formulae (1) and (2) can be made by mere adaptation of common processes used for the preparation of S-B-S type block copolymers and/or S-I-S type block copolymers, using a mixture of butadiene/isoprene instead. Of importance in the preparation of the block copolymers according to the present invention is to avoid homopolymer block formation, ensure appropriate B/I ratio, and to produce a polymer block wherein the random midblock has a Tg of -50 °C or less. This generally rules out the use of randomizers, as for instance used by Kuraray in the production of hydrogenated styrene isoprene/butadiene

block copolymers (see US 5618882). It may also be beneficial to adapt the process by adding one or both comonomers during the formation of the mixed midblock.

The composition according to the present invention preferably comprises 100 parts by weight of at least one block copolymer selected from the block copolymers (1) and (2).

Component (ii)

Suitable aromatic hydrocarbon resins as tackifiers are those having a relative percentage of aromaticity (based on aromatic protons relative to the total number of protons in the molecule as determined by H-NMR) in the range of 3 to 18%, preferably in the range of 4 to 14%.

Suitable tackifier resins may be selected from the type generally referred to as mixed aliphatic/aromatic resins or so-called heat reactive hydrocarbon resins. These hydrocarbon resins have a mixed aromatic and aliphatic composition. The streams used to produce these resins contain C-9 components (indene and styrene) and various other C-5 monomers or C-5 dimers.

Examples of suitable mixed aliphatic/aromatic resins and heat reactive hydrocarbons include 'EXCOREZ" 2101 (Exxon Chemicals); "Wingtack ET and "Wingtack" 86 (Goodyear Chemicals); "Piccotac" MBG 222, 223 and HERCOTAC" 205 (Eastman) (trademarks).

The preferred tackifier resin is Wingtack ET, in particular as it's color is very light pale.

The composition according to the present invention preferably comprises from 50 to 400 parts by weight, more preferably from 100 to 300 parts by weight of a tackifier.

Component (iii)

Suitable plasticizers include plasticizing oils like low aromatic content hydrocarbon oils that are paraffinic or naphthenic in character (carbon aromatic distribution

≤ 5%, preferably ≤ 2%, more preferably 0% as determined according to DIN 51378). Those products are commercially available from the Royal Dutch/Shell Group of companies, like SHELLFLEX, CATENEX, and ONDINA oils. Other oils include KAYDOL oil from Witco, or TUFFLO oils from Arco. Other plasticizers include compatible liquid tackifying resins like REGALREZ R-1018. (SHELLFLEX, CATENEX, ONDINA, KAYDOL, TUFFLO and REGALREZ are trademarks).

Other plasticizers may also be added, like olefin oligomers; low molecular weight polymers (≤ 30,000 g/mol) like liquid polybutene, liquid polyisoprene copolymers, liquid styrene/isoprene copolymers or liquid hydrogenated styrene/conjugated diene copolymers; vegetable oils and their derivatives; or paraffin and microcrystalline waxes.

The composition according to the present invention may, but need not, contain a plasticizer. If it does, then the composition comprises up to 200 parts by weight, preferably 5 to 150 parts by weight, more preferably 10 to 130 parts by weight of a plasticizer. Indeed, the or each block copolymer (i) may be pre-blended with a small amount of plasticizer by the manufacturer of said copolymer.

Other components (non-limitative)

Other rubber components may be incorporated into the adhesive compositions according to the present invention. It is also known in the art that various other components can be added to modify the tack, the odor, the color of the adhesives. Antioxidants and other stabilizing ingredients can also be added to protect the adhesive from degradation induced by heat, light and processing or during storage.

Several types of antioxidants can be used, either primary antioxidants like hindered phenols or secondary antioxidants like phosphite derivatives or blends

thereof. Examples of commercially available antioxidants are IRGANOX 565 from Ciba-Geigy (2.4-bis-(n-octylthio)-6-(4-hydroxy-3,5-di-tertiary-butyl anilino)-1,3,5-triazine), IRGANOX 1010 from Ciba-Geigy (tetrakis-ethylene-(3,5-di-tertiary-butyl-4-hydroxy-hydrocinnamate)methane) and POLYGARD HR from Uniroyal (tris-(2,4-di-tertiary-butyl-phenyl)phosphite). Other antioxidants developed to protect the gelling of the polybutadiene segments can also be use, like the SUMILIZER GS from Sumitomo (2[1-(2-hydroxy-3,5-di-ter-pentylphenyl)ethyl)]-4,6-di-tert-pentylphenylacrylate); SUMILIZER T-PD from Sumitomo (pentaerythrythyltetrakis(3-dodecylthiopropionate)); or mixtures thereof. (IRGANOX, POLYGARD and SUMILIZER are trademarks).

Preparation of the composition

No particular limitation is imposed on the preparation process of the adhesive composition. Therefore, there may be used any process such as a mechanically mixing process making use of rolls, a Banbury mixer or a Dalton kneader, a hot-melt process characterized in that heating and mixing are conducted by using a melting kettle equipped with a stirrer, like a high shear Z-blade mixer or a single- or twin-screw extruder, or a solvent process in which the compounding components are poured in a suitable solvent and stirred, thereby obtaining an intimate solution of the pressure sensitive adhesive composition.

Use of the composition

PSA compositions according to the present invention may be applied without using any solvent (e.g., hot-melt) or in the form of their solutions to a base material such as paper or a plastic film by means of a proper coater, thereby producing various kinds of pressure sensitive adhesive tapes or sheets. It may also be used as an

adhesive or a sealant without applying to a base material.

Indeed, the block copolymers according to the present invention are excellent in heat stability and hence scarcely undergo a change of melt viscosity with time upon heating and melting them. Therefore, the present adhesion compositions are particularly useful, with good flowability at elevated temperatures, as a hot-melt type pressure sensitive adhesive composition.

During label manufacture, a laminate of a face stock, pressure sensitive adhesive layer and a release liner is passed through an apparatus which converts the laminate into commercially useful labels and label stock. The process involves, amongst others, die-cutting and matrix stripping to leave labels on an a release liner. From US 5,663,228 it is known that good convertibility may be achieved, using blends of S-I-S and S-B or S-B-S block copolymers. The same convertibility may be achieved with the block copolymers of the present invention.

Moreover, the block copolymer with mixed midblock may find additional uses. For example, these mixed polydiene midblock copolymers may be used in Road Marking Paint (RMP) formulations applied on roads as coating, strips and marking signs to improve the traffic safety. RMP's usually consist of a binder (hydrocarbon resins, polymers, plasticisers) and fillers (pigments, mineral fillers and reflective glass beads). The role of the block copolymer in the binder is to provide strength, flexibility, creep resistance but also low temperature properties. The present block copolymers significantly improve the low temperature properties of such RMP's.

In printing plate applications, S-I-S block copolymers give the require flexibility and conformability but have a relatively slow reactivity when exposed to UV light. On the other hand, S-B-S block

copolymers are harder, but cross-link faster and more efficiently when irradiated by UV light. Mixed S-B/I-S block copolymers combine nicely in one molecule the advantages of each individual grade.

The present invention will hereinafter be described more specifically by reference to the following examples and comparative examples. However, this invention is not limited to these examples only. Incidentally, all designations of "part" or "parts" and "%" as will be used in the following examples mean part or parts by weight and wt% unless expressly noted. The measurements of physical properties were conducted in accordance with the following methods.

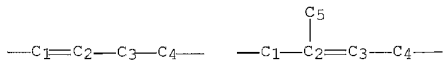
Figures 1, 2 and 3

Figures 1 and 2 are NMR spectra used to explain the method by which the average homopolymer block length of block copolymers with a mixed midblock may be determined by 13C NMR Spectroscopy.

Figure 3 compares the C13 NMR spectra of the polymer according to the prior art (EP-669350; US-A-5583182) and the polymer of the present invention.

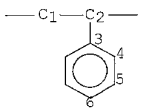
Figure 1a shows the aliphatic region of a typical S-B block copolymer. The polystyrene peaks present between 45 and 38 ppm do not disturb the polybutadiene ("pB") spectrum. The S-B polymer contains a rather high amount of vinyl units, as a result of which the spectrum contains peaks that are evidence of the presence of two vinyl units next to each other. Figure 1b shows the aliphatic region of a typical S-I-S block copolymer. Here the vinyl content ("V_I") in the polyisoprene block ("pI") is much smaller. Figure 1c shows the result of adding the two above mentioned spectra electronically. In this spectrum all typical peaks of a pB block and a pI block are present.

In each spectrum the relevant peaks are designated by a combination of letters and numerals. The capital letters refer to the monomer responsible for the peak: "B" for 1,4-butadiene, "I" for 1,4-isoprene and "S" for styrene. "V" refers to vinyl, this can be either 1,2-butadiene or 3,4-isoprene. If it is not clear from the context, then "V_B" and "V_I" have been used for 1,2-butadiene and 3,4-isoprene respectively. 1,2-Isoprene is not present in the samples discussed here. The numerals refer to the carbon atom of that specific unit in the following manner:

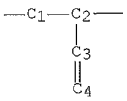


B_c and B_t

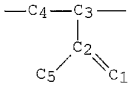
I_c and I_t



S



V_B



V_I

Cis and trans configurations are given in subscript by "c" and "t" respectively. The small letters "b" and "i" refer to the adjacent monomer, which influences the chemical shift of the monomer under discussion (given in capital letter).

These assignments depend on two assumptions: i) the polymer is 'regular', i.e. all monomers are linked head to tail; and ii) the chemical shift of a specific carbon atom depends only on carbons which are at most 4 carbon bonds away, i.e. because of the 1,4 configuration of butadiene and isoprene (which is relative long in

comparison with 1,2 monomers) only diads can be distinguished.

Figure 2a and b show the aliphatic region of two mixed butadiene/isoprene copolymers, that are used as model polymers, with butadiene/isoprene ratios of 4/1 and 1/3 respectively. Here some extra peaks are seen which clearly are due to the presence of a 1,4-butadiene monomer next to a 1,4-isopropene monomer and reverse. These peaks are characteristic for mixed butadiene/isoprene copolymers and are marked in Figure 2a. The chemical shifts of these characteristic peaks are as follows:

Carbon involved	Chemical shift (ppm)
bI_{1t}	38.9
iB_{1t}	32.3
bI_{1c}	31.1
$B_{4t}i$	30.4
$I_{4c+t}b$	27.3 and 27.2
iB_{1c}	27.0
$B_{4c}I$	25.1

Figure 3a is the spectrum of a block copolymer according to the prior art, with blocks in the midblock.

Fig 3c is the spectrum of a block copolymer according to the present invention, with a mixed mid-block. Although this spectrum closely resembles the composed spectrum 1c, it differs in that the characteristic peaks due to the presence of two 1,2-butadiene monomers next to each other are replaced by the characteristic peaks for a mixed polymer block.

Determination average homopolymer block length

In this section is described how the integral of the peaks at characteristic NMR shifts for a mixed polymer

may be used to calculate the average homopolymer block length.

The formulae to calculate the block lengths are as follows:

$$\text{Isoprene block length} = \frac{i_c I_{1t} + i_t I_{1t} + i_c I_{1c} + i_t I_{1c} + I_4 i_1}{2 \times \text{sub}} + 1$$

$$\text{Butadiene block length} = \frac{bB_t b + bB_c B}{2 \times \text{sub}} + 1$$

wherein "sub" corresponds to:

$$\frac{i_4 B_t + i_4 B_c + I_4 b + B_t i + B_c i + b I_{1t} + b I_{1c}}{4}$$

For instance, using these formulae in respect of the spectra in Figures 2 and 3 results in the following average block lengths:

polymer (B:I)	av. pB block length	av. pI block length
2a (4:1)	8.7	1.5
2b (1:3)	1.9	4.8
3a (1:1)	2.5	2.3

Test methods

Standard peel, tack, cohesion and viscosity tests were carried out on these formulations as described in the Test method manual for Pressure Sensitive Tapes from the Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), the standard FINAT test method for Pressure sensitive materials, the AFERA test methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes and the ASTM related methods. Different testing surfaces have been used in function of the application: chromed stainless steel plates (No. 304)("ss") as recommended by the FINAT, Kraft paper or Polyethylene films ("PE").

- *Rolling Ball Tack* (RBT) is the distance, expressed in centimeters, a steel ball rolls on the adhesive film with a standard initial velocity (Pressure Sensitive Tape

Council Test No. 6; ASTM D3121-73). Small numbers indicate aggressive tack.

- *Flap test* is a test developed to simulate the closure force of a tape on a cardboard box. The instrument was developed by E.T.S Holland. An adhesive strip is stuck on Kraft paper and a weight of 1 kg is applied on one end of the strip. The Flap test determines the time needed for the bond on the Kraft paper to fail.
- *Holding Power* (HP) is the time required to pull a standard area (1.3 x 1.3 cm) of tape from a standard test surface (steel = ss, Kraft paper, PE film) under a standard load (1 kg, 2 or 5 kg), in shear at 2° (Pressure Sensitive Tape Council Method No. 7; ASTMD-3654-82). Long times indicate high adhesive strength. Results are expressed in hours (h) or minutes (min). The type of failure mode is expressed as adhesive failure (AF) or cohesive failure (CF). This test can be carried out at room temperature (about 23 °C) or at a more elevated temperature, depending on the test. For example, in assembly adhesives for diapers, the holding power is tested at 40 °C on PE.
- *Loop tack* (LT) was determined using PSTC-5 and FTM 9 loop tack method. High numbers LT indicate aggressive tack. Results are expressed in Newton/25 mm (N/25 mm).
- *Peel Adhesion* (PA) was determined by Pressure Sensitive Tape Council Method No. 1 and ASTM D3330-83. Large numbers indicate high strength when peeling a test tape from a steel substrate. Results are expressed in N/25 mm.
- *The SAFT* (shear adhesion failure temperature) was measured by 2.5 x 2.5 cm Mylar to chromed ss plates with a 1 kg weight. The samples are placed in an oven and the temperature raised by 22 °C/minute. SAFT measures the temperature at which the lap shear assembly fails.

• *Hot-melt viscosity* (HMV) is measured with a rotational viscometer following ASTM D-3236-78. The viscosity is measured by the torque required to rotate a spindle at constant speed while immersed in a fluid. A sample is placed in a RVTDV-II equipped with a Brookfield Thermocell and the hot-melt viscosity is measured in a temperature range of 120 °C to 190 °C. Results are expressed in Pascal.second (Pa.s).

• *Viscoelastic properties* of the polymers and the adhesive formulations have been determined by the Dynamic Mechanical Analyser (RDA-II from Rheometrics Inc.) in the parallel plate mode (7.9 mm diameter plates with a 2 mm gap) over a wide range of temperature. For each sample, the storage modulus G', the loss modulus G" and the tan δ peak were measured at a fixed angular frequency of 10 rad/s; the temperature gradient was 5 °C/min.

• *Glass transition temperatures Tg* have been determined by Differential Scanning calorimetry with a temperature sweep of 40 °C/min. The Tg is measured at the onset of the transition.

• *Polystyrene content* was determined by 1H NMR.

• *Average homopolymer block lengths* have been determined by 13C NMR using the method described herein before. 13C NMR spectra of polymer samples were obtained with a Bruker AMX-500 FT spectrometer operating at 125 MHz. Quantitative proton-decoupled spectra were recorded with a 90° 13C excitation pulse and a repetition rate of 10 s. 10% (w/w) of polymer solutions in CDCl3 were used. To improve the relaxation time 0.1 mol/l chromium acetylacetonate was added. The applied line broadening was 2 Hz. The spectra were referenced such that the aliphatic carbons of trans-polybutadiene are at 31.9 ppm.

EXAMPLES

Synthesis of the block copolymers B-F

Cyclohexane, styrene, butadiene and isoprene were purified by activated aluminumoxide and stored at 4 °C under a nitrogen atmosphere. Dibromoethane (EDB) obtained from Aldrich was used as coupling agent. Prior to synthesis, a monomer mixture of butadiene and isoprene (at a weight/weight ratio given in Table 1) was prepared and stored under nitrogen at 4 °C. This mixture was used as such.

An autoclave, equipped with a helical stirrer was charged with cyclohexane and the content was heated to 50 to 60 °C. As initiator sec-BuLi was dosed immediately followed by styrene monomer, which was allowed to polymerize to completion. The reaction temperature was increased to 70 °C, at which temperature a butadiene/isoprene monomer mixture (B/I) was dosed and reacted. The resulting diblock was coupled with an excess of EDB. This excess was optionally scavenged with sec-BuLi and followed by addition of ethanol as terminator. The reaction mixture was cooled to 40 °C, transported to a blending vessel and a stabilization package was added (comprising IRGANOX 565 and tris(nonylphenol)phosphite 0.08/0.35 phr as a cyclohexane solution) and stirred at RT. Dry rubber was obtained by steam coagulation finishing, followed by drying in an oven.

The polymers were analyzed by GPC according to the method described by J.R. Runyon, et al, J. Polym. Sci., 13, 2359 (1969). Table 1 lists the amounts in which the components have been used. The results of the GPC analysis are in Table 2. Table 2 also contains the corresponding properties of a comparative polymer A: an S-I-B-S block copolymer containing an I-B block copolymer midblock with an I/B weight ratio of 50/50, prepared as described in EP-0669350.

Further components used in the examples are listed in Table 3.

Table 1

Polymer	A	B	C	D	E	F
Cyclohexane (l)	14	14 l	6	6	6	6
Initiator (mmol)	14.1	14.3	12.7	15.2	12.9	17.5
Styrene (gram)	159.6	153.4	135.3	163.9	141.8	256.7
B/I (ratio)	50/50 block	50/50 block	70/30	30/70	1:1	1:1
B/I (gram)	430.0 B 433.8 I	848.0	778.6	942.7	664.0	598.1
Excess EDB (mol%)	20	15	20	20	15	21
Scavenger (mmol)	2.7	2.1	-	-	-	-
Ethanol (ml)	0.5	0.5	1.0	1.0	0.9	1.2

Table 2

Polymer	A	B	C	D	E	F
Mw Polystyrene $*10^3$	10.8	10.9	10.7	10.8	11	14.8
Total Mw $*10^3$	222	217	259	227	195	154
Coupling efficiency %	86	83	81	85	87	86
Polystyrene content wt%	15.5	15.3	14.8	14.8	17.6	30
B/I ratio	50/50	50/50	70/30	30/70	50/50	50/50
Vinyl in B wt%	8	8	8	8	8	8
Vinyl in I wt%	5	5	5	5	5	5

Table 3

D-1107	KRATON D-1107 is a linear styrene-isoprene-styrene block copolymer containing 15% of polystyrene, has a total molecular weight of 225 000, a coupling efficiency of 83%.
D-1160 NS	KRATON D-1160 NS is a linear styrene-isoprene-styrene block copolymer with 19% polystyrene content, a total molecular weight of 178 000 and a coupling efficiency of 100%.
D-1161 NS	KRATON D-1161 NS is a linear Styrene-Isoprene-Styrene block copolymer with 15% polystyrene content, a total molecular weight of 220 000 and a coupling efficiency of 81%.
D-1165 NS	KRATON D-1165 NS is a linear styrene-isoprene-styrene block copolymer with 30% polystyrene content, a total molecular weight of 141 000 and a coupling efficiency of 81%.
D-1122	KRATON D-1122 is a multi-arm styrene-butadiene-styrene block copolymer with 37% polystyrene content, a total molecular weight of 143 000 and a coupling efficiency of 90%.
R-1090	REGALITE R-1090 is a fully hydrogenated aromatic resin with a softening point of 88 °C, an aromaticity of 1.8 %, manufactured by Hercules B.V.
S-5100	REGALITE S-5100 is a 50% hydrogenated aromatic resin with a softening point of 100 °C, an aromaticity of 16 %, manufactured by Hercules B.V.
R-7100	REGALITE R-7100 is a 70% hydrogenated aromatic resin with a softening point of 102 °C, an aromaticity of 11.2 %, manufactured by Hercules B.V.

Table 3 (Cont'd)

MBG 212	MBG 212 is an experimental aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 95 °C, an aromaticity of 0 %, developed by Hercules B.V.
MBG 222	MBG 222 is an experimental aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 85 °C, an aromaticity of 3.8 %, developed by Hercules B.V.
MBG 223	MBG 223 is an experimental aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 88 °C, an aromaticity of 11.3 %, developed by Hercules B.V.
P-95	PICCOTAC 95 is a C5 aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 95 °C, an aromaticity of 0 %, manufactured by Hercules B.V.
E-2203	ESCOREZ 2203, a modified aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 93 °C, an aromaticity of 2.2 %, manufactured by Exxon Chemicals
E-2101	ESCOREZ 2101, a modified aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 93 °C, an aromaticity of 13.15 %, manufactured by Exxon Chemicals
W Extra	WINGTACK EXTRA, a modified aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 97 °C, an aromaticity of 2.5 %, manufactured by GOODYEAR Chemicals
W ET	WINGTACK ET, a modified aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 94 °C, an aromaticity of 4.2 %, manufactured by GOODYEAR Chemicals
W 86	WINGTACK 86, a modified aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 86 °C, an

	aromaticity of 9.6 %, manufactured by GOODYEAR Chemicals
H-205	HERCOTAC 205, a modified aliphatic hydrocarbon resin with a softening point of 98 °C, an aromaticity of 13.5 %, manufactured by Hercules B.V.
C-925	CATENEX 925 is a naphthenic oil from Deutsche Shell Aktiengesellschaft
C-956	CATENEX 956 is a naphthenic oil from Deutsche Shell Aktiengesellschaft
O-N68	ONDINA N68 is a medicinal naphthenic white oil from Deutsche Shell Aktiengesellschaft
I 1010	IRGANOX 1010 is an anti-oxidant from Ciba-Geigy

Example 1

Table 4 shows the results for various adhesive formulations containing 29% of polymer. Comparative formulation 1 (CF1) is based on polymer A (EP-0669350). Formulation 2 (F2) is based on polymer B. Comparative formulation 3 (CF3) is based on D-1161NS.

Results show that the F2 has better Holding Power values (cohesion) on chromed stainless steel, better Flap test values on Kraft paper, and a lower Hot-melt viscosity than CF1.

Table 4

Formulation	CF1	F2	CF3
Polymer A	100		
Polymer B		100	
D-1161NS			100
R-5100	200	200	200
C-925	40	40	40
I 1010	1	1	1
RBT 23 °C (cm)	7	8	>30
Flap test Kraft (min)	180	205	381
LT (N/25 mm)	14	10	13
PA 180 °C (N/25 mm)	16	14	15
HP ss 2 kg (h)	17	47	104
SAFT (°C)	85	82	81
HMV (Pa.s)	45	34	13

Example 2

Table 5 shows the results for an adhesive formulation containing 45% of polymer as used in packaging tape adhesive application. Polymers in Formulations CF4 and F5 are equivalent to those in formulations CF1 and F2 described in the previous example.

Results show that F5 of the present invention has better Holding Power values (cohesion) on chromed stainless steel, better Flap test value on Kraft paper and better loop tack value than CF4. This shows that Polymer B of the present invention has better adhesive properties than Polymer A (EP-0669350). Polymer B has close adhesive properties to D-1107 (CF6) with a better rolling ball tack value.

Table 5

Formulation	CF4	F5	CF6
Polymer A	100		
Polymer B		100	
D-1107			100
MBG 212			
H-205	100	100	100
C-956	45	45	45
I 1010	2	2	2
RBT 23 °C (cm)	1	1.6	11
Flap test (min)	72	215	274
LT (N/25 mm)	5	7	10
PA (N/25 mm)	10	11	12
HP ss 2kg (h)	13 AF	>1000	>1000

EXAMPLE 3

The formulation CF1 and Formulation F2 from Example 1 were placed in a Brookfield Thermocell for 24 Hours at 177 °C. Afterward, the adhesives were analysed by GPC to evaluate the polymer stability.

The formulations were injected directly in the GPC column to measure the molecular weight of the polymer only. The results, shown in Table 6, are expressed in % area of material having molecular weights greater than that of the original polymer; identical to that of the original polymer, and smaller than the original polymer.

Variations in the areas of these three respective parts of the GPC analysis give an indication of the degradation level of the polymer and by which mechanisms it degrades.

Results shows that CF1, and hence comparative polymer A is much less heat stable than F2, that contains the polymer B of the present invention. Indeed, the increase

in high molecular weight (cross-linking of the butadiene chains) and the increase in low molecular weight (degradation of the isoprene chains) of Polymer A are substantially greater than those of the polymer B.

TABLE 6

		AREA%	
Formulation	Mol.Mass>MW	MW	Mol.Mass<MW
CF1 BEFORE AGEING	11.1	70.5	18.4
CF1 AFTER AGEING 177 °C 24 h	19.8	47.9	32.3
% increase	78%		75%
F2 BEFORE AGEING	11.2	68.2	20.6
F2 AFTER AGEING 177 °C 24h	16.9	49.9	33.2
% increase	50%		60%

EXAMPLE 4

Table 7 shows the adhesive properties of formulations based on styrene-butadiene/isoprene-styrene block copolymers with different B/I weight ratios. Polymers B, C, D and KRATON D-1161NS have been targeted to have the same molecular parameters, namely % polystyrene content, total molecular weight and coupling efficiency.

The increase of butadiene in the mid-block decreases the glass transition temperature Tg of the polymer and this has a marked influence on the adhesive properties. The Rolling ball tack decreases (improves because of lower values); the Holding Power on chromed stainless steel decreases; the hot-melt viscosity increases and the formulation glass temperature Tg decreases when the butadiene level in the midblock increases.

Table 7

Formulation	F7	F8	F9	CF10
Polymer C	100			
Polymer B		100		
Polymer D			100	
D-1161 NS				100
S-5100	200			
C-925	40			
I 1010	1			
Tg (°C)	-24	-21	-18	-13
RBT 23 °C (cm)	13.6	8	>30	>30
LT (N/25 mm)	13	10	13	13
PA (N/25 mm)	15	14	17	15
HP ss 2 kg (h)	12	47	230	104
SAFT ss 0.5 kg (°C)	79	82	77	81
HMV 177 °C (Pa.s)	52.6	34.8	18.9	13

EXAMPLE 5

Table 8 shows the adhesive properties of formulations based on styrene-butadiene/isoprene-styrene block copolymers in packaging tape formulations. CF16 is a packaging tape based on a water based acrylic emulsion.

Polymer B and Polymer C of the present invention can be compounded with a multitude of other components, e.g., with one or two hydrocarbon resins, with different types of hydrocarbon resins, with different polymer content. The resulting formulations give a wide range of properties with good packaging tape adhesive properties. They outperform also waterbased acrylic tapes in adhesive properties.

Table 8: packaging Tape formulations

Formulation	CF11	F12	F13	F14	F15	CF16
D-1160	100					
Polymer B		100				
Polymer E			100	100	100	
MBG 212	110		60		55	
MBG 223		110				
P-95				55		
H-205			60	55		
MBG 222					55	
C-956	10	10	20	10	10	
I 1010	1	3	3	3	3	
RBT 23 °C (cm)	29	5.5	18	17	>30	5
Flap Test (min)	3800	610	1000	3000	1700	250
HP Kraft 40 °C (min)	360	90	45	500	600	100
LT ss (N/25 mm)	10	11.5	10	12	6	
PA 180° ss (N/25 mm)	21	11	16	13	12	
HP ss 2 kg (h)	>1000	200	>150	>150	>150	
SAFT (°C)	-	99	97	102	-	
HMV 190 °C (Pa.s)	56	82	62	90	70	

EXAMPLE 6

Table 9 shows the adhesive properties obtained in assembly adhesive in disposable diapers, in sanitary napkins care and elastic attachments.

Formulations F18 and F19 (based on polymer F of the present invention) have outstanding Tack, Peel and Holding power on PE. Both outperform S-I-S or S-B-S based formulations (CF17, CF20). Polymer F can be compounded with either S-I-S compatible resins, or S-B-S compatible resins or both, offering a large palette of adhesive properties in function of the end use application.

Formulations based on polymer F displayed very low formulation hot-melt viscosities indicating that these formulations can be easily applied with the different techniques, like spiral spray coating, roll coating, die-coating.

Table 9: adhesive properties in assembly adhesives

Formulation	CF17	F18	F19	CF20
D-1165	100			
POLYMER F		100	100	
D-1122				100
R-1090	250	125		
R-7100			250	220
S-5100		125		
O N68	50	50	50	80
I 1010	3	3	3	3
LT on PE (N/25 mm)	0.9	3.5	2	0
PA PE (N/25 mm)	11.5	14.5	15	2.5
HP PE 40 °C (h)	21	14	3	0.3
LT ss (N/25 mm)	15	31	10	4.5
PA ss (N/25 mm)	33	31.5	25	21
HP ss 2 kg (h)	55	62	110	92
SAFT (°C)	91	95	87	84
HMV 177°C Pas	2.2	5.18	3.86	2.88

EXAMPLE 7

Table 10 provides a comparison of adhesive performance of S-I-S and a polymer of the present invention with an isoprene compatible hydrocarbon resin (HCR).

The low tack values observed in formulations CF22 and CF24 with P-95 and MBG 212 indicate a strong

incompatibility with the mid-block. Those resins are in fact incompatible with the butadiene segments.

Table 10

Formulation	CF21	CF22	CF23	CF24
D-1161	100			
D-1160			100	
POLYMER E		100		100
P-95	150	150		
MBG 212			110	110
C-925	40	40		
C-956			10	10
I 1010	3	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	5	>30	29	>30
Flap Kraft (min)	23	2	3800	26
HP Kraft 40 °C (min)	-	-	360	4
LT ss (N/25 mm)	12	0	10	0
PA ss 180° (N/25 mm)	13	2	21	1
HP ss 2 kg (h)	4	73	>1000	>400
SAFT ss (°C)	106	65	114	-

EXAMPLE 8

Formulation 25 is made with a blend of SIS and SBS block copolymers, similar to the formulations given in WO/00/14170.

To develop the highest performance, this formulation needs two HCR, namely one that is compatible with isoprene (MBG 212) and one that is compatible with the butadiene (MBG 223).

Similarly, block copolymers with a (B/I) midblock can be compounded with a dual HCR system, namely with an

isoprene compatible HCR (P-95 and P-212) and a butadiene compatible HCR (MBG 223 and H-205).

Table 11

Formulation	CF25	CF26	CF27
D-1161	50		
D-1102	50		
POLYMER E		100	100
MBG 223	55		60
MBG 212	55	55	110
H-205		55	
P-95			60
C-956	10	10	20
I 1010	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	5	25	20
Flap Kraft (min)	920	2170	1930
HP Kraft 40 °C (min)	76	200	2880
LT ss (N/25 mm)	11.5	9	7
PA ss 180° (N/25 mm)	12	16	13
HP ss 2 kg (h)	64	230	>500
SAFT ss (°C)	97	103	105
HMV 190°C Pas	48.8	90	48

EXAMPLE 9

Surprisingly, it has been discovered that when block copolymers with a mixed (B/I) midblock are compounded with specific aromatic modified aliphatic HCR, high performance adhesives can be obtained.

Formulations F28 to F31 show that MBG 223, E-2101, W ET and W 86. with a medium level of aromatic structure, are all giving high performance adhesive.

Formulations CF32 and CF33 with E-2303 and W Extra, both containing less aromatic structures, do not show tack. This is an indication of incompatibility.

Finally, Formulation F34 with H-205, that contains an elevated level of aromatics in the molecules, gives lower performance adhesive, although still acceptable.

Table 12

Formulation	F28	F29	F30	F31	CF32	CF33	F34
POLYMER E	100	100	100	100	100	100	100
MBG 223	110						
E-2101		110					
W ET			110				
W 86				110			
W Extra					110		
E-2203						110	
H-205							110
C-956	15	15	15	15	15	15	10
I 1010	3	3	3	3	3	3	3
RBT 23 °C (cm)	4	>20	12	5	-	-	7
Flap Kraft (min)	1300	1400	5000	1600	-	-	230
HP Kraft 40 °C (min)	345	180	260	155	-	-	50
LT ss (N/25 mm)	17	12	7	11	0*	0*	14
PA ss 180° (N/25 mm)	16	17	14	13	-	-	16
HP ss 2 kg (h)	>160	450	>450	>450	-	-	57
SAFT ss (°C)	103	100	112	104	-	-	92
HMV 190°C Pas	71	71	74	67	-	-	92

* LT = 0, hence not further evaluated

CONCLUSION

When the results in Examples 8 are compared to the results in Example 9, it appears that hydrocarbon resins

with a % of aromatic H lower than 3 % give no tack to the formulation.

Similarly, the hydrocarbon resins with the highest level of aromatic H - 13.5 % - gives low cohesion to the formulation, although the general performance are still good.

It can be concluded that aromatic modified aliphatic hydrocarbon resins need to have a % of aromatic H between 3 to 18, preferably 3.5 to 14 % to develop the best adhesive properties with a block copolymer having a mixed (B/I) midblock.

C L A I M S

1. An adhesive composition comprising (i) one or more styrenic block copolymers, (ii) a tackifier resin, and (iii) one or more plasticizers, wherein the or one of the styrenic block copolymers is of the general formulae

A-C-A (1), or $(A-C)_n-X$ (2),

wherein each A independently is a polymer block of an aromatic vinyl compound, and C is a mixed polymer block (B/I) of butadiene (B) and isoprene (I) in a weight ratio B:I in the range of 30:70 to 70:30, and said polymer block C has a glass transition temperature (Tg) of at most -50 °C (determined according to ASTM E-1356-98), n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent,
and wherein the tackifier resin has an aromaticity (in relative percentage of aromatic protons as determined by H-NMR) in the range of from 3 to 18%.

2. An adhesive composition as claimed in claim 1, wherein polymer block C has average homopolymer block lengths pB respectively pI of less than 100 monomer units, preferably less than 50 monomer units, more preferably less than 20 monomer units.

3. An adhesive composition as claimed in claim 1 or claim 2, wherein the aromatic vinyl compound is styrene.

4. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 3, wherein the proportion of bound aromatic vinyl compound is in the range from 10 to 50 wt%.

5. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 4, wherein the proportion of bound butadiene is in the range from 15 to 65 wt%.

6. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 5, wherein the proportion of bound isoprene is in the range from 15 to 65 wt%.

7. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein each A polymer block has a true molecular weight in the range of 9,500 to 25,000.

8. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 6, wherein the C polymer block has a vinyl content of at most 15 wt%.

9. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 8, wherein the polymer block has weight average molecular weight (expressed in terms of polystyrene) in the range of 100,000 to 500,000 (as determined by GPC).

10. An adhesive composition as claimed in any one of claims 1 to 9, wherein component (i) comprises a block copolymer according to general formulae (1) or (2), and a diblock copolymer A-B in a weight ratio of block copolymer:diblock in the range of 100/0 to 30/70.

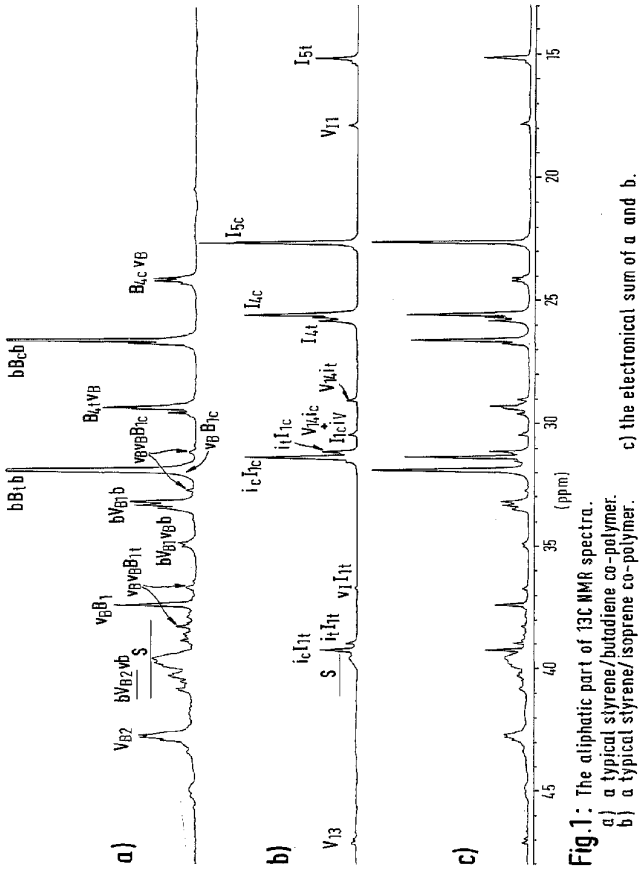


Fig.1: The aliphatic part of 13C NMR spectra.
a) a typical styrene/butadiene co-polymer.
b) a typical styrene/isoprene co-polymer. c) the electronical sum of a and b.

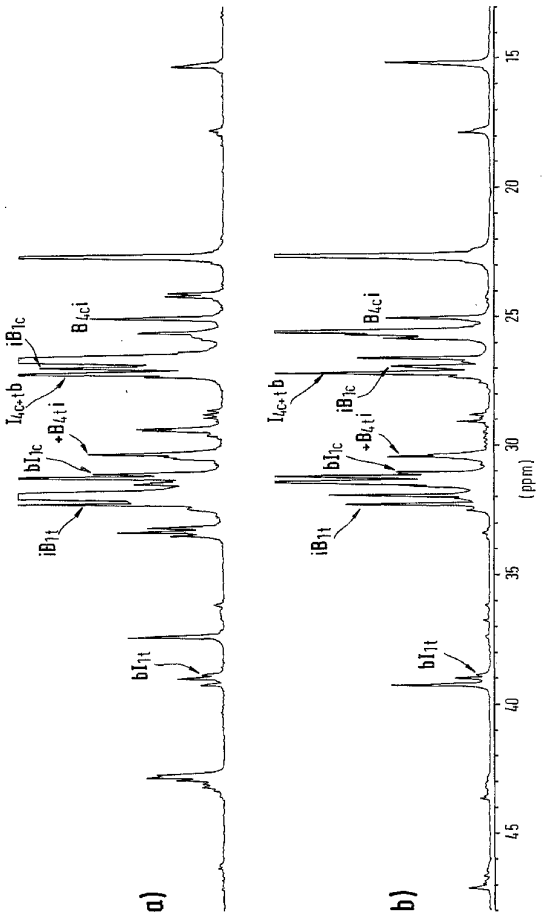


Fig. 2: The aliphatic part of 13C NMR spectra.
a) mixed butadiene/isoprene copolymer B/I = 4/1.
b) mixed butadiene/isoprene copolymer B/I = 1/3.

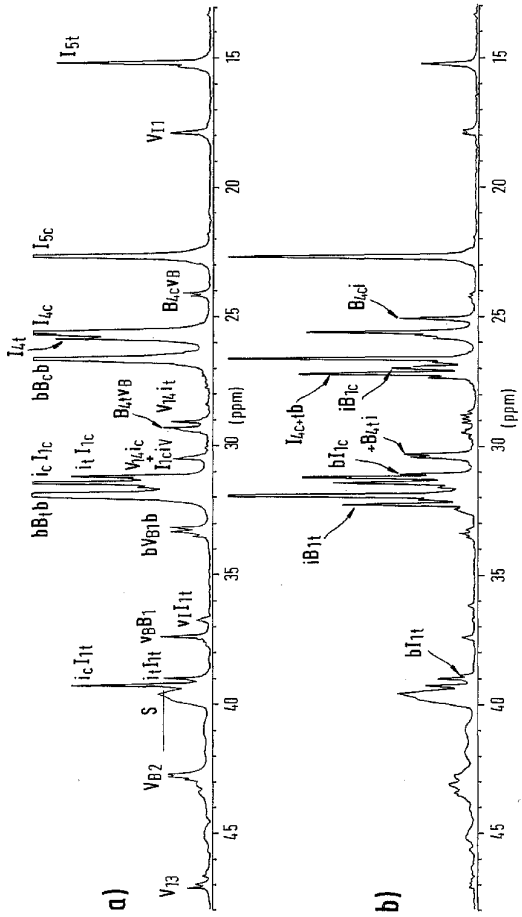


Fig.3 : The aliphatic part of 13C NMR spectra.
a) block styrene/butadiene/isoprene co-polymer and
b) mixed midblock butadiene/isoprene styrene/butadiene/isoprene co-polymer.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
25 July 2002 (25.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/057386 A3

(51) International Patent Classification⁷: C09J 153/02, C08F 297/04

(21) International Application Number: PCT/EP02/00525

(22) International Filing Date: 17 January 2002 (17.01.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/262,554 18 January 2001 (18.01.2001) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **KRATON POLYMERS RESEARCH B.V.** [NL/NL]; Badhuisweg, 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **DE KEYZER, Noel, Raymond, Maurice** [BE/BE]; Avenue Jean Monnet, 1, B-1348 Ottignies, Louvain-La-Neuve (BE). **SOUTHWICK, Jeffrey, George** [US/US]; 1811 Laguna Meadows Lane, Houston, TX 77094 (US). **VAN DIJK, Martin** [NL/NL]; Badhuisweg, 3, NL-1031 CM Amsterdam (NL).

(74) Agent: **KORTEKAAS, Marcel, C., J., A.**; Kraton Polymers Research B.V., Intellectual Property Services, P.O. Box 37666, NL-1030 BH Amsterdam (NL).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report

(88) Date of publication of the international search report:
23 January 2003

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/057386 A3

(54) Title: ADHESIVE COMPOSITION

(57) Abstract: The invention relates to an adhesive composition comprising (i) one or more styrenic block copolymers, (ii) a tackifier resin, and (iii) one or more plasticizers, wherein the or one of the styrenic block copolymers is of the general formulae A-C-A (1), or (A-C)n-X (2),wherein each A independently is a polymer block of an aromatic vinyl compound, and C is a mixed polymer block (B/I) of butadiene (B) and isoprene (I) in a weight ratio B:I in the range of 30:70 to 70:30, and said polymer block C has a glass transition temperature (Tg) of at most -50 °C (determined according to ASTM E-1356-98), n is an integer equal to or greater than 2, and X is the residue of a coupling agent,and wherein the tackifier resin has an aromaticity (in relative percentage of aromatic protons as determined by H-NMR) in the range of from 3 to 18%.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ational Application No
PCT/EP 02/00525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F297/04 C09J153/02

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)
IPC 7 C08F C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 29 42 128 A (BASF AG) 30 April 1981 (1981-04-30) cited in the application page 13, line 16 -page 14, line 17 page 8, line 27 -page 9, line 25 page 4, line 35 - line 36 ---	1-9
X	DATABASE WPI Week 199405 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1994 040113 XP002216588 (KURARAY), 27 December 1993 (1993-12-27) abstract & JP 05 345885 A (KURARAY) 27 December 1993 (1993-12-27) --- -/--	1-6,8

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in 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 document 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	Date of mailing of the international search report
15 October 2002	06/11/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Thomas, D

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

itional Application No
PCT/EP 02/00525

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 802 251 A (HERCULES INC) 22 October 1997 (1997-10-22) page 10, line 15 -page 12, line 30 page 15; example 1 page 15; example 2	1-10
A	EP 0 362 850 A (KURARAY CO) 11 April 1990 (1990-04-11) page 3, line 46 -page 4, line 2 page 6; table 1 page 4, line 52 -page 5, line 7	1-10

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

itional Application No
PCT/EP 02/00525

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 2942128	A	30-04-1981	DE 2942128	A1	30-04-1981
EP 0802251	A	22-10-1997	EP 0802251	A1	22-10-1997
			CA 2202192	A1	15-10-1997
			CN 1172839	A	11-02-1998
			EP 1035188	A1	13-09-2000
			JP 10046128	A	17-02-1998
			TW 438873	B	07-06-2001
			US 6103814	A	15-08-2000
EP 0362850	A	11-04-1990	JP 2300218	A	12-12-1990
			JP 2703335	B2	26-01-1998
			JP 2102212	A	13-04-1990
			JP 2703288	B2	26-01-1998
			JP 2135256	A	24-05-1990
			JP 2733267	B2	30-03-1998
			DE 68920529	D1	23-02-1995
			DE 68920529	T2	17-08-1995
			EP 0362850	A2	11-04-1990
			US 4987194	A	22-01-1991

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100124855
弁理士 坪倉 道明
(72)発明者 ドウ・ケゼ，ノエル・レモン・モーリス
ベルギー国、ルベン－ラ－ヌブ、ベー－１３４８・オテイニ、アブニユ・ジヤン・モネ・１
(72)発明者 サウスウイツク，ジエフリー・ジヨージ
ベルギー国、ルベン－ラ－ヌブ、ベー－１３４８・オテイニ、アブニユ・ジヤン・モネ・１
(72)発明者 フアン・デイク，マルテイン
オランダ国、エヌ・エル－１０３１・セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・３