

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4253917号
(P4253917)

(45) 発行日 平成21年4月15日(2009.4.15)

(24) 登録日 平成21年2月6日(2009.2.6)

(51) Int. Cl. F 1
C 0 9 J 1 0 9 / 0 6 (2006.01) C 0 9 J 1 0 9 / 0 6
C 0 9 J 7 / 0 2 (2006.01) C 0 9 J 7 / 0 2 Z
C 0 9 J 1 9 3 / 0 4 (2006.01) C 0 9 J 1 9 3 / 0 4

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-121639	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成11年4月28日(1999.4.28)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2000-313862(P2000-313862A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成12年11月14日(2000.11.14)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成16年12月1日(2004.12.1)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	市原 伸一 愛知県小牧市新町2-152 メゾンテラ ニシ102
		(72) 発明者	山田 昭洋 愛知県小牧市中央3-226 メリー50 1
		(72) 発明者	田辺 弘介 愛知県小牧市郷中1-140 ウイングコ ート201

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 粘着剤組成物及び粘着シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

S I Sブロックコポリマー100重量部と、粘着付与樹脂60～200重量部を必須成分として含有する粘着剤において、該S I Sブロックコポリマー中のジブロック量が30～80重量%であり、該粘着付与樹脂がC5系石油樹脂を含み、且つ、水酸基価が25以下であるロジン系樹脂を含むことを特徴とする粘着剤組成物。

【請求項2】

粘着付与樹脂量の10～30重量%が常温で液状の粘着付与樹脂及び/又は軟化剤である請求項1に記載の粘着剤組成物。

【請求項3】

支持体の少なくとも片面に請求項1又は2に記載の粘着剤が設けられていることを特徴とする粘着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、天然ゴム、クロロブレンゴム、EPT(エチレン-プロピレン-ターポリマー)ゴム等のゴム類や、オレフィン系、スチレン系、塩ビ系、ウレタン系等の熱可塑性エラストマー類からなる成形品を接着するために用いる粘着剤及び粘着シート類に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゴムや熱可塑性エラストマーの成形品（以下ゴム等の成形品）は、自動車用部材、家電、OA機器用部材の他、各種工業用製品に多く使われている。ところが、ゴム等の成形品は、一般に、各種充填剤、加硫剤、油分、可塑剤等が配合されていたり、成形品を加硫する場合には、プレス金型から容易に型離れさせるためにシリコンオイル等の離型剤等が成形品の表面に付着しているため、成形品への接着強度が低い。又、ゴム等の成形品をテープ類で曲面に貼り付ける場合などは、成形品の弾性が高いため、接着性の悪さから剥がれ易いという問題があった。

【0003】

従って、これまでは被着体としてのゴム等の成形品の表面をバフ研磨、溶剤洗浄、プライマー塗工の順で処理し、粘着シート類を貼合せ被着体に貼り付ける方法が取られていた。しかしプライマーや溶剤を使用するため作業環境が悪く、かつ作業工程も複雑であり、バフ研磨のばらつきにより接着性がばらつくといった問題があった。

10

【0004】

これらの問題を解決するために、特開平5-78634号公報では、ポリイソブチレン等からなる高分子量ゴム質ポリマーに対し、中分子量の液状ないし半液状のゴムと低分子量の粘着付与剤及びノ又は軟化剤を加えるとともに、ゲル分率を10~40%に設定した粘着剤及び粘着シートが、EPTゴム等にバフ研磨等の処理をしなくとも十分な接着力を発揮すると開示されている。しかし、この粘着シートは、粘着剤配合時のすねり工程や粘着剤を基材上に塗工した後に、高温で長時間の加硫熟成が必要であり、また加硫剤や加硫促進剤に過酸化物系の化合物やチウラム系化合物を使用するため取扱い及び安全上問題が多い。

20

【0005】

また、従来、SISブロックコポリマーを主体とした粘着剤は、様々な用途で使用されている。しかしながら、ゴム等の成形品が使用される自動車、家電、OA機器等の各種工業用途では、高温高湿下での保存安定性や使用時の耐久性が必要とされ、このようなSISブロックコポリマーを主体とした粘着剤では、高温高湿下で使用された場合、劣化が起こり易く安定性や耐久性が悪いという問題があった。

【0006】

更に、ゴム等の成形品は、一般に、各種充填剤、加硫剤、油分、可塑剤等が配合されており、経時的（特に高温高湿下）にブリード成分による表面の光沢（てかり）や、べとつき感が生じるという問題があった。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記事情に鑑み、被着体であるゴム等の成形品に対するバフ研磨工程を省略でき、かつ、粘着剤に対するすねり工程、高温加硫工程が不要で安全上問題のある過酸化物等を含まなくとも、十分な凝集力、接着強度を発揮でき、高温高湿下でも劣化が少ないほか、ゴム等の成形品の経時的な表面光沢を改善する粘着剤及び粘着シート類を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、特定のジブロック量を持つSISブロックコポリマーと特定の粘着付与樹脂からなる粘着剤が、安全上問題の多い過酸化物等を含まず、すねり工程や高温での長時間加硫の必要がなく、且つ、被着体に対するバフ研磨等の処理を施さなくとも十分な接着強度を発揮でき、高温高湿下での劣化を抑制し得ることを見だし本発明を完成するに至った。

40

【0009】

即ち、本発明の第一の構成は、SISブロックコポリマー100重量部と、粘着付与樹脂60~200重量部を必須成分として含有する粘着剤において、該SISブロックコポリマー中のジブロック量が30~80重量%であり、該粘着付与樹脂がC5石油系樹脂を含み、且つ、C5石油樹脂以外の粘着付与樹脂の水酸基価が25以下であることを特徴とす

50

る粘着剤組成物である。

【0010】

又、本発明の構成は、前記した粘着付与樹脂量の10～30重量%が常温で液状の粘着付与樹脂及び/又は軟化剤であることを特徴とする粘着剤組成物である。

【0011】

又、本発明の構成は、前記した水酸基価が25以下である粘着付与樹脂がロジン系樹脂であることを特徴とする粘着剤組成物である。

【0012】

更に、本発明の第二の構成は、支持体の少なくとも片面に前記した粘着剤を設けたことを特徴とする粘着シート類である。

10

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に使用するSISブロックコポリマーは、ジブロック量が30～80重量%であること以外が特に限定されるものではない。ジブロック量が30重量%未満では、ゴム等の成形品に対し十分な接着強度が得られない。80重量%を越えると粘着剤の凝集力が著しく低下する。SISブロックコポリマーの分子量は、1万～80万の範囲にあることが好ましく、より好ましくは3万～50万の範囲にあるのが良い。1万未満では粘着剤の凝集力が著しく低下する。一方、80万を越えるとゴム等の成形品に対し濡れが減少し十分な接着強度が得られない。

【0014】

20

本発明に使用するC5石油系樹脂は、一般にナフサの分解で得られるC5留分よりイソブレン及びシクロペンタジエンを抽出分離した残りを重合した樹脂であるが、例えば、エスコレッツ1202、1304、1401(トーネックス製)、ウイングタック95(グッドイヤー製)、クイントンK100、R100、F100(日本ゼオン製)、ピコタック95、ピコパール100(理化ハーキュレス製)等が挙げられる。

【0015】

本発明に使用するC5石油系樹脂以外の粘着付与樹脂としては、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂、テルペン-フェノール樹脂、スチレン系樹脂、クマロン-インデン樹脂、キシレン樹脂、フェノール樹脂、C5以外の石油樹脂(芳香族系、脂環族系等)が挙げられる。好ましくはロジン系樹脂が挙げられる。これらの粘着付与樹脂の水酸基価が25を超える場合は、高温高湿下で劣化し易くSISブロックコポリマーの主鎖切断を引き起こすため、接着強度が低下し、耐熱保持力が悪化する。

30

【0016】

本発明に使用する粘着付与樹脂の総量が60重量部未満の場合は、ゴム等の成形品への接着強度が低下し、耐湿劣化後の接着性も低下する。総量が200重量部を越える場合は、耐熱保持力が低下する。

【0017】

本発明に使用する液状の粘着付与樹脂及び/又は軟化剤は、例えば、室温で液状の上記粘着付与樹脂や、プロセスオイル、ポリエステル系可塑剤、ポリブテン等の低分子量の液状ゴムが挙げられる。粘着付与樹脂総量に占める液状粘着付与樹脂及び/又は軟化剤の割合は、好ましくは10～30重量%である。10重量%未満ではゴム等の成形品への濡れ性が悪くなり接着強度が低下するほか、30重量%を越えると凝集力が悪くなり、耐反発性においても多少浮きが生じる。

40

【0018】

本発明においては、他のポリマー成分や、架橋剤が使用出来る。また粘着剤で一般に用いられる各種添加剤、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、充填剤、顔料、増粘剤等を、接着強度を低下しない範囲で使用することが出来る。このようにして調整される本発明の合成ゴム系粘着剤は、通常トルエン、ヘキサン等の有機溶剤に希釈され、溶液状で、又は高温で溶融され、ゴム等の成形品の接着用途の粘着剤として使用される。

【0019】

50

この粘着剤を直接被着体に塗工しても良いが、一般に支持体の少なくとも片面に設けられ、テープ状、シート状で使用されるが、ゴム等の成形品を被着体に接着するという目的から支持体の両面に粘着剤を設けた両面テープ状にすることが望ましい。通常は剥離紙にいったん上記粘着剤を設け（溶液の場合は塗工後乾燥する）支持体の両面に貼り合わせる。支持体としては特に限定されないが、例えば、不織布、布、紙等の多孔質支持体や、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム等のプラスチックフィルムが挙げられる。厚さは通常5～200 μm 程度のものが使用される。又支持体への密着性を向上するために、コロナ処理やプライマー処理を行ってもよい。

【0020】

支持体上に設ける粘着剤の厚みは、通常10～400 μm 程度が好ましいが、これに限定されるものではない。又、支持体の片面に上記粘着剤を設けて、他方にアクリル系粘着剤等の異なった粘着剤を設けたディファレンシャルタイプの両面テープ仕様にしてもよい。

【0021】

【実施例】

以下に本発明の実施例について具体的に記すが、これに限定されるものではない。

【0022】

（実施例1～4）

SISブロックコポリマー、粘着付与樹脂、液状粘着付与樹脂/軟化剤及び酸化防止剤を表1に掲げる重量割合で配合し、トルエンに溶解して粘着剤溶液を調整した。この溶液を applicator を用いて、乾燥後の厚さが60 μm となるように、セパレータ上に塗布し、80 $^{\circ}\text{C}$ で3分間乾燥した。次に、上記セパレータ上に形成された粘着剤の層を2つ用意して、これらを厚さ50 μm の不織布の両面に貼り合わせた後、90 $^{\circ}\text{C}$ 、4kgf/cm²の加圧にてラミネートを行い、両面粘着シートを作製した。

【0023】

（比較例1～6）

SISブロックコポリマー、粘着付与樹脂、液状粘着付与樹脂/軟化剤及び酸化防止剤を表2に掲げる重量割合で配合し、実施例と同様に、粘着剤溶液及び両面粘着シートを作製した。

【0024】

以上の実施例1～4及び比較例1～6で得られた両面接着シートについて、接着力、耐湿熱劣化性、耐反発性、表面光沢及び耐熱保持力の評価を行った。以下、評価結果を表1及び表2に示す。尚、評価は、下記の要領にて行った。

【0025】

接着力：EPT（エチレン-プロピレン-ターポリマー）ゴム及びクロロプレンゴムに、両面粘着シートを2kg \times 1往復の加圧にて貼付し、30分後に引張速度300mm/minにて180 $^{\circ}$ 剥離接着力を測定した。

【0026】

耐湿熱劣化性：EPTゴムに、両面粘着シートを2kg \times 1往復の加圧にて貼付し、85 $^{\circ}\text{C}$ 、85%RHの環境下にて7日間放置後の接着力の低下を評価した。

：耐湿熱劣化後の接着力の低下なし

：接着力の大幅な低下なし（初期の80%以上）

×：凝集破壊が起こり、接着力の大幅な低下あり（初期の50%以下）

【0027】

耐反発性：20mm幅のEPTゴムを、90 $^{\circ}$ に折曲げたアルミ板に両面粘着シートにてエッジ部が10mmの長さになるように貼付し、85 $^{\circ}\text{C}$ 、85%RHの環境下にて7日間放置後の剥がれ状態を評価した。

：剥がれなし

：浮き有り

×：全面剥がれ

10

20

30

40

50

【0028】

表面光沢 : 熱可塑性エラストマーを両面粘着シートにてJIS - Z 0 2 3 7に規定された鋼板に貼付し、85、85%RHの環境下にて7日放置後の熱可塑性エラストマー表面の光沢を評価した。

: 光沢なし

x : 光沢あり

【0029】

耐熱保持力 : JIS - Z 0 2 3 7に規定された鋼板に、貼付面積20mm幅 x 20mmにて両面粘着シートを貼付し、70 下にて、荷重500gを掛けた時の落下時間を測定した。

: 1時間以上

x : 1時間未満

【0030】

尚、上記の評価において、被着体のEPTゴム、クロロブレンゴムは、厚さ1mm、硬度60°(クラレ製)のものを使用した。また、熱可塑性エラストマーは、オレフィン系で厚さ1mmのものを使用した。配合及び評価結果を以下の表1、2に示す。

【0031】

【表1】

実施例		1	2	3	4
S I S	ジブロック量 18%①				
ブロック	ジブロック量 52%②	1 0 0	1 0 0		1 0 0
ポリマー	ジブロック量 78%③			1 0 0	
粘着付与樹脂	C5石油系 ④	4 0	4 0	5 0	4 0
	ロジン変性フェノール(15) ⑤		4 0	5 0	4 0
	不均化ロジンエステル(21) ⑥	4 0			
	重合ロジンエステル(33) ⑦				
	水添テルペンフェノール(50) ⑧				
	液状粘着樹脂／軟化剤⑨	2 0	2 0	0	4 0
酸化防止剤 (10)		1	1	1	1
(粘着付与樹脂総量)		1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 2 0
接着強度	対 E P T	9 5 0	9 0 0	8 0 0	8 0 0
	(gf/20mm) 対クロロプレン	8 0 0	7 5 0	7 0 0	6 5 0
耐湿熱劣化性		○	○	○	○
耐反発性		◎	◎	○	○
表面光沢		○	○	○	○
耐熱保持力		○	○	○	○

10

20

30

【 0 0 3 2 】

【 表 2 】

比較例		1	2	3	4	5	6
S I S	ジブティック量 18%①			100			
ブティック	ジブティック量 52%②	100	100		100	100	100
コホリマー	ジブティック量 78%③						
粘着付与樹脂	C5石油系 ④	40	40	40		30	100
	ロジン変性フェノール(15) ⑤			40		10	100
	不均化ロジンエステル(21) ⑥				80		
	重合ロジンエステル(33) ⑦	40					
	水添テルペンフェノール(50) ⑧		40				
	液状粘着樹脂／軟化剤⑨	20	20	20	20	10	20
酸化防止剤 (10)		1	1	1	1	1	1
(粘着付与樹脂総量)		100	100	100	100	50	220
接着強度	対EPT	500	700	300	400	300	200
	対クロロプレン	400	500	200	300	200	100
耐湿熱劣化性		×	×	○	○	○	○
耐反発性		○	○	○	○	○	○
表面光沢		○	○	○	○	○	○
耐熱保持力		○	○	○	○	○	×

【0033】

上記表1、2中の 1 ~ (10)は以下の通りである。また、粘着付与樹脂の()は、水酸基価を表す。

- 1 重量平均分子量20万、スチレン量14重量%。
- 2 重量平均分子量17万、スチレン量16重量%
- 3 重量平均分子量17万、スチレン量15重量%
- 4 C5石油系樹脂 : 数平均分子量 885、軟化点100
- 5 ロジン変性フェノール : 数平均分子量 670、軟化点150
- 6 不均化ロジンエステル : 数平均分子量1,000、軟化点125
- 7 重合ロジンエステル : 数平均分子量 880、軟化点125
- 8 水添テルペンフェノール : 数平均分子量 820、軟化点130
- 9 低分子量ポリブテン(液状) : 日本石油社製HV-100

(10)ヒンダードフェノール : チバスペシャリティケミカルズ社製イルガノックス1010

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】**【 発明の効果 】**

以上のように、特定のジブロック量を持つSISブロックコポリマーと特定の粘着付与樹脂からなる本発明の粘着剤は、安全上問題の多い過酸化物等を含まず、すねり工程や高温での長時間加硫工程の必要がない粘着剤であり、ゴム等の成形品に対し従来のようなバフ研磨やプライマー等の処理を施さなくとも十分な接着強度を発揮でき、高温高湿下での劣化を抑制し得る。また、ゴム等の成型品の経時的な表面光沢を改善することができる。

フロントページの続き

審査官 櫛引 智子

(56)参考文献 特開平 1 1 - 0 4 2 2 5 3 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 6 8 2 9 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C09J 1/00-201/10