

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7707145号
(P7707145)

(45)発行日 令和7年7月14日(2025.7.14)

(24)登録日 令和7年7月4日(2025.7.4)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 8 F 293/00 (2006.01) C 0 8 F 293/00
 C 0 8 F 220/18 (2006.01) C 0 8 F 220/18
 C 0 9 J 153/00 (2006.01) C 0 9 J 153/00

請求項の数 3 (全18頁)

(21)出願番号	特願2022-503673(P2022-503673)	(73)特許権者	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(86)(22)出願日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(74)代理人	110001070 弁理士法人エスエス国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/006990	(72)発明者	高崎 友絵 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式 会社クラレ内
(87)国際公開番号	WO2021/172398	(72)発明者	小野 友裕 茨城県つくば市御幸が丘41番地 株式 会社クラレ内
(87)国際公開日	令和3年9月2日(2021.9.2)	審査官	藤原 研司
審査請求日	令和5年12月7日(2023.12.7)		
(31)優先権主張番号	特願2020-32767(P2020-32767)		
(32)優先日	令和2年2月28日(2020.2.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

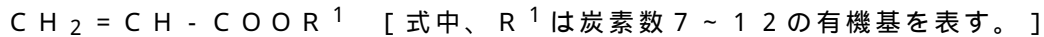
(54)【発明の名称】 高分子量アクリル系トリブロック共重合体およびそれを含む粘接着剤組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合体ブロック(A)と、

95質量%以上が一般式(1)



で示されるアクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック(B)とを有し、

(A)-(B)-(A)で表されるトリブロック構造を有し、

重量平均分子量(Mw)が140,000~250,000であり、

両端のブロック(A)の合計含有率が18質量%以下であり、

前記重合体ブロック(A)はメタクリル酸エステル単位を90質量%以上含み、

前記重合体ブロック(A)中に含まれる前記メタクリル酸エステル単位がメタクリル酸メチル単位であり、

前記アクリル酸エステル単位がアクリル酸2-エチルヘキシル単位である、アクリル系トリブロック共重合体。

【請求項2】

両端のブロック(A)の合計含有率が6~14質量%である請求項1に記載のアクリル系トリブロック共重合体。

【請求項3】

請求項1または2に記載のアクリル系トリブロック共重合体を含む粘接着剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は粘接着剤などに好適なアクリル系高分子量トリブロック共重合体およびそれを含む粘接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

粘着シート、粘着フィルム、粘着テープ等の、基材層の少なくとも一部の表面上に粘着層を有する粘着製品に使用される粘着剤として、従来、ゴム系粘着剤やアクリル系粘着剤等のベースポリマーからなる溶液型粘着剤が多用されていた。近年はそれらに加え、ホットメルト型粘着剤や水性エマルジョン型粘着剤も使用されている。中でも、透明性や耐候性、耐久性に優れることから、アクリル系粘着剤が広く用いられている。またアクリル系粘着剤としては、塗工性や粘着物性の観点から、アクリル系ブロック共重合体からなる粘着剤が提案されている。例えば、アクリル系ブロック共重合体と粘着付与樹脂と可塑剤からなる粘着剤組成物が知られている（特許文献1、2参照）。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】国際公開第2007/029783号

【文献】特開2016-44203号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

先行文献1、2に記載されているアクリル系ブロック共重合体およびアクリル系ブロック共重合体からなる粘着剤組成物は、低温での粘着物性に特徴がある一方、保持力においては改善の余地があった。粘着剤において、保持力を向上させようとする、加工性が低下してしまうことがある。以上より、本発明が解決すべき課題は、優れた保持力と加工性の両方を有するアクリル系ブロック共重合体およびそれを含む粘接着剤組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

30

すなわち本発明は以下のとおりである。

[1] メタクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック(A)と、95質量%以上が一般式(1)

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}^1 \quad [\text{式中、R}^1 \text{は炭素数7～12の有機基を表す。}]$$

で示されるアクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック(B)とを有し、

(A)-(B)-(A)で表されるトリブロック構造を有し、

重量平均分子量(Mw)が110,000～250,000であり、

両端のブロック(A)の合計含有率が18質量%以下であるアクリル系トリブロック共重合体。

[2] 両端のブロック(A)の合計含有率が6～14質量%である[1]に記載のアクリル系トリブロック共重合体。

40

[3] [1]または[2]に記載のアクリル系トリブロック共重合体を含む粘接着剤組成物。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、優れた保持力と加工性の両方を有するアクリル系ブロック共重合体およびそれを含む粘接着剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0007】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本明細書において、「(メタ)アクリル

50

酸エステル」は、「メタクリル酸エステル」と「アクリル酸エステル」との総称であり、また「(メタ)アクリル」は、「メタクリル」と「アクリル」との総称である。

【0008】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体は、メタクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック(A)と95質量%以上が下記一般式(1)



で示されるアクリル酸エステル単位からなる重合体ブロック(B)とを有し、(A)-(B)-(A)で表されるトリブロック構造を有し、重量平均分子量(Mw)が110,000~250,000であり、両端のブロック(A)の合計含有率が18質量%以下である。

10

【0009】

<重合体ブロック(A)>

本発明のアクリル系トリブロック共重合体中の重合体ブロック(A)の構成単位であるメタクリル酸エステルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸sec-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等の、官能基を有さないメタクリル酸エステル；メタクリル酸メトキシエチル、メタクリル酸2-アミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル等の、官能基を有するメタクリル酸エステル等が挙げられる。

20

【0010】

これらの中でも、得られる重合体の耐熱性、耐久性を向上させる観点から、官能基を有さないメタクリル酸エステルが好ましく、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸フェニルがより好ましく、メタクリル酸メチルがさらに好ましい。メタクリル酸メチルを用いると、重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)との相分離がより明瞭となるため、粘着剤組成物としたときに特に高い凝集力を発現する点でより好ましい。重合体ブロック(A)は、これらメタクリル酸エステルの1種から構成されていても、2種以上から構成されていてもよい。

30

【0011】

重合体ブロック(A)中に含まれるメタクリル酸エステル単位の割合は、重合体ブロック(A)中60質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上がさらに好ましい。メタクリル酸エステル単位を上記範囲の割合で含むことにより、より相分離の明確な樹脂が得られる。

【0012】

重合体ブロック(A)の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、1,000~15,000の範囲にあることが好ましく、4,000~15,000の範囲にあることがより好ましい。重合体ブロック(A)の重量平均分子量(Mw)がこの範囲より小さい場合には、得られるアクリル系トリブロック共重合体の凝集力が低下し、十分な保持力が発揮されない可能性がある。また、重合体ブロック(A)の重量平均分子量(Mw)が前記範囲より大きい場合には、得られるアクリル系トリブロック共重合体の熔融粘度が高く、生産性や加工性に劣る場合がある。

40

重量平均分子量(Mw)は実施例に記載の方法で測定することができる。

【0013】

<重合体ブロック(B)>

本発明のアクリル系トリブロック共重合体において、重合体ブロック(B)は95質量%以上が前述の一般式(1)で示されるアクリル酸エステル(1)単位からなる。アクリル酸エステル(1)単位が95質量%以上であることにより、本発明のアクリル系トリブ

50

ロック共重合体は凝集力に優れる。また、タックに優れる観点から、アクリル酸エステル(1)単位が97質量%以上であることが好ましく、99質量%以上であることがより好ましく、重合体ブロック(B)は前記アクリル酸エステル(1)単位のみからなることが更に好ましい。

【0014】

重合体ブロック(B)の構成単位である前記式(1)で示されるアクリル酸エステル(1)としては、例えば、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェノキシエチル等が挙げられる。

【0015】

上記アクリル酸エステルの中でも、得られる重合体の柔軟性、耐寒性、低温特性を向上させる観点から、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェノキシエチルが好ましい。また、得られる重合体の低温(10~-40)での粘着特性(タック、接着力等)が優れ、広い範囲の剥離速度条件下で安定した接着力を発現する点から、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソオクチルがより好ましい。アクリル酸2-エチルヘキシルを用いると、重合体ブロック(A)と重合体ブロック(B)との相分離がより明瞭になるため、粘接着剤組成物としたときに特に高い凝集力を発現する点で特に好ましい。

【0016】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体の全体の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(分子量分布: Mw/Mn)は1.0~1.5であることが好ましく、粘接着剤組成物とした際に高温での凝集力が高い点から、1.0~1.4であることがより好ましく、1.0~1.3であることがさらに好ましい。

【0017】

重合体ブロック(B)はアクリル酸エステル(1)の他に、下記一般式(2)

$$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOR}^2 \quad (2) \quad [\text{式中、R}^2 \text{は炭素数4~6の有機基を表す。}]$$
 で示されるアクリル酸エステル(2)を含有していてもよい。すなわち重合体ブロック(B)は、前記アクリル酸エステル(1)とアクリル酸エステル(2)との共重合体ブロックであってもよい。アクリル酸エステル(2)としては、例えば、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル等の、官能基を有さないアクリル酸エステル；アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-アミノエチル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル等の、官能基を有するアクリル酸エステル等が挙げられる。

【0018】

これらの中でも、得られる重合体の柔軟性、耐寒性、低温特性を向上させる観点から、官能基を有さないアクリル酸エステルが好ましく、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-ヘキシルがより好ましい。

【0019】

上記重合体ブロック(B)が前記アクリル酸エステル(2)単位を含有する場合、重合体ブロック(B)中のアクリル酸エステル(1)単位およびアクリル酸エステル(2)単位の含有量は、¹H-NMR測定により実施例に記載の方法で求めることができる。

【0020】

上記重合体ブロック(B)が複数のアクリル酸エステル単位から構成される場合には、それらアクリル酸エステルのランダム共重合体からなるものでもよく、ブロック共重合体からなるものでもよく、さらにテーパー状ブロック共重合体からなるものでもよい。

【0021】

<アクリル系トリブロック共重合体>

10

20

30

40

50

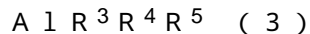
本発明のアクリル系トリブロック共重合体の製造方法は、化学構造に関する本発明の条件を満足する重合体を得られる限りにおいて特に限定されることなく、公知の手法に準じた方法を採用することができる。一般に、分子量分布の狭いブロック共重合体を得る方法としては、構成単位である単量体をリビング重合する方法が取られる。このようなリビング重合の手法としては、例えば、有機希土類金属錯体を重合開始剤としてリビング重合する方法、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩等の鉱酸塩の存在下でリビングアニオン重合する方法、有機アルミニウム化合物の存在下で、有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としリビングアニオン重合する方法、原子移動ラジカル重合法（A T R P）等が挙げられる。

【0022】

上記製造方法のうち、有機アルミニウム化合物の存在下で有機アルカリ金属化合物を重合開始剤としてリビングアニオン重合する方法は、得られるブロック共重合体の透明性が高いものとなり、残存単量体が少なく臭気が抑えられ、また、粘接着剤組成物として用いる際、貼り合わせ後の気泡の発生を抑制できるため好ましい。さらに、メタクリル酸エステル重合体ブロックの分子構造が高シンジオタクチックとなり、粘接着剤組成物の耐熱性を高める効果がある点、比較的温和な温度条件下でリビング重合が可能で工業的に生産する場合に環境負荷（主に重合温度を制御するための冷凍機にかかる電力）が小さい点でも好ましい。

【0023】

上記有機アルミニウム化合物としては、例えば下記一般式（3）



（式中、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立して置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいシクロアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアラルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基またはN、N-二置換アミノ基を表すか、あるいは R^3 が上記したいずれかの基であり、 R^4 および R^5 が一緒になって置換基を有してもよいアリーレンジオキシ基を形成している。）で表される有機アルミニウム化合物が挙げられる。

【0024】

上記一般式（3）で表される有機アルミニウム化合物としては、重合のリビング性の高さや取り扱いの容易さ等の点から、イソブチルビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチルビス（2，6-ジ-tert-ブチルフェノキシ）アルミニウム、イソブチル〔2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノキシ）〕アルミニウム等が好ましく挙げられる。

【0025】

上記有機アルカリ金属化合物としては、例えば、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、イソブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、n-ペンチルリチウム、テトラメチレンジリチウム等のアルキルリチウムおよびアルキルジリチウム；フェニルリチウム、p-トリルリチウム、リチウムナフタレン等のアリールリチウムおよびアリーレンジリチウム；ベンジルリチウム、ジフェニルメチルリチウム、ジイソプロペニルベンゼンとブチルリチウムの反応により生成するジリチウム等のアラルキルリチウムおよびアラルキルジリチウム；リチウムジメチルアミド等のリチウムアミド；メトキシリチウム、エトキシリチウム等のリチウムアルコキシド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。中でも、重合開始効率が高いことから、アルキルリチウムが好ましく、中でもtert-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムがより好ましく、sec-ブチルリチウムがさらに好ましい。

【0026】

また、上記リビングアニオン重合は、通常、重合反応に不活性な溶媒の存在下で行われる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル等が挙げられ、トルエンが好適に用いられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体は、例えば、単量体を重合して得た所望のリビングポリマー末端に、所望の重合体ブロック（重合体ブロック（A）、重合体ブロック（B）等）を形成する工程を所望の回数繰り返した後、重合反応を停止させることにより製造できる。具体的には、例えば有機アルミニウム化合物の存在下、有機アルカリ金属化合物からなる重合開始剤により、第1の重合体ブロックを形成する単量体を重合する第1工程、第2の重合体ブロックを形成する単量体を重合する第2工程、および第3の重合体ブロックを形成する単量体を重合する第3工程を含む複数段階の重合工程を経て、得られた重合体の活性末端をアルコール等と反応させ、重合反応を停止させることにより、アクリル系トリブロック共重合体を製造できる。上記のような方法によれば、重合体ブロック（A） - 重合体ブロック（B） - 重合体ブロック（A）からなるトリブロック共重合体を製造できる。

10

【 0 0 2 8 】

重合温度としては、重合体ブロック（A）を形成する際は0～100、重合体ブロック（B）を形成する際は-50～50が好ましい。上記範囲より重合温度が低い場合には、反応の進行が遅くなり、反応を完結させるのに長時間必要となる。一方、上記範囲より重合温度が高い場合には、リビングポリマー末端の失活が増え、分子量分布が広がったり、所望のブロック共重合体が得られなくなったりする。また、重合体ブロック（A）および重合体ブロック（B）はそれぞれ1秒～20時間の範囲で重合できる。

【 0 0 2 9 】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体の重量平均分子量（Mw）は110,000～250,000であり、120,000～230,000であることが好ましく、140,000～220,000であることがさらに好ましい。Mwが110,000より小さいと凝集力に劣るおそれがあり、250,000より大きいと製造時の取扱い性に劣るおそれがある。

20

【 0 0 3 0 】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体中の重合体ブロック（A）の含有率は18質量%以下であることが重要であり、6～14質量%であることが好ましく、7～13質量%であることがさらに好ましい。重合体ブロック（A）の含有率が前記範囲を外れるとタックや加工性が低下するおそれがある。本発明のアクリル系トリブロック共重合体は両端に重合体ブロック（A）を有するが、これらは単量体組成が同じでも異なってもよく、また重量平均分子量が同じでも異なってもよい。また、前記アクリル系トリブロック共重合体中の重合体ブロック（A）の含有量とは、両端の重合体ブロック（A）の合計含有量を意味する。

30

【 0 0 3 1 】

< 粘接着剤組成物 >

本発明は、本発明のアクリル系トリブロック共重合体を含む粘接着剤組成物を包含する。本発明の粘接着剤組成物中の本発明のアクリル系トリブロック共重合体の含有量は、18～94質量%が好ましく、20～87質量%がより好ましく、25～83質量%がさらに好ましい。また、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合体；軟化剤、熱安定剤、光安定剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、着色剤、染色剤、屈折率調整剤、フィラー、硬化剤、膠着防止剤等の添加剤が含まれていても良い。これら他の重合体、添加剤は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。

40

【 0 0 3 2 】

上記他の重合体としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル及び（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のアクリル系樹脂；ポリエチレン、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、ポリプロピレン、ポリブテン - 1、ポリ - 4 - メチルペンテン - 1、ポリノルボルネン等のオレフィン系樹脂；エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレン - 無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂等のスチレン系樹脂；スチレン - メタクリル酸メチル共重合

50

体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマー等のポリアミド；ポリカーボネート；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリビニルアルコール；エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリアセタール；ポリフッ化ビニリデン；ポリウレタン；変性ポリフェニレンエーテル；ポリフェニレンスルフィド；シリコーンゴム変性樹脂；アクリル系ゴム；シリコーン系ゴム；SEPS、SEBS、SIS等のスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDM等のオレフィン系ゴム等が挙げられる。これらの中でも、本発明のアクリル系トリブロック共重合体との相溶性の観点から、アクリル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、AS樹脂、ポリ乳酸、ポリフッ化ビニリデン及びスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましく、(メタ)アクリル酸エステル共重合体がより好ましい。スチレン系熱可塑性エラストマーを粘接着剤組成物に含有する場合は、本発明のアクリル系トリブロック共重合体100質量部に対し、1～65質量部であることが好ましく、1～50質量部であることがより好ましく、1～30質量部であることがさらに好ましい。

10

【0033】

上記(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、メタクリル酸エステル単位からなる少なくとも1個の重合体ブロック(C)と、アクリル酸エステル単位からなる少なくとも1個の重合体ブロック(D)からなる、ジブロック共重合体やトリブロック共重合体が好ましく(ただし、本発明のアクリル系トリブロック共重合体は除く。)、その含有量は、本発明のアクリル系トリブロック共重合体100質量部に対し、1～200質量部であることが好ましく、1～100質量部であることがより好ましく、2～50質量部であることがさらに好ましい。

20

【0034】

上記フィラーとしては、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維等の無機繊維、及び有機繊維；炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラック、酸化チタン、シリカ、クレー、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム等の無機充填剤等が挙げられる。無機繊維、有機繊維が含まれていると、得られる粘接着剤組成物に耐久性が付与される。無機充填剤が含まれていると、得られる粘接着剤組成物に耐熱性、耐候性が付与される。

【0035】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体及び粘接着剤組成物に硬化剤を含ませると、硬化型粘着剤として好適に使用できる。上記硬化剤としては、UV硬化剤等の光硬化剤、熱硬化剤等が挙げられ、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類等の化合物が挙げられる。具体的には、ベンゾイン、 α -メチロールベンゾイン、 α -t-ブチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 α -メトキシベンゾインメチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾフェノン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノン、ベンジル、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン)等が挙げられる。硬化剤は、1種単独で含まれていてもよいし、2種以上含まれていてもよい。

30

40

【0036】

上記硬化剤の効果を高める観点から、例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -ハロゲン化アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸等の有機酸；アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル等のエステル；アクリルアミド；メタクリルアミド；N-メチロールアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)アクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；N-メチロールメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N,N-(ジヒドロキシエチル)メタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体；ビニルエステル；ビニルエーテル；モノ-N-ビニル誘導体；スチレン誘導体等の単量体；前記単量体を構成成分として含むオリゴマー等が、本

50

発明の粘接着剤組成物に含まれていてもよい。耐久性を高める観点からは、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、クロトン酸エステル、マレイン酸エステル等のエステル；ビニルエーテル；スチレン誘導体；及び前記単量体を構成成分として含むオリゴマーが好ましい。また、これらの単量体の他に、さらに2官能以上の単量体またはオリゴマーからなる架橋剤が含まれていてもよい。

【0037】

本発明の粘接着剤組成物に膠着防止剤を含ませると、取り扱い性の向上が期待できる。上記膠着防止剤としては、例えば、ステアリン酸、パルミチン酸等の脂肪酸；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸ナトリウム等の脂肪酸金属塩；ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、モンタン酸系ワックス等のワックス類；低分子量ポリエチレンや低分子量ポリプロピレン等の低分子量ポリオレフィン；アクリル系樹脂粉末；ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン；オクタデシルアミン、リン酸アルキル、脂肪酸エステル、エチレンビスステアリルアミド等のアミド系樹脂粉末、四フッ化エチレン樹脂等のフッ素樹脂粉末、二硫化モリブデン粉末、シリコーン樹脂粉末、シリコーンゴム粉末、シリカ等が挙げられる。

10

【0038】

本発明の粘接着剤組成物の製造方法は特に制限されず、例えば、各成分を、ニーダー、押出機、ミキシングロール、パンバリーミキサー等の既知の混合または混練装置を使用して、通常100～250の範囲内の温度で混合することにより製造できる。また、各成分を有機溶媒に溶解して混合した後、該有機溶媒を留去することによって製造してもよい。得られた粘接着剤組成物は、加熱溶融して使用可能であり、あるいは溶媒に溶解させて溶液型粘接着剤として使用してもよい。溶媒としては、例えば、トルエン、酢酸エチル、エチルベンゼン、塩化メチレン、クロロホルム、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、ジメチルスルホキシド、トルエン-エタノール混合溶媒等が挙げられる。なかでもトルエン、エチルベンゼン、酢酸エチル、メチルエチルケトンが好ましい。

20

なお、本発明の粘接着剤組成物を加熱溶融して使用する場合、加工性・取扱性の観点から、溶融粘度が低いことが好ましい。一方、粘接着剤組成物の粘着特性と高保持力を両立する観点からは、溶融粘度は高いことが好ましい。

【0039】

本発明の粘接着剤組成物は、該粘接着剤組成物からなる粘接着層や、該粘接着層を含む積層体（例えば、積層フィルムまたは積層シート）等の形態での粘接着製品に好適に用いられる。

30

【0040】

<積層体>

上記粘接着層を形成するには、本発明の粘接着剤組成物を加熱溶融して用いる場合、例えば、ホットメルト塗工法、Tダイ法、インフレーション法、カレンダー成形法、ラミネーション法等を用いてシート状やフィルム状等の形状に形成できる。例えば、ポリエチレンテレフタレート等の耐熱材料のフィルムまたはシート上に、加熱溶融した粘接着剤組成物をホットメルトコーターを用いて溶融塗工する方法を用いて粘接着層を形成することができる。本発明の粘接着剤組成物の溶融粘度が高い場合、例えば180での溶融粘度が20,000 mPa・sを超える溶融粘度の場合には、より高い温度で加熱溶融させるため、Tダイから加熱溶融物を非接触で支持体上に塗布するホットメルト塗工方法が、粘接着層の厚み制御、均質性、および支持体に必要な耐熱性の観点から好ましい。

40

【0041】

また別の方法として、本発明の粘接着剤組成物を溶媒に溶かしてフィルムやシート上に塗工し、粘接着層を形成することも可能である。塗工後、乾燥により溶媒を除去する方法は、特に制限されず、従来公知の方法を用いることができるが、複数の段階に分けて乾燥を行うことが好ましい。複数の段階に分けて乾燥を行う場合には、1段階目の乾燥は、溶媒の急激な揮発による発泡を抑制するために、比較的低い温度で行い、2段階目

50

降の乾燥は、十分に溶媒を除去するために、高温で乾燥を行う方法がより好ましい。

【0042】

前記溶液中の粘接着剤組成物の濃度は、該組成物の溶媒に対する溶解度、得られる溶液の粘度等を考慮して適宜決定されるが、好ましい下限値が5質量%、好ましい上限値が70質量%である。

【0043】

上記積層体は、本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層と、紙、セロハン、アクリル樹脂を含むプラスチック材料、布、木材、および金属等の種々の基材を積層することにより得られる。透明な材料からなる基材層であると、本発明の粘接着剤組成物は透明性や耐候性に優れることから、透明な積層体が得られるため好適である。透明な材料からなる基材層としては、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ポリビニルアルコール、シクロオレフィン系樹脂、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンまたはポリプロピレン等の重合体と種々の単量体との共重合体、これら重合体の2種以上の混合物、およびガラス等からなる基材層が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

【0044】

上記積層体の構成としては、例えば、本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層と基材層との2層構成、基材層2層と本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層との3層構成（基材層/粘接着層/基材層）、基材層と本発明の粘接着剤組成物からなる異なる2層の粘接着層（a）および粘接着層（b）と基材層との4層構成（基材層/粘接着層（a）/粘接着層（b）/基材層）、基材層と本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層（a）と他の材料からなる粘接着層（c）と基材層との4層構成（基材層/粘接着層（a）/粘接着層（c）/基材層）、基材層3層と本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層2層との5層構成（基材層/粘接着層/基材層/粘接着層/基材層）等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0045】

前記積層体における本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層の厚みは、粘着層の塗工性、粘着性、取扱い性の観点から、2~200 μ mであることが好ましく、3~100 μ mであることがより好ましく、4~60 μ mであることがさらに好ましい。

30

【0046】

上記積層体の厚み比としては特に制限されないが、得られる粘接着製品の粘着性、耐久性、取り扱い性から、基材層/粘接着層=1/1000~1000/1の範囲であることが好ましく、1/200~200/1の範囲であることがより好ましい。基材層、粘接着層をそれぞれ複数層含む積層体の場合は、それらの合計の比とする。

【0047】

上記積層体を製造する際は、粘接着層と基材層をそれぞれ形成したのちラミネーション法等によりそれらを貼り合わせてもよいし、基材層上に直接粘接着層を形成してもよい。また、粘接着層と基材層を共押出することにより層構造を一度に形成して、例えば共押出しフィルムまたは共押出しシート等として積層体を製造してもよい。

40

【0048】

上記積層体においては、基材層と粘接着層との密着力を高めるために、基材層の表面にコロナ放電処理やプラズマ放電処理等の表面処理を予め施してもよい。また、上記粘接着層および基材層の少なくとも一方の表面に、接着性を有する樹脂等を用いてアンカー層を形成してもよい。

【0049】

かかるアンカー層に用いる樹脂としては、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ブロック共重合体（例えば、SIS、SBS等のスチレン系トリブロック共重合体、ジブロック共重合体等）、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。上記アンカー層は一層であってもよく、二層以上であって

50

もよい。

【0050】

アンカー層を形成させる場合、その方法は特に制限されず、例えば、基材層に上記樹脂を含む溶液を塗工してアンカー層を形成させる方法、アンカー層となる上記樹脂等を含む組成物を加熱溶解してTダイ等により基材層表面にアンカー層を形成させる方法等が挙げられる。

【0051】

また、アンカー層を形成させる場合、アンカー層となる上記樹脂と本発明の粘接着剤組成物とを共押し出して基材層表面にアンカー層と粘接着層とを一体積層してもよく、基材層表面にアンカー層となる樹脂と粘接着剤組成物とを順次積層してもよく、さらに、基材層がプラスチック材料である場合には、基材層となるプラスチック材料、アンカー層となる樹脂、および粘接着剤組成物を同時に共押し出してもよい。

10

【0052】

本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着剤は、種々の用途に使用できる。また該粘接着剤組成物からなる粘接着層は、単体で粘接着シートとして使用できるし、該粘接着層を含む積層体も種々の用途に適用できる。例えば、表面保護等の保護用、マスキング用、結束用、包装用、事務用、ラベル用、装飾・表示用、接合用、ダイシングテープ用、シーリング用、防食・防水用、医療・衛生用、ガラス飛散防止用、電気絶縁用、電子機器保持固定用、半導体製造用、光学表示フィルム用、粘着型光学フィルム用、電磁波シールド用、または電気・電子部品の封止材用の粘接着剤、粘着テープ、フィルムまたはシート等が挙げられる。以下、具体例を挙げる。

20

【0053】

表面保護用の粘接着剤、粘着テープまたはフィルム等は、金属、プラスチック、ゴム、木材等種々の材料に使用でき、具体的には塗料面、金属の塑性加工や深絞り加工時、自動車部材、光学部材の表面保護のために使用できる。該自動車部材としては、塗装外板、ホイール、ミラー、ウィンドウ、ライト、ライトカバー等が挙げられる。該光学部材としては、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ等の各種画像表示装置；偏光フィルム、偏光板、位相差板、導光板、拡散板、DVD等の光ディスク構成フィルム；電子・光学用途向け精密ファインコート面板等が挙げられる。

30

【0054】

マスキング用の粘接着剤、テープやフィルム等の用途としては、プリント基板やフレキシブルプリント基板の製造時のマスキング；電子機器でのメッキやハンダ処理時のマスキング；自動車等車両の製造、車両・建築物の塗装、捺染、土木工事見切り時のマスキング等が挙げられる。

【0055】

結束用途としては、ワイヤーハーネス、電線、ケーブル、ファイバー、パイプ、コイル、巻線、鋼材、ダクト、ポリ袋、食品、野菜、花卉等が挙げられる。

【0056】

包装用途としては、重量物梱包、輸出梱包、段ボール箱の封緘、缶シール等が挙げられる。

40

【0057】

事務用途としては、事務汎用、封緘、書籍の補修、製図、メモ用等が挙げられる。

【0058】

ラベル用途としては、価格、商品表示、荷札、POP、ステッカー、ストライプ、ネームプレート、装飾、広告用等が挙げられる。

【0059】

上記ラベルとしては、紙、加工紙（アルミ蒸着加工、アルミラミネート加工、ニス加工、樹脂加工等を施された紙）、合成紙等の紙類；セロハン、プラスチック材料、布、木材および金属製のフィルム等を基材とするラベルが挙げられる。基材の具体例としては、例

50

例えば、上質紙、アート紙、キャスト紙、サーマル紙、ホイル紙；ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、OPPフィルム、ポリ乳酸フィルム、合成紙、合成紙サーマル、オーバーラミフィルム等が挙げられる。中でも、本発明の粘接着剤組成物は、透明性・耐候性に優れる点で、透明な材料からなる基材を用いたラベルに好適に用いることができる。また、本発明の粘接着剤組成物は、経時的な変色が少ないため、サーマル紙や合成紙サーマルを基材とするサーマルラベルに好適に用いることができる。

【0060】

上記ラベルの被着体としては、プラスチックボトル、発泡プラスチック製ケース等のプラスチック製品；ダンボール箱等の紙製・ダンボール製品；ガラス瓶等のガラス製品；金属製品；セラミックス等その他の無機材料製品等が挙げられる。

10

【0061】

本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層を含む積層体からなるラベルは、室温よりやや高い温度（例えば40）で保管時に接着亢進が少なく、使用後に糊残りなく剥がすことができる。しかも低温（-40～+10）でも被着体に貼合でき、低温（-40～+10）で保管しても剥がれることがない。

【0062】

装飾・表示用途としては、危険表示シール、ラインテープ、配線マーキング、蓄光テープ、反射シート等が挙げられる。

粘着型光学フィルム用途としては、例えば偏光フィルム、偏光板、位相差フィルム、視野角拡大フィルム、輝度向上フィルム、反射防止フィルム、アンチグレアフィルム、カラーフィルター、導光板、拡散フィルム、プリズムシート、電磁波シールドフィルム、近赤外線吸収フィルム、機能性複合光学フィルム、ITO貼合用フィルム、耐衝撃性付与フィルム、視認性向上フィルム等の片面若しくは両面の少なくとも一部または全部に粘接着層を形成した光学フィルム等が挙げられる。かかる粘着型光学フィルムは、上記光学フィルムの表面保護のために用いられる保護フィルムに本発明の粘接着剤組成物からなる粘接着層を形成させたフィルムを含む。粘着型光学フィルムは、液晶表示装置、PDP、有機EL表示装置、電子ペーパー、ゲーム機、モバイル端末等の各種画像表示装置に好適に用いられる。

20

【0063】

電気絶縁用途としては、コイルの保護被覆または絶縁、モータ・トランス等の層間絶縁等が挙げられる。

30

【0064】

電子機器保持固定用途としては、キャリアテープ、パッケージング、ブラウン管の固定、スプライシング、リブ補強等が挙げられる。

【0065】

半導体製造用としては、シリコンウエハーの保護用等が挙げられる。

【0066】

接合用途としては、各種接着分野、自動車、電車、電気機器、印刷版固定、建築、銘板固定、一般家庭用、粗面、凹凸面、曲面への接着用等が挙げられる。

【0067】

シーリング用途としては、断熱、防振、防水、防湿、防音または防塵用のシーリング等が挙げられる。

40

【0068】

防食・防水用途としては、ガス、水道管の防食、大口径管の防食、土木建築物の防食等が挙げられる。

【0069】

医療・衛生用途としては、鎮痛消炎剤（プラスター、パップ）、虚血性心疾患治療剤、女性ホルモン補充剤、気管支拡張剤、癌性疼痛緩和剤、禁煙補助剤、感冒用貼付剤、鎮痒パッチ、角質軟化剤等の経皮吸収薬用途；救急絆創膏（殺菌剤入り）、サージカルドレッシング・サージカルテープ、絆創膏、止血絆、ヒト排泄物処理装着具用テープ（人工肛門

50

固定テープ)、縫合用テープ、抗菌テープ、固定テーピング、自着性包帯、口腔粘膜貼付テープ、スポーツ用テープ、脱毛用テープ等種々のテープ用途;フェイスパック、目元潤いシート、角質剥離パック等の美容用途;冷却シート、温熱カイロ、防塵、防水、害虫捕獲用等が挙げられる。

【0070】

電子・電気部品の封止材用途としては、液晶モニター、太陽電池等が挙げられる。

【実施例】

【0071】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下に示す合成例では、モノマーやその他の化合物は、常法により乾燥精製し、窒素にて脱気して使用した。また、モノマーや他の化合物の反応系への移送および供給は窒素雰囲気下で行った。

なお、以下の実施例および比較例における各評価方法を以下に示す。

【0072】

(1) 重合体(ブロックを形成する重合体)およびブロック共重合体の重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下GPCと略記)によりポリスチレン換算分子量で求めた。

- ・装置:東ソー株式会社製GPC装置「HLC-8020」
- ・分離カラム:東ソー株式会社製「TSKgel GMHXL」、「G4000HXL」および「G5000HXL」を直列に連結
- ・溶離剤:テトラヒドロフラン
- ・溶離剤流量:1.0ml/分
- ・カラム温度:40
- ・検出方法:示差屈折率(RI)

【0073】

(2) ブロック共重合体における各重合体ブロックの含有率

¹H-NMR測定によって求めた。

- ・装置:日本電子株式会社製核磁気共鳴装置「JNM-LA400」
- ・重溶媒:重水素化クロロホルム

¹H-NMRスペクトルにおいて、3.6ppmおよび4.0ppm付近のシグナルは、それぞれ、メタクリル酸メチル単位のエステル基(-O-CH₃)およびアクリル酸n-ブチルまたはアクリル酸2-エチルヘキシル単位のエステル基(-O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃または-O-CH₂-CH(-CH₂-CH₃)-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃)に帰属され、その積分値の比によって各重合体ブロックの含有量を求めた。

【0074】

(3) 180°剥離接着力

後述の方法にて作製した厚さ25μmの粘着テープを幅25mm、長さ100mmとしてステンレス(SUS304)板(ブライトアニール処理(以下BA処理と称する)品)、およびポリエチレン(PE)板、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)板に貼合し、サンプルを室温にて保管後(特に記載のない場合は、貼合後24時間保管後)、23において300mm/分の速度で180°の方向に剥離して測定した。

【0075】

(4) 保持力

ASTM D4498-07(2015)を参考に測定した。すなわち、作製した厚さ25μmの粘着テープをステンレス(SUS304)板(BA処理品)に幅25mm×長さ25mmで貼合し、荷重500gを吊り下げ、40から205まで0.5/分の速度で昇温し、落下時の温度を求めた。温度が高いほど保持力に優れる。

【0076】

(5) ボールタック

J I S Z 0 2 3 7 : 2 0 0 9 を参考に測定した。すなわち、傾斜角度 3 0 ° になるように設置した厚さ 2 5 μ m の粘着テープ上に、ボールタック法に準拠したボールを転がし、粘着テープ上で停止する最大のボールナンバーを求めた。

実施例および比較例で使用したアクリル系ブロック共重合体は、以下の合成例に示す方法で合成した。

【 0 0 7 7 】

(6) 加工性

表 1 記載のアクリル系ブロック共重合体をトルエンに溶解し、3 0 質量 % 濃度のトルエン溶液を作製し、溶液キャスト法により 1 m m 厚のシートを得た。これを以下の条件にて動的粘弾性を測定し $\log E'$ (貯蔵弾性率) を求め、2 1 0 において $\log E'$ 5 であるアクリル系共重合体を加工性良好 (○)、2 1 0 において $\log E'$ 5 であるアクリル系共重合体を加工性不良 (×) とした。

・装置：株式会社 U B M 製「R h e o g e l - E 4 0 0 0 」

・モード：引っ張り / 温度依存性

・波形：正弦波

・周波数：1 H z

・測定温度範囲：5 0 ~ 2 5 0

・昇温速度：3 / 分

【 0 0 7 8 】

《合成例 1》[アクリル系トリブロック共重合体 A の合成]

(1) 2 L の三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン 9 9 0 g と 1 , 2 - ジメトキシエタン 1 1 . 2 g を加え、続いて、イソブチルビス (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) アルミニウム 1 5 . 6 m m o l を含有するトルエン溶液 3 1 . 1 g を加え、さらに s e c - ブチルリチウム 1 . 3 9 m m o l を含有する s e c - ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 0 . 8 2 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 1 1 . 0 g を加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて 6 0 分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を - 3 0 に冷却し、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 1 5 7 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 - 3 0 にて 5 分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル 1 2 . 4 g を加え、一晩室温にて攪拌した。

(5) メタノール 1 7 . 3 g を添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を 1 5 k g のメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体 A 1 8 0 g を得た。

【 0 0 7 9 】

《合成例 2》[アクリル系トリブロック共重合体 B の合成]

(1) 2 L の三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン 1 0 2 3 g と 1 , 2 - ジメトキシエタン 1 9 . 3 g を加え、続いて、イソブチルビス (2 , 6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノキシ) アルミニウム 1 7 . 9 m m o l を含有するトルエン溶液 3 5 . 6 g を加え、さらに s e c - ブチルリチウム 2 . 4 2 m m o l を含有する s e c - ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 1 . 4 2 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 2 2 . 9 g を加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて 6 0 分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を - 3 0 に冷却し、アクリル酸 2 - エチルヘキシル 2 5 1 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 - 3 0 にて 5 分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル 2 5 . 0 g を加え、一晩室温にて攪拌した。

(5) メタノール 1 0 . 6 g を添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を 1 5 k g のメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体 B 3 6 1 g を得た。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

《合成例3》[アクリル系トリブロック共重合体Cの合成]

(1) 2 Lの三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン931 gと1, 2-ジメトキシエタン28.7 gを加え、続いて、イソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム18.0 mmolを含有するトルエン溶液35.8 gを加え、さらにsec-ブチルリチウム3.60 mmolを含有するsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液2.11 gを加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル25.6 gを加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて60分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を-30 に冷却し、アクリル酸2-エチルヘキシル286 gを2時間かけて滴下し、滴下終了後-30 にて5分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル28.9 gを加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール11.7 gを添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を15 kgのメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体C387 gを得た。

【0081】

《合成例4》[アクリル系トリブロック共重合体Dの合成]

(1) 2 Lの三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン1100 gと1, 2-ジメトキシエタン15.0 gを加え、続いて、イソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム6.89 mmolを含有するトルエン溶液26.2 gを加え、さらにsec-ブチルリチウム1.91 mmolを含有するsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液1.1 gを加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル21.0 gを加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて60分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を-30 に冷却し、アクリル酸2-エチルヘキシル268 gを2時間かけて滴下し、滴下終了後-30 にて5分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル29.9 gを加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール16 gを添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を15 kgのメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体D310 gを得た。

【0082】

《合成例5》[アクリル系トリブロック共重合体Eの合成]

(1) 3 Lの三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン1864 gと1, 2-ジメトキシエタン18.1 gを加え、続いて、イソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム20.7 mmolを含有するトルエン溶液41.1 gを加え、さらにsec-ブチルリチウム2.26 mmolを含有するsec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液1.33 gを加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル15.0 gを加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて60分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を-30 に冷却し、アクリル酸n-ブチル262 gを2時間かけて滴下し、滴下終了後-30 にて5分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル16.1 gを加え、一晚室温にて攪拌した。

(5) メタノール24 gを添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を15 kgのメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体E293 gを得た。

【0083】

《合成例6》[アクリル系ジブロック共重合体Fの合成]

(1) 2 Lの三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン1206 gと1, 2-ジメトキシエタン28.3 gを加え、続いて、イソブチルビス(2, 6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム9.8 m

10

20

30

40

50

mol を含有するトルエン溶液 24.6 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 3.09 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 1.81 g を加えた。
 (2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 37.1 g を加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて 60 分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を -30 に冷却し、アクリル酸 2-エチルヘキシル 118 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30 にて 5 分間攪拌した。

(4) メタノール 10 g を添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を 15 kg のメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系ジブロック共重合体 F 120 g を得た。

【0084】

《合成例 7》[アクリル系トリブロック共重合体 G の合成]

(1) 2 L の三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン 800 g と 1,2-ジメトキシエタン 34.0 g を加え、続いて、イソブチルビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム 7.92 mmol を含有するトルエン溶液 15.7 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 4.30 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 2.5 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 15.0 g を加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて 60 分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を -30 に冷却し、アクリル酸 2-エチルヘキシル 124 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30 にて 5 分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル 12.8 g を加え、一晩室温にて攪拌した。

(5) メタノール 7.4 g を添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を 15 kg のメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体 G 300 g を得た。

【0085】

《合成例 8》[アクリル系トリブロック共重合体 H の製造]

(1) 3 L の三口フラスコに三方コックを付け内部を窒素で置換した後、室温にて攪拌しながら、トルエン 1430 g と 1,2-ジメトキシエタン 70.1 g を加え、続いて、イソブチルビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノキシ)アルミニウム 12.2 mmol を含有するトルエン溶液 24.3 g を加え、さらに sec-ブチルリチウム 6.65 mmol を含有する sec-ブチルリチウムのシクロヘキサン溶液 5.11 g を加えた。

(2) 続いて、これにメタクリル酸メチル 16.3 g を加えた。反応液は当初、黄色に着色していたが、室温にて 60 分間攪拌後には無色となった。

(3) 引き続き、重合液の内部温度を -30 に冷却し、アクリル酸 2-エチルヘキシル 382 g を 2 時間かけて滴下し、滴下終了後 -30 にて 5 分間攪拌した。

(4) さらに、これにメタクリル酸メチル 20.2 g を加え、一晩室温にて攪拌した。

(5) メタノール 12 g を添加して重合反応を停止した後、得られた反応液を 15 kg のメタノール中に注ぎ、沈殿物を析出させた。その後、沈殿物を回収し、乾燥させることにより、アクリル系トリブロック共重合体 H 450 g を得た。

【0086】

得られたアクリル系ブロック共重合体 A ~ H の重量平均分子量 (Mw) を先述の GPC の測定により求めた。また、¹H-NMR 測定により、アクリル系ブロック共重合体 A ~ H 中のメタクリル酸メチル単位からなる重合体ブロックの含有量を求めた。

【0087】

前記合成例 1 ~ 8 で得たアクリル系ブロック共重合体 A ~ H のブロックの種類、重量平均分子量 (Mw)、分子量分布 (Mw/Mn)、重合体ブロック (B) を構成するアクリル酸 2-エチルヘキシル (2EHA) の含有率 [質量%]、重合体ブロック (A) の合計含有率 [質量%] を表 1 に示す。

重合体ブロック (B) を構成する 2EHA の含有量は、重合体ブロック (B) を構成す

10

20

30

40

50

る単量体の質量から計算によって求めた。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

アクリル系ブロック 共重合体	ブロックの種類	重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)	重合体ブロック(B) 2EHA*)含有率[質量%]	両端ブロックの 合計含有率[質量%]
共重合体A	トリブロック	200,000	1.1-1.3	100	13
共重合体B	トリブロック	160,000	1.1-1.3	100	16
共重合体C	トリブロック	120,000	1.1-1.3	100	16
共重合体D	トリブロック	260,000	1.1-1.3	100	15.8
共重合体E	トリブロック	210,000	1.1-1.3	0	10.7
共重合体F	ジブロック	180,000	1.1-1.3	100	6.0
共重合体G	トリブロック	160,000	1.1-1.3	100	20.2
共重合体H	トリブロック	90,000	1.1-1.3	100	10.2

*) 2EHA: アクリル酸2-エチルヘキシル

【 0 0 8 9 】

《実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 5》

上記合成例 1 ~ 8 で得たアクリル系ブロック共重合体 A ~ H を用いて粘着テープを作成した。具体的には、上記合成例 1 ~ 8 で得たアクリル系ブロック共重合体 A ~ H をトルエンに溶解し、濃度 30 質量% の溶液を作製した。これをコーターによってポリエチレンテレフタレート製フィルム（東洋紡エステルフィルム E 5 0 0 0、厚さ 50 μm）上に乾燥後の粘着層の厚さが 25 μm になるようにコーティングを行った後、該フィルムを 100、3 分で乾燥・熱処理して粘着テープを作製した。作製した粘着テープについて、180° 剥離接着力、保持力、ボールタックの評価を行った。180° 剥離接着力、保持力の評価において、被着体に貼り付ける必要がある場合には、2 kg のローラーを 10 mm / 秒の速度で 2 往復させて貼り付け、評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

【 0 0 9 0 】

【表 2】

	実施例			比較例				
	1	2	3	1	2	3	4	5
共重合体A	100							
共重合体B		100						
共重合体C			100					
共重合体D				100				
共重合体E					100			
共重合体F						100		
共重合体G							100	
共重合体H								100
厚み[μm]	25±2							
保持力[°C]	205<	205<	203.0	205<	153	40>	205<	133
ボールタック[No.]	6	6	5	7	6	3	6	3
加工性	○	○	○	×	○	○	×	○
180° 剥離接着力[N/25mm]								
SUS板	11.8	11.6	5.6	14.9	13.4	1.0 cf [*]	15.1	5.4
PE板	4.2	2.3	1.1	6.1	0.7	0.9 cf	4.6	2.6
PMMA板	13.8	15.1	12.6	18.6	13.1	1.0 cf	15.5	12.5

*cf: サンプル塗工層の凝集破壊

10

20

30

40

50

【0091】

表2の結果に見られるように、95質量%以上がアクリル酸2-エチルヘキシル単位から成る重合体ブロック(B)を有し、重量平均分子量(Mw)が110,000~250,000且つ両端の重合体ブロック(A)の合計含有率が18質量%以下である本発明のアクリル系トリブロック共重合体A~C(実施例1~3)は、接着力および保持力が優れており、また、製造時の取扱性、加工性も良好であった。一方、Mwが100,000未満の共重合体H(比較例5)は保持力およびポールタックが劣り、重合体ブロック(B)中のアクリル酸2-エチルヘキシル単位が95質量%未満である共重合体E(比較例2)は保持力およびポリエチレンに対する接着力が劣っていた。共重合体F(比較例3)はジブロック共重合体であり凝集力が小さいため、総合的な接着力およびタック、保持力がトリブロック共重合体より劣っていた。またMwが250,000より大きい共重合体D(比較例1)および重合体ブロック(A)の合計含有率が18質量%超であるアクリル系トリブロック共重合体G(比較例4)は優れた粘着物性(保持力、タックおよび接着力)が得られたものの、熔融時の流動性が非常に低く、製造時の取り扱い性や加工性に劣っていた。

10

【産業上の利用可能性】

【0092】

本発明のアクリル系トリブロック共重合体は、接着力・保持力などの粘着性能に優れる。また本発明の共重合体を用いた粘接着剤組成物は単体で粘着シートとしても使用でき、保護フィルム用、マスキング用、結束用、包装用、ラベル用、装飾・表示用、接合用、シーリング用、衛材用など多分野において粘着剤としての用途が期待できる。

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2013-136653(JP,A)
特開2012-229358(JP,A)
特開2016-000771(JP,A)
特表2015-520774(JP,A)
国際公開第2019/098153(WO,A1)
国際公開第2017/014154(WO,A1)
特開2018-039941(JP,A)
特表2002-533556(JP,A)
特表2006-506505(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08F
C09J
CAplus/REGISTRY(STN)