(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3547516号
(P3547516)
(45)発行日　平成16年7月28日(2004.7.28)　(24)登録日　平成16年4月23日(2004.4.23)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08F 297/04　C08F 297/04
C09J 153/02　C09J 153/02

請求項の数 3　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平7-83002
(22)出願日　平成7年4月7日(1995.4.7)
(65)公開番号　特開平7-286021
(43)公開日　平成7年10月31日(1995.10.31)
審査請求日　平成14年3月12日(2002.3.12)
(31)優先権主張番号　94200965.5
(32)優先日　平成6年4月11日(1994.4.11)
(33)優先権主張国　オランダ(NL)

(73)特許権者　590002105
シエル・インターナシヨナル・リサーチ・マートスハツペイ・ベー・ヴエー
オランダ国、ザ・ハーグ・２５９６・ハー・エル、カレル・フアン・ビユランドトラーン・３０
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)代理人　100080403
弁理士　中村　至
(74)代理人　100094776
弁理士　船山　武
(72)発明者　メンノ・アントン・フアン・デツク
オランダ国、１０３１・セー・エム・アムステルダム、バトハアイスウエヒ・３
最終頁に続く

(54)【発明の名称】線状ブロックコポリマー、その製造方法及びそれを含む接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビニル芳香族モノマー及び共役ジエンから誘導される構造Ａ－Ｂ－Ｃ－Ｄのブロックコポリマーであって、結合しているビニル芳香族の合計含有量が１０～４０重量％であり、結合している全共役ジエンの１～２０％が１，２または３，４付加しており、Ａは主にポリ（ビニル芳香族）ブロックを表わし、Ｂは主にポリ（共役ジエン）ブロックを表わし、Ｃは、ブロックＢ中に存在する共役ジエン及びブロックＤを構成するビニル芳香族モノマーからなるテーパー状のブロックを表わし、ブロックＤは主にポリ（ビニル芳香族）ブロックを表わし、前記ブロックＣにおける共役ジエンのテーパーが、ビニル芳香族モノマーの含有量がブロックＤに向かって増加することを示し、ブロックＢ中に存在する共役ジエンとブロックＣ中に存在する共役ジエンの重量比が５：５～９：１であり、見掛けの合計分子量が１３０，０００～３００，０００であるブロックコポリマー。
【請求項２】
（１）モノビニル芳香族モノマーと、一官能性アルカリ金属アルキル及び／またはアルカリ金属アリール開始剤とを仕込み、実質的に完全に重合させ；
（２）共役ジエンモノマーを仕込み、全共役ジエン仕込み量の５０～９０％の重合度まで重合させ；次いで
（３）モノビニル芳香族モノマーを仕込み、実質的に完全に重合させる
ことからなる、請求項１に記載のブロックコポリマーの製造方法。
【請求項３】

ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして１５重量％～５０重量％の請求項１に記載のブロックコポリマーと、
該ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして２５重量％～５０重量％のＢブロック相容性の第１粘着付与樹脂と、
含有するならば、該ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして０～２０重量％の可塑化油もしくは第２粘着付与樹脂またはこれらの両方と、
該ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして０．１重量％～２重量％の安定剤及び／または抗酸化剤
を含むことを特徴とするホットメルト接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

本発明は、線状ブロックコポリマー、その製造方法、及び、その線状ブロックコポリマーにより接着性、凝集性及びレオロジー特性の優れたバランスが与えられる接着剤組成物におけるかかる線状ブロックコポリマーの使用に係わる。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

所謂「リビングポリマー」をもたらす、金属アルキル及び／または金属アリール触媒の存在下の共役ジエンと４１０のビニル芳香族モノマーのアニオン重合は公知の方法であり、Ｍ Ｓｃｈｗａｒｃによって“Ｃａｒｂａｎｉｏｎｓ，Ｌｉｖｉｎｇ Ｐｏｌｙｍｅｒｓ ａｎｄ Ｅ1．Ｔｒａｎｆｅｒ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ（１９５６）”，Ｉｎｔｅｒｓｃｉｅｎｃｅ Ｐｕｂｌｉｓｈｅｒ，Ｊ Ｗｉｌｅｙ ａｎｄ Ｓｏｎｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋに記載されている。

【０００３】

このリビングポリマー法により、特にポリ（共役ジエン）〔例えばポリブタジエン及び／またはポリイソプレン〕並びにポリ（ビニル芳香族）〔例えばポリ（スチレン）〕の線状及び分枝状ブロックコポリマーを製造することができる。

【０００４】

上記方法を使用し、二官能性または多官能性カップリング剤を用いて中間リビングブロックコポリマーまたはブロックセグメントをカップリングすることにより線状または分枝状ブロックコポリマーを製造し得、又、一官能性または二官能性アルカリ金属アルキル開始剤、特にモノもしくはジリチウムアルキルまたはリチウムアリール開始剤を使用して前述のモノマーを完全に順次重合することにより線状ブロックコポリマーを製造し得る。

【０００５】

後者の順次重合法の利点は、ジブロックコポリマーの生成を抑制できることである。中間体として合成したリビングコポリマーをカップリングすることにより線状トリブロックコポリマーまたは分枝状ブロックコポリマーを製造する場合、通常カップリング反応は完全には進まず、得られたブロックコポリマー混合物はその後アルコール、酸または水などのプロトン供与試薬を用いて反応を停止させることから、ジブロックの生成を抑制できない。

【０００６】

このように反応停止された未結合中間ブロックコポリマーまたはブロックセグメントは、かかるブロックコポリマーが配合された最終的に使用される組成物の幾つかの物理的特性に負の影響を与えるが、一方ではかかる組成物の溶融物粘度は低下し、加工には好都合となることが一般に知られている。

【０００７】

前記ブロックコポリマー組成物の主要用途において、近代的な加工技術が益々要求されるようになっていることから、ここ十年間に高品質の標準化されたブロックコポリマーが強く必要とされている。

【０００８】

一官能性アルカリ金属開始剤を使用する、完全順次重合線状ブロックコポリマー、特に線状トリブロックコポリマーの製造は、得られたブロックコポリマーが所望であればそれらを所定の標準量のより小さいブロックコポリマーと混合することにより、かかる加工技術における要求を満足し、更に、最終的に使用される組成物に最適な物理的特性の組合せを与え得るので、前述の３つのオプションの最も好ましい実施態様として開発されたことは理解できる。

【０００９】

特にブロックコポリマーを含む接着剤組成物分野においては、前記最終用途組成物のレオロジー特性、物理的接着性及び機械的特性の優れたバランスを達成することが強く必要とされている。

【００１０】

例えば、良く知られたＡ－Ｂ－Ａ型の３ブロックコポリマー〔ここでＡブロックはポリ（ビニル芳香族）を表わし、Ｂブロックはポリ（共役ジエン）、特にポリ（イソプレン）を表わす〕は通常は満足の行く接着性及び機械的特性を示すが、耐熱性には乏しい。更に、環境面から最終用途のための加工に好ましく使用される溶融組成物がかなり高粘度であることが、加工及び成形においては問題を生じる。

【００１１】

従って本発明の主目的は、最終用途のための加工における近年の加工上の要求を満足すると共に前記最終用途組成物のレオロジー特性、物理的接着性及び機械的特性が優れたバランスを示すブロックコポリマーを提供することである。本発明の別の目的は、前記ブロックコポリマーの経済的に優れた製造方法を提供することである。

【００１２】

広範な研究及び実験の結果、驚くべきことに上記の第一の目的は、ビニル芳香族モノマー、特に主にスチレンと、共役ジエンモノマー、特に主にイソプレン（２－メチル－１，３－ブタジエン）とから誘導される構造Ａ－Ｂ－Ｃ－Ｄのブロックコポリマーであって、結合しているビニル芳香族の合計含有量が１０～４０重量％であり、結合している全共役ジエンの１～２０％の量が１，２または３，４付加しており、Ａは主にポリ（ビニル芳香族）ブロックを表わし、Ｂは主にポリ（共役ジエン）ブロック、好ましくはポリ（イソプレン）ブロックを表わし、Ｃは、ブロックＢ中に存在する共役ジエン及びブロックＤを構成するビニル芳香族モノマーからなるブロックであって共役ジエンが漸減するブロックを表わし、ブロックＤは主にポリ（ビニル芳香族）ブロックを表わし、ブロックＣにおける共役ジエンの漸減が、ビニル芳香族モノマーの含有量がブロックＤに向かって増加することを示し、ブロックＢ中に存在する共役ジエンとブロックＣ中に存在する共役ジエンの重量比が５：５～９：１、好ましくは６：４～８：２であり、見掛けの合計分子量が１３０，０００～３００，０００であるブロックコポリマーによって達成される。

【００１３】

本明細書において使用される「主にポリ（ビニル芳香族）」及び「主にポリ（共役ジエン）」なる用語は、示されたモノマーが実質的に純粋であるかまたは少量、即ち前記ブロックの全モノマーの１５モル％未満、好ましくは５モル％未満の量の、構造的に類似のモノマーまたは構造的に異なるモノマー、好ましくは他のブロック中に存在するコモノマーと混合していることを意味する。ブロックＡ、Ｂ及びＤは一種の実質的に純粋なモノマーを含むのが最も好ましい。

【００１４】

見掛けの分子量なる用語は、ＡＳＴＭ　Ｄ　３５３６に従ってポリスチレン校正標準分子量試料を使用してＧＰＣによって測定された分子量を意味する。

【００１５】

ブロックＡ及びＤを構成するモノマー混合物の適当な例としては、スチレンと、α－メチルスチレン、ｐ－ビニルトルエン、ｍ－ビニルトルエン、ｏ－ビニルトルエン、４－エチルスチレン、３－エチルスチレン、２－エチルスチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、２－エチル－１，３－ブタジエ

ン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン及び１，３－ペンタジエンまたはこれらの混合物からなる群から選択される少量のモノマーとの混合物が挙げられる。

【００１６】

ブロックＢを構成するモノマー混合物の適当な例としては、イソプレンと、スチレン、α－メチルスチレン、ｐ－ビニルトルエン、ｍ－ビニルトルエン、ｏ－ビニルトルエン、４－エチルスチレン、３－エチルスチレン、２－エチルスチレン、４－ｔｅｒｔ－ブチルスチレン、２，４－ジメチルスチレン、ブタジエン、２－エチル－１，３－ブタジエン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン及び１，３－ペンタジエンまたはこれらの混合物から選択される少量のモノマーとの混合物が挙げられる。

【００１７】

好ましくは、ブロックＡ及びＤを構成するモノマーは、大部分の量のスチレンと、少量の上述のごとき構造的に類似のモノマー、好ましくはα－メチルスチレンとの混合物であり、ブロックＢを構成するモノマーは、大部分の量のイソプレンと、少量の上述のごとき構造的に類似のモノマー、より好ましくはブタジエンとの混合物である。

【００１８】

本発明のこの態様における最も好ましい実施態様によれば、構造Ａ－Ｂ－Ｃ－Ｄのブロックポリマーのブロック Ａ、Ｂ及びＤは実質的に純粋なモノマーからなるが、ブロックＡ及びＤを構成するモノマーはいずれも実質的に純粋なスチレンであり、ブロックＢ及びＣを構成する共役ジエンモノマーはいずれも実質的に純粋なイソプレンである。

【００１９】

本発明のこの態様の更に好ましい実施態様によれば、ブロックＢ中に存在する共役ジエンとブロックＣ中に存在する共役ジエンの重量比は６．３：３．７～７．６：２．４である。

【００２０】

上述のブロックコポリマー自体は、（ＡＳＴＭ Ｄ １２３８に従い５ｋｇ，２００℃で測定したとき）約５～４０ｇ／１０分間という優れた溶融流量（ＭＦＲ）値を有するが、（ＩＳＯ ３７／２ ダンベル ＤＩＮ ３Ａに従って測定した）引張り強さ、破断点伸び、及び３００％モジュラスはほとんどこれまでに確認されている値を有する（偏差１０％未満）。主にポリ（ビニル芳香族）の端部ブロックの間にある中央ブロック内の共役ジエンの漸減は、ゴム状中央ブロックとポリ（ビニル芳香族）ブロックとの間の相分離の度合いが大きく低下することにつながり、その結果、より柔軟な領域ができ、高い溶融流量及び有意に低下した機械的特性を与えることが当業者には推測されると思われる。当業者が、中程度の共役ジエンの減少レベルにおいて最適溶融流量を得られることを予測し得ないことは確かである。

【００２１】

本発明の別の関連態様が、上述のブロックコポリマーの経済的に優れた製造方法であることは理解できるであろう。

【００２２】

従って本発明は、

（１）前述のごときモノビニル芳香族モノマーと、一官能性アルカリ金属アルキル及び／またはアルカリ金属アリール開始剤、好ましくはｓｅｃ－ブチルリチウムまたはｔｅｒｔ－ブチルリチウムを仕込み、実質的に完全に重合させ；

（２）前述のごとき共役ジエンモノマーを仕込み、共役ジエン全仕込み量の５０～９０％、好ましくは６０～８０％、より好ましくは６３～７６％の重合度まで重合させ；次いで

（３）前述のごときモノビニル芳香族モノマー、好ましくはステップ（１）で充填したのと同じものを仕込み、実質的に完全に重合させる

ことからなる方法に係わる。

【００２３】

驚くべきことに、特にステップ（２）において極性ランダム化剤／変性剤が存在しない場合、即ちブロックコポリマーブロックにおいて１，２または３，４付加が前述のごとき比

較的低い割合で起こり、ブロックＣにおいて共役ジエンが漸減する最適な微小構造が得られた場合、最も望ましい特性を有するブロックコポリマーが得られることが見い出された。

【００２４】

ビニル芳香族モノマー及び共役ジエンから誘導される１つ以上の共役ジエンが漸減する（以下「テーパー状」という）中央ブロックと、ポリ（ビニル芳香族）端部ブロックとを含むブロックコポリマーは例えば米国特許第３，７９２，１２７号明細書、米国特許第４，１２２，１３４号明細書、欧州特許出願第０３９８，７５８号明細書；同第０４０６，７４７号明細書；同第０４３６，２２５号明細書；同第０４７１，９９８号明細書；同第０４４６，３９１号明細書；並びに米国特許第４，９３９，２０８号明細書及び同第５，２２７，４１９号明細書から公知である。しかしながら、かかる公知のブロックコポリマーの固有な微小構造は、本明細書で提案するものとは１つ以上の点で有意に異なり、上記特許明細書からは本発明の構造についての教示は導出されない。特に米国特許第３，７９２，１２７号明細書は、水素化前の一般構造Ａ－（Ｃ）－Ｂ－Ｃ－Ａ〔ここでブロックＡは、コポリマーの３５～６５％を占めるアルケニルアレーンホモポリマーブロックからなり、ブロックＢは共役ジエンのホモポリマーブロックであり、ブロックＣは共役ジエン及びアルケニルアレーンのランダムコポリマーブロックを表わす〕を有する実質的に水素化されたブロックコポリマーを開示している。このブタジエンポリマーブロックは７．５～約４０％の１，２構造を有することが好ましい。

【００２５】

しかしながら、実際に共役ジエンが漸減するブロックが全ブロックコポリマーの比較的少ない部分を占める上述のブロックコポリマーの代表例Ｉ及びＩＩの物理的特性に関する表１（第５カラム）から導出されるように、これら代表例の機械的特性は、列挙した比較ポリマーに対して有意に劣ったものであった。

【００２６】

前述の特許明細書は、関連機械的特性を維持しながら最適溶融流量が得られることは開示していないし、示唆さえもない。

【００２７】

本発明の別の態様は、接着剤組成物、特にホットメルト接着剤組成物またはシーラント、又はコーティング組成物であって、前述のブロックコポリマーを、この目的のために有用な補助剤と共に含むものであることが理解されよう。

【００２８】

従って、更に本発明の態様は、１種以上の前述のブロックコポリマーと、これに加えて粘着付与樹脂、熱分解、酸化、スキン形成及び着色を防止または遅滞する安定剤を含み、ゴム増量可塑剤及び／または配合油及び／または液体樹脂のような可塑剤を含んでいてもよい接着剤組成物に係わる。接着剤組成物の製造、使用及び保管の間の熱劣化及び酸化からポリマーを保護するため、市販の組成物には通常安定剤が添加される。

【００２９】

本発明の接着剤組成物は、ホットメルト接着剤及び溶剤ベース接着剤として調合及び適用され得るが、前者は極めて好ましい。

【００３０】

本発明のホットメルト接着剤は通常、ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして１５重量％～５０重量％、好ましくは３０重量％～５０重量％の前述のブロックコポリマーと、ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして２５重量％～５０重量％、好ましくは３０重量％～５０重量％のＢブロック相容性の第１粘着付与樹脂と、含有させるならばホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして０重量％～２０重量％、好ましくは５重量％～１５重量％の可塑化油もしくは第２粘着付与樹脂またはこれらの両方と、ホットメルト接着剤組成物の重量を基準にして０．１重量％～２重量％、好ましくは０．５重量％～１．５重量％の安定剤及び／または抗酸化剤を含む。

【００３１】

本発明の実施に有用な第１粘着付与樹脂としては、周囲温度では半固体または固体であるが一般に７０℃～１３５℃、好ましくは８５℃～１２０℃の温度で軟化または液化する、炭化水素樹脂、合成ポリテルペン、ロジンエステル、及び天然テルペンが挙げられる。

【００３２】

第１粘着付与樹脂の例としては、（１）天然及び改質ロジン（例えばゴムロジン、ウッドロジン、タル油ロジン、蒸留ロジン、水素化ロジン、二量体化ロジン及び重合ロジンなど）；（２）天然及び改質ロジンのグリセロール及びペンタエリトリトールエステル（例えばペールウッドロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのグリセロールエステル、重合ロジンのグリセロールエステル、水素化ロジンのペンタエリトリトールエステル、及びロジンのフェノール改質ペンタエリトリトールエステル）；（３）熟成（ｎａｔｕｒｅｄ）テルペンのコポリマー及びターポリマー（例えばスチレン／テルペン及びα－メチルスチレン／テルペン）；（４）ＡＳＴＭ法Ｅ２８－５８Ｔによって測定した軟化点が８０℃～１５０℃であるポリテルペン樹脂（水素化ポリテルペン樹脂も含まれ、ポリテルペン樹脂は、フリーデル－クラフツ触媒の存在下に適度に低温でピネンとして公知の二環式モノテルペンのごときテルペン炭化水素を重合して得られるものである）；（５）フェノール改質テルペン樹脂及びその水素化誘導体（例えば酸性媒質中で二環式テルペンとフェノールを縮合することから生じる樹脂生成物）；（６）７０℃～１３５℃の環球試験で求めた軟化点を有する脂肪族石油炭化水素樹脂（水素化脂肪族石油炭化水素樹脂も含まれ、脂肪族石油炭化水素樹脂は、主にオレフィン及びジオレフィンからなるモノマーを重合して得られる）；（７）芳香族石油炭化水素樹脂並びに混合芳香族及び脂肪族石油炭化水素樹脂またはこれらの水素化誘導体；（８）芳香族改質脂環式石油炭化水素樹脂及びその水素化誘導体；及び（９）脂環式石油炭化水素樹脂及びその水素化誘導体などの相容性樹脂である。本発明の実施に使用するのに好ましい第１増粘付与樹脂は、上記（１）、（３）及び（７）のものまたはこれらの混合物によって与えられる。適当な第２増粘付与樹脂は、樹脂が周囲温度で液体である上述のものである。

【００３３】

最も好ましい第１増粘付与樹脂は、脂肪族炭化水素樹脂が大部分、即ち全樹脂の５０重量％以上を占める上記（７）の樹脂タイプに属するものであることが判った。

【００３４】

このような樹脂としては、例えばＨＥＲＣＵＬＥＳ社から商品名ＨＥＲＣＵＬＥＳ　ＭＢＧ及びＨＥＲＣＯＴＡＣ、特にＨＥＲＣＵＬＥＳ　ＭＢＧ　２０８で市販されているもの、及びＥＸＸＯＮから商品名ＥＳＣＯＲＥＺ　２０００シリーズで市販されている樹脂が挙げられる。

【００３５】

本発明のブロックコポリマーで見られる粘度の急減により、接着剤組成物中に使用される可塑化油の量が通常より少なくてすむか、または最終的に所望される接着剤組成物の組成によっては除外してもよい。

【００３６】

所望であれば、種々の可塑化油が本発明の実施に有用である。第２増粘付与剤に代えてまたはこれと一緒に可塑化油を使用し、粘度を低下すると共に粘着性を向上し得る。有用であることが判った可塑化油としては、オレフィンオリゴマー及び低分子量ポリマーや、植物及び動物油並びにこれらの誘導体が挙げられる。使用し得る石油に由来する油は、少量（油の重量の好ましくは３０％未満、より好ましくは１５％未満）の芳香族炭化水素しか含まない比較的高沸点の物質である。或いは、油は完全に非芳香族でもよい。オリゴマーは、ポリプロピレン、ポリブテン、水素化ポリイソプレン、水素化ポリブタジエン、ポリピペリレン、及び、平均分子量３５０～１０，０００を有するピペリレン及びイソプレンのコポリマーとし得る。植物油及び動物油としては通常の脂肪酸のグリセリルエステル及びその重合生成物が挙げられる。

【００３７】

本発明の実施に従って使用される安定剤及び／または抗酸化剤としては、高分子量ヒンダ

ードフェノール誘導体、高分子量ヒンダードアミンもしくはトリアジン誘導体、リン及び／もしくは硫黄含有ヒンダード（ｈｉｎｄｅｒｅｄ）化合物、或いはこれらの混合物が挙げられる。

【００３８】

前述のタイプの安定剤は、単独でまたは２種以上を適当に組合せて使用し得ることが理解される。

【００３９】

安定剤及び／または抗酸化剤の好ましい例は、ペンタエリトリチル－テトラキス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－ヒドロシンナメート）（ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０）；３，５－ビス（１，１－ジメチルエチル）－４－ヒドロキシベンゼンプロパン酸のオクタデシルエステル（ＩＲＧＡＮＯＸ　１０７６）；２，４－ビス（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン（ＩＲＧＡＮＯＸ　５６５）；２－ｔｅｒｔ－ブチル－６－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－２’－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）－４－メチルフェニルアクリレート（ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＧＭ）；トリス（ノニルフェニル）ホスファイト；トリス（混合モノ及びジフェニル）ホスファイト；ビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ペンタエリトリトールジホスファイト（ＵＬＴＲＡＮＯＸ　６２６）；ジステアリルペンタエリトリトールジホスファイト（ＷＥＳＴＯＮ　６１８）；スチレン化ジフェニルアミン（ＮＡＵＧＡＲＤ　４４５）；Ｎ－１，３－ジメチルブチル－Ｎ’－フェニル－パラフェニレンジアミン（ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　１１６　ＰＰＤ）；トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト（ＩＲＧＡＦＯＳ　１６８）；４，４－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）（ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＢＢＭＳ）；またはこれらの組合せである。

【００４０】

最も好ましくは、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト（ＴＮＰＰ）と、ＩＲＧＡＮＯＸ　１０７６、ＩＲＧＡＮＯＸ　５６５、ＩＲＧＡＮＯＸ　１０１０またはＳＵＭＩＬＩＺＥＲ　ＧＭとの組合せが使用される（ＩＲＧＡＮＯＸ、ＳＵＭＩＬＩＺＥＲ、ＵＬＴＲＡＮＯＸ、ＮＡＵＧＡＲＤ，ＷＥＳＴＯＮ及びＩＲＧＡＦＯＳは商標である）。

【００４１】

本発明のホットメルト接着剤組成物は、ブロックコポリマーを、安定剤及び／または抗酸化剤、第１増粘付与樹脂、随意に第２増粘付与樹脂または可塑化油と、当分野において公知の順序で混合することにより製造される。

【００４２】

工業化においては、第１増粘付与樹脂と、ブロックコポリマーと、安定剤及び／または抗酸化剤とを前混合し、次いで随意に第２増粘付与樹脂及び／または可塑化油を、液体メルトを形成するのに十分に高い温度を与える混合条件下で添加することが好ましい。

【００４３】

例えば、コポリマーを安定剤／抗酸化剤及び固体状の相容性第１増粘付与樹脂と１３０℃～２００℃、好ましくは１５０℃～１８０℃の温度で混合して液体メルトを形成する。次いで、液体状の第２増粘付与樹脂または可塑化油をメルトに随意に添加し得る。

【００４４】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明の範囲はこれらの特定の実施態様に制限されない。

【００４５】

【実施例】

ブロックコポリマーの製造

ブロックコポリマーＰ１

スチレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　０％）を以下のように製造した。

【００４６】

４４ｇのスチレンを４．７ｋｇのシクロヘキサンに５０℃で添加し、次いで４．０７ｍｍｏｌのｓｅｃ－ブチルリチウムを添加した。反応は６０分後に完了した。次いで５１２ｇのイソプレンと４４ｇのスチレンとを同時に添加した。１５０分間反応させてから、０．５ｍｌのエタノールを添加してリビングポリマーの反応を停止した。イオノール（２３ｇのシクロヘキサン中に３ｇを溶解）を用いてポリマーを安定化し、蒸気ストリッピングによって単離して白色のクラムを得た。

【００４７】

ブロックコポリマーＰ２

スチレン－イソプレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　５２％）を以下のように製造した。

【００４８】

４４ｇのスチレンを４．７ｋｇのシクロヘキサンに５０℃で添加し、次いで４．０７ｍｍｏｌのｓｅｃ－ブチルリチウムを添加した。反応は６０分後に完了した。次いで５１２ｇのイソプレンを添加した。サンプリングして検査したときにイソプレンが５２％重合した後、４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。イソプレンと最終添加分のスチレンとの反応時間は合計１５０分間であった。０．５ｍｌのエタノールを添加してリビングポリマーの反応を停止した。イオノール（２３ｇのシクロヘキサン中に３ｇを溶解）を用いてポリマーを安定化し、蒸気ストリッピングによって単離して白色のクラムを得た。

【００４９】

ブロックコポリマーＰ３

スチレン－イソプレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　６３％）を、コポリマーＰ２に使用した方法に従って製造した。但し、サンプリングして検査したときに５１２ｇのイソプレンの６３％が重合した後、４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。イソプレンと最終添加分のスチレンとの反応時間は合計１５０分間であった。

【００５０】

ブロックコポリマーＰ４

スチレン－イソプレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　７６％）を、コポリマーＰ２に使用した方法に従って製造した。但し、サンプリングして検査したときに５１２ｇのイソプレンの７６％が重合した後、４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。イソプレンと最終添加分のスチレンとの反応時間は合計１５０分間であった。

【００５１】

ブロックコポリマーＰ５

スチレン－イソプレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　８３％）を、コポリマーＰ２に使用した方法に従って製造した。但し、サンプリングして検査したときに５１２ｇのイソプレンの８３％が重合した後、４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。イソプレンと最終添加分のスチレンとの反応時間は合計１５０分間であった。

【００５２】

ブロックコポリマーＰ６

スチレン－イソプレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　９５％）を、コポリマーＰ２に使用した方法に従って製造した。但し、サンプリングして検査したときに５１２ｇのイソプレンの９５％が重合した後、４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。イソプレンと最終添加分のスチレンとの反応時間は合計１５０分間であった。

【００５３】

ブロックコポリマーＰ７

スチレン－イソプレン－（テーパー状イソプレン／スチレン）－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　８５％）を、コポリマーＰ２に使用した方法に従って製造した。但し、

サンプリングして検査したときに５１２ｇのイソプレンの８５％が重合した後、４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。

【００５４】

イソプレンと最終添加分のスチレンとの反応時間は合計１５０分間であった。

【００５５】

ブロックコポリマーｐｒｅｆ．

スチレン－イソプレン－スチレントリブロックコポリマー（Ｃｘ　１００％）を、４４ｇのスチレンを４．７ｋｇのシクロヘキサンに５０℃で添加し、次いで４．０７ｍｍｏｌのｓｅｃ－ブチルリチウムを添加することにより製造した。反応は６０分後に完了した。次いで５１２ｇのイソプレンを添加した。１２０分後、９９．９％のイソプレンが重合した。次いで４４ｇのスチレンを１分以内に添加した。最終添加分のスチレンの反応時間は６０分間であった。０．５ｍｌのエタノールを添加してリビングポリマーの反応を停止した。ブロックコポリマーＰ２に対して記載したようにポリマーを安定化及び単離した。

【００５６】

製造したブロックコポリマーＰ１～Ｐ６は、以下のパラメーター、変換率及び物理的特性を特徴とし得る。

【００５７】

【表１】

表１

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	Pref.
Cx(%)	0	52	63	76	83	95	100
ステップ゜Iでの真の分子量*(kg/mol)	11.8	10.8	10.7	10.9	10.6	11.2	11.3
見掛けの分子量*合計(kg/mol)	240	230	210	210	200	240	220
溶融流量(H)	11.9	21.8	30.7	19.6	16	14.1	6.9
引張り強さ(MPa)	12.5	12.4	12.7	11.6	12.8	12.1	12.1
300%モジュラス(MPa)	0.88	0.80	0.79	1.00	1.00	0.96	1.06
破断時の伸び(%)	1220	1270	1280	1120	1130	1120	1150
硬度 直接(shA)	36	38	35	39	37	38	39
硬度 30s(shA)	31	31	29	36	33	36	38

【００５８】

＊　分子量は、ＡＳＴＭ　Ｄ　３５３６に従い、スチレン校正基準を使用してゲルクロマトグラフィーによって決定した。この方法により、ステップＩでの真の分子量及びＳＩＳ試料の見掛けの分子量を得た。

【００５９】

接着剤組成物製造

表２に挙げた特定のブロックコポリマー１００重量部と、ＰＩＣＣＯＴＡＣ　９５（商標）１２５重量部と、ＣＡＴＥＮＥＸ　Ｎ９４５（商標）２５重量部とを含む数種の接着剤組成物を製造した。

【００６０】
クラムまたはペレットの形態の接着剤組成物用ブロックコポリマーを、秤量供給ベルトによって、融解、混合及びポンプ部分を有する同方向回転二軸押出機の供給セクションに供給した。増粘付与樹脂をメルトポット内で溶融形態に変換し、押出機バレルにある１つ以上の補助口の計量ポンプによって注入した。押出機バレルの別の補助口にはエキステンダー油を計量ポンプによって注入した。エラストマー用の秤量供給ベルトと増粘付与樹脂及びエキステンダー油用の計量ポンプは、表２に示した組成を与えるよう調整した。押出機に導入する前に、ブロックコポリマーに抗酸化剤を添加してプレブレンドを形成した。次いで、増粘付与樹脂及びエラストマー油を押出機に添加した。
【００６１】
抗酸化剤は、アルキル置換フェノール及び置換ホスファイト抗酸化剤からなる群から選択した。抗酸化剤の量はコポリマー１００部当たり１～３部であった。
【００６２】
個々の押出機の特性に従い、前記工程に若干の変更が必要であることは当業者には認識されよう。
【００６３】
配合した押出物を室温で保存し、温度１６０～２００℃で再加熱した。閉鎖配管系によって容量型ポンプに送出し、次いで溶融接着剤をコーティングダイを通して支持材料上に送出し、それを適当なウェブ取扱い装置によって運搬した。支持材料は、公称厚２５μｍ（１．０ミル）を有する二軸延伸ポリプロピレン（ＢＯＰＰ）フィルムであった。支持材料をコロナ処理して少なくとも３９ダイン／ｃｍの表面エネルギーを与えた。一般にコロナ処理は４４ダイン／ｃｍ未満の表面エネルギーを与える。一方のコロナ処理表面を、平均厚０．１～０．５μｍのＫ－ｒｅｌｅａｓｅ（Ｈｏｅｃｈｓｔの商標）コポリマーの剥離層で被覆した。
【００６４】
剥離層を含む表面とは反対側のコロナ処理表面は接着剤層で被覆した。
【００６５】
実施例における接着剤層の厚さは、支持材料１m^2当たり２０～２５ｇの接着剤皮膜重量を与えるよう調整した。接着剤皮膜重量は、装置の態様、作業員の技術力、接着剤の温度又は粘度に従って僅かに変化し得ることが当業者には認識されよう。
【００６６】
被覆ウェブを冷却ロールの周囲に通すことにより、ウェブ上の高温の接着剤を急冷した。被覆ウェブを、試験及び／または最終使用のために所望の幅に分断し得るような連続ロールに巻き付けた。
【００６７】
１８０°引きはがし粘着力を、ＰＳＴＣ　１またはＡＳＴＭ試験法３３３０－Ｍ８３に従いステンレススチールからの１８０°引きはがし粘着力によって測定した。示した値は２回以上の測定値の平均であり、クロスヘッドまたはキャリッジ速度３００ｍｍ／分における被覆粘着テープの幅２５ｍｍ当たりのニュートンで表わした剥離力である。
【００６８】
また剪断強度の値を、ＦＴＭ８またはＡＳＴＭ試験法３６５４－８２に従って２３℃におけるステンレススチールに対する剪断により測定した。この値は、降伏するまでの時間を分で示し、２回以上の測定値の平均とした。一般に、試料は約１日、即ち１００００分間降伏しなかった場合は試験を中止し、値は試験中止までの時間で示した。
【００６９】
【表２】

表　2　接着剤特性及び溶融流量

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Cx	0	52	63	76	83	95	85
MFR g/10 min 200 °C/5kg	12	22	31	20	16	14	22
RBT cm	5	1	5	10	3	5	4
PPT N	8	9	8	9	9	9	-
HP 2 kg h	73	15	24	>120	93	85	>100
LT N/25 mm	15	17	16	16	16	18	26
SAFT °C	105	94	95	101	104	103	n.m.
PA N/25 mm	13	12	13	12	12	13	23
HMV Pa.s	199	n.m	43	68	66	103	76

【００７０】
前記接着剤組成物において、ポリマーＰ１０は、感圧接着剤組成物を製造するために商品名ＣＡＲＩＦＬＥＸ　ＴＲ　ＫＸ２０９で使用されている従来技術のスチレン－イソプレン－スチレン線状ブロックコポリマーであり、Ｐ１～Ｐ９は、完全順次３ステップ重合によって得られた線状スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマーであり、第２重合ステップにおける数つかの異なるイソプレンモノマー転化率Ｃｘに従い、種々の仕込みイソプレンの転化率の時点で２回目のスチレン添加を行った。Ｃｘ１００％は純粋なＡＢＤトリブロックコポリマーに対応し、Ｃｘ０％は、最初のスチレンブロック形成後にイソプレン及びスチレンモノマーを同時に添加したことを意味する。
【００７１】
接着剤の特性を、純粋なポリマーのホットメルトの粘度及び溶融流量と一緒に表２に示す。
【００７２】
表２から、ホットメルト粘度及び溶融流量は、漸減転化率と共に変化し、粘着性及び接着性には有意な差が認められずに最大値を示すことが理解される。

フロントページの続き

(72)発明者　ジヤクリーヌ・マーガレサ・フエウリンク
　　オランダ国、１０３１・セー・エム・アムステルダム、バトハアイスウエヒ・３
(72)発明者　ブリジツト・マリア・ルードフイカ・クリステイーヌ・フアン・デ・フリート
　　オランダ国、１０３１・セー・エム・アムステルダム、バトハアイスウエヒ・３
(72)発明者　ヤルーン・フアン・ウエストレネン
　　オランダ国、１０３１・セー・エム・アムステルダム、バトハアイスウエヒ・３

審査官　中島　庸子

(56)参考文献　特開平０３－０７２５１２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
　　C08F297/04