

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号  
特許第5989678号  
(P5989678)

(45) 発行日 平成28年9月7日(2016.9.7)

(24) 登録日 平成28年8月19日(2016.8.19)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 81/02 (2006.01)

C O 8 G 81/02

C O 9 J 151/00 (2006.01)

C O 9 J 151/00

C O 9 J 123/22 (2006.01)

C O 9 J 123/22

C O 9 J 7/02 (2006.01)

C O 9 J 7/02

Z

請求項の数 11 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2013-554469 (P2013-554469)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成24年2月1日 (2012.2.1)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2014-510806 (P2014-510806A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成26年5月1日 (2014.5.1)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
(86) 国際出願番号	PCT/US2012/023469		-3427, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02012/112303		フィス ボックス 33427, スリーエ
(87) 国際公開日	平成24年8月23日 (2012.8.23)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成27年2月2日 (2015.2.2)		弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	13/027, 484	(74) 代理人	100128381
(32) 優先日	平成23年2月15日 (2011.2.15)		弁理士 清水 義憲
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100162640
			弁理士 柳 康樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グラフトポリマー基を有するイソブチレンコポリマー

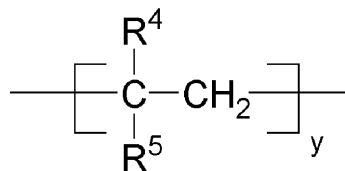
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式： $R^1 - (R^2 - Q - Z)_x$   
[ 式中、 $R^1$  は、少なくとも 20 の繰り返し単位を有するイソブチレンコポリマーを表し、  
 $R^2$  は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、  
 $Q$  は、 $-O-$ 、 $-NR^3-$  ( 式中、 $R^3$  は、 $H$  又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル、 $-S-$  又は  $-O-CO-$  である ) であり、  
 $Z$  は、20 以上の  $T_g$  を有するグラフトポリマーであり、  
下付き文字  $x$  は、前記グラフトポリマーで置換された前記イソブチレンコポリマーの繰り返し単位の割合である ]

で表されるグラフトイソブチレンコポリマー組成物と、  
組成物の総重量に対して 1 ～ 50 重量 % の粘着付与剤と、を含み、  
前記  $Z$  が、式：

【化 1】



[ 式中、 $R^4$  は、水素又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、  
 $R^5$  は、(ヘテロ)アリール基、シクロヘキシル基、又はエステル基であり、  
 下付き文字  $y$  は、10 ~ 500 である ]

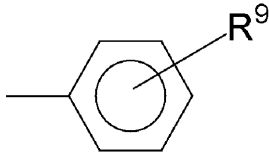
で表されるグラフトポリマーである、接着剤組成物。

【請求項 2】

$R^4$  が、H であり、

$R^5$  が、式：

【化 2】



10

( 式中、 $R^9$  は、H、アルキル、シクロアルキル、又はアリール基である ) である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】

$R^5$  は、 $-CO-O-R^8$

( 式中、 $R^8$  が、アルキル、シクロアルキル、又はアリール基である ) である、請求項 1 に記載の組成物。

20

【請求項 4】

前記イソブチレンコポリマーの前記繰り返し単位の 0.01 ~ 40 パーセントが、グラフトポリマー基により置換されている、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】

ペンダントグラフトポリマー基を有する前記モノマー繰り返し単位が、イソプレンモノマー単位である、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】

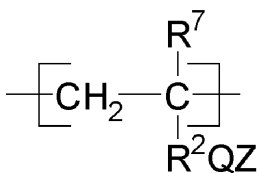
前記ペンダントグラフトポリマーが、スチレンポリマー又は(メタ)アクリレートグラフトポリマーである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 7】

ペンダントグラフトポリマー基を有する前記モノマー単位が、式：

30

【化 3】



[ 式中、 $R^2$  は、多価のアルキレン又はアリーレンであり、

$Q$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 、又は  $-NR^3-$  ( 式中、 $R^3$  は、H 又は  $C_1 \sim C_4$  アルキルである ) であり、

$Z$  は、グラフトポリマー基であり、

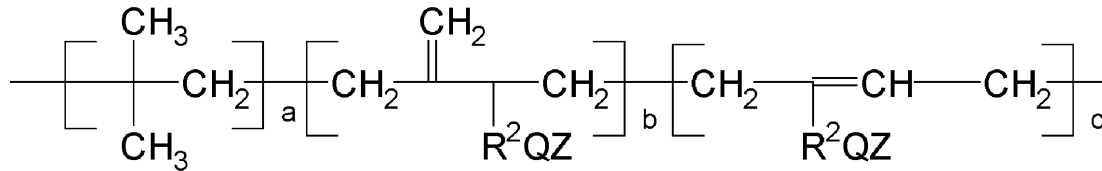
$R^7$  は、H 又は  $CH_3$  である ]

のものである、請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 8】

前記コポリマーが、式：

## 【化 4】



[ 式中、a は、少なくとも 20 であり、b 及び c のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 1 であり、

R<sup>2</sup> は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、

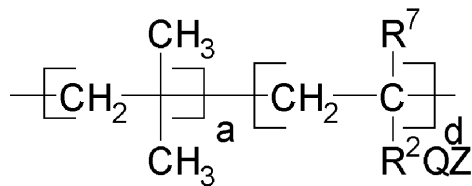
Q は、-O-、-S-、-O-CO-、又は-NR<sup>3</sup>-（式中、R<sup>3</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである）であり、

Z は、グラフトポリマー基であり、R<sup>7</sup> は、H 又は CH<sub>3</sub> である ]  
のものである、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 9】

前記イソブチレンコポリマーが、式：

## 【化 5】



[ 式中、a は、少なくとも 20 であり、d は、少なくとも 1 であり、

R<sup>2</sup> は、多価のアルキレン又はアリーレンであり、

Q は、-O-、-S-、-O-CO-、又は-NR<sup>3</sup>-（式中、R<sup>3</sup> は、H 又は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> アルキルである）であり、

Z は、グラフトポリマー基であり、

R<sup>7</sup> は、H 又は CH<sub>3</sub> である ]

のものである、請求項 1 に記載の組成物。

## 【請求項 10】

a . ペンダントグラフトポリマー基を有する 30 重量 % 超のイソブチレンコポリマーと

、

b . 1 ~ 50 重量 % の粘着付与剤と、

c . 10 ~ 50 重量 % の非官能性ポリ（イソブチレン）と、

を含む、請求項 1 に記載の接着剤組成物。

## 【請求項 11】

請求項 1 に記載の接着剤組成物のコーティングを裏材上に含む、接着剤物品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【技術分野】

本発明は、新規のグラフトイソブチレンコポリマー、並びにそれから調製されたコーティング及び接着剤に関する。本接着剤は、接着性及び貼着特性の総合的バランス、並びに表面エネルギーの低い基材に対し非常に優れた付着性を呈することを特徴とする。

## 【0002】

感圧テープは、家庭及び職場の実質上至る所に存在する。その最も簡単な構成において、感圧テープは、接着剤及び裏材を備え、全体の構造は、使用温度において粘着性があり

10

20

30

40

50

、固着を形成するための適度な圧力のみで、種々の基材に接着する。様式において、感圧テープは、完全で自己完結的な固着システムを構成する。

【 0 0 0 3 】

感圧テープ協議会によると、感圧接着剤（P S A）は以下の特性を有することが知られている。すなわち、（１）強力かつ永久的な粘着性、（２）指圧以下での接着、（３）被着体に対する十分な保持力、及び（４）被着体からきれいに剥離されるだけの十分な凝集強さ、である。P S Aとして良好に機能することが分かっている材料としては、必須の粘弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計及び処方されたポリマーが挙げられる。P S Aは、室温（例えば、20）で通常の粘着性を示すことで特徴付けられる。P S Aは、表面に対するべたつき又は接着性によってのみ組成物を抱持するわけではない。

10

【 0 0 0 4 】

これらの要件は一般に、A . V . P o c i u s i n A d h e s i o n a n d A d h e s i v e s T e c h n o l o g y : A n I n t r o d u c t i o n , 2<sup>n d</sup> E d . , H a n s e r G a r d n e r P u b l i c a t i o n , C i n c i n n a t i , O H , 2 0 0 2 に記載のように、粘着力、接着力（剥離強度）及び凝集性（剪断保持力）を個々に測定するように設計されている試験法により評価される。これらの測定値は全体として、P S Aを特徴付けるうえでしばしば用いられる性質のバランスを構成する。

【 0 0 0 5 】

長年にわたる感圧テープの使用の拡大に伴い、必要とされる性能に対する水準はより高くなっている。例えば、当初は室温での中程度の荷重を支えるための適用を目的としていた剪断保持力は、操作温度や荷重の観点から様々な用途に対応させるために大幅に増加した。いわゆる高性能感圧テープは、荷重を高温で10,000分間支持することができるテープである。剪断保持力の増強は、通常P S Aを架橋することで達成されるが、その際、前述の特性バランスを保持させるために、高度の粘着と付着を保持させるには、相当の注意を払う必要がある。

20

【 0 0 0 6 】

現在、天然ゴム又は合成ゴム、ブロックコポリマー、及びアクリル酸エステルポリマー組成物などの様々な感圧接着剤（P S A）材料を入手することができる。付着性及び凝集性が望ましいバランスであることが全てのP S Aの中核をなす。多くの場合、このバランスは、アクリル酸エラストマーのガラス転移温度及び弾性率などといった物理特性を最適化させることで達成される。例えば、エラストマーのガラス転移温度（ $T_g$ ）又は弾性率が高すぎ、粘着力についてのダルキストの基準（室温において1 Hzの振動周波数で $3 \times 10^6$  ダイン /  $\text{cm}^2$  の貯蔵弾性率）を上回る場合には、材料は粘着性ではなくなり、それ自体ではP S A材料としての有用性がない。このような事例では、多くの場合、低分子量で $T_g$ の高い樹脂ポリマー（粘着付与剤）又は低分子量で $T_g$ の低いポリマー（可塑剤）を使用することで、 $T_g$ 及び弾性率がP S Aに最適な範囲に調整される。

30

【 0 0 0 7 】

〔 概要 〕

本開示のコポリマーは、a) グラフトポリマー基を有するイソブチレンコポリマーと、b) 所望により粘着付与剤と、c) 所望により非官能性ポリ（イソブチレン）ポリマーと、を含む。本組成物は、接着剤及びコーティングに有用である。いくつかの実施形態では、本開示は、a) グラフトポリマー基を有するイソブチレンコポリマーと、b) 粘着付与剤と、を含む感圧接着剤組成物を提供する。

40

【 0 0 0 8 】

本開示の感圧接着剤は、粘着力、剥離接着力、及び剪断保持力を所望のバランスで与え、更にダルキスト基準を満たす、すなわち、適用温度（通常は室温）での接着剤の弾性率が、1 Hzの周波数で $3 \times 10^6$  ダイン /  $\text{cm}^2$ （300 kPa）未満である。

【 0 0 0 9 】

いくつかの実施形態では、溶解物から基材に塗布されるホットメルト接着剤組成物が提

50

供される。そのようなホットメルト接着剤組成物は、実質的に溶媒を含まない。ホットメルト接着剤は多目的であり、とりわけ、製本、段ボール箱、プラスチック部品、及び木製物品といった、産業用途において広く使用される。それらは、約150～約180 で異なる塗布温度で、概して、100%固体接着剤である。

【0010】

近年、自動車、塗料、電化製品、及び電子機器市場において、表面エネルギーの低いオレフィン系熱可塑性剤（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンジエンモノマーゴム（EPDM））の使用が著しく増加している。新規材料の利点としては、手頃な価格、加工容易性、及び優れた機械的特性が挙げられる。しかしながら、こうした傾向は、表面エネルギーの低いこれらの基材に接着接合を形成する点で課題が生じる。

10

【0011】

接着剤テープを考慮する時、感圧接着剤（PSA）テープは、最も使用し易いが、大部分に関して、感圧接着剤は、表面エネルギーの低い基材によく接着しない。現在、表面エネルギーの低い表面への結合は、基材を極性液体でプライミングし、続いて、PSAを塗布することによって達成される。この2つの工程プロセスの後であっても、既存のPSAは、接着及び使いやすさに関して顧客の条件を満たさないことが多い。競争力のあるコストで、しかも依然として最も最適化された特性を有するプライマーレスのLSE（低表面エネルギー）PSAを開発する必要性がある。

【0012】

近年では、ポリイソブチレン（PIB）が、オレフィン系熱可塑性樹脂に対するその優れた接着性のために、低表面エネルギーでの接合用途における魅力的な材料と考えられている。更に、PIBの優れた水分及び酸素バリア特性は、PIB系材料を電子及び光電池カプセル封止用途において使用できる可能性のあることを示唆する。その有益な特性にもかかわらず、材料の低い凝集強度が、高剪断用途への利用を制限している。PIB系材料の別の可能な用途は、医療用接着剤分野である。大部分のアクリレート系PSAは、アクリレートPSAが高温で毒性の蒸気を発する傾向があるので、医学用途に適していない。アクリレート系PSAは、通常、モノマー材料を含有し、これは、揮発性化合物を除去しないために、普通の室温でも、ほとんどの場合アクリレートPSAテープを医療用途に不適切にする臭気を発散させる。ポリイソブチレンPSAは、生理学的に不活性であることから医療用途でしばしば使用されているが、内部強度が不足する傾向がある。

20

30

【0013】

本開示の接着剤組成物は、広い温度範囲内で、表面エネルギーの低い（LSE）基材を含む、様々な基材に接着され得、かつ良好な接着強度及び保持特性を提供し得る、改善された感圧及びホットメルト接着剤組成物を提供する。接着剤組成物は、容易に取り扱われ、かつ低揮発性有機化合物（VOC）含有量（溶媒等）により、環境に優しい。本開示の接着剤組成物は、更に、接着テープ及びシーラント等の感圧接着物品を提供する。

【0014】

本明細書で使用する場合、

「アルキル」は、例えば、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、及びペンチル等の、1～約12個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖、環状又は非環状の飽和一価炭化水素を意味する。

40

【0015】

「アルキレン」とは、例えばメチレン、エチレン、プロピレン、2-メチルプロピレン、ペンチレン、ヘキシレン等の、1～約12個の炭素原子を有する直鎖状不飽和二価炭化水素、又は3～約12個の炭素原子を有する分枝状飽和二価炭化水素を意味する。

【0016】

「アルケニル」とは、1個～約12個の炭素原子を有する直鎖状飽和一価炭化水素、又は3個～約12個の炭素原子を有する分枝状不飽和炭化水素を意味する。

【0017】

「アリール」は、フェニル、ナフチル等の一価芳香族を意味する。

50

## 【 0 0 1 8 】

「アリーレン」は、フェニレン、ナフタレン等の多価芳香族を意味する。

## 【 0 0 1 9 】

「アラルキレン」とは、例えばベンジル、1 - ナフチルエチルなどの、アルキレンにアリール基が結合した、上記に定義した基を意味する。

## 【 0 0 2 0 】

「ヘテロアリーレン」は、芳香族及び複素環式である二価基を指す。すなわち、ヘテロアリーレンは、5 ~ 6 員を有する芳香環の中に少なくとも1つのヘテロ原子を含む。好適なヘテロ原子は典型的には、オキシ、チオ、又は  $-NR^3$  - 基（式中、 $R^3$  は水素又はアルキルである）である。この基は、連結している、縮合している、又はこれらの組み合わせである1 ~ 5 個の環を有し得る。少なくとも1つの環はヘテロ芳香環であり、残りの他の基は、芳香環、非芳香環、ヘテロ環、炭素環又はこれらの組み合わせであり得る。一部の実施形態では、ヘテロアリーレンは最大で5 個、最大で4 個、最大で3 個、最大で2 個、又は1 個の環を有する。ヘテロアリーレン基としては、限定するものではないが、トリアジン - ジイル、ピリジン - ジイル、ピリミジン - ジイル、ピリダジン - ジイル及びこれらに類するものが挙げられる。

10

## 【 0 0 2 1 】

「（ヘテロ）ヒドロカルビル」は、ヒドロカルビルアルキル及びアリール基、並びにヘテロヒドロカルビルヘテロアルキル及びヘテロアリール基を含み、後者は、エーテル基又はアミノ基などの1つ以上のカテナリー（鎖中）ヘテロ原子を含む。ヘテロヒドロカルビルは、所望により、エステル、アミド、尿素、ウレタン、及びカーボネート官能基などの1つ以上のカテナリー（鎖中）官能基を含有してもよい。別途記載のない限り、非ポリマー（ヘテロ）ヒドロカルビル基は、典型的に、1 ~ 60 個の炭素原子を含有する。このようなヘテロヒドロカルビルのいくつかの例には、本明細書で使用するとき、上記「アルキル」、「ヘテロアルキル」、「アリール」、及び「ヘテロアリール」について記載したものに加えて、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、4 - ジフェニルアミノブチル、2 - (2' - フェノキシエトキシ) エチル、3, 6 - ジオキサヘプチル、3, 6 - ジオキサヘキシル - 6 - フェニルが挙げられるが、これらに限定されない。

20

## 【 0 0 2 2 】

「（ヘテロ）アリーレン」は、アリーレン及びヘテロアリーレンを含む。

30

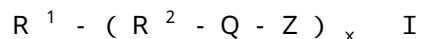
## 【 0 0 2 3 】

## [ 詳細な説明 ]

本組成物は、a) ペンダントグラフトポリマー基を有するイソブチレンコポリマーと、b) 所望により粘着付与剤と、c) 所望により非官能性ポリ（イソブチレン）ポリマーと、を含む。

## 【 0 0 2 4 】

ペンダントグラフトポリマー基を有するイソブチレンコポリマーは、以下の一般式：



（式中、 $R^1$  は、少なくとも10の繰り返し単位を有するポリマーイソブチレンを表し、

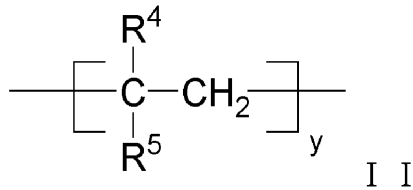
40

$R^2$  は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、

Qは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-O-CO-$ 、又は $-NR^3-$ であり、（式中、 $R^3$  は、H又は $C_1 \sim C_4$  アルキルである）、

Zは、式：

## 【化 1】



のグラフトポリマーであり（式中、 $\text{R}^4$  は、水素又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル基であり、 $\text{R}^5$  は、（ヘテロ）アリーレン基、アリール基、シクロヘキシル基、又はエステル基である）、

10

下付き文字  $y$  は、 $10 \sim 500$  であり、

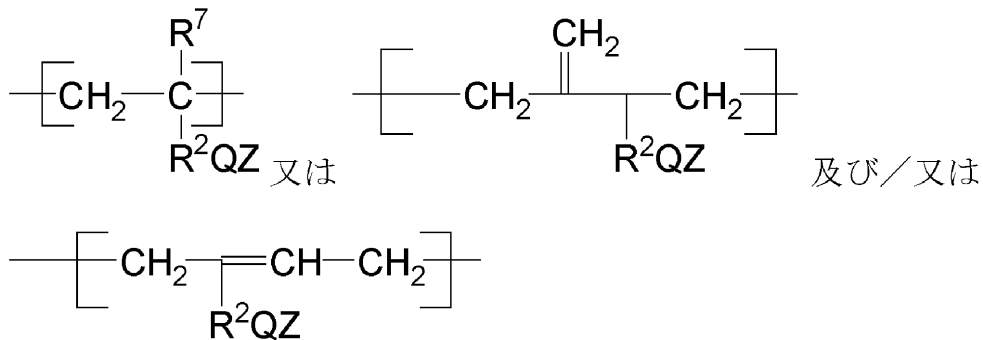
下付き文字  $x$  は、それらの繰り返し単位又はグラフトポリマーで置換されたイソブチレンコポリマーの分率を表す）で表すことができる。通常は、イソブチレンコポリマーの  $0.1 \sim 40$  パーセント、好ましくは  $0.1 \sim 20$  パーセント、より好ましくは  $1 \sim 5$  パーセントの繰り返し単位が、グラフトポリマー  $\text{Z}$  基により置換される。

## 【0025】

ペンダントグラフトポリマー  $\text{Z}$  基を有するモノマー単位は、ハロゲン化ブチルゴムから誘導することができるが、これは一般式：

## 【化 2】

20



30

（式中、 $\text{R}^2$  は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、

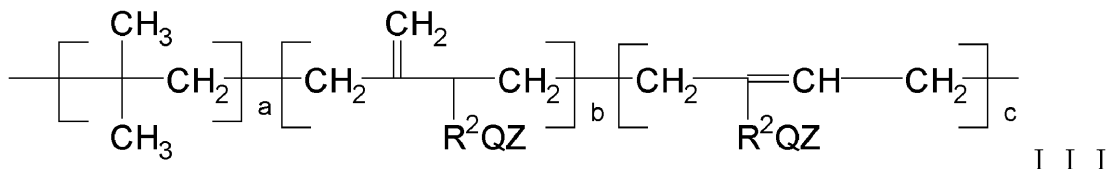
$\text{Q}$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^3-$  であり（式中、 $\text{R}^3$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキル、 $-\text{S}-$  又は  $-\text{O}-\text{CO}-$  である）、

$\text{Z}$  は、式  $\text{I I}$  のグラフトポリマーである）のものである。

## 【0026】

より具体的には、イソブチレンコポリマーは、式；

## 【化 3】



40

（式中、 $a$  は少なくとも  $20$  であり、 $b$  及び  $c$  のうちの少なくとも  $1$  つは少なくとも  $1$  であり、

$\text{R}^2$  は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、

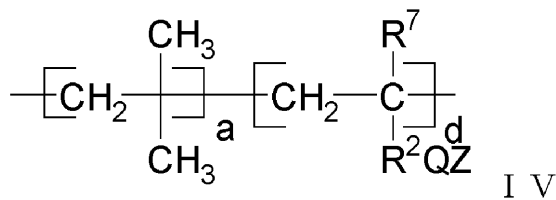
$\text{Q}$  は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-\text{CO}-$ 、又は  $-\text{NR}^3-$  であり、（式中、 $\text{R}^3$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  アルキルである）、

$\text{Z}$  は、グラフトポリマー基であり、 $\text{R}^7$  は、 $\text{H}$  又は  $\text{CH}_3$  である）のものである。

## 【0027】

50

あるいは、イソブチレンコポリマーは、式：  
【化 4】



(式中、aは、少なくとも20であり、dは、少なくとも1であり、  
R<sup>2</sup>は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、  
Qは、-O-、-S-、-O-CO-、又は-NR<sup>3</sup>-であり(式中、R<sup>3</sup>は、H又は  
C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルである)、  
Zは、グラフトポリマー基であり、R<sup>7</sup>は、H又はCH<sub>3</sub>である)のものであってよい。

10

【0028】

式III及びIVのコポリマーに関して、下付き文字「a」を有するモノマー単位は、内部重合されたイソブチレンモノマー単位であることが認識されるであろう。更に、式III及びIVに関して、下付き文字「b」及び「c」又は「d」は、コポリマーが、0.1~40、好ましくは0.1~20、より好ましくは1~5重量%の対応するモノマー単位を含むように、例えば、b、c及びdは、-Q-Z含有モノマー単位が、コポリマーの0.1~20重量%をなすように、選択される。

20

【0029】

イソブチレンのコポリマーは、ペンダントグラフトポリマー基を含むように後に修飾することができる、イソブチレンが別のモノマーと共重合したものを含んでもよい。合成ゴムとしては、例えばVISTANEX(商標)(Exxon Chemical Co.)及びJSR(商標)BUTYL(Japan Butyl Co., Ltd.)の商品名で入手可能であるブチルゴムのような、大部分のイソブチレンと少量のイソプレンとのコポリマーであるブチルゴムが挙げられる。いくつかの実施形態では、コポリマーは、商品名OPPANOL(商標)(BASF AG)及びGLISSOPAL(商標)(BASF AG)で入手可能な、ペンダントグラフトポリマー基を含むように後に修飾することができる、実質的にイソブチレンのホモポリマー、例えばポリイソブチレン樹脂である。コポリマーとしてはまた、ペンダント不飽和基を含むようにその後修飾されてもよい、n-ブテン又はブタジエンを有するほとんどのイソブチレンのコポリマーが挙げられる。いくつかの実施形態では、コポリマーの混合物が使用されてもよく、すなわち、第1のポリイソブチレンは、イソブチレンのホモポリマーを含み、第2のポリイソブチレンは、ブチルゴムを含むか、又は第1のポリイソブチレンは、ブチルゴムを含み、第2のポリイソブチレンは、その後修飾されるイソブチレンのコポリマーを含む。イソブチレンホモポリマー及び修飾ポリ(イソブチレン)のブレンドもまた、企図される。

30

【0030】

イソブチレンコポリマーは、イソブチレン及び修飾パラメチルスチレン単位のランダムコポリマーを含んでもよく、前記ランダムコポリマーは、1~20重量%の前記修飾パラメチルスチレン単位を含有し、架橋された構造を有する。このランダムコポリマーは、例えば、商品名EXXPROシリーズとしてExxon Chemical Co.から商業的に入手可能であり、その例としては、MDX90-10、MDX89-4が挙げられる。このパラメチルスチレンのパラ位置におけるメチル基の部分は、式IIIの化合物によるその後の求核置換のための部位を形成するように臭素化することができる。したがって、架橋された構造は、以降で詳細に説明される技術によって形成することができる。特に、コポリマーMDX90-10に関して、7.5重量%の量でコポリマーに含有される、1.2モル%のパラメチルスチレンが、臭素化される。MDX89-4に関して、5重

40

50

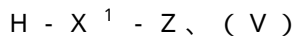
量%の量でコポリマーに含有される、0.75モル%のパラメチルスチレンが、臭素化される。加えて、パラメチルスチレンの臭素化、及びランダムコポリマーを産生する目的のためのイソブチレンとパラメチルスチレンとの間のランダム重合は、既知の技術によって実施することができる。

#### 【0031】

パラメチルスチレンモノマー単位はまた、パラメチルスチレン自体の粘着力及び硬度によって、コポリマーに耐熱性及び強度を付与することができる。かかる効果を得るために、パラメチルスチレンは、好ましくは、コポリマーの総量に基づいて、ゼロを超え、好ましくは約1~20重量部の量でコポリマーに含有される。パラメチルスチレンの量が1重量部よりも小さい時、粘着力は不十分であり、実用的な使用に耐えるように十分な接着を得ることが困難になる。一方、パラメチルスチレンの量が20重量部よりも大きい時、可撓性は大幅に低下し、接着剤の重要な特性としての接着性が消失し、したがって、それが感圧接着剤を称することがもはや不可能となる。有用なイソブチレンコポリマーは、一般に10,000~5,000,000、好ましくは50,000~1,000,000の分子量(Mw)を有する。

#### 【0032】

式III及びIVのコポリマーは、ハロゲン化ポリ(イソブチレン-co-メチルスチレン)、ハロゲン化ポリ(イソブチレン-co-イソプレン)などの、市販のハロゲン化PIBの求核置換によって一般に調製される。代替的に、非ハロゲン化PIB系材料をハロゲン化、次いで、その後置換してもよい。それらの材料のハロゲン部分により、式：



(式中、 $X^1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NR^4-$ であり、(式中、 $R^4$ は、H又は $C_1 \sim C_4$ アルキルである)Zは、式II(上記)に対応する(メタ)アクリレート又はスチレンポリマーである)の求核基で終端するポリマーを使用するペンダントグラフトポリマー基が導入される。

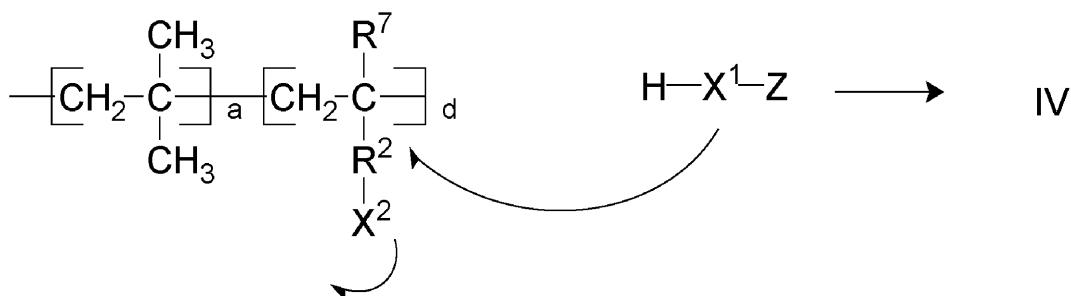
#### 【0033】

求核性グラフトポリマーは、少なくとも1つの求核官能基を有する。反応性官能基「 $H-X^1-$ 」は、ハロゲン化イソブチレンコポリマーのハロゲン原子を置換することができる。例えば、アミノ、ヒドロキシル、カルボキシル、又はメルカプタンなどの反応性官能基は、相補的ハロゲン化物、例えばイソブチレンコポリマー上に存在するクロロ、プロモ、ヨードを置換することができる。

#### 【0034】

反応スキーム1は、式Vの「求核ポリマー化合物」との置換反応を伴い、有機ポリマー、特にホモポリマーと少なくとも1つの求核官能基との置換反応を伴う。例示するスキームは、グラフト- $R^2-Q-Z$ 部分の形成を示す。

#### 【化5】



スキーム1

$R^7$ はH又は $CH_3$ であり、

$X^1$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^4-$ であり、式中、 $R^4$ は、H又は $C_1 \sim C_4$ アルキル又は $-O-CO-$ であり、

$R^2$  は共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレン、好ましくはアルキレン又はアリーレン基であり、

$X^2$  は、ハロゲン化物、及び好ましくは臭化物といった、脱離基であり、

$a$  は、少なくとも 20 であり、 $d$  は、少なくとも 1 であり、

$R^2$  は、共有結合又は多価のアルキレン又はアリーレンであり、

$Z$  は、グラフトポリマー基である。

【0035】

グラフトポリマーは一般に、イソブチレンコポリマーとグラフトポリマー（求核末端基を有する）とを、任意に酸触媒又は塩基触媒の存在下で、典型的には約 50 ~ 150 の温度の好適な有機溶媒中で反応させることにより調製される。塩基は、有機溶媒中で好適に可溶性であるべきであり、一般にはアルカリ水酸化物又は金属炭酸塩である。望ましくは、相間移動触媒が使用されてもよい。一般的な反応条件下で安定及び効果的である、かかる触媒のいずれかを使用することができる。テトラ- $n$ -ブチルアンモニウム塩などのテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物が特に好ましい。通常、グラフトポリマーは、ハロゲン基（スキーム I の  $X^2$ ）の量に対してモル過剰で加えられる。最も頻繁には、塩基当量と求核基のモルとの比は、約 0.5 ~ 1.5 : 1 であり、相間移動触媒と塩基との重量比は、約 0.01 ~ 0.3 : 1 である。

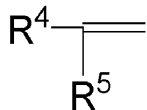
10

【0036】

グラフトポリマーは、式：

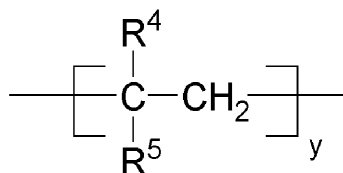
【化 6】

20



のモノマーから調製され、式：

【化 7】



30

（式中、 $R^4$  は、水素又は  $C_1 \sim C_4$  アルキル基であり、 $R^5$  は、（ヘテロ）アリーレン基、アリール基、シクロヘキシル基、又はエステル基であり、

下付き文字  $y$  は、10 ~ 500 であり、

下付き文字  $x$  は、それらの繰り返し単位又はグラフトポリマーで置換されたイソブチレンコポリマーの分率を表す）のグラフトポリマーを生成する。

【0037】

得られたポリマーは、ホモポリマー又はコポリマーであり得る。

40

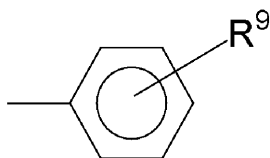
【0038】

$R^5$  がエステル基の場合は、一般式  $-CO-O-R^8$ （式中、 $R^8$  は、アルキル、シクロアルキル、又は（ヘテロ）アリール基である）のものであり得る。

【0039】

$R^5$  がアリール基の場合は、式：

## 【化 8】



(式中、

$R^9$  は、H、アルキル、シクロアルキル、又はアリール基である)のものであり得る。

## 【0040】

好適なエステルモノマーは、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ノニルフェノールメタクリレート、セチルアクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、イソボルニルシクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート及び3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどの、(ヘテロ)アリール及びアルキル(メタ)アクリレートから選択される。

## 【0041】

一部の実施形態では、(メタ)アクリレートエステルモノマーが、少なくとも20、好ましくは少なくとも50の $T_g$ を有する、高 $T_g$ モノマーを含むのが望ましい。本発明で有用な好適なモノマーの例としては、これらに限定されないが、t-ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、N-オクチルアクリルアミド及びプロピルメタクリレート又は組み合わせが挙げられる。

## 【0042】

好適なアリールモノマーとしては、これらに限定されないが、スチレン、-メチルスチレン、アルキル置換スチレン(例えば、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、及びtert-ブチルスチレン)及びこれらに類するものが挙げられる。これらのアリールモノマーのいずれも、所望により、アミノ、ヒドロキシル、アルコキシ、ハロなどから選択される1つ以上の基で置換されて、スチレンポリマーを形成することができる。

## 【0043】

ポリマー基Zを生成するために使用できる更に他の好適なエチレン性不飽和モノマーは、ビニルエーテルモノマー、ビニルアリールモノマー、ビニル複素環式モノマー、ビニルエステルモノマー及びこれらに類するものなどの様々なビニルモノマーである。好適なビニルエーテルモノマーとしては、例えば、ビニルメチルエーテルが挙げられる。好適なビニルアリールモノマーとしては、限定するものではないが、スチレン、-メチルスチレン、アルキル置換スチレン(例えば、ビニルトルエン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、tert-ブチルスチレン)及びこれらに類するものが挙げられる。これらのビニルアリールモノマーのいずれかは、アミノ、ヒドロキシル、アルコキシ、ハロ及びこれらに類するものから選択される1つ以上の基で置換されてもよい。好適なビニル複素環式モノマーとしては、限定するものではないが、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン及びn-ビニルカプロラクタム(vinylcaprolactam)が挙げられる。

好適なビニルエステルとしては、限定するものではないが、ビニルアセテート及びビニルプロプリオネートが挙げられる。ビニルアリールモノマー、ビニルヘテロアリールモノマー及び一部のビニルエステルモノマーなどのモノマーは、ホモポリマー基に生成されると、ガラス転移温度が少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40又は少なくとも50になる傾向を有する。微量の低 $T_g$ モノマーは、コポリマーが20以上の $T_g$ を有するなら使用してもよい。

#### 【0044】

有用なモノマーは、ホモポリマーに重合した際に、少なくとも20、少なくとも30、少なくとも40、又は少なくとも50のガラス転移温度( $T_g$ )を有するのが望ましい。ガラス転移温度が20未満であるポリマー基は、エラストマーである傾向を有する。様々なモノマーの特定の組み合わせに関するインターポリマーの有用な予測因子 $T_g$ は、Fox Equation (1) (W. R. Sorenson及びT. W. Campbellの「Preparative Methods of Polymer Chemistry」と題されたテキスト(Interscience: New York (1968), p. 209)から得られる)を適用することにより計算することができる。適切なホモポリマーの $T_g$ の特定値は、P. Peyserの「Polymer Handbook」、3rd edition、J. Brandrup及びE. H. Immergut編、Wiley: New York (1989)にある章、pp. VI-209~VI-277から得ることができる。

#### 【0045】

グラフトポリマーは、アニオン性重合又はフリーラジカル重合のいずれかにより形成されることができる。重合反応は、典型的には、反応開始剤の存在下で生じる。任意の既知の反応開始剤を使用できるが、この反応開始剤は、多くの場合、アゾ化合物である。好適なアゾ化合物としては、限定するものではないが、全てDuPont (Wilmington, DE)からの、商品名VAZO (商標) 64で市販されている2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、商品名VAZO 67 (商標)で市販されている2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、商品名VAZO 52 (商標)で市販されている2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)及び4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)が挙げられる。

#### 【0046】

4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)などのカルボキシル含有反応開始剤の使用は、そのような反応開始剤が、末端カルボキシル基を有するグラフトポリマーを提供するため、多くの場合好ましい。この末端カルボキシル基は、当該技術分野において周知の手段で、ヒドロキシル、チオール、又はアミンなど、他の求核末端基に変換され得る。例示的方法が、Y. Yamashita、K. Ito、H. Mizuno及びH. OkadaのPolymer Journal 14、255~260 (1982)及びK. Ito、N. Usami、及びY. YamashitaのMacromolecules 13、216~221 (1980)に記載されている。

#### 【0047】

反応開始剤は、典型的には、モノマー組成物中のモノマーの重量に基づいて、0.01~5重量%の範囲、0.05~3重量%の範囲、0.05~2重量%の範囲、0.05~1重量%の範囲、又は0.1~1重量%の範囲の量で添加される。反応開始剤の量は、グラフトポリマーの重量平均分子量を制御するために使用することができる。

#### 【0048】

グラフトポリマーを形成するために使用されるモノマー組成物は、分子量を制御するために、連鎖移動剤を含むこともできる。有用な連鎖移動剤の例としては、限定するものではないが、四臭化炭素、アルコール、メルカプタン及びこれらの混合物が挙げられる。例えば、3-メルカプトプロピオン酸などのカルボキシル含有連鎖移動剤の使用が、多くの場合、好ましい。これらのカルボキシル含有連鎖移動剤は、末端カルボキシル基を有するグラフトポリマーを提供する傾向がある。

## 【0049】

連鎖移動剤の代わりに、グラフトモノマー組成物は、例えばAlfa Aesar (Ward Hill, MA) から市販されている2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)、1, 1, 3, 3-テトラエチル-2, 3-ジヒドロ-1H-イソインドリン-2-イルオキシ、ジ-tert-ブチルニトロキシド、又はAlfa Aesarから市販されている4-オキシ-TEMPOなどのニトロキシド媒介剤を含むことができる。この重合反応は、「リビング」又は「制御されている」と考えられ、所望されるように開始及び終了させることができる。この制御機構は、アルコキシアミン結合を生成するための活性(すなわち、増殖している)ポリマー鎖上のフリーラジカルに対するニトロキシド媒介剤の可逆性カップリングに依存している。ニトロキシド媒介剤を  
10  
すると、ポリマー鎖のラジカルがハロゲン原子にキャップされ、更なる増殖が不可能になる。しかしながら、ある温度では、アルコキシアミン結合は、開裂させることができ、ポリマー鎖を活性にして成長を持続させることが可能になる。それゆえに、アクティブポリマー鎖とドーマントポリマー鎖の間の均衡は、重合のために使用される温度範囲の選択により制御することができる。この温度範囲は、典型的には、100 ~ 160 の範囲である。得られるポリマー物質は、比較的狭い分子量分布を有する傾向がある。

## 【0050】

ニトロキシド媒介剤は、多くの場合、スチレンなどのモノマーの重合に使用される。ニトロキシド化合物が使用される場合、グラフトポリマーの一方の末端は、反応開始剤から誘導される基であることが多く、もう一方の末端は、ニトロキシド化合物であることが  
20  
できる。これらのうちの少なくとも1つは、典型的には、酸官能基(例えば、カルボキシル基)を供給するように選択される。例えば、反応開始剤が4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)であり、ニトロキシド媒介剤TEMPOが使用される場合、ポリマーの一方の端部は、通常、-NH-C(CN)(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH基である。この例では、カルボキシル基は、反応開始剤により供給される。

## 【0051】

一部の場合では、ニトロキシド媒介剤及び反応開始剤種は、1つの化合物から得ることができる。例えば、一部のアルコキシアミン化合物は、特定の温度で分解して、反応開始ラジカルとニトロキシドラジカルの両方を生じることができる。このような反応開始剤は、Messerschmidt et al. による論文(Macromolecules  
30  
s, 41(2008))に記載されている。分解されたアルコキシアミンからの反応開始剤種はまた、カルボキシル基を有し得、生じたポリマー基に鎖の一方の端部にカルボキシル基を残す。鎖のもう一方の端部は、分解されたアルコキシアミン化合物のニトロキシド部分でキャップされる。Leenen et al. (e-Polymers, number 71(2005))及びDufils et al. (Polymer, 48(2007))による論文に記載されている1つのこのような化合物は、2-メチル-2-(N-tert-ブチル-N-(1'-ジエチルホスホノ-2, 2'-ジメチルプロピル)アミノキシル)プロパン酸である。

## 【0052】

ニトロキシド媒介剤が使用されると、多分散指数は、多くの場合、1.0 ~ 1.4の範囲、1.0 ~ 1.3の範囲、又は1.0 ~ 1.2の範囲である。従来の連鎖移動剤がニトロキシド媒介剤の代わりに使用される場合などの非リビング重合方法が使用される場合には、多分散指数は、多くの場合、1.5 ~ 10.0の範囲、1.5 ~ 6.0の範囲、1.5 ~ 4.0の範囲、1.5 ~ 2.0の範囲、1.5 ~ 2.0の範囲又は1.6 ~ 2.0の範囲  
40  
である。

## 【0053】

あるいは、グラフトポリマーを重合性モノマーのアニオン性重合により調製して、リビングポリマーを形成してもよい。そのようなモノマーには、式IIのポリマーに対応するものが含まれる。例示的種には、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びその異性体などのビニル芳香族化合物、又はメチルメタクリレートなどの非芳香族ビニル  
50

化合物が挙げられる。リビングポリマーは、不活性有機希釈剤の存在下でモノマーをアルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩に接触させることにより便利に調製される。

【0054】

アニオン性重合の反応開始剤は、単官能性リビングポリマーを生成するアルカリ金属炭化水素又はアルコキシド塩のいずれかであり得、すなわち、ポリマーの一端のみが反応性イオンを含有する。そのような反応開始剤には、例えば最大20個以上の炭素原子、好ましくは最大8個の炭素原子を含有するアルキルラジカルを有する、リチウム、ナトリウム、又はカリウムの炭化水素が挙げられる。例示的なアルカリ金属炭化水素には、エチルナトリウム、プロピルナトリウム、ブチルカリウム、オクチルカリウム、フェニルナトリウム、エチルリチウム、ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム及び2-エチルヘキシルリチウムが挙げられる。*sec*-ブチルリチウムが、好ましい反応開始剤である。

10

【0055】

反応開始剤の量は、通常、リビングポリマーの分子量に影響する。モノマーの量に対して少量の反応開始剤が使用される場合、リビングポリマーの分子量は、一般に、小さい割合の反応開始剤が使用されるよりも大きい。一般に、反応開始剤の濃度は、活性アルカリ金属のモノマー1モルあたり約0.01~約0.1モルで異なるか、又はそれ以上であることができる。好ましくは、反応開始剤は、10~500、好ましくは50~250の繰返し単位、又は約5000~50,000  $M_w$  を有するグラフトポリマーを提供する量で使用される。

20

【0056】

リビングポリマーは、必要な末端求核基を提供するいくつかの方法で終端することができる。一つの手段は、好適なキャッピング剤でキャッピングすることであり、それには、末端求核ヒドロキシル基を提供するエチレンオキシド及びプロピレンオキシドなどの低級アルキレンオキシド、又は末端アミン基を提供するアジリジン化合物が挙げられる。

【0057】

キャッピング反応は、終端反応の場合のように、キャッピング反応物質をリビングポリマーに重合温度にて加えることにより行われる。反応開始剤の量に対して若干モル過剰のキャッピング反応物質を使用してもよい。反応は、モル対モル基準 (*mole for mole basis*) で起こる。この反応は、米国特許第3,842,059号 (*Milkovich*) に記載されている。

30

【0058】

イソブチレンポリマー及び式IIのグラフトポリマーの分子量は、所望により変更することができる。更に、グラフトポリマーによるイソブチレンポリマーの置換の割合は、所望により変更することができる。

【0059】

グラフトポリマー基は、イソブチレンポリマーから相分離すると考えられている。この相分離により、イソブチレンコポリマーの物理的架橋として機能するグラフトポリマーの別個の領域の形成がもたらされる。グラフトコポリマーは、感圧性接着剤などの接着剤として使用することができる。接着剤の凝集強度は、より多くのグラフト基の導入により増大する傾向がある。一般に、ポリマーイソブチレンの0.01~40パーセント、好ましくは0.1~20パーセント、より好ましくは0.1~5パーセントの繰返し単位が、グラフトポリマー基により置換される。言い換えると、グラフトポリマーにおけるグラフトポリマーの重量パーセントは、通常、0.01~40重量%である。

40

【0060】

物理的架橋は、典型的には、グラフトポリマー鎖内の交絡の自然又は誘導生成に依存し、感圧接着剤組成物などの接着剤組成物の凝集強度を増大させる傾向を有する。物理的架橋は、多くの場合、感圧性接着剤が比較的高温で融解状態で加工することができ、それでいながら、より低温でも架橋形態をとることができることから、所望される。すなわち、感圧性接着剤は、ホットメルト接着剤として使用することができる。対照的に、化学的架

50

橋感圧性接着剤は、典型的には、ホットメルト接着剤として加工することができない。ホットメルト加工は、多くの場合、不活性有機溶媒の使用を最小化又は削減することができるため、望ましいと考えられる。不活性有機溶媒の最小化又は削減は、環境的及び経済的観点の両方から望ましいものであり得る。

#### 【0061】

イソブチレンポリマーから相分離させ物理的架橋を得るためには、グラフトポリマーは、室温のイソブチレンポリマー中で不混和性であるように選択されることが多い。物理的架橋は、グラフトポリマーが少なくとも20以上のガラス転移温度を有すると強化される。そのようなグラフトポリマーを形成するために、使用されるモノマーは、(ホモポリマーとして重合されるとき)少なくとも20のガラス転移温度を有するように選択される。

10

#### 【0062】

ガラス転移温度に加えて、グラフトポリマーの分子量は、グラフトイソブチレンコポリマーが相分離及び物理的架橋するかどうかに影響し得る。グラフトポリマーの分子量が少なくとも5000グラム/モルの重量平均分子量を有する場合には、相分離及び交絡の生じる可能性がより高い。グラフトポリマーの重量平均分子量は、多くの場合、7,500グラム/モル超、10,000グラム/モル超、12,000グラム/モル超、15,000グラム/モル超、又は20,000グラム/モル超である。感圧接着剤の凝集強度は、グラフトポリマーの重量平均分子量が増加するにつれて、増大する傾向を有する。

#### 【0063】

20

しかしながら、グラフトポリマーの分子量が大きすぎると、イソブチレンとの反応により重量ベースで形成されるグラフトポリマー基の数は、減少し得る。すなわち、グラフトポリマーの分子量が増大するにつれて、グラフトポリマー基を重量ベースで高度に置換することがより困難となり得る。グラフトポリマーの重量平均分子量は、多くの場合、最大で150,000グラム/モルである。例えば、この重量平均分子量は、最大120,000グラム/モル、最大100,000グラム/モル、最大80,000グラム/モル、最大60,000グラム/モル又は最大40,000グラム/モルであり得る。

#### 【0064】

本開示の組成物は、任意に、非官能性ポリ(イソブチレン)ポリマーを更に含む。非官能性イソブチレン(コ)ポリマー合成ゴムは、一般に、ポリイソブチレン主鎖又は側鎖を有する樹脂である。幾つかの実施形態では、イソブチレン(コ)ポリマーは、実質的にイソブチレンのホモポリマーであり、例えば、商品名OPPANOL(商標)(BASF AG)及びGLISSOPAL(商標)(BASF AG)として入手可能なポリ(イソブチレン)樹脂である。幾つかの実施形態では、イソブチレン(コ)ポリマー樹脂は、イソブチレンのコポリマー、例えばイソブチレンが別のモノマーと共重合している合成ゴムを含む。合成ゴムとしては、例えばVISTANEX(商標)(Exxon Chemical Co.)及びJSR(商標)BUTYL(Japan Butyl Co., Ltd.)の商品名で入手可能であるブチルゴムのような、大部分のイソブチレンと少量のイソプレンとのコポリマーであるブチルゴムが挙げられる。合成ゴムはまた、大部分のイソブチレンとn-ブタン又はブタジエンとのコポリマーを含む。幾つかの実施形態では、イソブチレンホモポリマーとブチルゴムとの混合物を用いてもよく、即ち、第1のポリイソブチレンがイソブチレンのホモポリマーを含み、第2のポリイソブチレンがブチルゴムを含むか、又は第1のポリイソブチレンがブチルゴムを含み、第2のポリイソブチレンがイソブチレンのホモポリマーを含む。

30

40

#### 【0065】

幾つかの実施形態では、非官能化イソブチレン(コ)ポリマー合成ゴム(例えば、PIB)の重量平均分子量( $M_w$ )は、少なくとも35,000グラム/モル、少なくとも100,000グラム/モル、少なくとも250,000グラム/モル、少なくとも500,000グラム/モル、又は更には少なくとも1,000,000グラム/モルである。重量平均分子量は、典型的には、4,000,000g/モル以下である。

50

## 【 0 0 6 6 】

非官能化イソブチレン(コ)ポリマー合成ゴムは、ホモポリマー、コポリマー、又はこれらの混合物であってよい。コポリマーは、ランダム又はブロックコポリマーであってよい。ブロックコポリマーは、ポリマーの主鎖中、側鎖中、又は主鎖及び側鎖の両方にポリイソブチレン部分を含むことができる。ポリイソブチレン材料は、典型的には、塩化アルミニウム、三塩化ホウ素(共触媒としての四塩化チタンと共に)若しくは三フッ化ホウ素等のルイス酸触媒の存在下で、イソブチレンを単独で重合させることにより、又は、イソブチレン等の追加のエチレン性不飽和モノマーを加えてイソブチレンを重合させることにより調製される。

## 【 0 0 6 7 】

非官能化イソブチレン(コ)ポリマーゴムは、幾つかの製造業者から市販されている。ホモポリマーは、例えば、BASF Corp. (Florham Park, NJ) から商品名OPPANOL(商標)(例えば、OPPANOL(商標)B10、B15、B30、B50、B80、B100、B150、及びB200)として市販されている。これらのポリマーは、多くの場合、約35,000~4,000,000グラム/モルの範囲の重量平均分子量( $M_w$ )を有する。更に別の代表的なホモポリマーは、St. Petersburg, RussiaのUnited Chemical Products(UCP)から様々な分子量範囲で市販されている。例えば、ホモポリマーは、約35,000~65,000グラム/モルの範囲の粘度平均分子量( $M_v$ )を有する商品名SDGとしてUCPから市販されている。商品名EFROLEN(商標)としてUCPから市販されているホモポリマーは、約480,000~約4,000,000グラム/モルの範囲の粘度平均分子量( $M_v$ )を有する。商品名JHY(商標)としてUCPから市販されているホモポリマーは、約3000~約55,000グラム/モルの範囲の粘度平均分子量を有する。これらのホモポリマーは、典型的には反応性二重結合を有さない。非官能性(例えば、PIB)合成ゴムは、非常に低濃度の反応性二重結合又はその重合の残留物であるその他の官能基を有し得ることが認識されている。このような反応性二重結合又は他の官能基の濃度は、典型的には、5モル%未満、4モル%未満、3モル%未満又は2モル%未満である。このようなオレフィン性不飽和はまた、典型的には、フリーラジカル重合を介しての共有結合の形成に好適な官能基ではない。

## 【 0 0 6 8 】

組成物中の非官能性イソブチレン(コ)ポリマー合成ゴム材料の濃度は、組成物の総重量に対して、典型的には50重量%未満、好ましくは10重量%超である。

## 【 0 0 6 9 】

従来の接着剤は、特定の種類の自動車塗料及び低表面エネルギー表面等の、特定の基材には良好に接着しない。接着剤の接着性を改善する、すなわち、これらの種類の表面に対するより強力な粘着性を発現させるための努力がなされてきた。基本ポリマーの粘着付与が、一般に実施されている。

## 【 0 0 7 0 】

様々な種類の粘着付与剤としては、フェノール変性テルペン、並びに商品名Nuroz(商標)、Nutac(商標)(Newport Industries)、Permalyn(商標)、Staybelite(商標)、Foral(商標)(Eastman)として市販されている、ロジンのグリセロールエステル及びロジンのペンタエリスリトールエステル等のロジンエステルが挙げられる。ナフサ分解生成物により、典型的にC5及びC9モノマーから得られる炭化水素樹脂粘着付与剤、並びに商品名Piccotac(商標)、Eastotac(商標)、Regalrez(商標)、Regalite(商標)(Eastman)、Arkon(商標)(Arakawa)、Norsolene(商標)、Wintack(商標)(Cray Valley)、Nevtack、LX(Neville Chemical Co.)、Hikotack(商標)、Hikorez(商標)(Kolton Chemical)、Novares(商標)(Rutgers N.V.)、Quintone(商標)(Zeon)、Escorez(商標)

)(Exxonmobile Chemical)、Nures(商標)、及びH-Rez(商標)(Newport Industries)で入手可能な製品も利用できる。

【0071】

従来の粘着付与した感圧接着剤はまた、外見が濁っている可能性があり、多くの従来の感圧接着剤組成物に見出される特徴的な透明性の損失を実証する。この濁りは、粘着付与剤及びポリマーの相溶性が限られたものであること、又は不完全なものであることの指標になる。粘着性が損なわれること、又は剥離接着力が低下することから明らかであるように、相溶性が制限されることで、時間経過に伴い接着剤特性が劣化する恐れがある。場合によっては、接着剤組成物への粘着付与剤の添加は、透明であり、かつ相溶性であると考えられ得る。しかしながら、溶媒の除去後に、接着剤の硬化後に、又は時間経過後に、この接着剤は濁り始め、粘着付与剤とアクリル系ポリマーの間で、ある程度の不溶性が示されるようになる場合がある。

10

【0072】

多くの実施形態において、本開示は、当該技術分野で認識されている課題を克服する、粘着付与された接着剤組成物を提供する。好ましくは、粘着付与剤は任意のエチレン性又はアセチレン性不飽和結合を本質的に含まない材料から選択される。粘着付与剤としては、限定するものではないが、水素添加ロジン樹脂、水素添加及びエステル化ロジン樹脂、水素添加テルペン樹脂、脂肪族石油系樹脂、芳香族石油系樹脂、芳香族石油系樹脂に水素添加することにより得られる脂環式石油系樹脂、及び同様物が挙げられる。使用される粘着付与剤は、これらに限定されるものではないが、Regalrez(商標)粘着付与剤(Eastman)又はArkon(商標)(荒川化学工業)粘着付与剤などの水素添加されたC<sub>9</sub>石油系樹脂から選択されることが好ましい。そのような「疎水性粘着付与剤」は、組成物の総重量に対して、0を超え、典型的には50重量%未満、好ましくは1重量%超の量で使用されてよい。

20

【0073】

また、可塑剤は、濡れ作用及び/又は粘度制御を提供するために接着剤製剤で用いられ得る。これら可塑剤は、当技術分野において周知であり、液状炭化水素樹脂、液状ポリテルペン、液状ポリ(イソブチレン)、例えば、Glissopal(商標)等、ワックス、及び油の混合物を含む炭化水素油、液状粘着付与剤又は軟質粘着付与剤を含んでよい。可塑剤は、組成物の総重量に対して、典型的には30重量%未満から、好ましくは1重量%超の量で、本発明の感圧接着剤中に存在してよい。

30

【0074】

多くの実施形態では、接着剤組成物は、

a) ペンダントポリマーZ基を有する30重量%超、好ましくは50重量%のイソブチレンコポリマーと、

b) 0~50重量%、好ましくは1~50重量%の粘着付与剤と、

b) 0~50重量%、好ましくは10~50重量%の非官能性ポリ(イソブチレン)と、を含み得る。

【0075】

本発明の接着剤を、従来のコーティング技術を用いて各種の可撓性及び非可撓性裏材にコーティングすることで、接着剤コーティングされた材料を製造することができる。可撓性基材は、本明細書では、テープ裏材として従来利用される任意の材料として定義され、又は任意の他の可撓性材料であってよい。例としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、及びエチルセルロースが挙げられるが、これらに限定されない。フォーム裏材を使用することもできる。非可撓性基材の例としては、金属、金属化ポリマーフィルム、インジウムスズ酸化物でコーティングされたガラス及びポリエステル、PMMAプレート、ポリカーボネートプレート、ガラス、又はセラミックシート材料が挙げられるが、これらに限定されない。接着剤でコーティングされたシート材料は、ラベル、テープ、サイン、カバー、標識

40

50

インデックス、ディスプレイコンポーネント、タッチパネル等のような接着剤組成物を利用することが従来知られている任意の物品の形態をとることができる。微小複製された表面を有する可撓性の裏材も想到される。

#### 【0076】

上記組成物は、特定の基材に適するように調節された従来のコーティング技術を使用して基材にコーティングされる。例えば、これらの組成物は、ローラーコーティング、フローコーティング、ディップコーティング、スピンコーティング、スプレーコーティング、ナイフコーティング、及びダイコーティングなどの方法によって各種の固体基材に塗布することができる。これらの種々のコーティング法は、組成物を可変の厚さで基材上に positioning することを可能にし、それにより組成物をより広い範囲で使用することを可能にする。コーティング厚さは様々であってよいが、2 ~ 500 マイクロメートル（乾燥厚さ）、好ましくは約25 ~ 250 マイクロメートルのコーティング厚さが検討される。

10

#### 【0077】

一部の実施形態では、接着剤組成物、特に感圧接着剤組成物を、溶媒溶液又は分散液として塗布し、溶媒を蒸発させ、接着剤組成物を水分と接触させて架橋する。アルカン、酢酸エチル、トルエン、及びテトラヒドロフランといった好適な溶媒は、コポリマーの構成要素の官能基と非反応性である。

#### 【0078】

本開示の接着剤は、表面エネルギーの低い（LSE）基材に対して強力な接着を生成するにあたり特に有用である。本明細書で使用するとき、表面エネルギーの低い基材とは、1 cmあたり約45 dyne未満の表面エネルギーを有するものであり、より典型的には1 cmあたり約40 dyne未満、及び最も典型的には1 cmあたり約35 dyne未満の表面エネルギーを有するものである。このような基材としては、ポリプロピレン、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレンすなわちHDPE）、ポリスチレン及びポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）が挙げられる。基材の表面上に存在する石油残留物等の残留物又は塗装等の被膜に起因して、他の基材も低表面エネルギー特性を有し得る。しかしながら、本接着剤が表面エネルギーの低い表面に良好に結合したとしても、本発明は、本発明の接着剤が、例えば、他のプラスチック、セラミック、ガラス、及び金属といった、表面エネルギーの高い基材にも良好に結合することができることが見出されているように、表面エネルギーの低い基材に結合されることに限定されない。

20

30

#### 【0079】

基材は、使用される具体的な用途に応じて選択される。例えば、接着剤は、シート製品（例えば、装飾用の図柄及び反射製品）、ラベルストック、及びテープ裏材に適用することができる。加えて、接着剤は、他の基材又は物体をパネル又は窓に接着することができるよう、自動車用パネル、又はガラス窓などの基材上に直接塗布することもできる。

#### 【0080】

接着剤は、感圧接着剤転写テープの形態で提供することもでき、このようなテープでは、後に永久基材に貼り付けるために、接着剤の層が剥離ライナー上に少なくとも1層、配置される。接着剤は、接着剤が恒久的に裏材上に配置されている片面コーティング又は両面コーティングされたテープとして提供することもできる。裏材は、プラスチック（例えば、二軸延伸ポリプロピレンなどのポリプロピレン、ビニル、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル）、不織布（例えば、紙、布、不織布スクリム）、金属箔、発泡体（例えば、ポリアクリル、ポリエチレン、ポリウレタン、ネオプレン）などから製造することができる。発泡体は、3M Co., Voltek, Sekisui、及びその他の様々な供給元から市販されている。発泡体は、発泡体の片面又は両面に接着剤を備える共押出シートとして形成することができ、すなわち接着剤を積層することができる。接着剤が発泡体に積層される場合、発泡体又は任意の他の種類の裏材に対する接着剤の接着性を改善させるために、表面を処理することが望ましい場合もある。このような処理法は、典型的には、接着剤、及び発泡体又は裏材の材料の性質に基づいて選択され、プライマー及び表面改質剤（例えば、コロナ処理、表面磨耗）が包含される。更なるテ

40

50

ープ構成としては、参照により本案件に組み込まれる米国特許第5,602,221号(Bennettら)に記載のものが挙げられる。また、当業者は、充填剤、抗酸化剤、安定剤、及び着色剤等の他の添加剤を、有益な特性のために接着剤とブレンドしてもよいことを理解している。

#### 【0081】

片面テープの場合、典型的には、接着剤が配置された面とは反対側の裏材表面側の面が、好適な剥離材により被覆される。剥離材は既知であり、例えば、シリコン、ポリエチレン、ポリカルバマート、ポリアクリル及び同様の物のような材料が挙げられる。二重コートテープに関しては、本発明の接着剤が配置された面とは反対側の裏材表面上に、他の接着剤層が配置される。他の接着剤層は、本発明の接着剤とは異なっていてもよく(例えば、従来のアクリル系PSAなど)、あるいは、同一の処方又は異なる処方を有する、本発明の接着剤と同様の接着剤であってもよい。典型的には、二重コートテープは、剥離ライナー上に適用される。

#### 【実施例】

#### 【0082】

試験方法：

#### 90°角度剥離接着強度試験

剥離接着強度は、ASTM国際規格、D3330、方法Fに説明される手順を使用して、305mm/分(12インチ/分)の隔離速度において、IMASS SP-200滑り/剥離試験器(IMASS, Inc., Accord MAから入手可能)を使用して、90°の角度で測定した。試験パネルは、パネルを8~10回拭くように、強い手圧を使用して、表1に示される対応する溶媒で濡らしたティッシュでパネルを拭くことによって調製した。この手順を、溶媒で濡らした清潔なティッシュで、更に2回繰り返した。洗浄したパネルを乾燥させた。接着剤テープを1.27cm×20cm(1/2インチ×8インチ)を測定して細片に切断し、細片を、2つのパスを使用して、2.0kg(4.5lb.)ゴムローラーで、洗浄したパネル上へ圧延した。調製したサンプルを、試験前に、23/50%RHで24時間保管した。2つのサンプルを、各実施例に対して試験し、平均値をN/dmで表した。不具合モードは、COH-粘着性、すなわち、接着剤がテープ及び試験表面の両方の上に残渣を残して分割すること、ADH-接着性、すなわち、接着剤が試験表面からきれいに剥離することとして、注目され、記録された。

#### 【0083】

#### 【表1】

表1－剥離接着力試験のパネル材料

材料	溶媒
HDPE－高密度ポリエチレン	イソプロピルアルコール
PP－ポリプロピレン	イソプロピルアルコール
EPDM－エチレン／プロピレン／ジエンモノマーコポリマー	イソプロピルアルコール
EPDM及びポリプロピレンに基づく熱可塑性エラストマー(TPE)	イソプロピルアルコール
SS－ステンレススチール	ヘプタン
ガラス－ソーダ石灰ガラス	ヘプタン

#### 【0084】

静的剪断強度

静的剪断強度を、23/50%RH(相対湿度)で1000gの荷重を用い、ASTM国際規格D3654の手順Aに述べられるようにして評価した。1.27cm×15.24cm(1/2インチ×6インチ)のテープ試験試料を、1.5インチ(3.8cm)×2インチ(5.1cm)のステンレス鋼(SS)パネルに、剥離接着力試験で述べた、パネルをきれいにしてテープを接着する方法を用いて接着させた。テープをパネルに1.27cm×2.5cm重なり合わせ、細片を接着剤側でそれ自体に折り畳み、次いで、

再度折り畳んだ。フックを第2の折り畳みに掛け、フックの上にテープをホチキスで留めることによって固定した。重しをフックに取り付け、パネルを23 / 50 % RHの部屋に掛けた。破損するまでの時間を、分で記録した。10,000分後に破損が観察されなかった場合、試験を停止し、>10,000分の値を記録した。剥離接着試験において説明される不具合モードも指摘した。

#### 【0085】

実施例に使用される材料

以下の材料は、ExxonMobil Corporation (Baytown, TX) から入手可能である。

ESCOREZ (商標) 1310 - 炭化水素系粘着付与剤

10

ESCOREZ (商標) 5340 - 脂環式炭化水素系粘着付与剤

以下の材料は、Lanxess Corporation (Akron, OH) から入手可能である。

Lanxess Bromobutyl (商標) 2030 - 臭素化ポリ(イソブレン-co-イソブレン)

以下の材料は、Sigma Aldrich (St. Louis, MO) から入手可能である。

2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)

H<sub>2</sub>O中水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAH) 40%

3-メルカプトプロピオン酸(MPA)

20

4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)

臭化テトラブチルアンモニウム

#### 【0086】

使用される他の材料

OPPANOL (商標) B15 ポリマー - ポリイソブチレン(中MW 80 Kg / モルの非官能性合成ゴム)(BASF, Florham Park NJより入手可能)

GLISSOPAL (商標) 1000 - 非官能性ポリイソブチレン(低MW 1000 g / モル)(BASF, Florham Park NJより入手可能)

阻害物質除去樹脂(CAS # 9003-70-7)(Alpha Aesar, Ward Hill, MAより入手可能)

30

スチレンモノマー(Alpha Aesar, Ward Hill, MAより入手可能)

メチルメタクリレートモノマー(Alpha Aesar, Ward Hill, MAより入手可能)

Hostaphan (商標) 3SAB - 下塗されたポリエステルフィルム(Mitsubishi Greer SCより入手可能)

#### 【0087】

グラフトポリマーの調製

全てのパーセントは、特に指示しない限り、重量に基づく。モノマーに、Alpha Aesar (Ward Hill, MA) からの阻害物質除去樹脂(CAS # 9003-70-7)を充填したカラムをゆっくりと通過させることにより、モノマーから阻害物質を除去した。このやり方で処理したモノマーは、「処理済みモノマー」と呼ぶ。

40

#### 【0088】

調製1：酸末端ポリスチレングラフトポリマー1

100 gの処理されたスチレンモノマー、2.5 gの4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)反応開始剤、1.0 gの2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシ(TEMPO)、及び25 gのキシレン溶媒を、コンデンサ、機械的攪拌器、及び窒素パージラインが取り付けられた250 mLの多頸フラスコに加えることにより、酸末端ポリスチレンポリマー(PS)を調製した。フラスコをゴムセプタムで封止し、混合し、次いで窒素で30分にわたって起泡させた。次いでフラスコを145 の油浴に入れ、攪拌し

50

ながらその温度で10時間保持した。反応中、最初は赤色だった溶液が薄黄色に変わり、固形の反応開始剤が溶解した。生成物を冷却し、GPC及びH-NMR分析の両方のために試料を採った。スチレンモノマーの転化は、およそ85%であり、ポリマーの重量平均分子量(Mw)は、1.3の多分散性でおよそ13,500グラム/モルであった。次いで、冷メタノールの6倍(体積)過剰になるように、生成物をゆっくりと加えた。沈殿した酸末端ポリスチレンポリマーを濾過し、回収し、真空下で24時間乾燥させた。

【0089】

調製2：酸末端ポリ(メチルメタクリレート)グラフトポリマー2~5

74グラムのメチルメタクリレート(MMA)、1.0グラムの3-メルカプトプロピオン酸(MPA)、0.41グラムの熱反応開始剤(4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸))、65グラムのトルエン、及び10gの酢酸エチルを、磁気攪拌棒の入った狭口ガラス瓶に加え、よく混合し、次いで窒素で30分にわたって起泡させることにより、酸末端ポリ(メチルメタクリレート)ポリマー(PMMA)を調製した。次に瓶を密閉し、回転する70に加熱した水浴に24時間入れた。水浴は、Atlas, Inc. (Athens, GA)により商品名Lauder-O-meterで販売されていた。冷メタノールの6倍(体積)過剰になるように、得られた溶液をゆっくりと加えた。沈殿した酸末端ポリ(メチルメタクリレート)ポリマーを濾過し、回収し、真空下で24時間乾燥させた。GPC分析に基づいて、酸末端ポリ(MMA)生成物の重量平均分子量は、1.59の多分散指数でおよそ12,900グラム/モルであった。

【0090】

得られる生成物の分子量を変更するために連鎖移動剤(MPA)の量を変えたことを除いては、上記の方法及び量を使用して、追加の酸末端ポリ(メチルメタクリレート)ポリマーを生成した。予備実施例2~5の結果を以下の表2に示す。

【0091】

【表2】

表2：酸末端ポリ(メチルメタクリレート)ポリマー

材料	MPA (g)	MW (g/モル)	PDI
グラフトポリマー2	1.0	12,900	1.59
グラフトポリマー3	4.0	5,100	1.50
グラフトポリマー4	1.6	10,000	1.60
グラフトポリマー5	0.76	14,400	1.55

【0092】

ポリマーグラフトポリイソブチレン

調製3：ポリスチレングラフトPIB(グラフトポリマー1)の合成手順

還流凝縮器、温度計、及び窒素注入口を装備した三口丸底フラスコに、臭素化ポリ(イソブチレン-co-イソプレン)(Lanxess Bromobutyl 2030)(17.00g、臭素含有量： $3.88 \times 10^{-3}$ モル)及びトルエン(96.30g)を入れ、室温の窒素下にてポリマーが完全に溶解するまで磁気攪拌棒で攪拌した。20mLのガラスバイアル瓶に、3gのカルボン酸で終端したポリスチレングラフトポリマー1(PS、Mw=13,500g/モル)及び10gのTHFを入れ、透明な溶液が形成されるまで磁気棒で攪拌した。均質な溶液が得られたら、0.216gのテトラブチルアンモニウム水酸化物(TBAH、H<sub>2</sub>O中40重量%)をゆっくりとその溶液に加えた。溶液を磁気攪拌棒で少なくとも10分間十分に攪拌し、先に調製した臭素化ポリ(イソブチレン-co-イソプレン)-トルエン溶液に加えた。全ての構成要素を完全に加えてから、フラスコを105まで加熱した。4時間後、反応物を室温に冷却し、アセトンに注いで、変性したポリマーを凝固させた。単離したポリマーを新たなアセトンで3回洗浄して、残留した触媒及びグラフトされなかったPSポリマー1を除去した。次いで、ポリマーを濾過し、真空オーブンで12時間、50で乾燥させ、次いで、室温まで冷却した。N

NMR分析に基づき、グラフトPSグラフトポリマー1含有量は、7.4重量%であった。

【0093】

調製4：ポリ(メチルメタクリレート)グラフトPIB(グラフトポリマー2)の合成手順

還流凝縮器、温度計、及び窒素注入口を装備した三口丸底フラスコに、臭素化ポリ(イソブチレン-co-イソブレン)(Lanxess Bromobutyl 2030)(17.00g、臭素含有量： $3.88 \times 10^{-3}$ モル)及びトルエン(96.30g)を入れ、室温の窒素下にてポリマーが完全に溶解するまで磁気攪拌棒で攪拌した。20mLのガラスバイアル瓶に、3gのカルボン酸で終端したポリ(メチルメタクリレート)グラフトポリマー2( $M_w = 12,900$ g/モル)及び10gのTHFを入れ、透明な溶液が形成されるまで磁気棒で攪拌した。均質な溶液が得られたら、0.226gのテトラブチルアンモニウム水酸化物(TBAH、 $H_2O$ 中40重量%)をゆっくりとその溶液に加えた。溶液を磁気攪拌棒で少なくとも10分間十分に攪拌し、先に調製した臭素化ポリ(イソブチレン-co-イソブレン)-トルエン溶液に加えた。全ての構成要素を完全に加えてから、フラスコを105℃まで加熱した。4時間後、反応物を室温に冷却し、アセトンに注いで、変性したポリマーを凝固させた。単離したポリマーを新たなアセトンで3回洗浄して、残留した触媒及びグラフトされなかったPMMAポリマー2を除去した。次いで、ポリマーを濾過し、真空オーブンで12時間、50℃で乾燥させ、次いで、室温まで冷却した。NMR分析に基づき、グラフトPMMAポリマー2含有量は、5.9重量%であった。

【0094】

調製5：ポリ(メチルメタクリレート)グラフトPIB(グラフトポリマー3)の合成手順

還流凝縮器、温度計、及び窒素注入口を装備した三口丸底フラスコに、臭素化ポリ(イソブチレン-co-イソブレン)(Lanxess Bromobutyl 2030)(15.00g、臭素含有量： $3.42 \times 10^{-3}$ モル)、グラフトポリマー3( $M_w = 5,100$ 、2.65g)、テトラブチルアンモニウム臭化物(TBAB、0.55g)及びトルエン(85.00g)を入れ、室温の窒素下にて磁気攪拌棒で攪拌した。一度全ての構成要素が完全に溶解したら、フラスコを105℃まで加熱した。4時間後、反応物を室温に冷却し、アセトンに注いで、変性したポリマーを凝固させた。単離したポリマーを新たなアセトンで3回洗浄して、残留した触媒及びグラフトされなかったPMMAポリマー3を除去した。次いで、グラフトポリマーを濾過し、真空オーブンで12時間、50℃で乾燥させ、次いで、室温まで冷却した。NMR分析に基づき、グラフトPMMAポリマー含有量は、1.37重量%であった。

【0095】

調製6：ポリ(メチルメタクリレート)グラフトPIB(グラフトポリマー4)の合成手順

グラフトポリマー3の代わりにグラフトポリマー4を使用したこと以外はグラフトポリマー3の調製にある手段に従って、グラフトポリマー4を合成した。NMR分析に基づき、グラフトPMMAポリマー含有量は、1.28重量%であった。

【0096】

調製7：ポリ(メチルメタクリレート)グラフトPIB(グラフトポリマー5)の合成手順

グラフトポリマー3の代わりにグラフトポリマー5を使用したこと以外はグラフトポリマー3の調製にある手段に従って、グラフトポリマー5を合成した。NMR分析に基づき、グラフトPMMAポリマー含有量は、1.57重量%であった。

【0097】

実施例1～3及び対照組成物C1～C3

異なる量のポリスチレングラフトポリイソブチレン(グラフトポリマー1)及び非官能性の中分子量のポリイソブチレン(OPPANOL B15)を入れることにより、接着

剤組成物を調製した。システム内のポリイソブチレンの総量は、100部のままであったが、修飾及び未修飾ポリイソブチレンの量は変化し、部(100部のポリマーあたりの部)で表3に示した。全ての成分は、400部のトルエンで調製され、ESCOREZ 1310 粘着付与剤及びGLISSOPAL 1000可塑剤の量は、両方とも10pphで維持した。各接着剤組成物を100mLの瓶に入れ、一晩ローラーミルで混合した。

【0098】

【表3】

表3－接着剤組成物

実施例	グラフトポリマー1 (部)	Lanxess 2030 ブロモブチルゴム (部)	Oppanol B15 PIB (pph)	Escorez 1310 (pph)	Glissopal 1000 (pph)
1	100	0	0	10	10
2	70	0	30	10	10
3	40		60	10	10
C1		100	0	10	10
C2		70	30	10	10
C3		40	60	10	10

10

【0099】

得られた組成物を、6インチ×25インチ(15.24cm×63.5cm)の細片のポリエステルフィルム裏材(Hostaphan(商標)3SAB)上へ、湿潤厚さ約15ミル(0.381mm)にナイフコーティングした。コーティングされたフィルムを、70に設定されたオーブンで20分間乾燥させて、2ミル(0.05mm)の接着剤コーティング厚さを有するテープを得た。トルエン中の未修飾の臭素化ポリ(イソブチレン-co-イソブレン)(Lanxess Bromobutyl 2030)を伴う同じ量及びタイプの粘着付与剤及び可塑剤を有する対照組成物も調製し(C1、C2、C3)、テープにコーティングした。

20

【0100】

90°の剥離接着強度及び剪断強度に関する試験前に、全テープ(実施例1、2、3、C1、C2、及びC3)を23、50% RHで24時間調整した。接着力及び剪断力の試験結果を、それぞれ表4及び表5に示す。

30

【0101】

【表4】

表4－接着剤特性

実施例	90° 剥離接着力(N/dm)						不具合モード
	HDPE	PP	EPDM	Santoprene	SS	ガラス	
1	16	22	62	72	41	42	ADH
2	19	10	61	93	39	38	ADH、COH
3	21	13	77	72	52	51	ADH、COH
C1	5	7	43	73	28	25	ADH、COH
C2	16	57	39	106	51	38	COH
C3	21	59	83	73	50	46	COH

40

【0102】

## 【表 5】

表 5－剪断特性

実施例	室温 剪断(分)	不具合モード
1	>10,000	なし
2	1,000	COH
3	80	COH
C1	840	COH
C2	160	COH
C3	40	COH

10

## 【0103】

## 実施例 4～6

実施例 4～6 の接着剤組成物及びテープは、修飾 PIB がグラフトポリマー 2 であったことを除き、それぞれ実施例 1～3 に説明されるように調製した。23、50% RH における剪断及び剥離接着に関する試験結果を、表 6 に示す。

## 【0104】

## 【表 6】

表 6－グラフトポリマー 2 を有するテープ接着剤の特性

実施例	室温 剪断(分)	不具合 モード	90° 剥離接着力(N/dm)						不具合モード
			HDPE	PP	EPDM	Santoprene	SS	ガラス	
4	>10,000	なし	6	12	44	32	39	41	ADH
5	>10,000	なし	8	21	57	73	47	41	ADH
6	180	COH	25	21	69	87	56	55	ADH、COH

20

## 【0105】

## 実施例 7～8

実施例 7～8 の接着剤組成物及びテープは、ポリマー及び粘着付与剤を使用したことを除き、それぞれ実施例 1～2 に説明されるのと同様に調製した。グラフトポリマー 1 及び Escorez (商標) 1310 の代わりに、それぞれグラフトポリマー 3 及び Escorez (商標) 5340 を使用した。接着剤組成物は表 7 にまとめられており、23、50% RH における剪断、及び剥離接着に関する試験結果を、表 8 に示す。

30

## 【0106】

## 【表 7】

表 7－接着剤組成物

実施例	グラフトポリマー 3 (部)	Oppanol(商標) B15 PIB (pph)	Escorez(商標) 5340 (pph)	Escorez(商標) 1310 (pph)
7	100	0	20	0
8	70	30	20	0

40

## 【0107】

## 【表 8】

表 8—グラフトポリマー 3 を有するテープ接着剤の特性

実施例	室温 剪断(分)	不具合 モード	90° 剥離接着力(N/dm)						不具合モード
			HDPE	PP	EPDM	Santoprene	SS	ガラス	
7	>10, 000	なし	24	63	59	98	64	34	ADH
8	1, 400	COH	30	59	58	132	64	53	ADH、COH

## 【 0 1 0 8 】

## 実施例 9 ~ 1 0

実施例 9 ~ 1 0 の接着剤組成物及びテープは、修飾 P I B がグラフトポリマー 4 であつたことを除き、それぞれ実施例 7 ~ 8 に説明されるように調製した。2 3 、 5 0 % R H における剪断、及び剥離接着に関する試験結果を、表 9 に示す。

## 【 0 1 0 9 】

## 【表 9】

表 9—グラフトポリマー 4 を有するテープ接着剤の特性

実施例	室温 剪断(分)	不具合 モード	90° 剥離接着力(N/dm)						不具合モード
			HDPE	PP	EPDM	Santoprene	SS	ガラス	
9	6, 500	COH	26	52	52	91	66	45	ADH
10	1, 000	COH	30	75	54	114	63	56	ADH、COH

## 【 0 1 1 0 】

## 実施例 1 1 ~ 1 2

実施例 1 1 ~ 1 2 の接着剤組成物及びテープは、修飾 P I B がグラフトポリマー 5 であつたことを除き、それぞれ実施例 7 ~ 8 に説明されるように調製した。2 3 、 5 0 % R H における剪断、及び剥離接着に関する試験結果を、表 1 0 に示す。

## 【 0 1 1 1 】

## 【表 1 0】

表 1 0—グラフトポリマー 5 を有するテープ接着剤の特性

実施例	室温 剪断(分)	不具合 モード	90° 剥離接着力(N/dm)						不具合モード
			HDPE	PP	EPDM	Santoprene	SS	ガラス	
11	4, 100	COH	24	68	76	92	58	52	ADH、COH
12	700	COH	26	64	63	124	55	31	ADH、COH

## フロントページの続き

- (72)発明者 クラッパー, ジェイソン ディー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター
- (72)発明者 リー, ヘ-スン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター
- (72)発明者 チャタージー, ジューン  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター
- (72)発明者 ガダム, バブ エヌ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427,  
スリーエム センター

審査官 岡 崎 忠

- (56)参考文献 特開2007-063556(JP, A)  
特公昭44-009591(JP, B1)  
特表平05-500233(JP, A)  
特表平06-504310(JP, A)  
国際公開第2010/141248(WO, A1)  
T.C.Chung, W.Janvikul, R.Bernard, H.Hu, C.L.Li, S.L.Liu, and G.J.Jiang, Butyl rubber g  
raft copolymers: synthesis and characterization, Polymer, 1995年, Vol.36, No.18, 3  
565-3574

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 81/00 - 81/02  
C09J 7/00 - 7/04  
123/00 - 123/36  
151/00 - 151/10