

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-106954
(P2007-106954A)

(43) 公開日 平成19年4月26日(2007.4.26)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
CO9J 109/00 (2006.01)	CO9J 109/00	4J004
CO9J 11/08 (2006.01)	CO9J 11/08	4J040
CO9J 153/02 (2006.01)	CO9J 153/02	
CO9J 191/00 (2006.01)	CO9J 191/00	
CO9J 7/02 (2006.01)	CO9J 7/02 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-301445 (P2005-301445)	(71) 出願人	594042044 ジェイエスアール クレイトン エラスト マー株式会社 東京都港区三田3丁目13番16号 三田 43森ビル13階
(22) 出願日	平成17年10月17日 (2005.10.17)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
		(72) 発明者	竹内 資和 東京都港区三田3丁目13番16号 ジェ イエスアール クレイトン エラストマー 株式会社内
		(72) 発明者	三浦 史晃 東京都港区三田3丁目13番16号 ジェ イエスアール クレイトン エラストマー 株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着組成物およびそれを用いてなる粘着テープ

(57) 【要約】

【課題】 良好な接着特性を保持しながら、耐熱性が向上し、低粘度を有する粘着組成物を提供すること。

【解決手段】 (イ) カルボキシル基および/または酸無水物基を有する変性共役ジエン系重合体 100 重量部に対し、(ロ) 粘着付与性樹脂 20 ~ 300 重量部、および(ハ) 軟化剤 0 ~ 300 重量部を配合してなる粘着組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(イ) 酸無水物基および/またはカルボキシル基を有する変性共役ジエン系重合体 100重量部に対し、(ロ) 粘着付与性樹脂 20 ~ 300重量部、および(ハ) 軟化剤 0 ~ 300重量部を配合してなる粘着組成物。

【請求項 2】

上記(イ)変性共役ジエン系重合体が、不活性有機溶媒中、共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合し、得られた共役ジエン系重合体にケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物の群から選ばれた少なくとも1種を反応させた後、酸無水物および/または酸ハライドと反応させて製造されたものである請求項1記載の粘着組成物。

【請求項 3】

上記(イ)変性共役ジエン系重合体の酸無水物基およびカルボキシル基の含量が 0.1 ~ 500 mmol/kg である請求項1または2に記載の粘着組成物。

【請求項 4】

上記(イ)変性共役ジエン系重合体が、下記(A)と下記(B)~(C)の重合体ブロックの中から選ばれた1種以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体である請求項1~3いずれかに記載の粘着組成物。

(A) 芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位が 80 重量 % 以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) 共役ジエン重合体ブロック

(C) 芳香族ビニル化合物と共に共役ジエンとのランダム共重合体ブロック

【請求項 5】

(ロ) 粘着付与性樹脂が、クマロン系樹脂、フェノール・テルペン系樹脂、合成ポリテルペン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、水素添加ポリテルペン樹脂、ロジンエステル、および水素添加ロジンの群から選ばれた少なくとも1種である請求項1~4いずれかに記載の粘着組成物。

【請求項 6】

(ハ) 軟化剤が、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、芳香族系プロセスオイル、および流動パラフィンの群から選ばれた少なくとも1種である請求項1~5いずれかに記載の粘着組成物。

【請求項 7】

ホットメルト用である請求項1~6いずれかに記載の粘着組成物。

【請求項 8】

基材テープの少なくとも一方の面に、請求項1~7いずれかに記載の粘着組成物を塗布してなる粘着テープ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、変性共役ジエン系重合体を用いた粘着組成物に関する。さらに詳しくは、耐熱性があり、保持力と接着力のバランスに優れたホットメルト型粘着剤に適した粘着組成物およびそれを用いてなる粘着テープに関するものである。

【背景技術】

【0002】

ブロックコポリマーは、主として該コポリマーが高い凝集力と、相分離および通常の化学的加硫によって形成される架橋結合として作用する物理的結合を形成する能力とを有しているために、多年にわたり接着剤組成物に用いられてきた。特許文献1(米国特許第3,239,478号明細書)に記載されているようなブロックコポリマーは、線状もしくはラジアルもしくは星形のスチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソブレンブロックコ

10

20

30

40

50

ポリマーである。これらのポリマーは、一般に高い凝集力を有しており、良好な接着剤特性を得るべく容易に粘着付与され得る。

【0003】

近年、ホットメルト型の接着剤が、環境汚染、労働環境の観点から広く使用されるようになってきている。ホットメルト型接着剤においては、保持力と粘着性のバランスが重要であり、その対策として特許文献2（特開昭64-81877号公報）、特許文献3（特開昭61-278578号公報）には、トリブロック共重合体とジブロック共重合体よりなる接着剤組成物が開示されている。また、特許文献4（特開昭61-261310号公報）および特許文献5（特開昭63-248817号公報）では、特定の2官能性カップリング剤でカップリングさせて得るブロック共重合体よりなる接着剤組成物が開示されている。10

【0004】

しかしながら、上記に開示されたいずれの方法でも、改良効果は不十分であった。このような改善要求に対して、特許文献6（特公平4-28034号公報）、特許文献7（特開2003-301155号公報、特許文献8（特開2003-213236号公報）、特許文献9（特開2003-301153号公報）には、特定の官能基を付与した末端変性ブロック共重合体よりなる粘着組成物が開示されている。しかしながら、保持力と粘着性のバランス、耐熱性の向上において、なお一層の改善が要望される。一方、末端にカルボキシル基を付与する方法として、一般的にはリビングポリマーのリチウム末端を二酸化炭素と接触することで得られた炭酸塩化物を加水分解する方法があるが、副反応によりカルボキシル基を含まないものがかなり生成する。その改良として、特許文献10（特開昭59-98106号公報）では、リビングポリマーのリチウム末端とエチレンオキシドを接触させ、その後、酸無水物と接触させる方法がある。この方法では、高压ガスであるエチレンオキシドを操作しなければならず、ハンドリング面で制約条件が多く不向きである。20

【0005】

【特許文献1】米国特許第3,239,478号明細書

【特許文献2】特開昭64-81877号公報

【特許文献3】特開昭61-278578号公報

【特許文献4】特開昭61-261310号公報

【特許文献5】特開昭63-248817号公報

【特許文献6】特公平4-28034号公報

【特許文献7】特開2003-301155号公報

【特許文献8】特開2003-213236号公報

【特許文献9】特開2003-301153号公報

【特許文献10】特開昭59-98106号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、保持力と接着力のバランスが良く、耐熱性の向上した低粘度の粘着組成物およびそれを用いてなる粘着テープを提供することにある。40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、（イ）酸無水物基および／またはカルボキシル基を有する変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、（ロ）粘着付与性樹脂20～300重量部、および（ハ）軟化剤0～300重量部を配合してなる粘着組成物に関する。

ここで、上記（イ）変性共役ジエン系重合体は、不活性有機溶媒中、共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合し、得られた共役ジエン系重合体にケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物の群から選ばれた少なくとも1種を反応させた後、酸無水物および／または酸ハライドと反応させて製造さ50

れたものが好ましい。

また、上記(イ)変性共役ジエン系重合体の酸無水物基およびカルボキシル基の含量は、好ましくは0.1~500mmol/kgである。

さらに、上記(イ)変性共役ジエン系重合体は、下記(A)と下記(B)~(C)の重合体ブロックの中から選ばれた1種以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体が好ましい。

(A) 芳香族ビニル化合物が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) 共役ジエン重合体ブロック

(C) 芳香族ビニル化合物と共にジエンとのランダム共重合体ブロック

さらに、(口)粘着付与性樹脂としては、クマロン系樹脂、フェノール・テルペン系樹脂、合成ポリテルペン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、水素添加ポリテルペン樹脂、ロジンエステル、および水素添加ロジンの群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

さらに、(ハ)軟化剤としては、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、芳香族系プロセスオイル、および流動パラフィンの群から選ばれた少なくとも1種が挙げられる。

本発明の粘着組成物の好ましい用途は、ホットメルト用である。

また、本発明の粘着組成物の好ましい用途は、粘着テープである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、酸無水物基および/またはカルボキシル基を有する変性共役ジエン系重合体に、粘着付与性樹脂、さらに必要に応じて軟化剤を配合することにより、保持力、接着力のバランスが良く、耐熱性の向上した低粘度な粘着組成物が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下に、本発明の粘着組成物の実施の形態を具体的に説明する。

本発明の粘着組成物は、(イ)酸無水物基および/またはカルボキシル基を有する変性共役ジエン系重合体100重量部に対し、(口)粘着付与性樹脂20~300重量部、および(ハ)軟化剤0~300重量部含有することを特徴とする。

以下、構成要素ごとにさらに具体的に説明する。

【0010】

(イ)変性共役ジエン系重合体

本発明に用いられる(イ)変性共役ジエン系重合体(以下「(イ)成分」という場合がある)は、不活性有機溶媒中、共役ジエンと芳香族ビニル化合物とを有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として重合し、得られた共役ジエン系重合体に、ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物の群から選ばれた少なくとも1種を反応させた後、酸無水物および/または酸ハライドと反応させることにより容易に得ることができる。

上記「ケトン化合物」としては、その構造に限定はないが、例えばアセトン、ジエチルケトン、n-ブチルエチルケトン、エチルアミルケトン、イソホロン、シクロヘキサン、シクロペニタノン、メチルイソブチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルシクロヘキサン、4-アセトジフェニル、メチルエチルケトン、ベンゾフェノン、シクロヘキシルフェニルケトン、4-メチルベンゾフェノン、4-オクチルベンゾフェノン、プロピオフェノンなどが挙げられる。

上記「エステル化合物」としては、その構造に限定はないが、例えば酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸プロピル、安息香酸メチル、トルイリ酸メチル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、-ブチロラクトンなどが挙げられる。

上記「アルデヒド化合物」としては、その構造に限定はないが、例えばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ブチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フタルアルデヒド、-トリルアルデヒド、o-トルアルデヒド、p-トリルアセトアルデヒド、4-イソプロピルベンズアルデヒド、アルデヒドピリジン、-ナフトアルデ

10

20

30

40

50

ヒド、フルフラールなどが挙げられる。

【0011】

上記「ケトン化合物」、「エステル化合物」および「アルデヒド化合物」の中で、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、ベンズアルデヒド、フルフラールが好ましい。

また、上記「ケトン化合物」、「エステル化合物」および「アルデヒド化合物」の使用量は、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対して、好ましくは、0.1~2倍モル、さらに好ましくは0.5~1.3倍モルである。

【0012】

上記「酸無水物」としては、その構造に限定はないが、例えば無水プロピオン酸、無水ラク酸、無水カプロン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、3-メチル無水フタル酸、4-メチル無水フタル酸、シス-ヘキサヒドロ無水フタル酸、トランス-ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ-4-メチル無水フタル酸、シス-1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸無水物、ピロメリット酸二無水物などが挙げられる。

上記「酸ハライド」としては、その構造に限定はないが、例えばベンゼンジカルボン酸クロライド、フタル酸クロライド、イソフタル酸ジクロライド、トリメリット酸トリクロライドなどが挙げられる。

また、酸無水物と酸ハライドの両方を有する化合物としては、その構造に限定はないが、例えば無水トリメリット酸クロライドなどが挙げられる。

【0013】

上記「酸無水物」および「酸クロライド」の中で、無水フタル酸、ピロメリット酸二無水物、トリメリット酸トリクロライド、無水トリメリット酸クロライドが好ましい。

また、上記「酸無水物」および「酸クロライド」の使用量は、有機アルカリ金属化合物由来の活性点のモル数に対して、好ましくは、0.05~5倍モル、さらに好ましくは0.1~1.5倍モルである。

【0014】

上記「共役ジエン」としては、例えば、1,3-ブタジエン、イソブレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-オクタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、ミルセン、クロロブレンなどが挙げられる。この中で、1,3-ブタジエン、イソブレンが好ましい。

【0015】

上記「芳香族ビニル化合物」としては、例えば、スチレン、tert-ブチルスチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1,1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N,N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。この中で、スチレン、-メチルスチレンおよびp-メチルスチレンが好ましい。なお、この場合、上記「共役ジエン」と上記「芳香族ビニル化合物」と、さらに他の化合物を加えて重合させてもよい。

【0016】

重合開始剤である上記「有機アルカリ金属化合物」としては、有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物などが挙げられ、特に有機リチウム化合物が好ましい。有機アルカリ金属化合物の使用量については特に限定はなく、必要に応じて種々の量を使用できるが、通常はモノマー100重量部あたり0.02~1.5重量部の量で、好ましくは0.03~5重量部の量で用いられる。

【0017】

また、不活性有機溶媒としては、脂肪族、脂環式、アルキル置換脂環式、芳香族およびアルキル置換芳香族の炭化水素、エーテルおよびそれらの混合物が挙げられる。具体的には、脂肪族炭化水素（例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなど）、脂環式炭化水素（例えば、シクロヘキサン、シクロヘプタンなど）、アルキル置換

10

20

30

40

50

脂環式炭化水素（例えば、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘプタンなど）、芳香族炭化水素（例えば、ベンゼン）、アルキル置換芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレンなど）、ならびにエーテル（例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテルなど）が含まれる。

【0018】

得られる共役ジエン系重合体中の酸無水物基およびカルボキシル基の含量は、通常、0.1～500mmol/kg、好ましくは、1.0～300mmol/kg、さらに好ましくは、3.0～100mmol/kgである。

【0019】

ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物の群から選ばれた少なくとも1種と反応させる共役ジエン系重合体は、共役ジエンを重合したものであればよいが、得られる組成物の物性および成形加工性の点から、以下の(A)と(B)～(C)の重合体ブロックの中から選ばれた1種以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体が好ましい。

(A) 芳香族ビニル化合物に由来する繰り返し単位が80重量%以上である芳香族ビニル化合物重合体ブロック

(B) 共役ジエン重合体ブロック

(C) 芳香族ビニル化合物と共にジエンのランダム共重合体ブロック

【0020】

また、上記「共役ジエン系重合体」における上記「共役ジエン」および上記「芳香族ビニル化合物」の組成比については特に限定はないが、通常、共役ジエン5～95重量%と芳香族ビニル化合物95～5重量%、好ましくは10～95重量%と90～5重量%、さらに好ましくは共役ジエン30～92重量%と芳香族ビニル化合物70～8重量%（ただし、共役ジエン+芳香族ビニル化合物=100重量%）の範囲とすることができます。

上記「共役ジエン系重合体」の共役ジエンのビニル結合含量は、80重量%未満、好ましくは3～60重量%、さらに好ましくは5～55重量%である。

ビニル結合含量を調節するのに、通常、エーテル類、第3級アミン類、アルカリ金属アルコキシドなどの極性化合物を使用することができる。

例えば、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールエチルプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシベンゼン、トリエチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、カリウム-tert-アミルオキシド、カリウム-tert-ブチルオキシドなどが挙げられ、これらの化合物は単独または2種以上の混合物として使用できる。かかる極性化合物の使用量は、有機リチウム化合物1モルに対して、300モル以下、好ましくは0～100モルである。

【0021】

上記(C)のランダム共重合体ブロックにおいては、芳香族ビニル化合物含量が連続的に一分子中で変化するいわゆるテーパータイプも含まれて良い。また、上記「(A)と(B)～(C)の重合体ブロックの中から選ばれた1以上の重合体ブロックを含むブロック共重合体」の例としては、(A)-(B)、(A)-(C)、[(A)-(B)]_xY、[(A)-(C)]_xY、(A)-(B)-(A)、(A)-(C)-(A)、[(A)-(B)-(C)]_xY、[(A)-(C)-(A)]_xY、(A)-(B)-(A)-(B)、(B)-(A)-(B)-(A)、(A)-(C)-(A)-(C)などが挙げられる（ただし、xは2～8の整数であり、Yはカップリング剤の残基である）。

ペレット形状にする場合は、変性共役ジエン系重合体の外側のブロック成分として少なくとも1つ以上の(A)重合体ブロックを含むことが好ましい。

【0022】

本発明に用いられる(イ)変性共役ジエン系重合体の製造には、必要に応じてカップリング剤が使用でき、該カップリング剤としては、例えば、ハロゲン化合物、エポキシ化合

10

20

30

40

50

物、カルボニル化合物、ポリビニル化合物などが挙げられ、具体的には、例えばメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、ジブロモエタン、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、ジビニルベンゼン、テトラクロロ錫、ブチルトリクロロ錫、テトラクロロゲルマニウム、ビス(トリクロロシリル)エタン、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジメチル、ジメチルテレフタル酸、ジエチルテレフタル酸、ポリイソシアネートなどが挙げられる。

【0023】

得られた変性共役ジエン系重合体は、必要に応じて触媒の残渣を除去し、またはフェノール系またはアミン系の老化防止剤を添加し、その後、変性共役ジエン系重合体溶液から変性共役ジエン系重合体を単離する。変性共役ジエン系重合体の単離は、例えば、変性共役ジエン系重合体溶液にアセトンまたはアルコールなどを加えて沈殿させる方法、変性共役ジエン系重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し溶媒を蒸留除去する方法、変性共役ジエン系重合体溶液をベント付押し出し機にて溶媒を蒸留除去する方法などにより行うことができる。

10

本発明の酸無水物基および/またはカルボキシル基を有する変性共役ジエン系重合体の分子量は特に限定されないが、GPC法におけるポリスチレン換算による重量平均分子量で3万~200万、好ましくは4万~100万、さらに好ましくは5万~50万である。

【0024】

(口) 粘着付与性樹脂

20

一般に、ポリマー100重量部当たり20~300重量部の範囲で、粘着付与性樹脂を添加するのが慣用的である。粘着性付与樹脂の種類は特に限定はなく、クマロン・インデン樹脂などのクマロン系樹脂、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂やテルペン・フェノール樹脂、ポリテルペン樹脂などのフェノール・テルペン系樹脂、合成ポリテルペン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、脂肪族系環状炭化水素樹脂、水素添加炭化水素樹脂、水素添加ポリテルペン樹脂、ロジンエステル、水素添加ロジンなどの公知の粘着付与性樹脂が挙げられ、これらの粘着付与性樹脂は単独で使用しても良く、また2種類以上混合して使用しても良い。

粘着付与性樹脂の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)に記載されたものが使用できる。

30

使用される粘着付与性樹脂の量は、(イ)変性共役ジエン系重合体100重量部当たり20~300重量部(phr)、好ましくは20~200phr、さらに好ましくは20~180phr、最も好ましくは30~150phrの範囲である。

(口)粘着性付与樹脂は、主としてそれぞれの粘着組成物に用いられる特定のポリマーに応じて選択される。

30

【0025】

(ハ) 軟化剤

40

また、本発明の粘着組成物は、加工性向上、粘着性向上のため公知の軟化剤を用いることができる。軟化剤としては特に限定はなく、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、芳香族系プロセスオイル、流動パラフィンなどを公知の軟化剤が挙げられ、これらの軟化剤は単独で使用しても良く、また2種類以上混合して使用しても良い。軟化剤の具体例としては、「ゴム・プラスチック配合薬品」(ラバーダイジェスト社編)に記載されたものが使用できる。

使用される(ハ)軟化剤の量は、(イ)変性共役ジエン系重合体100重量部当たり0~300重量部(phr)、好ましくは10~250phr、さらに好ましくは20~250phr、最も好ましくは20~200phrの範囲である。

軟化剤は、主としてそれぞれの粘着組成物に用いられる特定のポリマーに応じて選択される。

【0026】

本発明の粘着組成物は、必要に応じて、従来公知の方法により、硫黄架橋、過酸化物架

50

橋、電子線架橋、紫外線架橋、放射線架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋などによって架橋されたものであってもよい。

【0027】

<粘着組成物の製造方法>

本発明の粘着組成物の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、各種押出機、バンバリーミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混練機、およびそれらを組み合わせた混練機により溶融混練する方法、また射出成形機でドライブレンドする方法などを挙げることができる。

【0028】

本発明の粘着組成物は、(イ)～(ロ)成分、あるいはこれに加えて、(ハ)成分を一括して混合してもよく、任意の成分、例えば(イ)と(ロ)をあらかじめ予備混合したのち、残りの成分を混合してもよい。

【0029】

なお、本発明の粘着組成物は、成形体への塗布時の粘度や、塗布の膜厚などをコントロールするために、溶剤で希釈して使用してもよい。希釈に用いる溶剤としては、n-ヘプタン、n-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素；シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジシクロヘキサノン、ジシクロヘキシルエーテル、ヘキシルメチルエーテルなどのエーテル類；イソプロパノール、イソブタノールなどのアルコール；酢酸エチル、酢酸シクロヘキサノンなどのエステル類；などが挙げられる。これらの中でも、変性共役ジエン系重合体の溶解性、溶剤の揮発性などの観点から、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素、およびケトン類が好ましい。これらの溶剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて使用してもよい。混合比率、希釈倍率などは、基材の種類、複合方法、作業性、塗膜膜厚などに応じて適宜選択する。

【0030】

本発明の粘着組成物は、従来公知の方法、例えば、押出成形、射出成形、二色射出成形、サンドイッチ成形、中空成形、圧縮成形、真空成形、回転成形、パウダースラッシュ成形、蒸気発泡成形、積層成形、カレンダー成形、ブロー成形などによって、実用上有用な成形品に加工することができる。また、必要に応じて、発泡、粉末、延伸、接着、印刷、塗装、メッキなどの加工を施してもよい。

【0031】

また、本発明の粘着組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば、老化防止剤、熱安定剤、耐候剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤；防菌・防かび剤；分散剤；軟化剤；可塑剤；発泡剤；発泡助剤；酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤；フェライトなどの金属粉末；ガラス纖維；金属纖維などの無機纖維；炭素纖維、アラミド纖維などの高強力纖維；ポリエステル、ポリアミド、セルロースなどの通常の有機系纖維、チタン酸カリウムウィスカーなどの無機ウィスカー；ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エボ粉、コットンフロック、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤またはこれらの混合物；ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉などの充填剤；低分子量ポリマーなどを配合してもよい。

また、本発明の粘着組成物には、本発明の目的の達成を損なわない程度にゴム質重合体、熱可塑性樹脂などを適宜配合してもよい。

【0032】

さらに、本発明の粘着組成物には、上記添加剤の他に、硬化剤を含有させてもよい。硬化剤としては、酸無水物基やカルボキシル基と反応し得る官能基を2個以上有する化合物が好適で、例えば、ポリエボキシ化合物、ポリエステルポリオール、ポリヒドロキシポリオレフィンなどのポリヒドロキシル化合物が挙げられる。硬化剤の配合量は特に限定され

10

20

30

40

50

ないが、通常、変性共役ジエン系重合体 100 重量部に対して 5 ~ 100 重量部、好ましくは 10 ~ 50 重量部である。

【0033】

本発明の粘着組成物は、基材テープの少なくとも一方の面に、本発明の粘着組成物を塗布して粘着テープとして用いられる。粘着テープとして使用する場合、基材テープとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタンなどの合成繊維からなる布帛テープの片面または両面、紙からなるクラフトテープの片面または両面、あるいは、配向ポリプロピレン(OPP)からなるOPPテープの片面に、目付で、通常、1 ~ 1,000 g / m²、好ましくは 10 ~ 500 g / m² の量を塗工することにより用いることができる。塗工方法としては、溶剤型塗工法、ホットメルト型塗工法、カレンダー型塗工法を主に用いられる。

また、粘着組成物の層の厚みは、接着する成形体の形状などにより適宜に選択すればよいが、通常、0.5 μm ~ 1 mm、好ましくは 1 μm ~ 100 μm 程度である。

【実施例】

【0034】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、実施例、比較例中の部および%は、特に断らない限り重量基準である。

また、各種の測定は下記の方法に拠った。

【0035】

(i) ビニル結合(1,2-結合および3,4-結合)含量

赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

(ii) 結合スチレン含量

赤外吸収スペクトル法により、検量線を作成し求めた。

(iii) 重量平均分子量

ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー社製、HLC-8120)を用いてポリスチレン換算で求めた。

(iv) カルボキシル基および酸無水物基含量(mmol/kg)

Macromol. Synth., 4, 9(1972)記載の滴定法により求めた。すなわち、変性共役ジエン系重合体を精製後、有機溶剤に溶解し、指示薬としてフェノールフタレンを用い、メタノール性水酸化カリウム溶液を滴定することにより求めた。

【0036】

<変性共役ジエン系重合体の製造>

以下に記載の1) ~ 5)の方法により、変性共役ジエン系重合体を製造した。

1) 変性共役ジエン系重合体(イ-1) ~ (イ-6)の製造

窒素置換された内容積 100 リットルの反応容器に、シクロヘキサン 50 kg、スチレン 0.75 kg および sec-ブチルリチウム 6.5 g を加え、重合開始温度 50 にて1段目重合し、反応完結後、温度を 80 としてイソブレン 8.5 kg をゆっくり添加して等温にて2段目重合した。30分後、スチレン 0.75 kg を添加し3段目重合した。反応完結後、ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物から選ばれた1種として、ベンズアルデヒドをリビングリチウムの橙色が無色になるまで添加し、10.2 g 必要であった。その後、無水フタル酸 14.2 g 添加した。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(イ-1)を得た。このブロック重合体はビニル結合を 6 % 含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約 17 万、カルボキシル基および酸無水物基含量は 5.5 mmol/kg であった。

重合体(イ-1)に準じて、ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物から選ばれた少なくとも1種として表1に示すような化合物を使用し、重合体(イ-2) ~ (イ-3)を得た。

重合体(イ-1)に準じて、酸無水物および/または酸ハライドとして表2に示すよう

10

20

30

40

50

な化合物を使用し、重合体(イ-4)～(イ-6)を得た。

なお、重合体(ヒ-1)は、ベンズアルデヒド、無水フタル酸を使用しない以外は、重合体(イ-1)に準じて重合して得た未変性共役ジエン系重合体である。

【0037】

2) 変性共役ジエン系重合体(イ-7)～(イ-10)の製造

窒素置換された内容積 100リットルの反応容器に、シクロヘキサン 50kg、スチレン 0.75kg、エチレングリコールジエチルエーテル 12.0g および sec - プチルリチウム 6.5g を加え、重合開始温度 50 にて1段目重合し、反応完結後、温度を 80 としてイソブレン 8.5kg をゆっくり添加して等温にて2段目重合した。30分後、スチレン 0.75kg を添加し3段目重合した。反応完結後、ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物から選ばれた少なくとも1種として、ベンズアルデヒドをリビングリチウムの橙色が無色になるまで添加し、10.2g 必要であった。その後、無水トリメリト酸クロライド 21.2g 添加した。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(イ-7)を得た。このブロック重合体はビニル結合を30%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約17万、カルボキシル基および酸無水物基含量は 10.5mmol/kg であった。

重合体(イ-7)に準じて、表3に示すような変性共役ジエン系重合体になるようにビニル調節剤であるエチレングリコールジエチルエーテル、単量体量などを変化させて重合体(イ-8)～(イ-10)を得た。

【0038】

3) 変性共役ジエン系重合体(イ-11)の製造

窒素置換された内容積 100リットルの反応容器に、シクロヘキサン 50kg、スチレン 0.75kg および sec - プチルリチウム 6.5g を加え、重合開始温度 50 にて重合した。反応完結後、温度を 80 としてスチレン 1.0kg、イソブレン 7.5kg をゆっくり添加して等温にて2段目重合した。30分後、スチレン 0.75kg を添加し3段目重合した。反応完結後、ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物から選ばれた1種として、ベンズアルデヒドをリビングリチウムの橙色が無色になるまで添加し、10.2g 必要であった。その後、無水トリメリト酸クロライド 21.2g 添加した。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、重合体(イ-11)を得た。このブロック重合体は、ビニル結合を6%含有し、GPCで測定した重量平均分子量は約17万、カルボキシル基および酸無水物基含量は 11.6mmol/kg であった。

なお、重合体(ヒ-2)は、ベンズアルデヒド、無水トリメリト酸クロライドを使用しない以外は、重合体(イ-11)に準じて重合して得た未変性共役ジエン系重合体である。

【0039】

4) 変性共役ジエン系重合体(イ-12)の製造

窒素置換された内容積 100リットルの反応容器に、シクロヘキサン 50kg、1,3-ブタジエン 1.0kg および sec - プチルリチウム 6.5g を加え、重合開始温度 80 にて1段目重合し、反応完結後、温度を 50 としてスチレン 0.75kg を添加して断熱にて2段目重合した。30分後、温度を 60 とし、エチレングリコールジエチルエーテル 12.0g 添加後、イソブレン 7.5kg をゆっくり添加して3段目等温重合した。反応完結後、50 としてスチレン 0.75kg を添加して断熱にて4段目重合した。反応完結後、ケトン化合物、エステル化合物およびアルデヒド化合物から選ばれた少なくとも1種として、ベンズアルデヒドをリビングリチウムの橙色が無色になるまで添加し、10.2g 必要であった。その後、無水トリメリト酸クロライド 21.2g 添加した。反応後、反応溶液を常温、常圧に戻して反応容器より抜き出し、次いで、反応溶液を水中に攪拌投入して溶媒を水蒸気蒸留除去することによって、表4に示すビ

10

20

30

40

50

ニル結合を有する重合体(イ-12)を得た。このブロック重合体は、GPCで測定した重量平均分子量は約17万、カルボキシル基および酸無水物基含量は10.4mmol/kgであった。

また、重合体(ヒ-3)は、ベンズアルデヒド、および無水トリメリト酸クロライドを使用しない以外は、重合体(イ-12)に準じて重合して得た未変性共役ジエン系重合体である。

【0040】

5) 変性共役ジエン系重合体(イ-13)～(イ-14)の製造

上記重合体(イ-1)に準じて、酸無水物および/または酸ハライドとして表5に示すような化合物を使用し、sec-ブチルリチウムを变量することで、表5に示す変性共役ジエン系重合体(イ-13)、(イ-14)を得た。
10

また、重合体(ヒ-4)は、ベンズアルデヒド、無水トリメリト酸クロライドを使用しない以外は、重合体(イ-13)に準じて重合して得た未変性共役ジエン系重合体である。

さらに、重合体(ヒ-5)は、ベンズアルデヒド、無水トリメリト酸クロライドを使用しない以外は、重合体(イ-14)に準じて重合して得た未変性共役ジエン系重合体である。

【0041】

【表1】

製造番号	イ-1	イ-2	イ-3	ヒ-1
重合体の構造	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A
ケトン化合物、エステル化合物またはアルデヒド化合物	(a)	(b)	(c)	—
酸無水物または酸ハライド	(d)	(d)	(d)	—
酸無水物基およびカルボキシル基含量 (mmol/kg)	5.5	5.7	4.9	—
(B) のビニル結合含量 (%)	6	6	6	6
スチレン含量 (%)	15	15	15	15
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	17	16.5	17	16.5

20

30

【0042】

- (a) ベンズアルデヒド
- (b) ベンゾフェノン
- (c) フルフラール
- (d) 無水フタル酸

【0043】

【表2】

製造番号	イ-4	イ-5	イ-6
重合体の構造	A-B-A	A-B-A	A-B-A
ケトン化合物、エステル化合物またはアルデヒド化合物	(a)	(a)	(a)
酸無水物または酸ハライド	(e)	(f)	(g)
酸無水物基およびカルボキシル基含量 (mmol/kg)	15.0	4.5	10.5
(B) のビニル結合含量 (%)	6	6	6
スチレン含量 (%)	15	15	15
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	17	16.5	17

10

20

30

40

50

【0044】

- (a) ベンズアルデヒド
- (e) ピロメリット酸二無水物
- (f) フタル酸クロライド
- (g) 無水トリメリット酸クロライド

【0045】

【表3】

製造番号	イ-7	イ-8	イ-9	イ-10
重合体の構造	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A
ケトン化合物、エステル化合物またはアルデヒド化合物	(a)	(a)	(a)	(a)
酸無水物または酸ハライド	(g)	(g)	(g)	(g)
酸無水物基およびカルボキシル基含量 (mmol/kg)	10.5	10.0	11.8	11.4
(B) のビニル結合含量 (%)	30	50	6	6
スチレン含量 (%)	15	15	30	45
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	17	16.5	15.5	15

【0046】

- (a) ベンズアルデヒド
- (g) 無水トリメリット酸クロライド

【0047】

【表4】

製造番号	イ-11	ヒ-2	イ-12	ヒ-3
重合体の構造	A-C-A	A-C-A	B-A-B-A	B-A-B-A
ケトン化合物、エステル化合物またはアルデヒド化合物	(a)	—	(a)	—
酸無水物または酸ハライド	(g)	—	(g)	—
酸無水物基およびカルボキシル基含量 (mmol/kg)	11.6	—	10.4	—
一段目(B)のビニル結合含量 (%)	—	—	12	12
二段目(B)のビニル結合含量 (%)	—	—	50	50
(C)のビニル結合含量 (%)	6	6	—	—
スチレン含量 (%)	25	25	15	15
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	15.5	15	16.5	20

【0048】

(a) ベンズアルデヒド

(g) 無水トリメリト酸クロライド

【0049】

【表5】

製造番号	イ-13	イ-14	ヒ-4	ヒ-5
重合体の構造	A-B-A	A-B-A	A-B-A	A-B-A
ケトン化合物、エステル化合物またはアルデヒド化合物	(a)	(a)	—	—
酸無水物または酸ハライド	(g)	(d)	—	—
酸無水物基およびカルボキシル基含量 (mmol/kg)	22.5	2.5	—	—
(B)のビニル結合含量 (%)	6	6	6	6
スチレン含量 (%)	15	15	15	15
重量平均分子量 ($\times 10^4$)	8	35	8	35

【0050】

(a) ベンズアルデヒド

(d) 無水フタル酸

(g) 無水トリメリト酸クロライド

【0051】

<各種成分>

実施例および比較例において用いた各種の成分は、以下のとおりである。

(変性)共役ジエン系重合体

表1～表5に示す構造を有する(変性)水添共役ジエン系重合体(イ-1)～(イ-14)、(ヒ-1)～(ヒ-5)

粘着付与性樹脂

(ロ-1)：ヤスハラケミカル社製、クリアロンP105(水素添加テルペン樹脂)

(ロ-2)：荒川化学工業社製、アルコンM100(水素添加炭化水素樹脂)

軟化剤

(ハ-1)：出光興産社製、PW90(パラフィン系プロセスオイル)

(ハ-2)：出光興産社製、PW380(パラフィン系プロセスオイル)

【0052】

10

20

30

40

50

< 物性評価 >

(1) 流動性

HAAKE回転粘度計ロトビスコRV-20を用いて、160、ずり速度 200 s^{-1} で溶融粘度を測定し流動性の指標とした。数値が低いほど優れている。

(2) 粘着力

JIS Z 0237に準拠した。180 引き剥がし法を用い、基材にはSUS板およびPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムの2種類において実施した。数値が高いほど優れている。

(3) タック

転球法ボールタックであるPSTC #6法(傾斜板上から鋼球を転がし、水平に置かれた試験片の粘着面の上を走る鋼球の距離によってタックを評価する)を用いた。数値が小さいほど優れている。

(4) 耐熱保持力

接着面積 $25 \times 25\text{ mm}$ 、荷重 0.7 kgf を保持させ温度を23から0.37/ min に上昇させて荷重が落下したときの温度で測定した。温度が高いほど耐熱保持力に優れている。

【0053】

実施例1

(イ) 成分として(イ-1)を100部、(ロ)成分として(ロ-1)を100部、(ハ)成分として(ハ-1)を30部、および酸化防止剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガノックス(Irganox)1010を2部とを160に設定した東洋精機社製、ラボプラストミルを用いて80rpmで10分溶融混練りしたサンプルを用いて上記記載の方法により物性評価を行った。結果を表5に示す。

【0054】

実施例2~20、比較例1~5

表6~表10に示す配合処方を用い、実施例1と同様に試験片を作製し、物性評価を行った。結果を以下の表6~表10に示す。

【0055】

【表6】

実施例番号	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
配合処方						
(イ) 成分：製造番号 部	イ-1 100	イ-2 100	イ-3 100	イ-4 100	イ-5 100	イ-6 100
(ロ) 成分：種類 部	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100
(ハ) 成分：種類 部	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30
Irganox 1010	2	2	2	2	2	2
流動性 (cPs)	14000	17000	11500	17500	15500	15500
粘着力SUS板(kgf)	2.4	2.2	1.9	2.4	2.2	2.2
粘着力PETフィルム(kgf)	1.5	1.6	1.4	1.7	1.6	1.6
タック(cm)	2.1	2.2	1.6	1.8	2.1	2.0
耐熱保持力(℃)	118	118	117	119	117	116

10

20

30

40

50

【0056】

【表7】

実施例番号	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
配合処方						
(イ) 成分：製造番号 部	イ-7 100	イ-8 100	イ-9 100	イ-10 100	イ-11 100	イ-12 100
(ロ) 成分：種類 部	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100
(ハ) 成分：種類 部	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30
Irganox 1010	2	2	2	2	2	2
流動性 (cPs)	15500	17500	15500	16000	15500	18500
粘着力 SUS 板 (kgf)	2.5	2.2	2.2	2.1	2.2	2.4
粘着力 PET フィルム (kgf)	1.6	1.7	1.6	1.7	1.6	1.8
タック (cm)	2.5	2.6	2.3	2.6	2.4	2.3
耐熱保持力 (℃)	119	119	118	117	115	116

【0057】

【表8】

実施例番号	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
配合処方						
(イ) 成分：製造番号 部	イ-1 100	イ-1 100	イ-1 100	イ-9 100	イ-9 100	イ-9 100
(ロ) 成分：種類 部	ロ-2 200	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 200	ロ-1 100	ロ-2 100
(ハ) 成分：種類 部	ハ-1 30	ハ-1 0	ハ-1 30	ハ-1 50	ハ-1 200	ハ-2 30
Irganox 1010	2	2	2	2	2	2
流動性 (cPs)	9000	14500	8500	12000	10500	15500
粘着力 SUS 板 (kgf)	1.9	2.4	1.6	1.9	1.6	2.3
粘着力 PET フィルム (kgf)	1.4	1.9	1.4	1.3	1.3	1.9
タック (cm)	1.9	2.0	2.2	2.2	2.1	1.9
耐熱保持力 (℃)	113	119	112	113	111	117

10

20

30

40

50

【0058】

【表9】

実施例番号	実施例19	実施例20
配合処方		
(イ) 成分：製造番号 部	イ-13 100	イ-14 100
(ロ) 成分：種類 部	ロ-2 50	ロ-1 100
(ハ) 成分：種類 部	ハ-1 10	ハ-1 60
Irganox 1010	2	2
流動性 (cPs)	14000	16000
粘着力 SUS板 (kgf)	2.5	2.0
粘着力 PETフィルム(kgf)	1.4	1.5
タック(cm)	1.9	2.0
耐熱保持力 (°C)	118	121

10

20

30

【0059】

【表10】

実施例番号	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合処方					
(イ) 成分：製造番号 部	ヒ-1 100	ヒ-2 100	ヒ-3 100	ヒ-4 100	ヒ-5 100
(ロ) 成分：種類 部	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 100	ロ-1 50	ロ-1 100
(ハ) 成分：種類 部	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 30	ハ-1 10	ハ-1 60
Irganox 1010	2	2	2	2	2
流動性 (cPs)	16000	22000	15500	13500	16000
粘着力 SUS板 (kgf)	1.2	1.5	1.0	0.9	0.8
粘着力 PETフィルム(kgf)	0.7	0.8	0.5	0.4	0.5
タック(cm)	3.3	2.1	2.2	2.0	2.0
耐熱保持力 (°C)	98	103	101	102	104

【0060】

表5～表9より、本発明の組成物である実施例1～20では、流動性が18,500cPs以下、粘着力SUS板が1.6kgf以上、耐熱保持力が111以上であり、物性のバランスの取れた粘着組成物であることが判る。

これに対し、表10より、本発明の変性共役ジエン系重合体ではない未変性重合体を用いた比較例1～5では、粘着力、耐熱保持力に劣るなど、物性のバランスの取れていない粘着組成物であることが判る。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明の粘着組成物は、自動車内装材用、衛材用、電気・電子部品用、繊維用、建築材用などの用途に有用であり、特にパッケージテープ、クラフトテープ、セロハンテープ、布粘着テープ、ポリプロピレン粘着テープ、結束用粘着テープ、紙オムツや生理用品のア

40

50

サンプル用のテープ、プロテクトフィルム、マスキングテープ、使い捨てカイロ用粘着テープ、野菜結束テープ、ごみ取りテープ、ラベル・シール用、電磁波シールド用、光学用などの粘着テープ類、自動車カーペット貼り合わせ用、ダイシングフィルム、マーキングフィルム、などのホットメルト用接着剤として用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 鳥居 政俊

東京都港区三田3丁目13番16号 ジェイエスアール クレイトン エラストマー株式会社内

(72)発明者 宮地 巧

東京都港区三田3丁目13番16号 ジェイエスアール クレイトン エラストマー株式会社内

F ターム(参考) 4J004 AA04 AA05 AA06 AA17 AB01 AB03 CA04 CA06 CB01 CB02

CD07 EA05

4J040 BA172 BA202 DK012 DM011 DN032 GA07 GA12 JA09 JB01 JB09

KA26 KA31 QA01