(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4109326号
(P4109326)
(45)発行日　平成20年7月2日(2008.7.2)　(24)登録日　平成20年4月11日(2008.4.11)

(51)Int.Cl.　F I
C08F 297/04 (2006.01)　C08F 297/04
C09J 153/02 (2006.01)　C09J 153/02

請求項の数 1　(全 12 頁)

(21)出願番号　特願平7-218279
(22)出願日　平成7年8月4日(1995.8.4)
(65)公開番号　特開平8-53524
(43)公開日　平成8年2月27日(1996.2.27)
審査請求日　平成14年6月14日(2002.6.14)
審判番号　不服2006-85(P2006-85/J1)
審判請求日　平成18年1月4日(2006.1.4)
(31)優先権主張番号　288861
(32)優先日　平成6年8月11日(1994.8.11)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　000005278
株式会社ブリヂストン
東京都中央区京橋１丁目１０番１号
(74)代理人　110000741
特許業務法人小田島特許事務所
(74)代理人　100060782
弁理士　小田島　平吉
(72)発明者　デイビツド・ジエイ・ドーガーテイ
アメリカ合衆国オハイオ州４４３０７アクロン・ビルタストリート８１３

合議体
審判長　井出　隆一
審判官　宮坂　初男
審判官　高原　慎太郎

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改善された接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）１０％～５０％のブロックコポリマー［ここで、このブロックコポリマーは、ビニル芳香族炭化水素を含んで成る少なくとも二つのブロック及び共役ジエンを含んで成る少なくとも一つのブロックを含んで成り、そして、
（１）該ブロックコポリマーのビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］は４０～５０重量％であり、
（２）該ブロックコポリマーの共役ジエン部分の１，２－ビニル含量［Ｖ］は４０～６０％であり、且つ
（３）前記［Ｓ］と前記［Ｖ］とは式：
７５≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす関係にある］、
（ｂ）２０％～８０％の相溶性粘着付与樹脂、
（ｃ）１０％～４０％の可塑化オイル、
（ｄ）０．２％～２．５％の安定剤、並びに
（ｅ）０～１０％の相溶性ワックス
を含んで成る接着剤組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の分野】

本発明は、全体として、接着剤組成物における使用のためのポリマーに、そしてこのようなポリマーを含む接着剤組成物に関する。

【０００２】

【発明の背景】

接着剤は種々の工業的目的のために使用されてきた。２つの主な応用プロセスは、ホットメルト接着剤の噴霧可能なそして細い線の応用である。このような応用方法において特に興味あることは、塗布する又は噴霧する温度でのホットメルト接着剤の粘度及び接着剤それ自体の凝集強さである。その他の重要な特性は、粘着性、基体への接着性及び老化である。

【０００３】

ホットメルト接着剤のベースポリマーとしては、種々のポリマー、例えばエチレン－酢酸ビニルコポリマー、共役ジエン及びビニル芳香族炭化水素のブロックコポリマー、エチレン－α－オレフィンコポリマー及びポリエステル樹脂のようなポリマーが使用されてきた。ブロックコポリマーは、接着剤特性と耐クリープ性との間の比較的望ましいバランスを有するので接着剤として特に好ましい。更にまた、ブタジエン－スチレンブロックコポリマーは、比較的低いコスト、優れたバランスの特性及び良好な耐老化性のために接着剤として殊に好ましい。

【０００４】

米国特許第４，７９２，５８４号（Ｓｈｉｒａｋｉら）は、主にビニル芳香族炭化水素から成る少なくとも一つのポリマーブロック及び主にブタジエンから成る少なくとも一つのポリマーブロックを含む接着剤組成物を開示している。このブロックコポリマーは、全ブロックコポリマーの重量％によって測定してビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］がブロックコポリマーの１０～３０重量％であり、そしてブロックコポリマー中のブタジエンモノマーが寄与した単位のビニル含量［Ｖ］が２０～５０％であるということによって特徴付けられる。受け入れられる接着剤を製造するためには、ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］及びブタジエン部分のビニル含量［Ｖ］は、以下の式：

４０≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦７０

を満たさなければならない。この開示によれば、全ビニル芳香族炭化水素含量及びブタジエン部分のビニル含量が上の範囲の外側にある場合には、生成する接着剤の初期粘着性が不十分である。

【０００５】

出願人らは、米国特許第４，７９２，５８４号の教示とは反対に、高いスチレン及びブタジエン部分中の高いビニル含量のブロックコポリマーは、低い溶融粘度及び高い接着剤引張強さ（ｔｅｎｓｉｌｅ）の優れた組み合わせを示し、しかもその他の接着剤特性を維持することを見い出した。３０％を越えるスチレン含量及び３５％を越えるブタジエン部分中のビニル含量を有するブロックポリマーが特に好ましい。これらの結果は、米国特許第４，７９２，５８４号の教示とは完全に反対である。

【０００６】

それ故、本発明の一つの目的は、優れた接着剤引張強さ及び低い溶融粘度を示し、しかもその他の望ましい物理的及び接着剤特性を維持する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、高い接着剤引張強さ及び低い溶融粘度を有するブロックコポリマーを含む接着剤組成物を提供することである。

【０００７】

【発明の要約】

ビニル芳香族炭化水素モノマーから生成された少なくとも二つのポリマーブロック及び共役ジエンモノマーから生成された少なくとも一つのポリマーブロックコンパウンドを含むブロックコポリマーは、接着剤組成物中で利用される時には非常に望ましい特性を示すことが見い出された。本発明のブロックコポリマーのビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］は２５％～６０重量％であり、そして共役ジエン部分の１，２－ビニル含量［Ｖ］は３０％～７０％である。ブロックコポリマーは、式：

７５≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす、ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］及び共役ジエン部分のビニル（１，２－ミクロ構造）含量［Ｖ］を有する。
【０００８】
“ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］”は、ブロックコポリマーの重量あたりビニル芳香族炭化水素が寄与した単位の重量によるパーセントで表される。共役ジエン部分の“ビニル含量［Ｖ］”は、ブロックコポリマー中の全ジエンモノマー寄与単位のビニル（１，２－ミクロ構造）構造を有する重合された共役ジエンモノマー単位のパーセントである。ジエン単位は、１，４－ミクロ構造又は１，２－ミクロ構造のどちらかの形で重合する。ビニル又は１，２－ミクロ構造のパーセントは、赤外分光光度計、ＮＭＲ装置又は類似の装置を使用して共役ジエン部分中のビニル含量を測定することによって計算することができる。
【０００９】
好ましいビニル芳香族炭化水素モノマーはスチレンであり、そして好ましい共役ジエンモノマーはブタジエンである。ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］と共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］との間の好ましい関係は、式：
９０≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす。
【００１０】
本発明によれば、約１０％～約５０％の本発明の熱可塑性エラストマー、約２０％～約８０％の相溶性粘着付与樹脂、約１０％～約４０％の可塑化オイル、約０．２％～約２．５％の種々の安定剤、及び０～約１０％の相溶性ワックスを含む、優れた接着剤引張強さを示す接着剤組成物を製造することができる。
【００１１】
【好ましい実施態様の詳細な説明】
本発明に従って製造されるブロックコポリマーは、共役ジエンモノマー及びビニル置換芳香族炭化水素モノマーの共重合によって製造される。本発明のコポリマーの製造において用いることができる重合性１，３－ジエンモノマーは、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、１，３－ペンタジエン及び類似物及びこれらの混合物、好ましくはブタジエン及びイソプレンである。本明細書中では以後ビニル芳香族炭化水素と呼ぶ、ビニル置換芳香族炭化水素の例は、スチレン、α－メチルスチレン、１－ビニルナフタレン、２－ビニルナフタレン、１－α－メチルビニルナフタレン、２－α－メチルビニルナフタレン、及びこれらの混合物、並びに合わせた炭化水素中の炭素原子の総数が一般には１２よりも大きくないそれらのアルキル、シクロアルキル、アリール、アルクアリール及びアラルキル誘導体を含む。これらの後者の化合物の例は、４－メチルスチレン、ビニルトルエン、３，５－ジエチルスチレン、２－エチル－４－ベンジルスチレン、４－フェニルスチレン、４－ｐ－トリルスチレン及び４，５－ジメチル－１－ビニルナフタレンを含む。時折、モノ－ビニル芳香族炭化水素に加えて、ジ－及びトリ－ビニル芳香族炭化水素を小量使用する。好ましいビニル芳香族炭化水素はスチレンである。
【００１２】
ジエンモノマーとビニル芳香族炭化水素との共重合において有用であるとして当該技術において知られている任意のアニオン開始剤を、本発明の方法において用いることができる。例示の有機リチウム触媒は、式Ｒ（Ｌｉ）$_x$［式中、Ｒは、Ｒ基あたり１～２０好ましくは２～８の炭素原子のヒドロカルビル基を表し、そしてｘは１～４の整数である］を有するリチウム化合物を含む。典型的なＲ基は、脂肪族基及び脂環式基、例えばアルキル、シクロアルキル、シクロアルキルアルキル、アルキルシクロアルキル、アリール及びアルキルアリール基を含む。上の式における置換のためのＲ基の特定の例は、第一級、第二級及び第三級基例えばメチル、エチル、ｎ－プロピル、イソプロピル、ｎ－ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、ｎ－アミル、イソアミル、ｎ－ヘキシル、ｎ－オクチル、ｎ－デシル、シクロペンチル－メチル、シクロヘキシル－エチル、シクロペンチル－エチル、メチル

シクロペンチルエチル、シクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、エチルシクロペンチル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、イソプロピルシクロヘキシル及び類似物を含む。これらのアニオン開始剤は、１００グラムのモノマー仕込みあたり０．０１～５０ミリモルの範囲の量で有用である。

【００１３】

その他の適切なリチウム触媒の特定の例は、ｐ－トリルリチウム、４－フェニルブチルリチウム、４－ブチルシクロヘキシルリチウム、４－シクロヘキシルブチル－リチウム、リチウムジアルキルアミン、リチウムジアミンホスフィン、リチウムアルキルアリールホスフィン、リチウムジアリールホスフィン及び類似物を含む。

【００１４】

本発明のブロックポリマーは、少なくとも二つのビニル芳香族炭化水素ブロック及び少なくとも一つのブタジエンブロックを含まなければならない。ポリマーの生成する構造は、線状の、分岐した又は結合されたで良い。本発明において有用なブロックの種々の構造の典型的な例は、以下の通りである：

$(B-S)_{n+1}$	線状の
$S-(B-S)_{n}$	線状の
$B-(S-B)_{n+1}$	線状の
$(S-B)_{n}X$	結合された
$(S-B-S)_{n}X$	結合された
$(B-S-B)_{n}X$	結合された
$(S-B-S-B)_{n}X$	結合された
$(B-S-B-S)_{n}X$	結合された
$(S-B-S-B-S)_{n}X$	結合された
$[B(S)-B-B-B(S)-B-B(S)-B]_{n}$	分岐した

これらの式中、Ｓはビニル芳香族炭化水素モノマーが寄与した単位を主に含むポリマーブロックであり、Ｂは共役ジエンモノマーが寄与した単位を主に含むポリマーブロックであり、Ｘは２以上の官能基を有する多官能カップリング剤の残基であり、そしてｎは１以上の整数である。任意の既知のカップリング剤を使用することができる。四塩化ケイ素が好ましいカップリング剤である。ブロックポリマーのゴム状ジエンブロック部分は、生成するブロックポリマーのガラス転移温度（T_g）又は溶解パラメーターを調節するために、２０重量％までのビニル芳香族炭化水素モノマー寄与単位を含んで良い。

【００１５】

ビニル芳香族炭化水素寄与単位から生成されるブロックポリマー末端ブロックは、生成するブロックポリマーにおける接着剤引張強さ及び耐クリープ性を最大にする。しかしながら、高い粘着の値は、少なくとも一つのジエン末端ブロック又は優勢なジエンコポリマー末端ブロックを有するブロックポリマーにおいて得られる。

【００１６】

ジエン寄与単位中の１，２－ミクロ構造を制御するためにそしてゴム状相中のジエンモノマー、例えばブタジエンと共に組み込まれるビニル芳香族モノマー、例えばスチレンの量をランダム化するために、好ましくは１，２－ミクロ構造制御剤又はランダム化改質剤を使用する。適切な改質剤は、テトラメチレンジアミン、オリゴマー状オキソラニルプロパン、２，２－ビス－（４－メチルジオキサン）、テトラヒドロフラン、ビステトラヒドロフリルプロパン及び類似物を含むが、これらに限定されない。１以上のランダム化剤を使用することができる。モノマーの重量に対する改質剤の量は、反応器中に現在仕込まれているモノマーの１００グラムあたり０ほど少ない最小から４００ミリモルほど大きい最大まで、好ましくは０．０１～３００．０ミリモルの改質剤の範囲でモノマー仕込みの各々のサイクルの間に変わることができる。改質剤仕込みが増加するにつれて、ジエンモノマー寄与単位中の１，２－ミクロ構造のパーセントは増加する。

【００１７】

本発明のブロックコポリマーの共役ジエン部分は、共役ジエン中に存在する１，２－ミク

ロ構造のパーセントが３０と７０パーセントの間に留まるという条件下で部分的に水素化することができる。水素化は、引用によって本明細書中に組み込まれるＢｒｏｎｓｔａｒｔらへのＵ．Ｓ．３，６７３，２８１及びＢｒｅｓｌｏｗらへのＵ．Ｓ．３，１１３，９８６中におけるような、当該技術における任意の方法標準によって実施することができる。

【００１８】

本発明のブロックコポリマーは、得られるコポリマーが上でリストしたコポリマーの物理的特性を示すという条件下で、当該技術において知られた任意の製造方法によって製造することができる。代表的な製造方法を以下に述べる。即ち、出発ポリマーブロックは、重合触媒としてリチウム開始を使用することによる不活性溶媒例えば脂肪族アルカン例えばヘキサン中でのモノマー状ジエンの単独重合又は所定の割合のビニル芳香族モノマーとの共重合によって得ることができる。ジエン寄与モノマー単位中のビニル含量を制御するために、極性有機化合物例えばエーテル、ポリエーテル、第三級アミン、ポリアミン、チオエーテル及びヘキサメチルリントリアミドを使用することができる。ビニル含量は、極性有機化合物の添加量によって、そして重合温度によって制御することができる。次に、選ばれたモノマーの引き続く仕込みによって、残りのブロックを製造する。

【００１９】

本発明に従って製造されたブロックコポリマーは、好ましくは接着剤組成物中に組み込まれる。本発明の接着剤組成物は、約１０％～約５０重量％のブロックコポリマー［ここで、このブロックコポリマーは、約２５％～約６０重量％、好ましくは３５～５０重量％のビニル芳香族モノマー寄与単位を含み、そして約３０％～約７０％、好ましくは４０～６０％のジエンモノマー寄与単位中のビニル含量を有する］、約２０％～約８０重量％の相溶性粘着付与樹脂、約１０％～約４０重量％の可塑化オイル、約０．２％～約２．５重量％の安定剤、及び０～約１０重量％の相溶性ワックスを含むであろう。好ましい態様においては、接着剤組成物は、３２部の熱可塑性エラストマー［ここで、この熱可塑性エラストマーは、４０～５０％のスチレン、最も好ましくは４４重量％のスチレン寄与単位、及び４０～５０％のジエンモノマー寄与単位中のビニル含量、好ましくは４６％のビニルを含む］、４７．５部の相溶性粘着付与樹脂、２０部の可塑化オイル及び０．５部の安定剤を含むであろう。生成する接着剤組成物は、並外れて高い接着剤引張強さ及び並外れて低い接着剤粘度を示し、しかもその他の特性例えば粘着力、速い粘着及び引張接着強さを維持する。

【００２０】

本発明の接着剤組成物中で有用な粘着付与樹脂は、炭化水素樹脂、合成ポリテルペン、エステルガム、天然テルペン及び類似物で良い。最適な接着剤特性を得るために熱可塑性エラストマー組成物中に特定の粘着付与樹脂を含めることは接着剤工業において一般的な実際である。更に特別には、有用な粘着付与樹脂は、任意の相溶性樹脂又はそれらの混合物、例えば（１）天然及び改質ロジン例えば松脂、ウッドロジン、タル油ロジン、蒸留ロジン、水素化ロジン、二量化ロジン及び重合ロジン、（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イルウッド（ｐａｌｅ　ｗｏｏｄ）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）天然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方法Ｅ２８－５８Ｔによって測定して約８０～１５０℃の軟化点を有するポリテルペン樹脂［これらのポリテルペン樹脂は、適度に低い温度でのフリーデル - クラフツ触媒の存在下でのテルペン炭化水素、例えばピネンとして知られている二環式モノテルペンの重合から一般には生成される、また水素化ポリテルペン樹脂も含まれる］、（５）フェノール改質テルペン樹脂及びそれらの水素化誘導体、例えば二環式テルペン及びフェノールの酸性媒体中での縮合から生成される樹脂生成物、（６）約７０～１３５℃の環球式軟化点を有する脂肪族石油炭化水素樹脂［これらの樹脂は、主にオレフィン及びジオレフィンから成るモノ

マーの重合から生成される、また水素化脂肪族石油炭化水素樹脂も含まれる］、（７）芳香族石油炭化水素樹脂及びそれらの水素化誘導体、並びに（８）脂環式石油炭化水素樹脂及びそれらの水素化誘導体を含む。上で開示された粘着付与樹脂の２以上の混合物もまた使用することができる。

【００２１】

本発明の接着剤組成物中には、種々の可塑化又は増量オイルもまた１０％～約４０％、好ましくは１５～３０％、最も好ましくは２０％の量で存在する。これらのオイルは、湿潤作用及び／又は粘度制御を与える。これは、通常の可塑化オイルを広く含むばかりでなくまたオレフィンオリゴマー及び低分子量ポリマー並びに植物及び動物油並びにそれらの誘導体の使用も意図する。用いることができる石油誘導オイルは、少ない割合の芳香族炭化水素（オイルの好ましくは３０％未満そして、更に好ましくは、１５重量％未満）だけを含む比較的高く沸騰する物質である。その代わりに、前記オイルは、約３５０～約１０，０００の平均分子量を有するポリプロピレン、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又は類似物でも良い。植物及び動物油は、通常の脂肪酸のグリセリルエステル及びそれらの重合生成物を含む。

【００２２】

本発明の接着剤組成物には、それらに高温での熱安定性を賦与するために、フェノール性安定剤、リン含有安定剤、硫黄含有安定剤及びアミンシリーズ安定剤を組み入れることができる。特に好ましい安定剤は、引用によって本明細書中に組み込まれる米国特許第４，７９２，５８４号の一般式［I］及び［II］のフェノール性化合物を含む。

【００２３】

リン含有安定剤の特定の例は、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ．－ブチルフェニル）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、テトラキス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ．－ブチルフェニル）－４，４’－ビフェニレン－ジホスフィナート及び環式ネオペンタネテトライルビス－（２，４－ジ－ｔｅｒｔ．－ブチルフェニル）ホスファイトを含む。

【００２４】

硫黄含有安定剤の特定の例は、ジラウリル－３，３’－チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル－３，３’－チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル－３，３’－チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル－３，３’－チオジプロピオン酸エステル及びジトリデシル－３，３’－チオジプロピオン酸エステルを含む。

【００２５】

アミンシリーズ安定剤の例は、ジアリールアミンタイプ安定剤例えばジフェニルアミン、Ｎ－フェニル－ｏ－ナフチルアミン、Ｎ－フェニル－Ｂ－ナフチルアミン、ブチル化ジフェニルアミン、スチレン化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、ノニル化ジフェニルアミン及び類似物；アルキルアリールアミンタイプ安定剤例えばＮ－シクロヘキシルアニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ－イソプロピルアニリン、Ｎ－１，３－ジメチルブチルアニリン、Ｎ－（２－エチルヘキシル）アニリン及び類似物；Ｎ，Ｎ’－ジアリール－ｐ－フェニレンジアミンタイプ安定剤例えばＮ，Ｎ’－ジフェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジオルトトリル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（２，４－キシリル）－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビストリル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジトリル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－トリル－Ｎ’－キシリル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ジキシリル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス－８－ナフチル－ｐ－フェニレンジアミン及び類似物；Ｎ－アリール－ｐ－フェニレンジアミンタイプ安定剤例えばＮ－フェニル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－トリル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－キシリル－ｐ－フェニレンジアミン及び類似物；Ｎ－アリール－Ｎ’－アルキル－ｐ－フェニレンジアミンタイプ安定剤例えばＮ－フェニル－Ｎ’－イソプロピル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－イソブチル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－（１，３－ジメチルブチル）－ｐ－フェニレンジアミ

ン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－シクロヘキシル－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ－フェニル－Ｎ’－オクチル－ｐ－フェニレンジアミン及び類似物；Ｎ，Ｎ’－ジアルキル－ｐ－フェニレンジアミンタイプ安定剤例えばＮ，Ｎ’－ビス（１－メチルヘプチル）－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（１，４－ジメチルペンチル）－ｐ－フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ’－ビス（１－エチル－３－メチルペンチル）－ｐ－フェニレンジアミン及び類似物；キノリン誘導体タイプ安定剤例えば２，２４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン、２，２４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリンポリマー、６－エトキシ－２，２４－トリメチル－１，２－ジヒドロキノリン及び類似物；並びに縮合生成物タイプ安定剤例えばアルドール－α－ナフチルアミン又はジフェニルアミンとアセトンとの脱水縮合生成物及び類似物を含む。これらの安定剤は、単独で又は２以上の安定剤の適切な組み合わせで使用することができる。

【００２６】

種々の石油誘導ワックスもまた、溶融された条件の接着剤における流動性を、そして硬化された接着剤に柔軟性を賦与するために、そしてセルロース繊維を結合するための湿潤剤として役立つために、本発明の組成物の約１０重量％未満の量で使用することができる。“石油誘導ワックス”という語は、１３０～２２５°Ｆの範囲内の融点を有するパラフィン及び微晶質の両方のワックス並びに合成ワックス例えば低分子量ポリエチレン又はＦｉｓｈｅｒ－Ｔｒｏｐｓｃｈワックスを含む。

【００２７】

本発明の接着剤組成物は、これらの成分を溶融液中で約１３０～２００℃の温度で均一なブレンドが得られるまで約２時間ブレンドすることによって製造する。ブレンディングの種々の方法が当該技術において知られていて、そして均一なブレンドを生成させる任意の方法が満足である。

【００２８】

【実施例】

以下の実施例は、例示の目的のためだけに提示され、そして限定する意味で考えられてはならない。特記しない限り、すべてのパーセントは重量による。

【００２９】

比較例Ａ

熱可塑性エラストマーとしてＳｔｅｒｅｏｎ　８４０を含む接着剤組成物を製造した。Ｓｔｅｒｅｏｎ　８４０は、スチレン及びブタジエンを含むブロックコポリマーの商標である。Ｓｔｅｒｅｏｎ　８４０は、Ｆｉｒｅｓｔｏｎｅ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｒｕｂｂｅｒ　＆　Ｌａｔｅｘ　Ｃｏ．によって商業的に分配されていて、そして米国特許第４，５２６，５７７号中に開示されている。Ｓｔｅｒｅｏｎ　８４０は、４４％のスチレン、１０％のビニルミクロ構造を含み、そして８４，０００のＧＰＣ分子量を有する。

【００３０】

表１は、実施例１～６において使用された、スチレン及び改質ブタジエンの熱可塑性エラストマーを述べる。

【００３１】

【表１】

表　1

実施例	%スチレン	% 1,2-ミクロ構造	GPC 分子量
1	43	35	84,000
2	44	39	84,000
3	43	43	87,000
4	42	45	81,000
5	45	49	83,000
6	48	58	91,000

【００３２】
比較例１及び実施例１～６中で述べた熱可塑性エラストマーを接着剤組成物中に組み入れた。各々の接着剤組成物は以下の成分を含んでいた：
熱可塑性エラストマー　　３２部
改質テルペン樹脂　　４７．５部
ナフテン系オイル　　２０部
Ｉｒｇａｎｏｘ　１０１０　　０．５部。
【００３３】
７つの接着剤組成物を製造した後で、以下の標準的試験を使用してそれらを評価した：
速い粘着、９０°角度
速い粘着９０°は、一層完全な接触を確保するために外部圧力を使用することなくテープを表面に即座に接着せしめる感圧テープの特性である。それは、その上にテープがテープそれ自体の重量以外の圧力なしで付与された標準的な表面からの９０°の角度でのテープの剥離に抵抗するインチあたりのオンスでの力として測定される。速い粘着は、最小圧力によって接着するテープの能力の尺度である。
【００３４】
一重塗布されたテープに関する剥離接着、１８０°角度
一重塗布されたテープに関する剥離接着、１８０°角度は、感圧テープをパネル又はそのそれ自体の裏地から特定の角度及び速度で除去するために必要とされるインチあたりのオンスで測定される力のことを言う。テープを、標準的な試験パネル、又は試験下のテープで覆われた試験パネルに、接触をさせる異なる圧力を使用して付与する。剥離接着は、感圧テープの接着強さを測定する一つの方法である。
【００３５】
剪断接着破壊温度（ＳＡＦＴ）（保持力）、１７８°角度
ＳＡＦＴは、感圧テープを標準的な平らな表面から、それが一定の圧力によって固定された表面に本質的に平行な方向に引っ張る一定の力の下で１時間あたり４０°Ｆで上昇する高められた温度に耐える感圧テープの能力の尺度である。それは、標準的な荷重の下で試験パネルからテープの標準的領域を引っ張るために必要とされる°Ｆでの温度の項で、又は標準的な荷重の下で試験パネルの上で与えられた時間にテープが移動した距離の項で測定される。剪断接着破壊温度は、上昇する温度の下で一定の荷重の下でテープの剪断に対する抵抗を測定する方法である。
【００３６】
Ｐｏｌｙｋｅｎプローブ粘着試験
この試験は、感圧接着剤及びその他の材料の粘着性を測定する。Ｐｏｌｙｋｅｎプローブ粘着試験機械は、制御された速度、接触圧力、停止（ｄｗｅｌｌ）時間で平らなプローブの先端をこれらの材料と接触せしめ、そして引き続いて接着剤接合を破壊するために必要とされる力を平方センチメートルあたりのグラムで測定する手段を与える。使用されたプ

ローブは、感圧接着剤を試験するために、製造業者、ＴＭＩ－Ｔｅｓｔｉｎｇ　Ｍａｃｈｉｎｅｓ，Ｉｎｃ．によって推奨された２８０粒度の研磨仕上げを有していた。接触圧力は１００ｇ／ｃｍ^{2}であり、停止時間は１ｓｅｃであり、そして試験の速度は１ｃｍ／ｓｅｃであった。

【００３７】

ブルックフィールドサーモセル（Ｔｈｅｒｍｏｓｅｌ）粘度

この試験は、スピンドルＮｏ．２７を使用して３００°Ｆ、３２５°Ｆ及び３５０°Ｆで接着剤組成物（コンパウンド）の粘度を測定する。１分あたりの回転数（ｒｐｍ）は、中間範囲の読みを保持するように維持する。接着剤組成物は、この試験のために１００部のトルエン中に溶かす。

【００３８】

接着剤引張強さ

接着剤組成物の接着剤引張強さを、０．５インチｘ０．１２５インチ断面積のダンベルを注型しそしてインストロンで１分あたり１２インチの速度で引っ張ることによって測定する。この試験は室温で行う。

【００３９】

各々の接着剤組成物が実施例１～６のエラストマーのどれか一つ又は比較例Ａのエラストマーを含む７つの接着剤組成物を、上で概略説明した試験手順を使用して試験した。これらの試験の結果を、表２及び３中に要約する。

【００４０】

【表２】

表　２

接　着　剤　特　性　の　表

ポリマー：	速い粘着 (oz/インチ)	180 剥離 ステンレススチール (oz/インチ)	180 剥離 ポリエチレン (oz/インチ)	ＳＡＦＴ (°F)
比較例Ａ	６２	６６	４７	１５４
実施例１	６７	６７	４５	１５８
実施例２	６６	６６	４５	１５５
実施例３	５６	９０	３２	１５４
実施例４	５１	９０	４０	１５８
実施例５	５６	１０１	２１	１６２
実施例６	１６	８２	５	１６７

【００４１】

【表３】

表　3

接着剤特性の表

ポリマー：	接着剤粘度 (cps)			Polykenプローブ粘着試験 (g/cm^2)	接着剤引張強さ (psi)
	300°F	325°F	350°F		
比較例A	14425	8900	5950	930	60
実施例1	9920	5600	3480	692	163
実施例2	8788	5212	3265	734	164
実施例3	7138	4338	2875	764	158
実施例4	7125	4135	2610	890	175
実施例5	6150	3675	2410	982	214
実施例6	4890	2760	1850	250	192

【００４２】
表３中で述べたように、Ｓｔｅｒｅｏｎ　８４０を含む接着剤組成物（比較例Ａ）の接着剤引張強さは６０ｐｓｉであった。この値は、本発明の熱可塑性エラストマーを含む接着剤組成物（実施例１～６）に関して接着剤引張強さの値よりもかなり低かった。
【００４３】
本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。
【００４４】
１．　主にビニル芳香族炭化水素から成る少なくとも二つのポリマーブロック及び主に共役ジエンから成る少なくとも一つのポリマーブロックから成るブロックコポリマーであって、
（１）２５％～６０重量％の全ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］、
（２）３０％～７０％の共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］、及び
（３）式：
７５≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす、前記のビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］と前記の共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］との間の関係
を有して成るブロックコポリマー。
【００４５】
２．　前記ビニル芳香族炭化水素がスチレンである、上記１記載のブロックコポリマー。
【００４６】
３．　ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］が３５～５０重量％であり、そして共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］が４０～６０％である、上記１記載のブロックコポリマー。
【００４７】
４．　前記のビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］と前記の共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］との間の関係が式：
９０≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす、上記１記載のブロックコポリマー。
【００４８】
５．　前記共役ジエンがブタジエンを含んで成る、上記１記載のブロックコポリマー。
【００４９】
６．　前記ブタジエンが水素化された、上記５記載のブロックコポリマー。
【００５０】

７．　上記共役ジエン部分がイソプレンを含んで成る、上記１記載のブロックコポリマー。
【００５１】
８．　前記共役ジエン部分がブタジエン及びビニル芳香族炭化水素のコポリマーを含んで成る、上記１記載のブロックコポリマー。
【００５２】
９．　前記共役ジエン部分がブタジエン及びイソプレンのコポリマーを含んで成る、上記１記載のブロックコポリマー。
【００５３】
１０．　（ａ）１０％～５０％のブロックコポリマー［ここで、このブロックコポリマーは、ビニル芳香族炭化水素を含んで成る少なくとも二つのポリマーブロック及び共役ジエンを含んで成る少なくとも一つのポリマーブロックを含んで成り、そして、
（１）２５％～６０重量％のビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］、
（２）３０％～７０％の共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］、及び
（３）式：
７５≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす、前記のビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］と前記の共役ジエン部分の１，２－ビニル含量［Ｖ］との間の関係
を有して成る］、
（ｂ）２０％～８０％の相溶性粘着付与樹脂、
（ｃ）１０％～４０％の可塑化オイル、
（ｄ）０．２％～２．５％の安定剤、並びに
（ｅ）０～１０％の相溶性ワックス
を含んで成る接着剤組成物。
【００５４】
１１．　前記ビニル芳香族炭化水素がスチレンである、上記１０記載の接着剤組成物。
【００５５】
１２．　ビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］が４０～５０重量％であり、そして共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］が４０～５０％である、上記１０記載の接着剤組成物。
【００５６】
１３．　前記のビニル芳香族炭化水素含量［Ｓ］と前記の共役ジエン部分のビニル含量［Ｖ］との間の関係が式：
９０≦［Ｓ］＋［Ｖ］≦１００
を満たす、上記１０記載の接着剤組成物。
【００５７】
１４．　前記共役ジエンがブタジエンを含んで成る、上記１０記載の接着剤組成物。
【００５８】
１５．　前記樹脂が改質テルペン樹脂である、上記１０記載の接着剤組成物。
【００５９】
１６．　前記オイルがナフテン系オイルである、上記１０記載の接着剤組成物。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６２－２５７９７８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２７５７３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９３／２４５４７（WO，Ａ１）
特開昭５８－１４１２６９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１６８６７３（ＪＰ，Ａ）
特表平４－５０１２８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09J4/00-201/10,C08F293/00-297/08