

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4577217号
(P4577217)

(45) 発行日 平成22年11月10日 (2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日 (2010.9.3)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 L 53/02 (2006.01)	C O 8 L 53/02
C O 8 L 9/00 (2006.01)	C O 8 L 9/00
C O 9 J 109/00 (2006.01)	C O 9 J 109/00
C O 9 J 153/02 (2006.01)	C O 9 J 153/02

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-502922 (P2005-502922)	(73) 特許権者	000229117
(86) (22) 出願日	平成16年2月26日 (2004.2.26)		日本ゼオン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/002262		東京都千代田区丸の内一丁目6番2号
(87) 国際公開番号	W02004/076556	(74) 代理人	100092934
(87) 国際公開日	平成16年9月10日 (2004.9.10)		弁理士 塚脇 正博
審査請求日	平成18年8月21日 (2006.8.21)	(74) 代理人	100078732
(31) 優先権主張番号	特願2003-52170 (P2003-52170)		弁理士 大谷 保
(32) 優先日	平成15年2月28日 (2003.2.28)	(74) 代理人	100081765
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 東平 正道
		(72) 発明者	川鍋 健志
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内
		(72) 発明者	橋本 貞治
			東京都千代田区丸の内一丁目6番2号 日
			本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エラストマー組成物および粘着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量平均分子量が120,000~1,200,000の、ポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体(a)を10重量%を超え、47.5重量%未満、重量平均分子量が60,000~250,000の芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体(b)を47.5重量%を超え、85重量%未満、および重量平均分子量が20,000~100,000のポリイソプレン(c)を5重量%を超え、20重量%未満、からなるエラストマー組成物であって、(a)、(b)および(c)の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14重量%を超え、50重量%未満であるエラストマー組成物。

【請求項 2】

芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体(a)中の芳香族ビニル単量体単位含有量が15~75重量%である請求の範囲1に記載のエラストマー組成物。

【請求項 3】

芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体(a)中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量が5,000~100,000である請求の範囲1に記載のエラストマー組成物。

【請求項 4】

芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体(b)中の芳香族ビニル単量体単位含有量が6~75重量%である請求の範囲1に記載のエラストマー組成物。

【請求項 5】

芳香族ビニル - イソプレンジブロック共重合体 (b) 中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量が 5,000 ~ 100,000 である請求の範囲 1 に記載のエラストマー組成物。

【請求項 6】

芳香族ビニル - イソプレンブロック共重合体 (a) が芳香族ビニル - イソプレン - 芳香族ビニルトリブロック共重合体である請求の範囲 1 に記載のエラストマー組成物。

【請求項 7】

芳香族ビニル単量体がスチレンである請求の範囲 1 に記載のエラストマー組成物。

【請求項 8】

芳香族ビニル - イソプレンブロック共重合体 (a) を 15 ~ 45 重量%、芳香族ビニル - イソプレンジブロック共重合体 (b) を 48 ~ 75 重量%およびポリイソプレン (c) を 7 ~ 18 重量%含有してなる請求の範囲 1 に記載のエラストマー組成物。

【請求項 9】

(a)、(b) および (c) の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が 15 ~ 35 重量%である請求の範囲 1 に記載のエラストマー組成物。

【請求項 10】

請求の範囲 1 に記載のエラストマー組成物と粘着付与樹脂とを含有してなる粘着剤組成物。

【請求項 11】

エラストマー組成物 100 重量部当たり 10 ~ 500 重量部の粘着付与樹脂を含有してなる請求の範囲 1 に記載の粘着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、エラストマー組成物および粘着剤組成物に関し、さらに詳しくは、初期接着力、剥離接着強さおよび保持力に優れ、かつ比較的低温においても初期接着力および剥離接着強さの低下が少ない粘着剤組成物および該粘着剤組成物に好適なエラストマー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

工業用、事務用などの粘着ラベル、粘着シールおよび粘着シートや梱包用テープ、表面保護テープなどの粘着テープは、ポリエチレンフィルム、ポリエステル布、クラフト紙などの支持体上に、エラストマーおよび粘着付与樹脂を主成分とする粘着剤組成物を塗布して製造される。

近年、環境規制問題、省エネルギー、省資源などの観点から、溶剤を使用せず、ホットメルト加工できる粘着剤組成物が推奨されており、このような粘着剤組成物に使用するエラストマーとしてスチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体が汎用されている。

粘着剤組成物には、初期接着力、剥離接着強さおよび保持力などの粘着性能が要求され、上記粘着性能が優れるとともに、寒冷地や冷蔵庫内など比較的低温においても初期接着力、剥離接着強さの低下が少ない粘着剤組成物が求められている。

そのような性能の粘着剤組成物を得るために、従来、例えば、スチレン - イソプレン - スチレンブロック共重合体にスチレン - イソプレンジブロック共重合体を含有させた粘着剤組成物が提案されている (特開昭 63 - 178187 号、178188 号公報、特表 2001 - 504519 公報参照)。また、スチレン - イソプレンブロック共重合体およびスチレン - ブタジエンブロック共重合体を含む粘着剤組成物が提案されている (米国特許 5290842 号明細書参照)。

しかしながら、上記のような粘着剤組成物は、常温での剥離接着強さが優れていても低温では急激に性能が低下したり、保持力が劣っていたりする問題があった。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、上記の事情に鑑み、初期接着力、剥離接着強さおよび保持力に優れ、かつ比較的低温においても初期接着力および剥離接着強さの低下が少ない粘着剤組成物および該粘着剤組成物に好適なエラストマー組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の重量平均分子量の、ポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体(a)、特定の重量平均分子量の芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体(b)および特定の重量平均分子量のポリイソプレン(c)をそれぞれ特定割合で含むエラストマー組成物であって、該組成物中の芳香族ビニル単量体単位含有量が特定範囲にあるエラストマー組成物を用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成させるに至った。

【0005】

かくして、本発明によれば、第一の発明として、重量平均分子量が120,000~1,200,000の、ポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有する芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体(a)を10重量%を超え、47.5重量%未満、重量平均分子量が60,000~250,000の芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体(b)を47.5重量%を超え、85重量%未満、および重量平均分子量が20,000~100,000のポリイソプレン(c)を5重量%を超え、20重量%未満、からなるエラストマー組成物であって、(a)、(b)および(c)の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14重量%を超え、50重量%未満であるエラストマー組成物が提供される。

また、第二の発明として、前記のエラストマー組成物と粘着付与樹脂とを含有してなる粘着剤組成物が提供される。

【発明の効果】

【0006】

かかる本発明によれば、初期接着力、剥離接着強さおよび保持力に優れ、かつ比較的低温においても初期接着力および剥離接着強さの低下が少ない粘着剤組成物および該粘着剤組成物に好適なエラストマー組成物が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0007】

[エラストマー組成物]

本発明のエラストマー組成物で用いる芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体(a)(以下、「(a)成分」ともいう。)は、ポリ芳香族ビニルブロックを2つ以上有するものである。なかでも、ポリ芳香族ビニルブロックを2つ有する、いわゆる、芳香族ビニル-イソプレン-芳香族ビニルトリブロック共重合体を(a)成分として用いることが好ましい。

(a)成分中のポリ芳香族ビニルブロックの形成に用いられる芳香族ビニル単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレンなどが挙げられ、なかでもスチレンが好ましく使用できる。

(a)成分中のポリ芳香族ビニルブロックとしては、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体を共重合したものであってもよいが、芳香族ビニル単量体単位含有量が75重量%以上のものが好ましく、90重量%以上のものがより好ましく、芳香族ビニル単量体単位のみからなるものが特に好ましい。ポリ芳香族ビニルブロック中の芳香族ビニル単量体単位含有量が少なすぎると、保持力が低下する傾向にある。

芳香族ビニル単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、イソプレン、1,3-ブタジエンなどが挙げられる。

(a) 成分中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量は、好ましくは 5,000 ~ 100,000、より好ましくは 10,000 ~ 80,000、特に好ましくは 15,000 ~ 70,000 である。この重量平均分子量が小さすぎると保持力が低下する傾向があり、逆に大きすぎるとエラストマー組成物および粘着剤組成物の熔融粘度が高くなりすぎ、取扱い難くなる傾向がある。

(a) 成分中のポリ芳香族ビニルブロックの重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) は、2 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましい。この比が小さいと、より保持力に優れる粘着剤組成物が得られる。

(a) 成分中のポリイソプレンブロックとしては、本発明の効果を実質的に阻害しない範囲で、イソプレンと共重合可能な単量体を共重合したものであってもよいが、イソプレン単位含有量が 80 重量% 以上のものが好ましく、イソプレン単位のみからなるものがより好ましい。このイソプレン単位含有量が少なすぎると、粘着剤組成物の低温での初期接着力が劣る傾向にある。

10

イソプレンと共重合可能な単量体としては、例えば、前記の芳香族ビニル単量体；1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどのイソプレン以外の共役ジエン単量体；が挙げられる。

(a) 成分中の芳香族ビニル単量体単位含有量は、通常、15 ~ 75 重量%、好ましくは 17 ~ 50 重量%、より好ましくは 18 ~ 40 重量% である。

(a) 成分におけるイソプレン単位中のビニル結合含有量は、特に限定されず、通常、50 重量% 以下、好ましくは 20 重量% 以下、より好ましくは 5 ~ 10 重量% である。イソプレン単位中のビニル結合含有量が上記範囲にあれば、低温での初期接着力により優れる粘着剤組成物が得られる。

20

(a) 成分の重量平均分子量は、120,000 ~ 1,200,000、より好ましくは 140,000 ~ 1,000,000、特に好ましくは 160,000 ~ 800,000 である。この重量平均分子量が小さすぎると、粘着剤組成物の保持力が劣る傾向があり、大きすぎると熔融粘度が高くなって取扱い難くなる傾向がある。

(a) 成分の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) は、2 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましい。この比が小さいと、保持力により優れる粘着剤組成物が得られる。

本発明のエラストマー組成物において、(a) 成分の含有量は、10 重量% を超え、47.5 重量% 未満、好ましくは 15 ~ 45 重量%、より好ましくは 20 ~ 40 重量% である。(a) 成分の含有量が少ないと保持力が低下し、逆に多いと低温での初期接着力および剥離接着強さが大きく低下する。

30

【0008】

本発明のエラストマー組成物に用いる芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体 (b) (以下、「(b) 成分」ともいう。) は、ただひとつのポリ芳香族ビニルブロックとただひとつのポリイソプレンブロックとから構成されるものである。

(b) 成分中のポリ芳香族ビニルブロックは、単量体構成、重量平均分子量等において、前記 (a) 成分におけるポリ芳香族ビニルブロックと同様である。

(b) 成分中のポリイソプレンブロックは、単量体構成等において、前記 (a) 成分におけるポリイソプレンブロックと同様である。

40

(b) 成分中の芳香族ビニル単量体単位含有量は、通常、6 ~ 75 重量%、好ましくは 8 ~ 50 重量%、より好ましくは 10 ~ 40 重量% である。

(b) 成分の重量平均分子量は、60,000 ~ 250,000、より好ましくは 70,000 ~ 230,000、特に好ましくは 80,000 ~ 220,000 である。この重量平均分子量が小さすぎると、粘着剤組成物の保持力に劣る傾向があり、逆に大きすぎると粘着剤組成物の熔融粘度が高くなり、取扱い難くなる傾向にある。

(b) 成分の重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w / M_n) は、2 以下であることが好ましく、1.5 以下であることがより好ましい。この比が小さいと、高温での保持力により優れる粘着剤組成物が得られる。

50

本発明のエラストマー組成物において、(b)成分の含有量は、47.5重量%を超え、85重量%未満、好ましくは48~75重量%、より好ましくは50~65重量%である。(b)成分の含有量が少ないと、低温での初期接着力および剥離接着強さの低下が大きくなり、逆に多いと保持力に劣る。

【0009】

(a)成分の製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法が採用でき、例えば、アニオンリビング重合法により、ポリ芳香族ビニルブロックおよびポリイソブレンブロックを、それぞれ逐次的に重合する方法や、リビング性の活性末端を有するブロック共重合体を製造した後、それとカップリング剤とを反応させてカップリングしたブロック共重合体として製造する方法が採用できる。

10

(b)成分の製造方法は特に限定されず、従来公知の製造方法が採用でき、例えば、アニオンリビング重合法により、ポリ芳香族ビニルブロックおよびポリイソブレンブロックを、逐次的に重合する方法が採用できる。

【0010】

なお、(a)成分と(b)成分は、上記のようにそれぞれ別々に製造してもよいが、以下のように、それぞれの重合工程を1つにまとめて、(a)成分と(b)成分の混合物として製造することもできる。

アニオンリビング重合法により、まず、第一に、重合溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて芳香族ビニル単量体を重合して、リビング性の活性末端を有するポリ芳香族ビニルブロックを形成する。次いで、第二に、ポリ芳香族ビニルブロックのリビング性の活性末端からイソブレンを重合して、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソブレンジブロック共重合体を得る。引き続き、第三に、当該リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソブレンジブロック共重合体の一部とカップリング剤とを反応し、カップリングした芳香族ビニル-イソブレン-芳香族ビニルブロック共重合体((a)成分に相当する。)を形成する。そして、第四に、前記のリビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソブレンジブロック共重合体の残部を重合停止剤で、そのリビング性の活性末端を失活させて芳香族ビニル-イソブレンジブロック共重合体((b)成分に相当する。)を形成させる。

20

このようにして、(a)成分と(b)成分の混合物として製造することができる。以下、具体的に、上記工程を順に説明する。

30

【0011】

第一に、重合溶媒中、アニオン重合開始剤を用いて芳香族ビニル単量体を重合して、リビング性の活性末端を有するポリ芳香族ビニルブロックを形成する。

重合溶媒としては、重合開始剤に不活性なものであれば特に限定されず、例えば、鎖状炭化水素溶剤、環式炭化水素溶剤またはこれらの混合溶剤が使用できる。鎖状炭化水素溶剤としては、n-ブタン、イソブタン、n-ヘキサン、1-ブテン、イソブチレン、トランス-2-ブテン、シス-2-ブテン、1-ペンテン、トランス-2-ペンテン、シス-2-ペンテン、n-ペンタン、トランス-2-ペンタン、ネオペンタンおよびこれらの混合物などが例示される。環式炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサンなどが例示される。

40

重合溶媒の使用量は、重合に使用する単量体100重量部当たり、通常、100~1000重量部、好ましくは150~400重量部である。

アニオン重合開始剤は、特に限定されず、芳香族ビニル単量体およびイソブレンの重合に用いられる公知のものが使用でき、その具体例としては、メチルリチウム、n-プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムなどの有機モノリチウム開始剤が挙げられる。これらの中でもn-ブチルリチウムが好ましい。重合開始剤の使用量は、常法に基づき、所望の重量平均分子量を有する重合体を得られるよう、適宜決定すればよい。

また、重合速度を調整し、分子量分布の狭い重合体を製造し易い点で、極性化合物の存在下に重合を行うことが好ましい。極性化合物としては、25℃で測定した比誘電率が2

50

、5～5.0の芳香族エーテル、脂肪族エーテルまたは第3級アミンが好ましく使用できる。このような極性化合物の具体例としては、ジフェニルエーテル、アニソールなどの芳香族エーテル；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどの脂肪族エーテル；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミンなどの第3級モノアミン類；テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミンなどの第3級ポリアミン類が挙げられる。なかでも、テトラメチルエチレンジアミンが好ましく使用できる。

極性化合物の使用量は、アニオン重合開始剤1モルに対して、好ましくは0.005～5モル、より好ましくは0.01～2モルの範囲である。

【0012】

第二に、ポリ芳香族ビニルブロックのリビング性の活性末端からイソプレンを重合して、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体を得る。ここで、イソプレンは急激な反応熱の発生を抑制するために、連続的に添加しながら反応させることが好ましい。

【0013】

第三に、上記で得たリビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体の一部とカップリング剤とを反応させ、カップリングした芳香族ビニル-イソプレン-芳香族ビニルブロック共重合体((a)成分に相当する。)を形成する。

カップリング剤は、重合体分子のリビング性の活性末端と反応して、該重合体分子と結合する部位を2以上有する化合物である。

反応部位が2つある2官能性カップリング剤として、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などの2官能性ハロゲン化シラン；ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどの2官能性アルコキシシラン；ジクロロエタン、ジブromoエタン、メチレンクロライド、ジブromoメタンなどの2官能性ハロゲン化アルカン；ジクロロスズ、モノメチルジクロロスズ、ジメチルジクロロスズ、モノエチルジクロロスズ、ジエチルジクロロスズ、モノブチルジクロロスズ、ジブチルジクロロスズなどの2官能性ハロゲン化スズ；安息香酸、CO、2-クロロプロペンなどが挙げられる。

反応部位が3つ以上ある3官能性以上のカップリング剤としては、トリクロロエタン、トリクロロプロパンなどの3官能性ハロゲン化アルカン；テトラクロロシラン、テトラブromoシランなどの4官能性ハロゲン化シラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランなどの4官能性アルコキシシラン；テトラクロロスズ、テトラブromoスズなどの4官能性スズ化合物；などが挙げられる。

これらの中では、2官能性カップリング剤が好ましく、ジメチルジクロロシランがより好ましい。

カップリング剤の使用量は、カップリングした芳香族ビニル-イソプレン-芳香族ビニルブロック共重合体((a)成分に相当する。)の量が所望の範囲になるよう、適宜決定すればよい。

【0014】

第四に、リビング性の活性末端を有する芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体の残部を重合停止剤で、そのリビング性の活性末端を失活させて芳香族ビニル-イソプレンジブロック共重合体((b)成分に相当する。)を形成させる。

重合停止剤としては、アニオンリビング重合において通常使用されるものが使用でき、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類、塩酸、酢酸などの無機酸または有機酸などが挙げられる。

以上の方法により、(a)成分と(b)成分とを含む溶液が得られる。この溶液に、必要に応じて老化防止剤を添加した後、スチームストリッピングのような公知の重合体分離法により重合体を分離し、乾燥工程を経て(a)成分と(b)成分の混合物が得られる。

【0015】

本発明で用いるポリイソプレン(c)(以下、「(c)成分」ともいう。)は、イソプレン単位を主たる構成単位として含有するものであり、本発明の効果を実質的に阻害しな

10

20

30

40

50

い範囲で、イソプレン以外の共役ジエン単量体などイソプレンと共重合可能な単量体単位を含有してもよいが、イソプレン単位含有量が80重量%以上のものが好ましく、イソプレン単位のみからなるものがより好ましい。このイソプレン単位含有量が少なすぎると、粘着剤組成物の低温での初期接着力が劣る場合がある。

(c)成分の重量平均分子量は、20,000~100,000、好ましくは25,000~95,000、より好ましくは30,000~90,000である。重量平均分子量が小さいと保持力に劣り、逆に大きいとエラストマー組成物および粘着剤組成物溶解粘度が高くなり、取扱い難くなる。

(c)成分の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)は、2以下であることが好ましく、1.5以下であることがより好ましい。この比が小さいと、高温での保持力により優れる粘着剤組成物が得られる。

10

(c)成分の製造方法は特に限定されず、公知の重合方法に従って、イソプレンを重合すればよい。例えば、前述の芳香族ビニル単量体の重合と同様に、重合溶媒中、アニオン重合開始剤を用いてイソプレンを重合する方法が採用できる。

本発明のエラストマー組成物において、ポリイソプレン(c)の含有量は、5重量%を超え20重量%未満、好ましくは7~18重量%、より好ましくは8~16重量%である。(c)成分の含有量が少ないと低温での初期接着力および剥離接着強さが低下し、逆に多いと保持力に劣る。

【0016】

本発明のエラストマー組成物においては、(a)成分、(b)成分および(c)成分の合計量に対する芳香族ビニル単量体単位含有量が14~50重量%の範囲にあることが必須である。この含有量は15~35重量%の範囲にあることが好ましく、16~25重量%の範囲にあることがより好ましい。この含有量が少ないと粘着剤組成物の保持力に劣り、逆に多いと低温での初期粘着力に劣る。

20

【0017】

本発明のエラストマー組成物の製造方法は特に限定されず、例えば、それぞれ別個に製造または入手した(a)成分、(b)成分および(c)成分を所定の割合で混練して製造する方法、(a)成分、(b)成分、(c)成分をそれぞれ所定の割合で溶液の状態で混合し、公知の方法で重合体を分離し、乾燥して製造する方法、(a)成分と(b)成分を混合した後、その混合物に別個に製造または入手した(c)成分を混練して製造する方法、あるいは前述の一連の重合工程によって(a)成分と(b)成分の混合物を得て、これに(c)成分を混合する方法などを任意に採用することができる。

30

【0018】

本発明のエラストマー組成物は、必要に応じて、従来公知の、老化防止剤、紫外線吸収剤、ブロッキング防止剤、充填剤、顔料などを所望量含んでいてもよい。

【0019】

[粘着剤組成物]

本発明の粘着剤組成物は、前記のエラストマー組成物と粘着付与樹脂とを含有するものである。

粘着付与樹脂は、特に制限されず、粘着剤組成物に使用されている従来公知の天然樹脂系粘着付与樹脂、合成樹脂系粘着付与樹脂などが使用できる。

40

天然樹脂系粘着付与樹脂としては、ロジン系樹脂、テルペン系樹脂などが挙げられる。ロジン系樹脂としては、ガムロジン、トールロジン、ウッドロジンなどのロジン類；水素添加ロジン、不均化ロジン、重合ロジンなどの変性ロジン類；変性ロジンのグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステルなどのロジンエステル類などが例示される。テルペン系樹脂としては、α-ピネン系、β-ピネン系、ジペンテン(リモネン)系などのテルペン樹脂のほか、芳香族変性テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂などが例示される。

合成樹脂系粘着付与樹脂は、重合系粘着付与樹脂と縮合系粘着付与樹脂とに大別される。重合系粘着付与樹脂としては、脂肪族系(C5系)石油樹脂、芳香族系(C9系)石油

50

樹脂、共重合系（C5 - C9系）石油樹脂、水素添加石油樹脂、脂環族系石油樹脂などの石油樹脂類；クマロン・インデン樹脂；スチレン系、置換スチレン系などのピュア・モノマー系石油樹脂が挙げられる。縮合系粘着付与剤としては、アルキルフェノール樹脂、ロジン変性フェノール樹脂などのフェノール系樹脂およびキシレン樹脂などが挙げられる。これらの粘着付与樹脂は、単独でも、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの粘着付与樹脂の中でも、石油樹脂が好ましく使用できる。

粘着付与樹脂の使用量は、エラストマー組成物100重量部当たり10～500重量部、好ましくは50～350重量部、より好ましくは70～250重量部である。

【0020】

本発明の粘着剤組成物には、必要に応じて、ゴム成分、軟化剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、充填剤などの配合剤を添加してもよい。

ゴム成分としては、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-（エチレン-ブチレン）-スチレンブロック共重合体、スチレン-（エチレン-プロピレン）-スチレンブロック共重合体などのスチレン系ブロック共重合体；スチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプロピレンゴム、天然ゴムなどのジエン系ゴム；などが例示される。これらは2種以上を併用してもよく、使用量は特に制限されず、目的とする粘着剤組成物に求められる特性に応じて決めればよい。

軟化剤としては、粘着剤組成物に従来より用いられている芳香族系プロセスオイル、パラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油；ポリブテン、ポリイソブチレンなどの液状重合体；などが使用でき、これらの中でもパラフィン系プロセスオイル、ナフテン系プロセスオイルなどの伸展油が好ましい。これらは2種以上を併用してもよい。

軟化剤の使用量は、エラストマー組成物100重量部当たり好ましくは10～500重量部、より好ましくは20～300重量部、特に好ましくは30～150重量部である。軟化剤が少なすぎると、粘着剤組成物の粘度が高く取扱い難く、逆に多すぎると、軟化剤がブリードし易くなる。

酸化防止剤としては、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル・テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、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-トリアジンなどのヒンダードフェノール系化合物；ジラウリルチオジプロピオネートなどのチオジカルボキシレートエステル類；トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェニル）ジトリデシルホスファイトなどの亜リン酸塩類などが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。これらの使用量も、それぞれの特性、目的とする粘着剤組成物に求められる特性に応じて決めればよい。

【0021】

本発明の粘着剤組成物の製造方法は特に限定されず、従来公知の方法が採用でき、例えば、各成分を、窒素雰囲気下、160～180 程度の高温で熔融混練して製造する方法が採用できる。

本発明の粘着剤組成物は、通常、支持体上に塗布して使用される。

支持体としては、特に限定されず、例えば、クラフト紙、和紙、上質紙、合成紙などの紙類；綿布、スフ布、ポリエステル布などの布類；セロハンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどの樹脂フィルム；アルミニウム箔、銅箔などの金属箔；ポリエステル製不織布、レーヨン製不織布などの不織布などが挙げられる。

これらの支持体は、予め、その表面をコロナ放電処理したり、プライマリーコーティング剤を塗布したりしたものであってもよい。

塗布方法は、特に限定されず、従来公知の方法が採用でき、例えば、粘着剤組成物を有機溶媒に溶解し、溶液として塗布する方法、粘着剤組成物を加熱熔融して直接塗布する方法、乳化剤を用いて、粘着剤組成物を水に分散させて、エマルジョンを調製し、このエマ

10

20

30

40

50

ルジョンを塗布する方法などが採用できる。なかでも、加熱溶融して直接塗布する方法が好ましい。

粘着剤組成物を溶解させる有機溶媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；これらのハロゲン化物などを挙げることができる。

【0022】

本発明の粘着剤組成物は、幅広い温度範囲で優れた粘着性能を有するので、包装用、事務用、両面テープ用、マスキング用、電気絶縁用など種々の粘着テープ、粘着シート、感圧性の粘着ラベル、ゴミ取りローラーなどに使用できる。

【実施例】

【0023】

以下に、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下の記載における部および％は、特に断りのないかぎり、重量基準である。

重合体の重量平均分子量は、テトラヒドロフランをキャリアーとし、ポリスチレン換算値として高速液体ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより測定した。

また、(a)成分と(b)成分の割合は、高速液体ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより得られた各共重合体のピーク面積から求めた。

共重合体の組成は、¹H-NMRにより測定した。

常温での剥離接着力(N/m)は、23 で、被着体としてステンレス鋼を使用してPSTC-1(粘着テープ委員会(米)による180°剥離接着試験)に準じて測定した。

ループタック(N/m)は、FINAT-1991 FTM-9(Quick-stick tack measurement)に準じて、それぞれ23 および5 で測定した。被着体はポリエチレン板を使用した。この測定は、剥離接着強さを示し、数値が大きいほど剥離接着強さに優れることを示す。

ローリングボールタック(mm)は、PSTC-6(粘着テープ委員会(米)による初期接着力試験法)に準じて、それぞれ23 および5 で測定した。この数値は小さい程、初期接着力に優れることを示す。

保持力は、被着体としてステンレス鋼を使用してPSTC-6(粘着テープ委員会(米)による保持力試験法)に準じ、幅10mmの粘着テープを使用し接着部が10×25mm、負荷が3.92×104Pa、温度50 にて、剥がれるまでの時間(分)を測定した。この数値が大きいほど、保持力に優れることを示す。

【0024】

(参考例1)

耐圧反応器を用い、シクロヘキサン112部、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(「TMEDA」と略号で示す。)0.00049部およびスチレン9.6部を40 で攪拌しているところに開始剤*n*-ブチリチウム0.0181部を添加し、50 に重合温度を上げながら1時間重合した。この時点でのスチレンの重合転化率は100%であった。反応液の一部を採取して、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、ポリスチレンブロックの重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

引き続き、イソプレン38.4部を反応温度が50 から60 の間になるように温度制御しながら1時間かけて添加し、添加終了後にさらに1時間重合した。この時点での重合転化率は100%であった。反応液の一部を採取して、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、スチレン-イソプレンジブロック共重合体((b)成分に相当する。)の重量平均分子量を測定した。結果を、表1に示す。

次いで、カップリング剤としてジメチルジクロロシラン0.0073部を添加して2時間カップリング反応を行ない、スチレン-イソプレン-スチレントリブロック共重合体((a)成分に相当する。)を形成させた。この後、反応器に重合停止剤としてメタノール0.0271部を添加しよく混合して、(a)成分と(b)成分とからなる芳香族ビニル-イソプレンブロック共重合体組成物(表中では「(a)+(b)成分」と記載する。)Iを得た。反応液の一部を採取して、上記組成物I中のスチレン単位含有量を測定し、ゲ

10

20

30

40

50

ル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより、(a)成分と(b)成分の重量比および(a)成分の重量平均分子量を測定した。結果を表1に示す。

【0025】

(参考例2～6)

TMEDA、n-ブチルリチウム、スチレン、イソブレン、ジメチルジクロロシランおよびメタノールの量を表1に示すように変更する以外は、参考例1と同様に行ない、(a)成分と(b)成分とからなる芳香族ビニル-イソブレンブロック共重合体組成物II～VIを得た。結果を表1に示す。

【0026】

(参考例7)

耐圧反応器を用い、シクロヘキサン112部、TMEDA0.0022部およびn-ブチルリチウム0.081部を40℃で攪拌しているところにイソブレン48部を60℃に重合温度を上げながら1時間かけて添加し、イソブレン添加終了後さらに60℃で1時間重合した。イソブレンの重合転化率は100%であった。この後、反応器に重合停止剤としてメタノール0.121部を加えてよく混合してポリイソブレンi((c)成分に相当する。)を得た。ポリイソブレンiの重量平均分子量は70,000であった。

(参考例8)

TMEDAの量を0.0036部に、n-ブチルリチウムの量を0.133部に、メタノールの量を0.2部に変更する以外は参考例7と同様に行ない、ポリイソブレンiiを得た。ポリイソブレンiiの重量平均分子量は40,000であった。

【0027】

10

20

【表 1】

表 1

	参考例					
	1	2	3	4	5	6
(a) + (b) 成分	I	II	III	IV	V	VI
重合処方 (部)						
TMEDA ($\times 10^{-3}$)	0.49	0.51	0.54	1.18	0.37	0.72
n-ブチルリチウム ($\times 10^{-3}$)	18.1	18.7	19.8	43.4	13.6	26.4
スチレン	9.6	10.7	9.1	11.3	12.2	8.2
イソブレン	38.4	37.3	38.9	36.7	35.8	39.8
ジメチルジクロロシラン ($\times 10^{-3}$)	7.3	5.2	7.7	39.1	3.9	11.7
メタノール ($\times 10^{-3}$)	27.1	28.1	29.7	65.1	20.3	39.5
組成物全体						
スチレン単位含有量 (%)	20.0	22.2	18.9	23.5	25.4	17.0
(a) 成分						
重量平均分子量 ($\times 10^3$)	418	424	387	212	506	329
ポリスチレンブロックの重量平均分子量 ($\times 10^3$)	37.9	41.2	33.1	22.9	59.1	23.6
含有量 (%)	40.0	27.8	44.4	89.4	28.4	44.0
(b) 成分						
重量平均分子量 ($\times 10^3$)	220	214	204	112	267	162
ポリスチレンブロックの重量平均分子量 ($\times 10^3$)	37.9	41.2	33.1	22.9	59.1	23.6
含有量 (%)	60.0	72.2	55.6	10.6	71.6	56.0

【0028】

(実施例 1)

芳香族ビニル-イソブレンブロック共重合体組成物 I の 30%シクロヘキサン溶液 85 部に、ポリイソブレン i の 30%シクロヘキサン溶液 15 部を加え、さらに酸化防止剤 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール 0.3 部を加えて混合し、混合溶液を少量ずつ 85~95 に加熱された温水中に滴下して溶媒を揮発させた。得られた析出物を粉碎し、85 で熱風乾燥して表 2 に示す組成のエラストマー組成物を得た。

10

20

30

40

50

このエラストマー組成物 100 重量部を攪拌翼型混練機に投入し、これに粘着付与樹脂（脂肪族系石油樹脂、クイントン M 100、日本ゼオン社製）100 重量部、軟化剤（ナフテン系プロセスオイル、シェルフレックス 371、シェル化学製）20 重量部および酸化防止剤（イルガノックス 1010、チバスペシャリティーケミカル社製）1 部を添加して系内を窒素ガスで置換したのち、160～180 で混練して粘着剤組成物を調製した。厚さ 25 μm のポリエステルフィルムに粘着剤組成物を 25 μm の厚さにコーティングし、粘着性能の評価に供した。結果を表 2 に示す。

【0029】

（実施例 2、実施例 3 および比較例 1～3）

表 2 に示す配合処方でエラストマー組成物を調製した。次いで実施例 1 と同様に粘着剤組成物を調製し、粘着性能の評価に供した。結果を表 2 に示す。

10

【0030】

【表 2】

表 2

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
エラストマー組成物						
スチレン単位含有量 (%)	17	20	17	20	17	17
(a) + (b) 成分	I	II	III	IV	V	VI
含有量 (%)	85	90	90	85	67	100
(a) 成分						
重量平均分子量 ($\times 10^3$)	418	424	387	212	506	329
含有量 (%)	34	25	40	76	19	44
(b) 成分						
重量平均分子量 ($\times 10^3$)	220	214	204	112	267	162
含有量 (%)	51	65	50	9	48	56
(c) 成分	i	i	i i	i i	i	—
重量平均分子量 ($\times 10^3$)	70	70	40	40	70	—
含有量 (%)	15	10	10	15	33	—
粘着剤組成物の物性値						
剥離接着力: 23℃ (N/m)	1780	1850	1700	1120	1200	930
ルーブタック: 23℃ (N/m)	870	880	840	880	610	630
ルーブタック: 5℃ (N/m)	730	820	780	510	560	470
ローリングポールタック: 23℃ (mm)	45	50	35	40	45	90
ローリングポールタック: 5℃ (mm)	50	55	40	200	40	250<
保持力 (min)	620	480	560	740	15	600

【0031】

表 2 から以下のようなことがわかる。

(b) 成分が 47.5 重量%未満のエラストマー組成物を用いた比較例 1 の粘着剤組成物では、保持力は優れるが、常温の剥離接着力が劣り、さらに低温における剥離接着力および初期接着力の低下が大きい。

エラストマー組成物中の (c) 成分が 20 重量%より大きい比較例 2 の粘着剤組成物は、常温の剥離接着力および保持力に劣る。

(c) 成分を含有しないエラストマー組成物を用いた比較例 3 の粘着剤組成物は、常温

10

20

30

40

50

の剥離接着力が劣り、さらに低温における剥離接着力および初期接着力の低下が大きい。

これらの比較例に対して、本発明の実施例 1 ～ 3 の粘着剤組成物は、初期接着力、剥離接着強さおよび保持力に優れ、かつ低温における初期接着力および剥離接着強さの低下が少ないものである。

【産業上の利用可能性】

【 0 0 3 2 】

本発明によれば、初期接着力、剥離接着強さおよび保持力に優れ、かつ比較的低温においても初期接着力および剥離接着強さの低下が少ない粘着剤組成物および該粘着剤組成物に好適なエラストマー組成物が提供される。

フロントページの続き

審査官 川上 智昭

(56)参考文献 特表平 0 8 - 5 0 6 1 2 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L53/00, C08L7/00-9/00, C08J109/06